



Conversão Catalítica do Ácido Levulínico em Produtos de maior Valor Agregado: Rotas Sustentáveis para Produção de Ésteres

Catalytic Conversion of Levulinic Acid in Higher Added Value Products: Sustainable Routes for Esters Production

Anderson F. S. Moreira,^a Caio B. Souza,^a William Pinheiro,^{b,c} Flávio A. de Freitas,^{b,c} Elizabeth R. Lachter^{a,*}

^a Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Cidade Universitária, CEP 21941-909, Rio de Janeiro, Brasil.

^b Universidade Federal do Amazonas, Programa de Pós-Graduação em Química, Av. General Rodrigo Octávio Jordão Ramos 1200, Coroado I, CEP 69067-005, Manaus-AM, Brasil.

^c Centro de Biotecnologia da Amazônia e CBA/SUFRAMA, Av. Gov. Danilo de Matos Areosa 690, Distrito Industrial, CEP 69075-351, Manaus-AM, Brasil.

*E-mail: lachter@iq.ufrj.br

Recebido em: 30 de Dezembro de 2021

Aceito em: 5 de Abril de 2022

Publicado online: 17 de Maio de 2022

The current increase in demand for chemical products has searched for new sources of non-fossil raw material, particularly lignocellulosic biomass, and oilseed biomass. The use of lignocellulosic raw materials can bring benefits to countries with large territorial extensions and high biomass productivity, among which Brazil occupies a prominent place. Biomass is a cheap, renewable raw material that can be used to produce different chemical products, including levulinic acid, which is obtained from the acid hydrolysis of lignocellulose carbohydrates. Levulinic acid is an excellent starting point to produce various chemical products of high value-added, such as γ -valerolactone, aminolevulinic acid, *N*-5-methyl-2-pyrrolidones or alkyl levulinate. This review will present the catalytic routes to obtain alkyl levulinate from the esterification reaction of levulinic acid with alcohols as well as the application of the esters as additives to fuels and lubricants.

Keywords: Biomass; levulinic acid; alkyl levulinate; heterogeneous catalysis; esters; surfactant; lubricant.

1. Introdução

O crescimento populacional ao longo dos tempos faz com que a demanda energética mundial siga em curva ascendente. Fontes não renováveis como carvão, gás natural e, principalmente, o petróleo e seus derivados têm sido muito explorados para atender à necessidade energética da humanidade, e já estão bastante consolidadas na matriz energética mundial.¹⁻⁴ Entretanto, o uso dessas fontes acarreta diversos problemas ambientais, tais como a intensificação do aquecimento global, as chuvas ácidas e a poluição da atmosfera por materiais particulados, compostos orgânicos voláteis (COVs) e outros produtos que afetam a dinâmica química da atmosfera.^{1,2} A necessidade de se buscar fontes de origem renovável e que sejam mais limpas, ou seja, que promovam menor ou nenhum impacto ambiental tem aumentado muito nos últimos anos.^{3,5} Nesse sentido, muito tem sido estudado sobre o uso da biomassa para a geração de energia e até mesmo para a obtenção de derivados importantes e com grande potencial de substituir os produtos de origem fóssil.³⁻⁸ Vale a pena observar que o processamento da biomassa é algo que tem sido amplamente estudado, mas que ainda possui diversos desafios, devido à complexidade química de seus componentes.⁹⁻¹¹

Outro ponto de atenção para o uso de biomassa é a competição com a indústria alimentícia. Por conta do crescimento populacional, não parece ser adequado diminuir o uso da biomassa para fins de alimentação e empregá-la para a obtenção de produtos químicos. Diante desse cenário, o uso de biomassa não aplicáveis para a alimentação ou na forma de torta (rejeito obtido ao final do processamento da biomassa) tem se mostrado algo com grande importância e muito tem sido estudado sobre o emprego desses materiais na obtenção de produtos e combustíveis.^{2,9-15} Na literatura é descrito que apenas uma pequena fração do total de biomassa lignocelulósica não alimentícia produzida – algo em torno de 180 bilhões de toneladas – é utilizada para os fins de produção de compostos químicos.²

A composição deste material varia de acordo com alguns fatores, tais como forma de cultivo da biomassa, solo e condições climáticas do local. Em média, observa-se que a biomassa lignocelulósica apresenta a seguinte composição: 30-50% de celulose, 20-30% de hemicelulose e 15-25% de lignina.^{2-9,16,17} Existem diversos processos que podem ser empregados para o processamento da biomassa visando a obtenção de produtos de maior valor agregado. As rotas de processamento da biomassa podem ser divididas em 3 categorias: a rota térmica, a rota biotecnológica, e a rota química.³

Na rota térmica emprega-se o aquecimento da matéria-prima para que ocorra a quebra das moléculas mais complexas em outras menores. O processo não é seletivo em termos da biomassa, mas é rápido e gera um bio-óleo instável com alto poder corrosivo e alto teor de oxigênio que precisa ser processado para posterior uso como combustível ou na produção de novos compostos.^{2,9}

Pela rota biotecnológica, o processo ocorre em condições mais brandas, já que são usados sistemas biológicos como, por exemplo, enzimas para o processamento da biomassa. A principal desvantagem desse processo é o seu alto custo, o que ainda inviabiliza essa rota.¹⁸⁻²⁰ Outra dificuldade que este caminho sintético apresenta envolve a questão da estabilidade das enzimas. A faixa ótima de operação delas é mais restrita e quaisquer desvios podem impactar significativamente no rendimento do processo.³ Já a rota química emprega condições reacionais menos energéticas que a térmica e sem necessidade de usar sistemas complexos e sensíveis como as enzimas (rota biológica).^{3,21}

Com relação à obtenção de produtos químicos a partir de biomassa, o ácido 4-oxopentanoico, mais conhecido como ácido levulínico, tem se destacado por conta da sua alta versatilidade e a possibilidade de uso como material de partida para a síntese de diversos compostos fundamentais no dia a dia, tais como flavorizantes, solventes, plastificantes,

aditivos de combustível e até mesmo biocombustível.²²⁻²⁴ Na Figura 1 é possível observar a produção do ácido levulínico por meio da rota fóssil e pela rota com biomassa, a partir da celulose e hemicelulose.⁹

Na Figura 2, é possível observar os principais produtos sintetizados a partir do ácido levulínico.

Já na Tabela 1, foi feita uma consolidação de alguns produtos intermediários que podem ser obtidos a partir do ácido levulínico, e o seu principal uso.²⁵

Como pode ser observado, o ácido levulínico é uma molécula que apresenta grande potencial para a produção de compostos fundamentais para diversos segmentos industriais, sendo assim considerada um dos 12 principais blocos de construção na química.^{26,27} Além disso, é uma molécula que pode ser obtida por meio do processamento da biomassa, o que contribui para maior agregação de valor, bem como na redução dos impactos ambientais possivelmente causados pela má disposição dos resíduos.^{2,25}

Dados de mercado da indústria do ácido levulínico mostram que em 2019 este composto movimentou cerca de US\$ 27,2 milhões, o equivalente a R\$ 114 milhões de reais baseado no câmbio de 4 de dezembro daquele ano. As projeções de mercado indicam que este cresça, em média, quase 9% ao ano no período de 2020 até 2030

