

Avaliação da produção de acetais e levulinatos: das possibilidades de síntese à separação

Evaluation of acetal and levulinate production: from synthesis possibilities to separation

Article Info:

Article history: Received 2023-06-06 / Accepted 2023-08-15 / Available online 2023-08-24

doi: 10.18540/jcecv19iss7pp16116-01e



Willian Melgaço Vasconcelos

ORCID: <https://orcid.org/000-0009-1203-8464>

Laboratório de Simulação de Processos Químicos/ LASIP/ DEQ/UFV, Brasil

E-mail: willian.vasconcelos@ufv.br

Lucas Martins Inez

ORCID: <https://orcid.org/000-0007-8781-3942>

Laboratório de Simulação de Processos Químicos/ LASIP/ DEQ/UFV, Brasil

E-mail: lucas.inez@ufv.br

Rejane de Castro Santana

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7794-9252>

Programa de Pós Graduação em Engenharia Química DEQ/UFV, Brasil

E-mail: rejane.santana@ufv.br

Fábio de Ávila Rodrigues

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3662-7238>

Laboratório de Simulação de Processos Químicos/ LASIP/ DEQ/UFV, Brasil

E-mail: fabio.rodrigues@ufv.br

Resumo

A produção de biocombustíveis e aditivos constituem alternativas diante do uso combustíveis fósseis. Os levulinatos (LEV) derivados da celulose, e os acetais (ACET) derivados da hemicelulose, são incorporados a combustíveis, devido propriedades físico-químicas. No entanto, a produção em escala industrial requer a compreensão dos processos produtivos, que necessitam de estudos científicos. Deste modo, a presente revisão visa discutir as recentes atualizações sobre (i) aplicação dos compostos como aditivos de combustíveis de acordo com suas características físico-químicas, (ii) reaproveitamento de matérias-primas e potencial de mercado, (iii) elucidação das vias catalíticas e catalisadores aplicadas, (iv) uso de simuladores de processos químicos em rotas de conversão de biomassa em produtos de interesse. Esta análise é capaz de mostrar que o bagaço de cana (90% FF; 26,65 LEV) e serragem de pinheiro (85% FF; 38%AL) apresentaram as melhores conversões, indicando possíveis cenários para a simulação das reações de acetalização do furfural (FF) e esterificação do ácido levulínico (AL) no simulador de processos Aspen Plus.

Palavras-chave: Celulose. Hemicelulose. Conversão. Aditivos. Simulação.

Abstract

The production of biofuels and additives represents alternatives to the use of fossil fuels. Levulinates (LEV) derived from cellulose and acetals (ACET) derived from hemicellulose are incorporated into fuels due to their physicochemical properties. However, large-scale industrial production requires an understanding of the production processes, which necessitate scientific studies. Thus, this present review aims to discuss recent updates on (i) the application of these compounds as fuel additives according to their physicochemical characteristics, (ii) the reuse of raw materials and market potential, (iii) the elucidation of catalytic pathways and applied catalysts, and (iv) the use of

chemical process simulators in biomass conversion routes to desirable products. This analysis is capable of showing that sugarcane bagasse (90% FF; 26.65 LEV) and pine sawdust (85% FF; 38% AL) presented the best conversions, indicating possible scenarios for simulating the acetalization reactions of furfural (FF) and the esterification of levulinic acid (AL) using the Aspen Plus process simulator.

Keywords: Cellulose. Hemicellulose. Conversion. Additives. Simulation.

1. Introdução

Diante da definição de novas metas ambientais para 2030 e do esgotamento dos combustíveis fósseis, cresce a busca por tecnologias renováveis. A forma pela qual os combustíveis fósseis são explorados traz consigo preocupações em relação aos impactos ambientais e preços, uma vez que ao explorar estes combustíveis em regiões abissais, o preço aumentaria significativamente (Fatimah *et al.*, 2019; Jin *et al.*, 2019; Tran *et al.*, 2022).