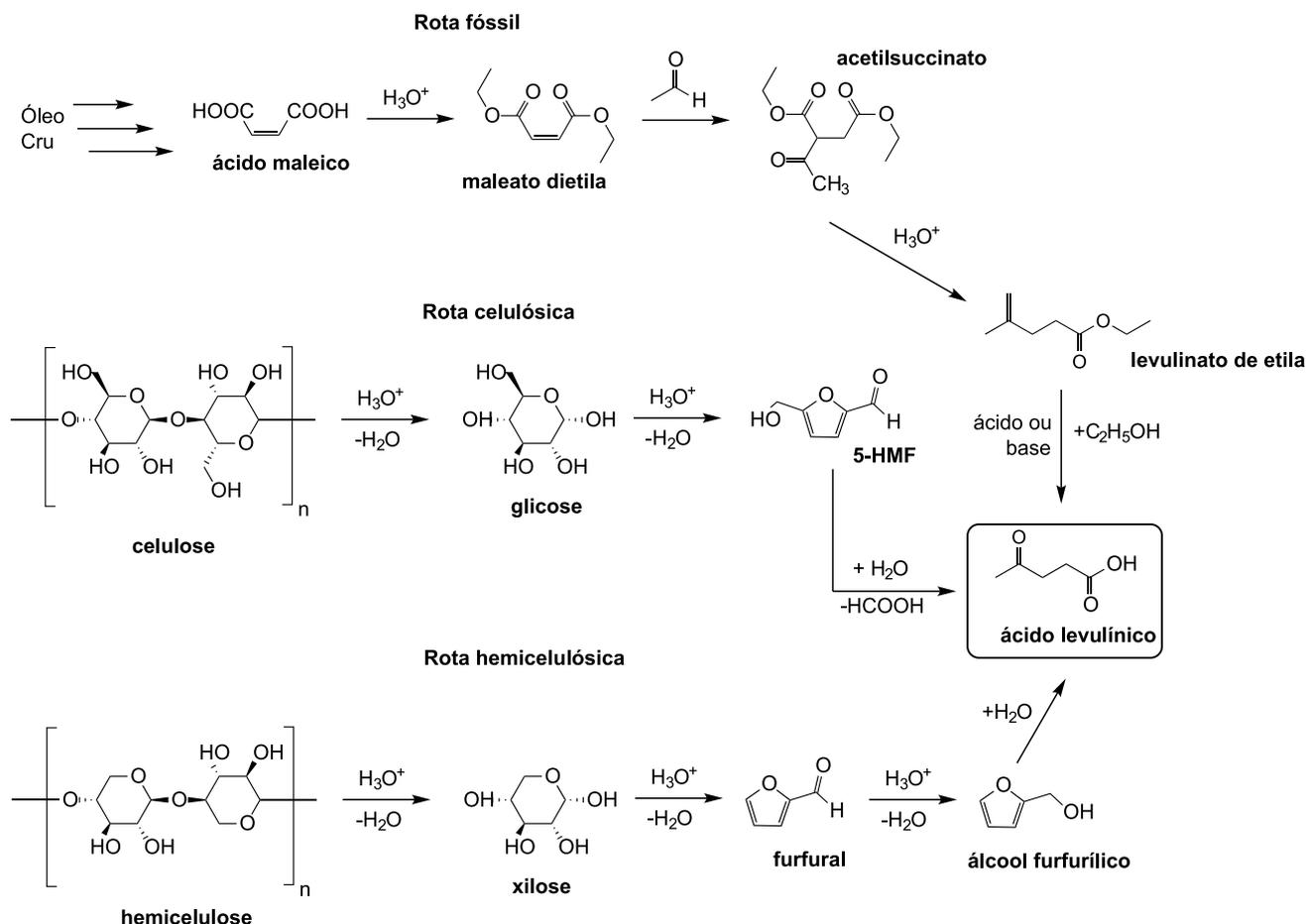


Figura 1. Rotas sintéticas para a produção do ácido levulínico. Adaptado de Mika *et al*⁹

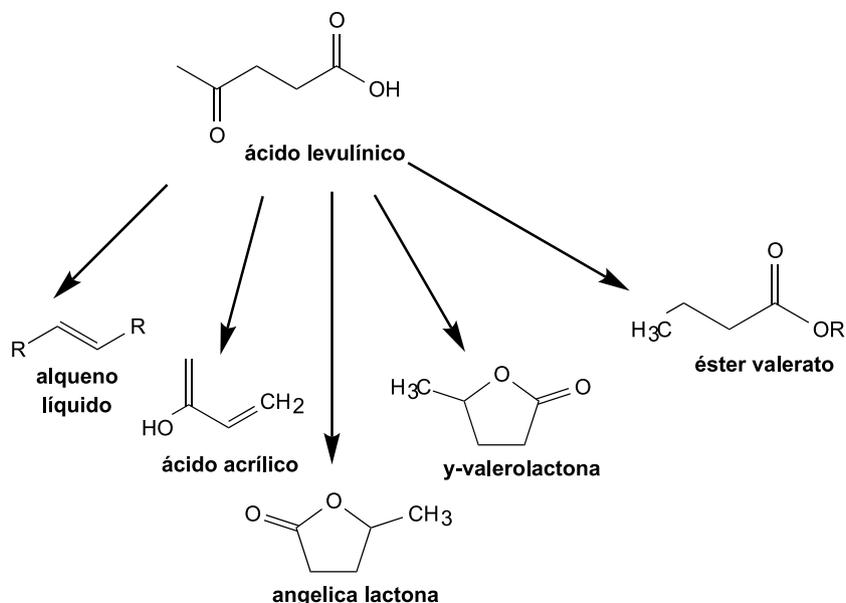


Figura 2. Produtos derivados do ácido levulínico. Adaptado de Tabrizi *et al*²

Tabela 1. Principais usos de alguns intermediários do ácido levulínico.

Produto	Principal aplicação
Metil-tetraidrofurano (MTHF)	Aditivo de combustível
α e β-angelicalactona	Aditivo de combustível
Ácido Δ-aminolevulínico	Herbicida
Ácido difenólico	Polímero
γ-valerolactona	Solvente
Acetil acrilato	Polímero
1,4-Pentanodiol	Aditivo de combustível
Valerato de etila	Aditivo de alimentos

Entretanto, são aplicados principalmente como aditivos de diesel, gasolina, biodiesel e lubrificantes.^{9,14,23,31} Uma das principais vantagens da substituição de aditivos convencionais de combustíveis como etanol, metil-*terc*-butil éter é que os levulinatos de alquila são derivados de biomassa. Na literatura, há muitos estudos sobre esterificação com metanol e etanol, mas outros álcoois com cadeia maior têm sido avaliados para uso como aditivo de diesel, devido sua maior solubilidade neste combustível.^{2,24,32,33}

2. Aplicações dos Ésteres de Ácido Levulínico

(Figura 3). No mundo, China, Japão, Estados Unidos, Índia e Alemanha respondem por mais de 60% da produção do ácido levulínico.²⁸

Na literatura, são abordadas várias aplicações do ácido levulínico que podem ser empregados, principalmente, na indústria farmacêutica, agricultura, indústria de alimentos e cosméticos entre outras (Figura 4).²⁹⁻³³

Uma classe de produtos importantes para a indústria química, que podem ser obtidos a partir do ácido levulínico são os levulinatos de alquila (ésteres), os quais apresentam interesse na área de polímeros, perfumes e flavorizantes.

Levulinato de etila foi avaliado como um bom diluente para biodiesel com cadeias de ácidos graxos saturados e aditivo para biodiesel.^{34,35}

O levulinato de butila, por exemplo, promove uma redução da pressão de vapor e mantém o ponto de congelamento abaixo de -60 °C em uma mistura com diesel. Além disso, o éster melhora a lubrificidade e reduz a emissão de materiais particulados da mistura. O principal problema é que o levulinato de butila possui um número de cetano baixo, o que limita o uso em maior quantidade no diesel.³⁶



Figura 3. Mercado do ácido levulínico. Adaptado de *Prescient and Strategic Intelligence*²⁸

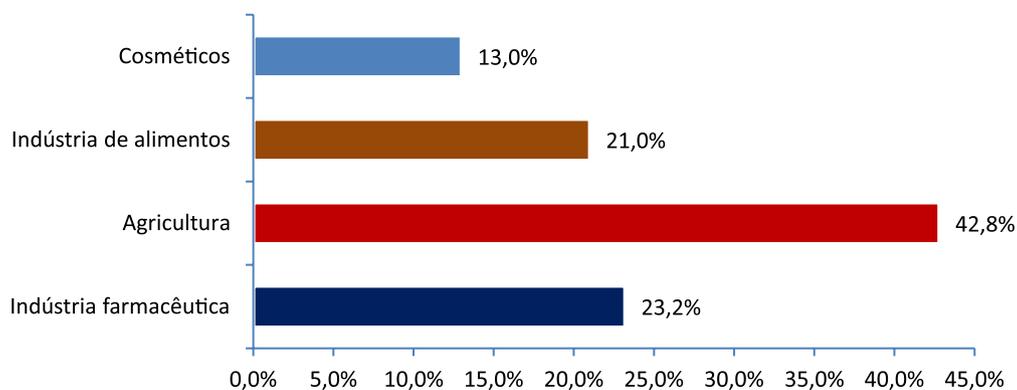


Figura 4. Participação de volume de mercado de ácido levulínico por setor em 2013 ²⁹

Os levulinatos de hexila e octila têm sido avaliados quanto ao uso como biolubrificante. Na literatura é possível encontrar que os ésteres em questão possuem características adequadas para serem usados como lubrificantes, tais como: ponto de fulgor alto, índice de viscosidade também alto, ótima lubrificidade e, além disso, são biodegradáveis.^{37,38}

Alguns trabalhos também têm desenvolvido novos compostos a partir desses levulinatos. Freitas *et al.*³⁹ utilizaram levulinato de etila para obter um novo surfactante. Eles reagiram esse composto com um álcool de cadeia longa (1,2-dodecanodiol), gerando um acetal. Neste processo, diferentes catalisadores (ácido *p*-toluensulfônico, Amberlyst 70, zeólita H-ZSM-5 e fosfato de nióbio) foram avaliados, e o fosfato de nióbio mostrou maior atividade catalítica, resultando em alta seletividade (>98,5%), e 100% de conversão do levulinato de etila no acetal, além da

reutilização do catalisador por 5 ciclos. A hidrólise básica do derivado resultou em um surfactante aniônico com redução da tensão superficial da água similar ao SDS (dodecil sulfato de sódio), de 72 para 33,5 mN/m.³⁹

3. Obtenção de Levulinatos de Alquila - Esterificação do Ácido Levulínico

A esterificação do ácido levulínico é normalmente feita por processos catalíticos e, geralmente, por catálise ácida, como mostra a Figura 5.

O esquema do mecanismo dessa reação catalisada por ácido mineral está apresentado na Figura 6.