Diante deste contexto, a engenharia química e a indústria, visando a minimização dos impactos ambientais, tem fomentando a disseminação de valores atrelados a “Química verde” e “Processos verdes”. Portanto, processos inovadores, como a produção de biocombustíveis ou outros produtos com potencial de mercado e ambientalmente corretos são desejados (Ikram *et al.*, 2021; Sharma e Ponnusamy, 2022). Estima-se que até 2030, 30% de todos os produtos químicos serão produzidos por fontes biológicas, com grande expansão do mercado verde no período de 2020-2024, e um crescimento 8%, por ano, maior que o setor de base fóssil (Alcocer-Garcia *et al.*, 2022; Ikram *et al.*, 2021; Sharma e Ponnusamy, 2022).

As biorrefinarias, consistem em indústrias com a biomassa lignocelulósica como matéria-prima, cuja produção é integrada a outras indústrias como a de madeira (Wang *et al.*, 2022), agrícola (Jang *et al.*, 2022; Kim, S. *et al.*, 2019), açucareira (Katakajwala e Venkata, 2022), papel e celulose (Pio *et al.*, 2020) e de outras sínteses (Slegers *et al.*, 2020, Vaashikaa *et al.*, 2022; Velvizhi *et al.*, 2022; Badgujar *et al.*, 2020). Os biocombustíveis são divididos em quatro categorias denominadas gerações, com base no seu material lignocelulósico fonte. São elas: primeira geração (materiais de culturas alimentares clássicas), segunda geração (materiais não alimentares) terceira geração (algas e outros microrganismos) e quarta geração, que é composta por aplicações biológicas avançadas (Shahid *et al.*, 2021). Os combustíveis de primeira geração estão majoritariamente em circulação no mercado, como etanol e biodiesel. Entretanto, como são provenientes de culturas alimentares, geram uma competição de mercado que afeta diretamente o seu preço, e o estabelecimento de monoculturas coloca em risco a biodiversidade, aspecto nada interessante no contexto sustentável (Rodionova *et al.*, 2022).

Assim, os biocombustíveis de outras gerações se tornam alternativas interessantes, por substituir os compostos alimentares, ao usar a biomassa lignocelulósica. No entanto, a terceira e quarta geração ainda são técnicas em desenvolvimento, com baixa produtividade e tecnologias avançadas (Saravanan *et al.*, 2023), sendo os combustíveis de segunda geração candidatos à substituição dos combustíveis de primeira geração.

A biomassa lignocelulósica, encontrada em abundância, tem a capacidade de gerar produtos químicos diversos, através de diferentes rotas químicas e biológicas, como o FF e o AL que consistem em duas plataformas químicas renováveis e que apresentam promissoras possibilidades (Pogaku, 2019 e Thakkar *et al.*, 2021). Estes dois compostos plataforma, possuem rotas químicas concomitantes, a partir da biomassa, e assim podem gerar maior receita aos processos (Kapanji *et al.*, 2021).

O AL é obtido através da decomposição de celulose e hexoses por meio de desidratação ácida enquanto o FF é obtido pela hidrólise da hemicelulose (Cueto *et al.*, 2022). FF, com valor de venda em torno de 1,0 - 1,7 USD/kg e produção de 430 quilotoneladas por ano, é usado principalmente na indústria de transporte, farmacêutica e agroquímica e como precursor de produtos químicos e solventes à base de furano (Clauser *et al.*, 2016; Da Silva *et al.*, 2021; Yong *et al.*, 2022). Já o AL, com valor de 5000-8000 US\$t⁻¹ e produção de 17,5 quilotoneladas por ano, possui mais de 60

derivados com aplicações na indústria de combustível, aditivo de combustível, solvente verde e farmacêutica (Kapanji *et al.*, 2021).

Dentre os derivados do FF, os ACET se destacam como possíveis candidatos a bioaditivos de combustíveis, devido a suas propriedades físico-químicas como: propriedades antidetonantes, estabilidade química e octanagem, poder calorífico e resistência à oxidação (Tarazanov; Sergey *et al.*, 2020). Neste mesmo viés, os LEV, obtidos pela esterificação AL, possuem propriedades similares aos ésteres metálicos dos ácidos graxos do biodiesel (Nelson *et al.*, 2022). Entretanto, a produção destes dois compostos, em larga escala, ainda é restrita. Desta maneira, o presente trabalho tem o intuito de promover uma discussão a respeito da aplicação dos ACET e LEV em combustíveis. E especificadamente, mostrar a possibilidade do reaproveitamento da biomassa, assim como a elucidação das vias catalíticas e catalisadores aplicados nas reações de acetalização e esterificação.