Na literatura não são observados muitos trabalhos sobre a esterificação do ácido levulínico empregando catálise homogênea. Esse tipo de rota apresenta algumas desvantagens

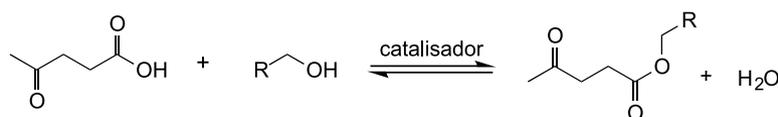


Figura 5. Esquema reacional para a esterificação do ácido levulínico

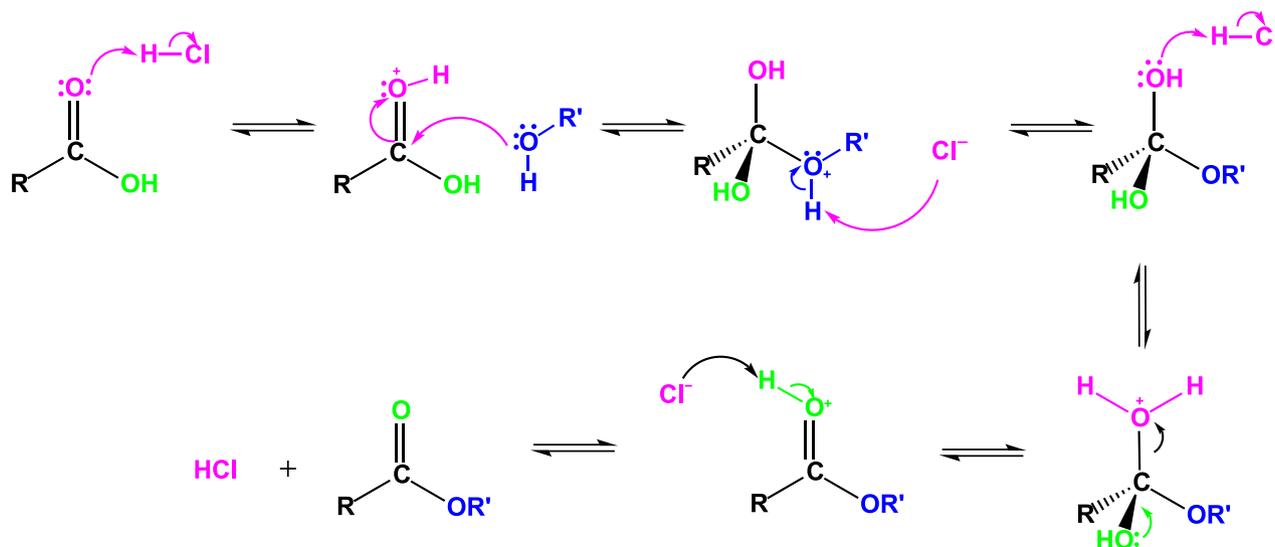


Figura 6. Esquema do mecanismo da reação de esterificação do ácido levulínico com álcoois catalisada por ácido mineral

frente à catalise heterogênea: não há a possibilidade de reutilizar o catalisador, o processo de separação e purificação do éster obtido é mais difícil, e os ácidos utilizados (geralmente H_2SO_4 , ácido *p*-toluenossulfônico e ácido metanossulfônico) são substâncias que provocam corrosão severa de equipamentos.¹⁵ Por conta dessas problemáticas, a catálise heterogênea tem recebido mais atenção.^{14,40,41}

Entretanto, a comparação direta entre os processos catalíticos é difícil, pois muitos deles não são realizados nas mesmas condições de reação, dificultando assim a comparação entre os sistemas catalíticos.

3.1. Esterificação do ácido levulínico via catálise homogênea

Melchiorre *et al.*⁴² avaliaram a esterificação do ácido levulínico com alguns álcoois (1-hexanol, 1-octanol, 2-etil-1-hexanol, geraniol, e álcool benzílico), sem uso de solvente, empregando um complexo Fe(III)-Salen como catalisador homogêneo. As reações foram conduzidas a 120 °C por 18 h, 0,5% mol/mol de catalisador, e razão molar ácido/álcool de 1,5:1. Os rendimentos obtidos nessas condições reacionais foram acima de 80%, como pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2. Rendimentos obtidos por Melchiorre *et al.*⁴²

Álcool empregado	Rendimento em éster (%)
1-Hexanol	80
1-Octanol	95
2-Etil-1-hexanol	95
Geraniol	87
Álcool benzílico	82

Um estudo cinético da reação de esterificação do ácido levulínico com álcoois de 6 e 8 átomos de carbono, na presença de ácido metanossulfônico como catalisador mostrou que a reação é de segunda ordem e a energia de ativação variou de 61 a 46 kJ/mol na seguinte sequência 1-hexanol > 1-octanol > 2-etil-1-hexanol. Nesta reação, foi utilizado excesso de álcool em relação ao ácido, e 0,1% de catalisador.⁴³

Importantes aditivos para combustíveis, tais como o levulinato de butila vem sendo explorados em alguns estudos. Por exemplo, Antonetti *et al.*²³, em 2020, obtiveram ácido levulínico a partir da hidrólise ácida de resíduos, como por exemplo, do bagaço de uva e do cardo (*Cynara Cqardunculus* L.), empregando o ácido clorídrico como catalisador. Em seguida, a butanólise do ácido levulínico foi catalisada por H_2SO_4 , levando a 30% de levulinato de butila.

3.2. Esterificação do ácido levulínico via catálise heterogênea

Embora os catalisadores homogêneos apresentem uma

taxa de conversão maior, os catalisadores heterogêneos oferecem vantagens que podem refletir fortemente no custo final do processo de conversão de ácido levulínico em levulinatos. Nas últimas três décadas, uma série de catalisadores foram investigados nas reações de esterificação do ácido levulínico, bem como para a obtenção de derivados voltados para produção de aditivos, lubrificantes e surfactantes. As Figuras 7 e 8 apresentam o número de publicações, por ano, na área de catalisadores para a esterificação do ácido levulínico, e o número de publicações sobre lubrificantes e surfactantes a partir do ácido levulínico, respectivamente. O número de trabalhos por ano foi pesquisado na plataforma *Science Direct*.



Figura 7. Número de publicações na área de catalisadores para a esterificação do ácido levulínico em função do ano. Pesquisa na plataforma *Science Direct* empregando as palavras-chave: (“levulinic acid” AND “esterification” AND “heterogeneous catalysis”). Data de acesso: 26/11/21

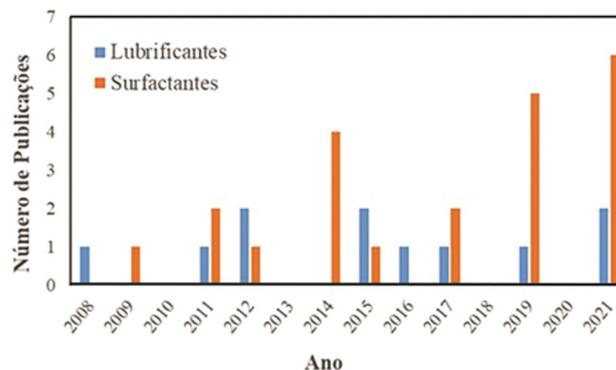


Figura 8. Número de publicações na área de lubrificantes e surfactantes derivados do ácido levulínico por ano. Pesquisa na plataforma *Science Direct*, empregando as palavras-chave: [(surfactant AND “levulinic acid”) AND (lubrificant AND “levulinic acid”). Data de acesso: 26/11/21

Vários catalisadores, como resinas, sílica, zeólitas, biocatalisadores, entre outros, têm sido empregados nas reações de esterificação de ácido levulínico e estão apresentados a seguir.

3.2.1. Biocatalisadores

As enzimas são catalisadores homogêneos naturais ecologicamente corretos, e promovem reações com alta

seletividade em condições brandas de temperatura. Salvi e Yadav⁴⁴ investigaram a modificação de sílicas mesoporosas SBA-15 para imobilizar lipase reticuladas com glutaraldeído (SBA-15-APTS-GLU-Lip). O processo foi otimizado utilizando-se o ácido levulínico e álcool isoamílico na proporção de 1:2, respectivamente, por 2,5 h a 50 °C, e resultou em 94% de conversão em levulinato de isoamila. Em uma avaliação do efeito do solvente, foi observado que a utilização de solventes hidrofóbicos resulta em conversões maiores, provavelmente porque os solventes hidrofílicos distorcem a camada de água essencial em volta das lipases, desativando as enzimas. Outro parâmetro avaliado foi a agitação, e se constatou que o aumento da agitação até 300 rpm tem efeito direto no aumento da taxa de conversão, porém, uma maior agitação (i.e., 400 a 500 rpm) resultou em menores taxas de conversão. Badgujar *et al.*¹⁴ utilizaram lipase imobilizada em uma resina acrílica (immobead 150, uma resina muito utilizada para imobilização de proteínas e enzimas), e obtiveram um rendimento de até 99% a temperatura de 45 °C em um período reacional de 8 h. Também, neste trabalho, foram avaliadas as reações com a lipase CAL B em dióxido de carbono supercrítico a 47 °C. Em condições otimizadas, o rendimento do produto desejado foi de 99% com a possibilidade de reutilização do catalisador em até 5 ciclos. Observa-se aqui que a utilização de biocatalisadores trazem várias vantagens em relação à catálise química tradicional, pois necessitam de condições de reação mais brandas, menor energia, além de gerar menos resíduos.