1.1 Características químicas dos LEV e ACET

O FF é um aldeído líquido a temperatura ambiente, oleoso, incolor, com fórmula molecular igual a $C_5H_4O_2$, solúvel na maioria dos solventes orgânicos polares e ligeiramente solúvel em água, além de ser base das reações de acetalização (Pogaku, 2019). É sintetizado a partir de diversos resíduos agrícolas, tais como sabugos, bagaços, cascas, folhas e talos, através de catálise ácida, sendo convertido em ACET (Clauser *et al.*, 2016; Da Silva *et al.*, 2021; Yong *et al.*, 2022). Na década de vinte, a China surgiu como uma promissora produtora de FF, uma vez que 70% desta molécula plataforma vem sendo produzida por este país (Zhang *et al.*, 2022). Atualmente, a República Dominicana apresenta uma expressiva produção local com 35.000 toneladas por ano (Slak *et al.*, 2022).

O AL é um ácido graxo de cadeia curta com 5 carbonos. Possui fórmula molecular igual a $C_5H_8O_3$ e baixa toxicidade, é cristalino, incolor, higroscópico e solúvel em solventes orgânicos ou inorgânicos (Tian *et al.*, 2021). Na indústria petroquímica, atualmente, o AL é sintetizado a partir do anidrido maleico, componente de difícil obtenção devido ao seu alto custo (Kapanji *et al.*, 2021). Já em uma biorrefinaria, o AL é sintetizado principalmente pelo processo de desidratação catalisada por ácido, assim como o FF, e decomposição da celulose e hexose, sendo a base de mais de 60 compostos derivados (Cueto *et al.*, 2022). Foi descoberto em 1870 e atualmente os países que o produzem são os Estados Unidos, Itália e China, sendo usado em produtos de mercado como combustíveis, aditivos de combustíveis, solventes, polímeros, plastificantes, produtos de higiene pessoal e agroquímicos (Bhat *et al.*, 2021). Seu potencial de aplicações se dá principalmente pelo seu potencial reativo, podendo facilmente sofrer hidrogenação, aminação reductiva, esterificação, halogenação, oxidação e condensação e outras reações químicas, devido aos seus grupos reativos α -hidrogênio, carboxila e carbonila, atraindo atenção por sua similaridade aos ésteres metálicos de ácidos graxos do biodiesel (Nelson *et al.*, 2022).

1.2 Aplicações dos LEV e ACET

Existem diversos parâmetros que são levados em consideração na indústria para classificar um composto químico como aditivo de combustível. Segundo o trabalho de Mahamuni *et al.*, (2019), os principais parâmetros a serem considerados são: solubilidade, estabilidade térmica, corrosão, lubrificação, capacidade de reduzir as emissões de poluentes e capacidade de aumentar o índice de octanagem.

Um aditivo, além de solúvel, deve ser estável termicamente, pois a degradação térmica pode levar à formação de depósitos, entupimento de filtros e danos aos motores. Também deve apresentar propriedades anticorrosivas nos motores e prevenir a corrosão causada pela água presente no combustível e pelos produtos de combustão ácidos que se formam no motor. A lubrificação é outro parâmetro importante, especialmente para motores a diesel. Aditivos com propriedades lubrificantes ajudam a reduzir o desgaste do motor e a prolongar a vida útil dos componentes mecânicos. Por fim,

a capacidade de aumentar o índice de octanagem é um parâmetro crítico para aditivos de gasolina. Materias com alto índice de octanagem são capazes de aumentar a eficiência do motor, reduzir as emissões de poluentes e melhorar o desempenho do veículo (Bumbac e Banu, 2022).

Dessa forma, é possível concluir que a escolha de um aditivo de combustível adequado depende de uma série de fatores, que vão desde a solubilidade e estabilidade térmica até a capacidade de reduzir a corrosão, lubrificar os motores e aumentar o índice de octanagem.