3.2.2. Catalisadores à base de nióbio

Recentemente, foram estudados catalisadores homogêneos e heterogêneos à base de nióbio. Foram feitas reações de esterificação do ácido levulínico com metanol utilizando um catalisador homogêneo e outro heterogêneo, Nb-TCPP [Nióbio-meso-tetra-(4-carboxifenil)-porfirina] e Nb-TCPP-SBA-AM, que se trata da inserção do catalisador anterior na SBA-15 funcionalizada com grupo amina, respectivamente. Foram realizadas reações com temperatura constante igual a 60 °C, relação molar de 1:5 de ácido levulínico:metanol, 0,01 g de catalisador durante 6 horas. Concluiu-se que o catalisador homogêneo levou a uma conversão em éster metílico de 80%, enquanto o heterogêneo alcançou 74%. Os autores relacionaram estes resultados com a maior presença de sítios ácidos no Nb-TCPP, avaliados por adsorção de piridina. Portanto, mesmo tendo um número inferior de sítios ácidos, com o catalisador heterogêneo alcançou-se conversão similar em éster metílico a obtida na catálise homogênea.⁴⁵

3.2.3. Catalisadores carbonáceos

A síntese de catalisadores sulfônicos à base de carbono para esterificação de ácido levulínico foi estudada por Pileidis *et al.*⁴⁶ Foram obtidos materiais carbonáceos por meio de tratamento hidrotérmico à temperaturas moderadas denominados carbonos hidrotermais (CHTs) a partir de

glicose, celulose e palha de centelho. Estes CHTs tiveram sua atividade catalítica avaliada através da esterificação do ácido levulínico com etanol na proporção 1:5 (ácido levulínico:álcool) por 1 h a 60 °C e a conversão do ácido levulínico foi de 91,5%. Observaram que a seletividade e a conversão obtida com os carbonos hidrotermais derivados de glicose e palha de centelho eram semelhantes aos obtidos com H₂SO₄ e, particularmente, após 1 h de reação, os derivados de glicose superavam a conversão obtida com esses catalisadores ácidos homogêneos. Em um outro estudo realizado por Li *et al.*⁴⁷, foram obtidos materiais derivados de esponja natural da família das *Cucurbitaceae*, funcionalizados com um grupo sulfônico que levaram a uma conversão de 91% do ácido levulínico na reação com etanol na proporção de 1:5 (ácido levulínico: etanol) por 10 h a 80 °C. Eles observaram que em temperaturas superiores, o rendimento tende a diminuir, pois a volatilização do etanol aumenta, reduzindo o contato efetivo entre o ácido levulínico e o álcool. Além disso, tempos de reação superiores a 10 h também provocaram a diminuição do rendimento, visto que a esterificação do ácido levulínico é uma reação reversível, e com um tempo prolongado a esterificação tende a se equilibrar, diminuindo a taxa de conversão. Zainol *et al.*⁴⁸ investigaram a aplicação de criogéis de carbono (aerogéis que utilizam liofilização na etapa de secagem do gel) como catalisadores na esterificação de ácido levulínico com etanol na proporção 1:15, reagindo por 4 h a 150 °C. A conversão do ácido levulínico em levulinato de etila foi de 87,2%, e o rendimento foi 86,5%. Em um estudo comparativo dos criogéis com o H₂SO₄, verificou-se o alto desempenho da catálise homogênea em comparação ao criogel. Entretanto, também é possível obter altas taxas de conversão, embora necessitando de um tempo reacional maior.

3.2.4. Catalisadores poliméricos

Fernandes *et al.*⁴⁹ avaliaram a esterificação do ácido levulínico com etanol na presença de diferentes catalisadores como óxidos sulfatados, zeólitas e a resina sulfônica Amberlyst 15 (poli-estireno-divinilbenzeno contendo grupo sulfônico). Os melhores resultados foram alcançados com a resina Amberlyst 15. A conversão do ácido levulínico em levulinato de etila foi de 54% após 5 horas de reação, à temperatura de 70 °C, relação molar etanol:ácido levulínico de 5:1 e 2,5% de catalisador.

Badia *et al.*⁵⁰ avaliaram diferentes resinas sulfônicas como catalisadores heterogêneos (AmberlystTM 15 – A15, AmberlystTM 16, AmberlystTM 39, AmberlystTM 46, DOWEXTM 50Wx2–50) que favoreceu a síntese do levulinato de *sec*-butila a partir do ácido levulínico (rendimento = 48,1% com a resina Amberlyst 15). Também foi observado que a temperatura é um dos parâmetros mais influentes nessa reação. Outros estudos também aplicaram resinas sulfônicas na produção de outros levulinatos. Por exemplo, A15 foi usada como catalisador para a obtenção de levulinato de metila, etila e butila nas temperaturas de ebulição dos álcoois. Observou-se que quanto menor a cadeia do álcool maior

foi o rendimento (82,2; 70,9; e 55,3%, respectivamente), pois desloca-se o equilíbrio para a formação do éster.⁵¹ Trombettoni *et al.*⁵² utilizaram como catalisador a resina Aquivion mP98 com tamanho de partícula ~0,7 mm na razão molar ácido levulínico:1-pentanol de 1:10 a 90 °C por 24 h, obtendo-se um rendimento de 88% de levulinato de pentila, a partir do ácido levulínico. Neste último caso, o uso dessa resina permitiu a recuperação quase completa do 1-pentanol não reagido, além da sua reutilização posterior com alta taxa de recuperação do catalisador (~95%). Em uma investigação sobre a otimização de parâmetros para esterificação de ácido levulínico com 1-butanol, a qual foi catalisada pela resina A-15, Kokare *et al.*⁵³ obtiveram uma conversão do ácido levulínico de 97%. As condições de reação foram: razão molar ácido levulínico:1-butanol de 1:4, carga de catalisador de 20% m/m, a 123 °C em 75 min de reação. Tejero *et al.*³⁶ sintetizaram levulinato de butila por meio da esterificação de ácido levulínico com 1-butanol na razão molar de 1:3, utilizando como catalisador as resinas de troca iônica Amberlyst 46 e Dowex 50Wx2 tipo gel, obtendo-se conversões de 64 e 94%, respectivamente. Eles compararam o comportamento catalítico e observaram que a morfologia do catalisador desempenha um importante papel na reação de esterificação, chegando à conclusão de que o acesso das moléculas de ácido levulínico aos centros ácidos do catalisador eram facilitados quando a resina possuía menor densidade polimérica.

3.2.5. Heteropoliácidos

Outros tipos de catalisadores aplicados com sucesso na derivatização do ácido levulínico são os heteropoliácidos (HPAs) com estrutura Wells-Dawson. Os HPAs são aglomerados de ânions de oxigênio e determinados metais de transição, cujos clusters exibem uma extensa variedade de tamanhos, composições e arquiteturas. Dentre os HPAs, o ácido tungstosfórico – TPA ($H_6P_2W_{18}O_{64}$) é o mais rico em cargas negativas, fornecendo muitos sítios de ácidos de Bronsted. Para aumentar a acidez dos catalisadores, alguns íons metálicos podem ser adicionados, com o intuito de gerar sítios ácidos de Lewis, tais como Fe^{3+} , Cr^{3+} , La^{3+} e Ce^{3+} durante a síntese dos suportes catalíticos, facilitando a conversão do ácido levulínico em éster.⁵⁴

Outro HPA muito utilizado nesse tipo de reação é o ácido silicotúngstico ($H_4SiW_{12}O_{40}$), principalmente por ser facilmente recuperado na fase de extração líquido-líquido e reutilização sem perda de atividade. Vilanculo *et al.*⁵⁵ avaliaram a esterificação de ácido levulínico, utilizando o $H_4SiW_{12}O_{40}$ como catalisador à temperatura ambiente, variando as razões molares de ácido levulínico/álcool entre 1:1 e 1:18 em 8 h de reação. Assim, foi observada uma alta seletividade, que resultou em conversões do ácido levulínico para levulinatos de alquila de até 92%. Em um outro trabalho, realizado por Luan *et al.*¹⁹, o $H_4SiW_{12}O_{40}$ foi combinado com ácido quináldico, dando origem a um sal orgânico, o qual foi usado como catalisador na razão molar $H_4SiW_{12}O_{40}$ /ácido quináldico de 1:5 para esterificação

de ácido levulínico, levando a conversão de 98,6%. Esses resultados indicam que a força ácida do catalisador exerce um papel crucial na reação de esterificação. Dharne *et al.*⁵⁶ obtiveram levulinato de butila por meio da esterificação de ácido levulínico com *n*-butanol, usando um outro HPA, o ácido dodecatungstosfórico (DTPA). O DTPA foi então suportado em argila montmorillonita a 20% m/m, e aplicou-se na esterificação do ácido levulínico com *n*-butanol numa a razão molar de ácido para álcool de 1:6 a 120 °C, por 4 h. Eles obtiveram conversão de 97% do ácido levulínico e seletividade de 100% para o levulinato de butila.