De acordo com Peng (2021), o uso dos ACET como aditivos de combustível e ou biocombustíveis melhoraram propriedades de fluxo e contribuíram para a redução de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e outros aldeídos não regulamentados na combustão destes. É interessante que os ACET, quando adicionados aos combustíveis, não interfiram nas propriedades destes combustíveis ou melhorem índices como: diminuição da quantidade de enxofre, estabilização do ponto de ignição. A Tabela 1 mostra a comparação entre propriedades do combustível de aviação Jet A-1 puro e na mistura de 10% de acetal em volume.

Tabela 1 - Propriedades de combustível Jet A-1 puro e em misturas, método JISK2249

Propriedades	Jet a-1	Mistura de 10% acetal
Densidade (15°C) (g/L)	0,778-0,840	0,801
Temperatura de queima (°C)	≥ 38	43,5
Energia específica (MJ/kg)	≥ 42,8	43,05
Ponto de fumaça (mm)	≥ 25	25
Ponto de congelamento (°C)	≤ -47	-52
Enxofre total (ppm)	≤ 3000	280
Viscosidade a 20°C (mm ² /s)	≤ 8	4,16

Adaptação de Wijesekara, Alfafara e Matsumura (2015).

Além disso, os ACET são altamente estáveis uma vez que o ponto de fumaça, energia específica e ponto de congelamento são comparáveis e próximos às propriedades ao combustível de aviação Jet A-1, em misturas de até 10% em volume (Wijesekara *et al.*, 2015) o que sugere a utilização deste ACET como aditivos contra o congelamento do combustível Jet A ou JP- de aeronaves (Mushrush *et al.*, 1997). Os aditivos provenientes dos ACET garantem que os combustíveis sejam injetados sem entupimento do sistema de injeção. Como um aditivo, Bhansali e Bhagat (2022), verificou que a adição de DMAF nas faixas de 15 e 20% de mistura em volume com a gasolina, resultou a manutenção de propriedades físico-químicas, como o número de octanas e poder calorífico. A Tabela 2 mostra a comparação de propriedades entre dois ACET de FF e combustíveis convencionais.

Tabela 2 - Propriedades de combustíveis convencionais e de ACET.

Aditivo e Combustível	Valor Calórico (kJ.kg ⁻¹)	Densidade a 25°C (kg.m ⁻³)	Ti (mm)	*NO	**PE ° C
^b Dipropilacetal de FF	^b 33268	^b 961	> ^b 1400	-	-
^a Dietilacetal de FF	-	^a 986	-	^a 115	^a 136,5
^b Etanol	^b 26400	^b 789	> ^b 360	^b 110	^b 78,5
^b Gasolina	^b 40000	^c 756	^b 360	^c 98	^b 30-215

*Número Octano. ** Ponte de ebulição. Adaptação de ^aTarazanov *et al.*, (2020); ^bTarazanov *et al.*, (2018); ^cBhansali e Bhagat (2022).

Como dito anteriormente, ACET são compostos orgânicos com propriedades físico-químicas favoráveis para serem utilizados como combustíveis alternativos. O alto índice de octanagem dos ACET é uma de suas principais vantagens como aditivos de combustível, uma vez que a queima ocorre no momento certo, podendo chegar a valores superiores a 110. Além disso, a baixa pressão de vapor desses compostos, que é inferior a 1 kPa, é uma propriedade que favorece a estabilidade do combustível (Chen *et al.*, 2021).

Dessa forma, os estudos citados apontam que os ACET apresentam propriedades físico-químicas favoráveis para serem utilizados como aditivos de combustível, inclusive com potencial para reduzir a emissão de gases poluentes. Além disso, esses compostos apresentam densidade energética superior à dos combustíveis convencionais, o que pode resultar em maior eficiência energética dos motores.

Os LEV são conhecidos como levulinatos de alquila, ésteres de levulinatos ou ésteres de AL, obtidos através da biomassa por várias rotas químicas, são chamados de ceto ésteres, devido a presença das funções orgânicas cetona e éster em sua estrutura. De acordo com a estrutura da sua cadeia carbônica (grupo alquila), obtém diferentes propriedades físico-químicas, como densidade e viscosidade, ponto de ebulição e miscibilidade (Chung *et al.*, 2022). Além da indústria de combustíveis, os LEV já são encontrados em aromatizantes de alimentos, solventes e plastificantes.

Se destacam no setor de combustíveis, usados como aditivos, com uma combustão limpa, com menor emissão de poluentes, boa eficiência do motor, sem necessidade de modificações, baixa toxicidade, altos pontos de inflamação e propriedades de fluxo (Badgular e Bhanage, 2022; Chaffey *et al.*, 2021; Nelson *et al.*, 2022).

O levulinato de metila, molécula com o grupo alquila de um CH₄, sintetizado principalmente da reação do AL com a presença de metanol, com diversos estudos sobre sua produção (Kumar D. *et al.*, 2022; Oprescu *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2023) e a avaliação do seu uso como biocombustível (Badgular; Badgular; Bhanage, 2022; Tian *et al.*, 2017). Além disso, o levulinato de metila é uma molécula plataforma na produção de γ -Valerolactona (GVL), outro potencial biocombustível de mercado (Douthwaite *et al.*, 2022).

Como bioaditivo, o levulinato de etila se destaca, uma vez que possui uma boa solubilidade na gasolina, melhora a octanagem da gasolina, a adição de 5% em volume no diesel melhora a lubrificidade, toxicidade, teor de enxofre, estabilidade térmica, viscosidade, ponto de inflamação, estabilidade dinâmica de fluidos e o fluxo a frio do combustível (Nelson *et al.*, 2022).

Em Lei *et al.*, (2016) e Mohan *et al.*, (2021), verificaram que o consumo específico de diesel, o consumo de energia e emissões de gases foram menores com as misturas de diesel e levulinato de etila, sugerindo maior eficiência de conversão de combustível para as misturas de combustível e a capacidade promissora do levulinato para o meio ambiente. Além disso, os LEV como aditivos de combustíveis facilitam a combustão completa, devido à maior oxigenação de sua cadeia, conduzindo a uma combustão completa com menor emissão de gases poluentes (Nelson *et al.*, 2022).

É relatado que a gasolina possui uma densidade energética de 8,8 kWhL⁻¹, diesel 9,7 kWhL⁻¹ e o etanol 6,1 kWhL⁻¹. Esta característica está ligada a quantidade de energia produzida por um volume de combustível. No geral os LEV de etila liberam 7,055 kWhL⁻¹. Já o levulinato de butila com 6,67 kWhL⁻¹, demonstra potencial na substituição dos combustíveis de mercado (Gupta; Mukesh; Pant, 2019). Portanto, os levulinato de butila e o levulinato de etila são os aditivos, e potenciais combustíveis, derivados do AL mais estudados e suas características, junto a dos combustíveis comerciais, são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades de combustíveis convencionais e de LEV

Aditivo e Combustível	Valor Calórico (MJ.kg⁻¹)	Densidade a 20°C (kg.m⁻³)	*Pi (°C)	**NCE	***PE °C
LE de etila	24,3	1016	90	5	206
LEVde butila	27,4	974	110	14	232
Etanol	26,8	788	13	5–8	78,5
Biodiesel	36,5	815–870	100–170	48–65	182–337
Diesel	41,7	823	53–65	50	180–360

*Ponto de inflamação ** Número Cetano. *** Ponto de ebulição. Adaptação Alamgir *et al.*, (2022).

Pela Tabela 3, nota-se que o levulinato de butila é um substituto ou aditivo mais adequado para o diesel, com propriedades próximas. Enquanto o levulinato de etila, apresenta propriedades próximas do etanol, como já é relatado na literatura, este levulinato de adequa melhor como substituto ou aditivo da gasolina ou do etanol.

Recentemente, Raut e Bhagat (2021) avaliaram a mistura do diesel com o levulinato de octila e observou que em um valor de 30% do aditivo não alterou os padrões de viscosidade cinemática, o valor de cetano, o valor calorífico, o ponto de fulgor, o ponto de ignição, os pontos de fluidez e a homogeneidade das amostras.