3.2.6. Líquidos iônicos

Uma alternativa recente para a obtenção de alquil levulinatos é a aplicação de líquidos iônicos como catalisadores. Comparando com os catalisadores heterogêneos (estado sólido), os líquidos iônicos podem oferecer a vantagem de uma solução *drop-in* em reatores projetados para ácidos líquidos convencionais. Eles podem ser usados como catalisadores ácidos ou combinar as funções de um catalisador e um solvente. Outros benefícios observados incluem baixa pressão de vapor, estabilidade térmica e capacidade de ajuste de propriedades físico-químicas modificando seus cátions e/ou ânions.^{20,57,58} Assim, alguns trabalhos relatam o desenvolvimento de líquidos iônicos contendo ácidos de Bronsted como $[HSO_4^-]$, $[H_2PO_4^-]$ e $[Cl^-]$ que apresentaram boa eficiência. Por exemplo, o hidrogenossulfato de *N,N,N*-trietil-4-sulfobutan-1-amônio, $[NET_3Bu-SO_3H][HSO_4^-]$, foi usado como catalisador na obtenção de levulinato de etila.⁵⁹ Em altas pressões, obteve-se um rendimento de 99% em levulinato de etila em 30 min de reação a 140 °C com um excesso considerável de etanol (i.e., razão molar ácido levulínico:etanol de 1:58). Com rendimentos similares, o benzimidazol funcionalizado com ácido sulfônico (SAFBPIL) também foi avaliado como um catalisador heterogêneo na esterificação do ácido levulínico com etanol. Entretanto, a reação ocorreu por 9 h a 70 °C, com excesso de álcool (razão molar ácido levulínico:etanol de 1:10)⁶⁰. O líquido iônico prótico hidrogenossulfato de 1-metilimidazólio, $[Hmim][HSO_4^-]$, também foi aplicado, conduzindo ao levulinato de butila com rendimento satisfatório (em torno de 90%) em 1,5 h de reação a 90 °C e baixa razão molar (razão molar ácido levulínico:butanol de 1:2).⁶¹ Recentemente, líquidos iônicos próticos contendo 1-metilimidazol como cátion e ácido sulfúrico como ânion, $[(HSO_4)(H_2SO_4)_x]^-$, foram avaliados como catalisador ácido de baixo custo-na síntese de levulinatos de pentila. Nesse processo, alcançou-se rendimentos próximos de 99% em condições brandas (razão molar ácido levulínico:pentanol de 1:2, 25 °C e 5 h de reação), e o catalisador foi reciclado sem mudanças significativas na conversão ou seletividade ao longo de 10 ciclos.²⁰

3.2.7. Montmorillonita funcionalizada

Zhao *et al.*⁶² estudaram a esterificação do ácido levulínico para obtenção do levulinato do butila empregando

um complexo de lignina e montmorillonita funcionalizado com ácido sulfônico. Os pesquisadores avaliaram o efeito do tempo reacional, da razão molar ácido/álcool e da quantidade de catalisador na esterificação. Todas as reações foram feitas a 120 °C. Nestes ensaios, foram obtidos rendimentos de 98,6%, quando a reação foi conduzida com razão molar ácido/álcool de 1:4, 10% de catalisador, 4 h de reação, utilizando 10 mL de ciclohexano como agente carreador de água. O grupo também conduziu teste de reutilização do catalisador e verificaram que o mesmo apresentou eficiência mesmo após 9 ciclos de reuso, conseguindo-se conversão de 84,7% no nono reuso. Além disso, outros álcoois foram testados na mesma condição ótima obtida para a esterificação com o *n*-butanol. Os pesquisadores obtiveram rendimentos acima de 98% também com os álcoois 1-propanol, 1-pentanol, 1-hexanol e 1-heptanol como agentes de esterificação do ácido levulínico.

3.2.8. Nanocatalisadores

Li *et al.*⁶³ sintetizaram nanotubos de TiO₂ sulfatados e nanocompósitos de ZrO₂/TiO₂ sulfatados que foram utilizados como catalisadores heterogêneos superácidos para esterificação do ácido levulínico com etanol, produzindo levulinato de etila. Enquanto os nanotubos sulfatados, em condições de reação otimizadas, apresentaram conversões do ácido levulínico por volta dos 80% após 240 min de reação, os nanocompósitos apresentaram conversões superiores (90,4%) após 180 min a 105 °C. Além disso, os nanocompósitos demonstraram maior estabilidade após várias reutilizações. Oliveira e Teixeira da Silva⁶⁴ utilizaram vários nanotubos de carbono multifoliados sulfonados como catalisadores para esterificação de ácido levulínico também com etanol, obtendo-se 55% de conversão do ácido levulínico em levulinato de etila a 70 °C após 5 h. Esses nanotubos foram sulfonados em temperaturas diferentes, o que resultou em materiais com diferentes características. Os pesquisadores observaram que os nanotubos sulfonados entre 150 e 230 °C apresentaram acidez e atividade catalítica superior aos nanotubos sintetizados em temperaturas superiores (i.e., 250 e 280 °C). Por meio de um teste de quimissorção de amônia, observou-se que a atividade na reação de esterificação está diretamente relacionada com a quantidade de sítios ácidos que adsorvem amônia à temperatura em torno de 220 °C. Essas observações sugerem também que os nanotubos de carbono multifoliados sulfonados adsorvem fortemente o ácido levulínico em seus sítios ativos, impedindo a reutilização desses materiais. Zhou *et al.*⁶⁵ obtiveram um rendimento de 82,7% na esterificação de ácido levulínico com 1-butanol utilizando um nanocatalisador híbrido orgânico-inorgânico de nanotubos de TiO₂ modificado com ácido sulfônico. Popova *et al.*⁶⁶ examinaram o desempenho dos catalisadores nanométricos de SnO₂, bem como seus análogos sulfatados, para esterificação de ácido levulínico com etanol na razão molar de 1:5, obtendo-se conversão de 77% após 7,5 h de reação a 70 °C. Foi observado que a atividade catalítica

dos nanomateriais à base de óxido de estanho sulfatado depende substancialmente das condições de síntese e das características estruturais dos materiais precursores, bem como da sua morfologia.

3.2.9. Organocatalisadores

O desenvolvimento de organocatalisadores heterogêneos também tem sido relatado na literatura. Um exemplo é o polímero obtido pela reação de alquilação do carbazol com o α,α' -dibromo-*p*-xileno na presença de um ácido de Lewis (FeCl₃) e posterior sulfonação. O material obtido, isto é, um catalisador sólido ácido foi empregado na síntese do levulinato de metila com rendimentos entre 58 e 99%. O catalisador pode ser reutilizado sem perda significativa da atividade catalítica.⁶⁷ Outro exemplo é o polímero orgânico (à base de benzeno) poroso funcionalizado com ácido sulfônico e avaliado na síntese do levulinato de etila a partir do ácido levulínico e etanol. O catalisador foi obtido a partir da reação de alquilação do benzeno com dimetoximetano seguida de sulfonação dos anéis aromáticos. O material apresentou nanoporosidade e alta acidez. Uma das variáveis significativas na utilização de organocatalisadores é a carga do catalisador, sendo diretamente proporcional à conversão. Entretanto, a adição desses catalisadores em excesso pode causar a redução da taxa de conversão devido à redução da transferência de massa. Uma forma de reduzir esse efeito é a adição de etanol em excesso. Os autores obtiveram 91% de conversão após 10 h de reação devido à alta acidez do material. O catalisador pode ser usado cinco vezes sem perda significativa da atividade catalítica.²⁴ Esses materiais apresentam potencial como catalisadores sólidos ácidos na síntese de derivados do ácido levulínico.

3.2.10. Óxidos metálicos sulfatados

Outro tipo de catalisador que tem sido usado na síntese de levulinatos de alquila são os óxidos metálicos sulfatados, mas sem grandes destaques. Embora aplicados em condições mais drásticas, podem ser aplicados diretamente em diferentes substratos para obtenção dos levulinatos. Titânia sulfatada, SO₄²⁻/TiO₂, foi aplicada como catalisador na obtenção de levulinato de metila a partir de diferentes substratos (frutose, glucose e sucrose) em reações conduzidas a 200 °C por 2 h, levando a rendimentos de 59, 33 e 43%, respectivamente.⁶⁸ Óxidos de nióbio, titânio e estanho sulfatados também foram aplicados na obtenção de levulinato de etila a partir do ácido levulínico, sendo que o sistema SO₄²⁻/TiO₂ mostrou maior atividade catalítica (rendimento = 40%).⁴⁹ A área específica e densidade de sítios ácidos desses catalisadores se mostraram como fatores críticos, visto que nanocatalisadores à base de SnO₂ e ZrO₂ sulfatados mostraram bons rendimentos para a formação de levulinato de etila (77 e 80%, respectivamente).^{66,68,69} Embora eficientes, esses catalisadores apresentam uma enorme desvantagem, a alta lixiviação dos grupos sulfatos. Esse efeito dificulta a reutilização desses catalisadores nessa e em outras reações.^{66,70,71}

3.2.11. Sais metálicos

Muitos sais metálicos têm sido utilizados como catalisadores em reações de conversão do ácido levulínico em outros produtos de interesse. Huang *et al.*⁷² estudaram a aplicação de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CrCl_3 , SnCl_4 , SnSO_4 , FeCl_3 , CuSO_4 , CuCl_2 , AlCl_3 e ZnCl_2 na metanólise do ácido levulínico. Entre os sais estudados, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, SnCl_4 , CrCl_3 , FeCl_3 e AlCl_3 deram respectivamente os melhores resultados, com rendimentos de 99,4; 91,5; 96,8; 89,6 e 83,9%, respectivamente. Ao se estudar métodos de aquecimento do meio reacional, foi observado que o aquecimento por micro-ondas aumenta significativamente a eficiência da esterificação do ácido levulínico. Ainda na mesma linha, Martins *et al.*⁷³ utilizaram o sal metálico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ em diferentes meios reacionais, na proporção de 1:6 de ácido levulínico:álcool a 59 °C por 4 h, obtendo altos rendimentos. Na reação do ácido levulínico em levulinato de metila ou etila, as conversões alcançadas foram de aproximadamente 94%, enquanto na reação do ácido levulínico com butanol e propanol as conversões foram de 90 e 88%, respectivamente. Também foram utilizados os sais FeCl_3 , CuSO_4 , FeSO_4 , ZnSO_4 para esterificação de ácido levulínico com etanol, resultando em conversões de 85, 15, 12 e 10%, respectivamente. NiSO_4 e MnSO_4 apresentaram conversão do ácido levulínico de apenas 2%. Pastore e D'Ambrosio⁷⁴ estudaram a esterificação do ácido levulínico com etanol empregando o cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como catalisador. Os pesquisadores avaliaram a influência da temperatura e da quantidade de catalisador no rendimento do éster desejado. No estudo da temperatura (de 45 até 75 °C), as condições reacionais empregadas foram razão molar ácido/álcool de 1:1, 1% m/m do catalisador e duração de 40 h. Já para o estudo da quantidade de catalisador (de 1 até 5% m/m), a reação foi conduzida por 8 h com a mesma razão molar ácido/álcool anterior e numa temperatura de 75 °C. Assim, eles observaram que variando a temperatura do sistema, os rendimentos obtidos foram bem próximos (em média 65%). Na avaliação da quantidade de catalisador, observou-se que empregando de 1 para 5% m/m o rendimento da reação aumentou de 60 para aproximadamente 70%, respectivamente.

Os catalisadores constituídos por sais de metais, embora sejam solubilizados no meio reacional, apresentam a vantagem de serem facilmente recuperados por meio de lavagem e evaporação do solvente.

3.2.12. Sílicas

Tabirizi *et al.*² utilizaram a sílica mesoporosa SBA-15 como suporte para sintetizar o catalisador SBA-15-Pr- SO_3H . Este material, sílica mesoporosa contendo grupos propilsulfônico, foi avaliado quanto à sua atividade catalítica na esterificação do ácido levulínico com hexanol. Foram usados diferentes parâmetros reacionais como razão molar ácido levulínico:hexanol, quantidade de catalisador e temperatura reacional para avaliar as condições em que

seria possível obter a maior conversão em éster. Observou-se que a quantidade de catalisador influenciou muito mais no aumento da conversão do que o aumento da quantidade de hexanol no meio reacional, alcançando-se conversões de 94% em levulinato de hexila.

3.2.13. Zeólita

O levulinato de octila, um lubrificante renovável, foi obtido por esterificação do ácido levulínico com 1-octanol catalisada por Meso-HZ-5. O catalisador foi obtido a partir da modificação do material H-ZSM-5. As reações de esterificação foram realizadas por 6 h, com razão molar ácido levulínico:octanol igual a 1:6, temperatura de 100 °C e 10% (m/m) de catalisador. Os autores compararam os resultados com os experimentos sem catalisador e com os catalisadores H-ZSM-5 e Meso-HZ-5. Assim, foram obtidos rendimentos em levulinato de octila de 7,6, 29,6 e 56%, respectivamente, após 4 horas de reação. Porém, ao modificar as condições reacionais, relação molar ácido levulínico:octanol (1:7,56), aumento da temperatura (120 °C) e aumento da quantidade de catalisador (25,4% m/m), foram obtidos rendimentos de 99% nas reações de esterificação na presença do catalisador Meso-HZ-5. É importante ressaltar que também foram feitos estudos quanto à reutilização do catalisador, onde este foi o usado por 6 ciclos, sem haver perda significativa na conversão.³⁷

Quanto à produção do biolubrificante levulinato de hexila, o catalisador HZ-5-hierárquico com relação molar de Si:Al de 37:1 foi sintetizado pelo método de tratamento pós-alcalino. Foram realizadas reações de esterificação modificando parâmetros como a temperatura, a razão molar ácido levulínico:álcool e a massa de catalisador com o objetivo de obter o maior rendimento éster. A maior conversão em levulinato de hexila (97,2%) foi obtida ao utilizar os seguintes parâmetros: Relação molar ácido levulínico:catalisador igual a 1:0,24, razão molar ácido levulínico:1-hexanol de 1:9, temperatura de 128 °C e tempo reacional de 4 h.³⁸

3.2.14. Zircônia

Ramli *et al.*⁵¹ avaliaram o uso do ácido tungstosfórico 20% m/m suportado em zircônia como catalisador para a esterificação do ácido levulínico com o etanol. Os pesquisadores buscaram a melhor condição para obtenção dos ésteres etílicos e avaliaram diferentes condições reacionais variando-se os seguintes parâmetros: razão molar ácido levulínico:álcool (1:8, 1:17, 1:26, 1:35 e 1:44), carga de catalisador (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 g), temperatura (90, 110, 130, 150 e 170 °C) e tempo de reação (1, 2, 3, 4 e 5 h). Com o estudo obteve-se o maior rendimento em éster, cerca de 97%, utilizando a razão molar ácido levulínico:álcool de 1:17, 150 °C, 3 h de reação e 1 g de catalisador. O grupo também avaliou a possibilidade de reuso do catalisador e observou-se que após 4 ciclos de reação a eficiência do catalisador diminuiu. Contudo, ainda gerando bons rendimentos (~80%).

4. Conclusões

O ácido levulínico é uma molécula altamente promissora devido a possibilidade de obtenção de diversos produtos importantes na indústria química em substituição aos provenientes de matéria-prima fóssil. Este ácido pode ser obtido a partir de fontes sustentáveis, como açúcares ou resíduos agroindustriais não alimentícios, e pode ser transformado em produtos de alto valor agregado. Os ésteres derivados do ácido levulínico têm sido obtidos principalmente por reações de esterificações com álcoois catalisadas por sais e óxidos metálicos, heteropoliácidos, resinas sulfônicas, entre outros. Desta forma, diversas classes de catalisadores se mostraram eficientes para a produção de ésteres do ácido levulínico com rendimentos muito bons, e muitos podem ser recuperados e reutilizados. Um sistema catalítico que se mostrou bastante promissor é a lignina-montmorillonita funcionalizada com ácido sulfônico, que foi reutilizado por nove vezes sem perda da eficiência. Por outro lado, os catalisadores sulfatados, apesar de se mostrarem muito eficientes, lixiviam os grupos ácidos com facilidade, dificultando a sua reutilização. A rota sintética biológica para a obtenção de derivados do ácido levulínico também tem se mostrado promissora e sustentável, principalmente por utilizar condições reacionais relativamente brandas e gerar menos resíduos. Por fim, os levulinatos de alquila apresentam características físico-químicas importantes que permitem sua utilização em escala industrial, sendo aplicados principalmente como lubrificantes, surfactantes e aditivos para combustíveis, além de serem utilizados como uma molécula base para obtenção de diversos outros produtos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Rio de Janeiro (FAPERJ), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) pela bolsa de Doutorado concedida ao William Pinheiro, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) - Código de Financiamento 001 - pela bolsa de Mestrado concedida a A.F.S. Moreira e à Ana Emília M. de Freitas pelo tratamento das imagens.