Em síntese, já é esclarecido que com uma parcela da composição, de LEV nos combustíveis comerciais, já podem diminuir os impactos causados e melhorar a performance dos motores, porém, a viabilidade econômica poderá ser discutida em trabalhos futuros.

1.3 Rotas químicas da produção LEV e ACET a partir da biomassa

A acetalização do FF é o método de síntese dos ACET mais estudado (Figura 1). Partindo da biomassa, a célula vegetal passa por uma digestão ácida, sendo clivada em monômeros, e depois as pentoses, provenientes da hemicelulose, passam por um processo de desidratação ácida, chegando ao FF (Li *et al.*, 2019). Processos de biorrefinaria utilizam FF para sintetizar aditivos de combustível. Algumas rotas têm sido exploradas para converter FF e seus derivados em produtos de interesse industrial, como esterificação, hidrogenação, oxidação e acetalização (Da Silva e Lopes 2021).

Já os LEV, podem ser obtidos por 3 rotas distintas (Tian *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2019), de acordo com a Figura 1. A primeira é semelhante à dos ACET até o FF, que ao invés de sofrer acetilação é hidrogenado, formando um álcool furfural, e em seguida hidrolisado, gerando o levulinato. A segunda rota, é uma alcoólise direta dos monômeros da biomassa. A terceira rota é a mais usada atualmente, sendo ela a esterificação do AL. A biomassa sofre uma digestão ácida gerando as hexoses, derivadas da celulose, e posteriormente são acidamente desidratadas formando o hidroximetilfurfural, que ao passar por uma reidratação ácida gera o AL.

Pela Figura 1, pode-se observar uma integração na rota de produção dos LEV com os ACET, usando a biomassa como fonte de carbono inicial. As Hexoses são a matéria-prima na produção do AL que gera o LEV, enquanto das pentoses derivam o FF, que ao sofrer acetalização, se convertem em ACET. A reação de acetalização, utilizada para produção do acetal a partir do FF, e apresentadas nas Figuras 1 e Figura 2, passa por estágios intermediários, até que a água seja formada e eliminada como coproduto, assim como os ACET. Para que a síntese se proceda, catalisadores convencionais (ácidos diluídos, por exemplo), atualmente são utilizados nesta reação, porém, resultam em alguns problemas como: alta quantidade de resíduos, corrosão dos reatores, dificuldade de purificação dos produtos (Da Silva *et al.*, 2018).