Referências Bibliográficas

- Ahorsu, R.; Medina, F.; Constantí, M.; Significance and Challenges of Biomass as a Suitable Feedstock for Bioenergy and Biochemical Production: A Review. *Energies* **2018**, *11*, 3366. [Crossref]
- Mortazavi Tabrizi, M.; Najafi Chermahini, A.; Mohammadbagheri, Z.; Synthesis of hexyl levulinate as a potential fuel additive from levulinic acid over a solid acid catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2019**, *7*, 103420. [Crossref]
- Dutta, S.; Bhat, N. S.; Recent Advances in the Value Addition of Biomass-Derived Levulinic Acid: A Review Focusing on its Chemical Reactivity Patterns. *ChemCatChem* **2021**, *13*, 3202. [Crossref]
- Goldemberg, J.; Current and Prospects in the Use of Biomass for Energy Generation. *Revista Virtual de Química* **2017**, *9*, 15. [Crossref]
- Vaz Jr., S.; Towards a Renewable Brazilian Chemistry from Vegetal Biomass. *Revista Virtual de Química* **2017**, *9*, 238. [Crossref]
- Galaverna, R.; Pastre, J. C.; Production of 5-(Hydroxymethyl) furfural from Biomass: Synthetic Challenges and Applications as Building Block in Polymers and Liquid Fuel Production. *Revista Virtual de Química* **2017**, *9*, 248. [Crossref]
- Galembeck, F.; P. de Abreu Filho, P.; Perspectives for Biomass Production and Use in Brazil. *Revista Virtual de Química* **2017**, *9*, 274. [Crossref]
- Pires, T. de C.; *Química verde no Brasil: 2010 - 2030*. Ed. revista e atualizada, CGEE: Brasília, DF, 2010.
- Mika, L. T.; Cséfalvay, E.; Németh, Á.; Catalytic Conversion of Carbohydrates to Initial Platform Chemicals: Chemistry and Sustainability. *Chemical Reviews* **2018**, *118*, 505. [Crossref]
- Arias, K. S.; Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Biomass-Derived Chemicals: Synthesis of Biodegradable Surfactant Ether Molecules from Hydroxymethylfurfural. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 210. [Crossref]
- Raspolli Galletti, A. M.; Antonetti, C.; Fulignati, S.; Licursi, D.; Direct Alcoholysis of Carbohydrate Precursors and Real Cellulosic Biomasses to Alkyl Levulinates: A Critical Review. *Catalysts* **2020**, *10*, 1221. [Crossref]
- Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green Chemistry* **2014**, *16*, 516. [Crossref]
- Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A.; Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Reviews* **2006**, *106*, 4044. [Crossref]
- Badgular, K. C.; Badgular, V. C.; Bhanage, B. M.; A review on catalytic synthesis of energy rich fuel additive levulinate compounds from biomass derived levulinic acid. *Fuel Processing Technology* **2020**, *197*, 106213. [Crossref]
- Reis, M. C.; Freitas, F. A.; Lachter, E. R.; Gil, R. A. S. S.; Nascimento, R. S. V.; Poubel, R. L.; Borré, L. B.; Biodiesel production from fatty acids of refined vegetable oils by heterogeneous acid catalysis and microwave irradiation. *Química Nova* **2015**, *38*, 1307. [Crossref]
- Barros, S. de S.; Oliveira, E. da S.; Pessoa Jr, W. A. G.; Rosas, A. L. G.; Freitas, A. E. M. de; Lira, M. S. de F.; Calderaro, F. L.; Saron, C.; Freitas, F. A. de; Sementes de açaí (Euterpe precatoria Mart.) como uma nova fonte alternativa de celulose: Extração e caracterização. *Research, Society and Development* **2021**, *10*, e31110716661. [Crossref]
- Barros, S. de S.; Pessoa Jr., W. A. G.; Cruz Júnior, A.; Borges, Z. V.; Poffo, C. M.; Regis, D. M.; Freitas, F. A. de; Manzato, L.; Value aggregation of pine (*Araucaria angustifolia*) nuts agro-

- industrial waste by cellulose extraction. *Research, Society and Development* **2021**, *10*, e270101018836. [Crossref]
18. Leynaud Kieffer Curran, L. M. C.; Pham, L. T. M.; Sale, K. L.; Simmons, B. A.; Review of advances in the development of laccases for the valorization of lignin to enable the production of lignocellulosic biofuels and bioproducts. *Biotechnology Advances* **2021**, 107809. [Crossref]
 19. Luan, Q.; Liu, L.; Gong, S.; Lu, J.; Wang, X.; Lv, D.; Clean and efficient conversion of renewable levulinic acid to levulinate esters catalyzed by an organic-salt of H₄SiW₁₂O₄₀. *Process Safety and Environmental Protection* **2018**, *117*, 341. [Crossref]
 20. Przepis, M.; Matuszek, K.; Chrobok, A.; Swadźba-Kwaśny, M.; Gillner, D.; Inexpensive and tuneable protic ionic liquids based on sulfuric acid for the biphasic synthesis of alkyl levulinates. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *308*, [Crossref]
 21. Zhou, L.; He, Y.; Ma, L.; Jiang, Y.; Huang, Z.; Yin, L.; Gao, J.; Conversion of levulinic acid into alkyl levulinates: Using lipase immobilized on meso-molding three-dimensional macroporous organosilica as catalyst. *Bioresource Technology* **2018**, *247*, 568. [Crossref]
 22. Akhlisah, Z. N.; Yunus, R.; Abidin, Z. Z.; Lim, B. Y.; Kania, D.; Pretreatment methods for an effective conversion of oil palm biomass into sugars and high-value chemicals. *Biomass and Bioenergy* **2021**, *144*, 105901. [Crossref]
 23. Antonetti, C.; Ciorba, S.; Licursi, D.; Coccia, V.; Cotana, F.; Raspolli Galletti, A. M.; *Resumos da 1ª Conferência Eletrônica Internacional em Ciências da Catálise*, Basel, Suíça, 2020.
 24. Halder, M.; Bhanja, P.; Islam, M. M.; Chatterjee, S.; Khan, A.; Bhaumik, A.; Islam, S. M.; Porous organic polymer as an efficient organocatalyst for the synthesis of biofuel ethyl levulinate. *Molecular Catalysis* **2020**, *494*, 111119. [Crossref]
 25. Morone, A.; Apte, M.; Pandey, R. A.; Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *51*, 548. [Crossref]
 26. Wery, T.; Petersen, G.; *Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I -- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas* Golden, CO (United States), 2004.
 27. Bozell, J. J.; Petersen, G. R.; Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. *Green Chemistry* **2010**, *12*, 539. [Crossref]
 28. *Site Prescient and Strategic Intelligence*. Disponível em: <https://www.psmarketresearch.com/market-analysis/levulinic-acid-market> Acesso em: 30 março 2022
 29. *Site Grand View Research*. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/levulinic-acid-market> Acesso em: 30 março 2022
 30. Démolis, A.; Essayem, N.; Rataboul, F.; Synthesis and Applications of Alkyl Levulinates. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2014**, *2*, 1338. [Crossref]
 31. Tangy, A.; Pulidindi, I. N.; Dutta, A.; Borenstein, A.; Strontium Oxide Nanoparticles for Biodiesel Production: Fundamental Insights and Recent Progress. *Energy & Fuels* **2021**, *35*, 187. [Crossref]
 32. Shen, F.; Li, Y.; Qin, X.; Guo, H.; Li, J.; Yang, J.; Ding, Y.; Selective oxidation of cellulose into formic acid over heteropolyacid-based temperature responsive catalysts. *Renewable Energy* **2021**, *185*, [Crossref]
 33. Rackemann, D. W.; Doherty, W. O.; The conversion of lignocellulosics to levulinic acid. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2011**, [Crossref]
 34. Joshi, H.; Moser, B. R.; Toler, J.; Smith, W. F.; Walker, T.; Ethyl levulinate: A potential bio-based diluent for biodiesel which improves cold flow properties. *Biomass and Bioenergy* **2011**, *35*, 3262. [Crossref]
 35. Lawan, I.; Zhou, W.; Garba, Z. N.; Zhang, M.; Yuan, Z.; Chen, L.; Critical insights into the effects of bio-based additives on biodiesels properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2019**, *102*, 83. [Crossref]
 36. Tejero, M. A.; Ramírez, E.; Fité, C.; Tejero, J.; Cunill, F.; Esterification of levulinic acid with butanol over ion exchange resins. *Applied Catalysis A: General* **2016**, *517*, 56. [Crossref]
 37. Nandiwale, K. Y.; Yadava, S. K.; Bokade, V. V.; Production of octyl levulinate biolubricant over modified H-ZSM-5: Optimization by response surface methodology. *Journal of Energy Chemistry* **2014**, *23*, 535. [Crossref]
 38. Nandiwale, K. Y.; Bokade, V. V.; Optimization by Box–Behnken experimental design for synthesis of n-hexyl levulinate biolubricant over hierarchical H-ZSM-5: An effort towards agricultural waste minimization. *Process Safety and Environmental Protection* **2016**, *99*, 159. [Crossref]
 39. Freitas, F. A.; Licursi, D.; Lachter, E. R.; Galletti, A. M. R.; Antonetti, C.; Brito, T. C.; Nascimento, R. S. V.; Heterogeneous catalysis for the ketalisation of ethyl levulinate with 1,2-dodecanediol: Opening the way to a new class of biodegradable surfactants. *Catalysis Communications* **2016**, *73*, 84. [Crossref]
 40. Di Menno Di Bucchianico, D.; Wang, Y.; Buvat, J.-C.; Pan, Y.; Casson Moreno, V.; Leveneur, S.; Production of levulinic acid and alkyl levulinates: a process insight. *Green Chemistry* **2022**, *24*, 614. [Crossref]
 41. Tian, Y.; Zhang, F.; Wang, J.; Cao, L.; Han, Q.; A review on solid acid catalysis for sustainable production of levulinic acid and levulinate esters from biomass derivatives. *Bioresource Technology* **2021**, *342*, 125977. [Crossref]
 42. Melchiorre, M.; Amendola, R.; Benessere, V.; Cucciolito, M. E.; Ruffo, F.; Esposito, R.; Solvent-free transesterification of methyl levulinate and esterification of levulinic acid catalyzed by a homogeneous iron(III) dimer complex. *Molecular Catalysis* **2020**, *483*, 110777. [Crossref]
 43. Hamryszak, Ł.; Grzesik, M.; Kinetics of esterification of the levulinic acid with n -hexanol, n -octanol, and 2-ethylhexanol in the presence of methanesulfonic acid as a catalyst under nonisothermal conditions. *International Journal of Chemical Kinetics* **2021**, *53*, 60. [Crossref]
 44. Salvi, H. M.; Yadav, G. D.; Surface functionalization of SBA-15 for immobilization of lipase and its application in synthesis of alkyl levulinates: Optimization and kinetics. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* **2019**, *18*, 101038. [Crossref]

45. Anjali, K.; Vijayan, A.; Venkatesha, N. J.; Sakthivel, A.; Niobium based macromolecule preparation and its potential application in biomass derived levulinic acid esterification. *Inorganic Chemistry Communications* **2021**, *123*, 108302. [Crossref]
46. Pileidis, F. D.; Tabassum, M.; Coutts, S.; Titirici, M.-M.; Esterification of levulinic acid into ethyl levulinate catalysed by sulfonated hydrothermal carbons. *Chinese Journal of Catalysis* **2014**, *35*, 929. [Crossref]
47. Li, N.; Jiang, S.; Liu, Z.-Y.; Guan, X.-X.; Zheng, X.-C.; Preparation and catalytic performance of loofah sponge-derived carbon sulfonic acid for the conversion of levulinic acid to ethyl levulinate. *Catalysis Communications* **2019**, *121*, 11. [Crossref]
48. Zainol, Z. N.; Tap, M. M.; Kamar, H. M.; Prediction human skin temperature in comfort level. *Science Proceedings Series* **2019**, *1*, 1. [Crossref]
49. Fernandes, D. R.; Rocha, A. S.; Mai, E. F.; Mota, C. J. A.; Teixeira da Silva, V.; Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *425–426*, 199. [Crossref]
50. Badia, J. H.; Ramírez, E.; Soto, R.; Bringué, R.; Tejero, J.; Cunill, F.; Optimization and green metrics analysis of the liquid-phase synthesis of sec-butyl levulinate by esterification of levulinic acid with 1-butene over ion-exchange resins. *Fuel Processing Technology* **2021**, *220*. [Crossref]
51. Ramli, N. A. S.; Sivasubramaniam, D.; Amin, N. A. S.; Esterification of Levulinic Acid Using ZrO₂-Supported Phosphotungstic Acid Catalyst for Ethyl Levulinate Production. *BioEnergy Research* **2017**, *10*, 1105. [Crossref]
52. Trombettoni, V.; Bianchi, L.; Zupanic, A.; Porciello, A.; Cuomo, M.; Piermatti, O.; Marrocchi, A.; Vaccaro, L.; Efficient Catalytic Upgrading of Levulinic Acid into Alkyl Levulinates by Resin-Supported Acids and Flow Reactors. *Catalysts* **2017**, *7*, 235. [Crossref]
53. Kokare, M. B.; V, R.; Mathpati, C. S.; Response surface optimization, kinetic study and process design of n-butyl levulinate synthesis. *Chemical Engineering Research and Design* **2018**, *137*, 577. [Crossref]
54. Enferadi-Kerenkan, A.; Do, T.-O.; Kaliaguine, S.; Heterogeneous catalysis by tungsten-based heteropoly compounds. *Catalysis Science & Technology* **2018**, *8*, 2257. [Crossref]
55. Vilanculo, C. B.; de Andrade Leles, L. C.; da Silva, M. J.; H₄SiW₁₂O₄₀-Catalyzed Levulinic Acid Esterification at Room Temperature for Production of Fuel Bioadditives. *Waste and Biomass Valorization* **2020**, *11*, 1895. [Crossref]
56. Dharne, S.; Bokade, V. V.; Esterification of levulinic acid to n-butyl levulinate over heteropolyacid supported on acid-treated clay. *Journal of Natural Gas Chemistry* **2011**, *20*, 18. [Crossref]
57. Ahmad, E.; Alam, M. I.; Pant, K. K.; Haider, M. A.; Catalytic and mechanistic insights into the production of ethyl levulinate from biorenewable feedstocks. *Green Chemistry* **2016**, *18*, 4804. [Crossref]
58. Fernandes, D. R.; Evangelista, B. D. V.; Pinto, B. P.; Rocha, A. S.; de Andrade, D. F.; Rezende, M. J. C.; Mota, C. J. A.; Panorama Geral da Utilização de Líquidos Iônicos para Fracionamento e Transformação da Biomassa Lignocelulósica. *Revista Virtual de Química* **2021**, *13*, 1431. [Crossref]
59. Saravanamurugan, S.; Nguyen Van Buu, O.; Riisager, A.; Conversion of Mono- and Disaccharides to Ethyl Levulinate and Ethyl Pyranoside with Sulfonic Acid-Functionalized Ionic Liquids. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 723. [Crossref]
60. Khiratkar, A. G.; Balinge, K. R.; Krishnamurthy, M.; Cheralathan, K. K.; Patle, D. S.; Singh, V.; Arora, S.; Bhagat, P. R.; Sulphonic Acid-Functionalized Benzimidazolium Based Poly Ionic Liquid Catalyzed Esterification of Levulinic Acid. *Catalysis Letters* **2018**, *148*, 680. [Crossref]
61. Kalghatgi, S. G.; Bhanage, B. M.; Green syntheses of levulinate esters using ionic liquid 1-Methyl imidazolium hydrogen sulphate [MIM][HSO₄] in solvent free system. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *281*, 70. [Crossref]
62. Zhao, W.; Ding, H.; Zhu, J.; Liu, X.; Xu, Q.; Yin, D.; Esterification of levulinic acid into n-butyl levulinate catalyzed by sulfonic acid-functionalized lignin-montmorillonite complex. *Journal of Bioresources and Bioproducts* **2020**, *5*, 291. [Crossref]
63. Li, Z.; Wnetrzak, R.; Kwapiński, W.; Leahy, J. J.; Synthesis and Characterization of Sulfated TiO₂ Nanorods and ZrO₂/TiO₂ Nanocomposites for the Esterification of Biobased Organic Acid. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, *4*, 4499. [Crossref]
64. Oliveira, B. L.; Teixeira da Silva, V.; Sulfonated carbon nanotubes as catalysts for the conversion of levulinic acid into ethyl levulinate. *Catalysis Today* **2014**, *234*, 257. [Crossref]
65. Zhou, S.; Liu, X.; Lai, J.; Zheng, M.; Liu, W.; Xu, Q.; Yin, D.; Covalently linked organo-sulfonic acid modified titanate nanotube hybrid nanostructures for the catalytic esterification of levulinic acid with n-butyl alcohol. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *361*, 571. [Crossref]
66. Popova, M.; Shestakova, P.; Lazarova, H.; Dimitrov, M.; Kovacheva, D.; Szegedi, A.; Mali, G.; Dasireddy, V.; Likozar, B.; Wilde, N.; Gläser, R.; Efficient solid acid catalysts based on sulfated tin oxides for liquid phase esterification of levulinic acid with ethanol. *Applied Catalysis A: General* **2018**, *560*, 119. [Crossref]
67. Islam, M. M.; Bhunia, S.; Molla, R. A.; Bhaumik, A.; Islam, S. M.; Organic Solid Acid Catalyst for Efficient Conversion of Furfuryl Alcohol to Biofuels. *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 6079. [Crossref]
68. Peng, L.; Lin, L.; Li, H.; Yang, Q.; Conversion of carbohydrates biomass into levulinate esters using heterogeneous catalysts. *Applied Energy* **2011**, *88*, 4590. [Crossref]
69. Popova, M.; Szegedi, Á.; Lazarova, H.; Dimitrov, M.; Kalvachev, Y.; Atanasova, G.; Ristić, A.; Wilde, N.; Gläser, R.; Influence of the preparation method of sulfated zirconia nanoparticles for levulinic acid esterification. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **2017**, *120*, 55. [Crossref]
70. Pessoa Junior, W. A. G.; Takeno, M. L.; Nobre, F. X.; Barros, S. de S.; Sá, I. S. C.; Silva, E. P.; Manzato, L.; Iglauer, S.; de Freitas, F. A.; Application of water treatment sludge as a low-cost and eco-friendly catalyst in the biodiesel production via fatty acids esterification: Process optimization. *Energy* **2020**, *213*, 118824. [Crossref]
71. Mariano, F. A. F.; Freitas, F. A. de; Mendonça, I. M.; Silva, M. C. da; Manzato, L.; Couceiro, P. R. da C.; Uso de caulim do Amazonas para a obtenção de catalisador sólido ácido SO₄²⁻/

- TiO₂/MK com aplicação na síntese de biodiesel por esterificação. *REVISTA DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO IFAM - IGAPÓ* **2019**, *13*, 94. [[Crossref](#)]
72. Huang, Y.-B.; Yang, T.; Cai, B.; Chang, X.; Pan, H.; Highly efficient metal salt catalyst for the esterification of biomass derived levulinic acid under microwave irradiation. *RSC Advances* **2016**, *6*, 2106. [[Crossref](#)]
73. Martins, F.; Rodrigues, F.; Silva, M.; Fe₂(SO₄)₃-Catalyzed Levulinic Acid Esterification: Production of Fuel Bioadditives. *Energies* **2018**, *11*, 1263. [[Crossref](#)]
74. Pastore, C.; D'Ambrosio, V.; Intensification of Processes for the Production of Ethyl Levulinate Using AlCl₃·6H₂O. *Energies* **2021**, *14*, 1273. [[Crossref](#)]