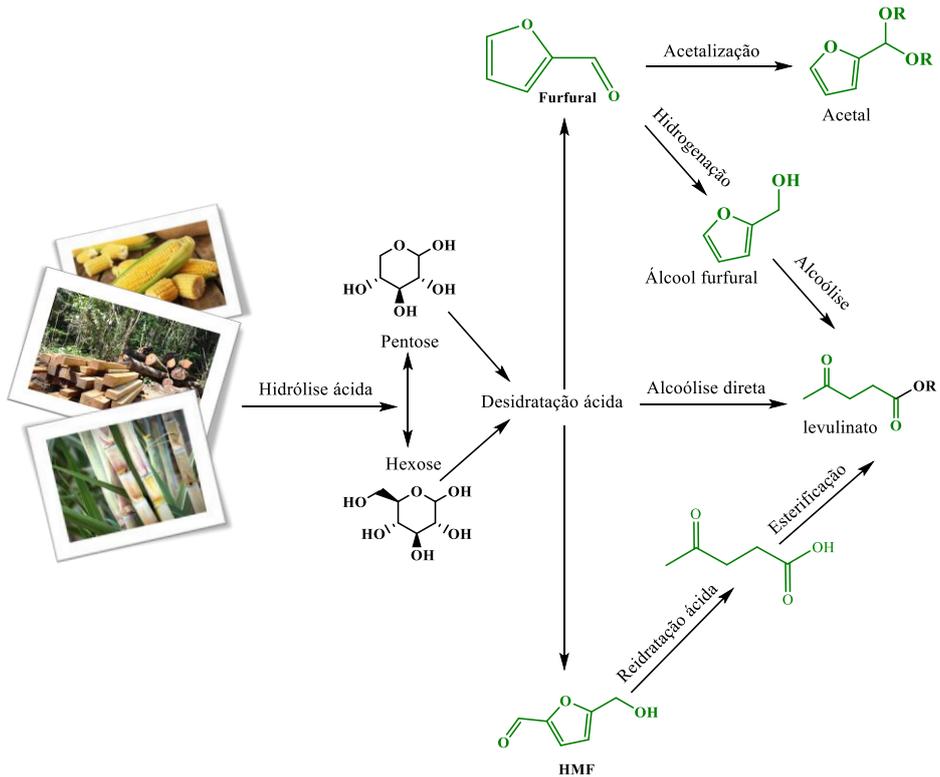


Figura 1 - Rotas químicas de produção dos ACET e LEV

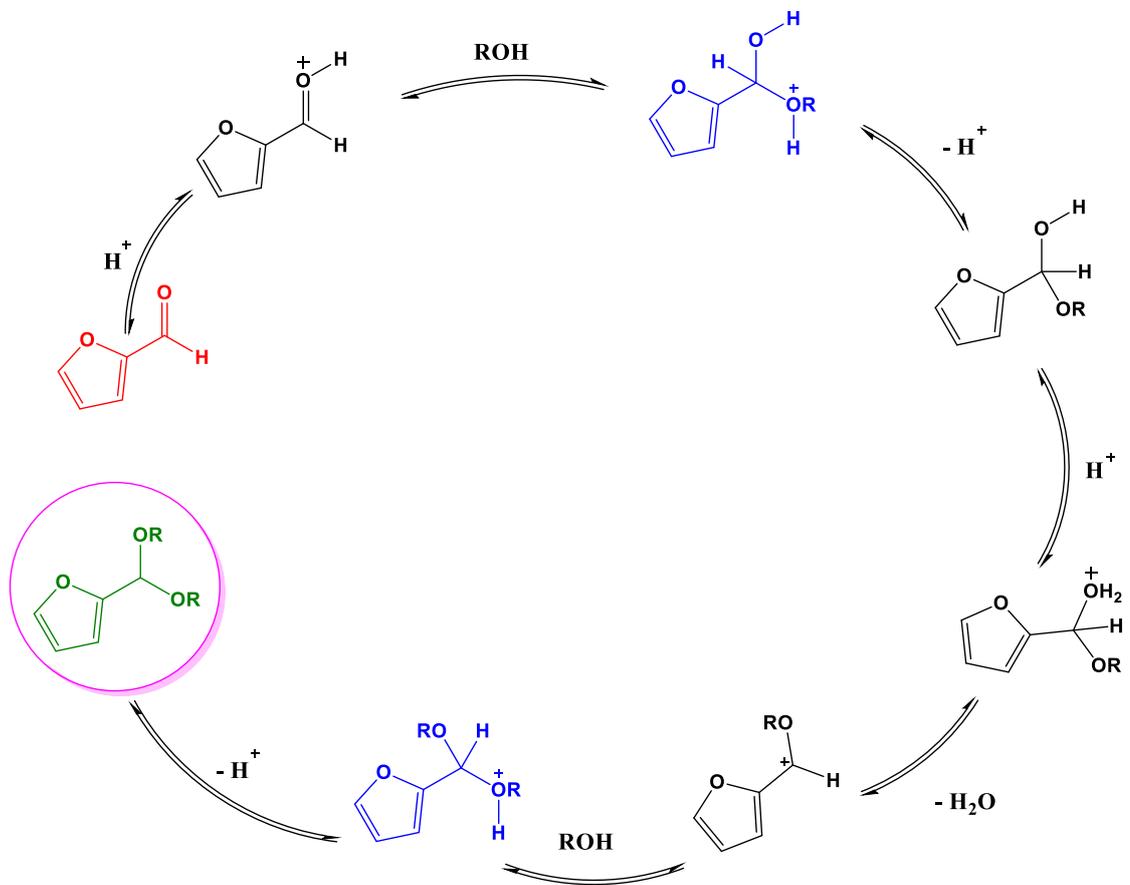


Figura 2 – Mecanismo genérico reação de acetalização

A esterificação utilizada para a produção do levulinato a partir do AL se dá inicialmente pela protonação do AL por uma espécie ácida, como um ácido de Bronsted, heteropoliácidos, ácidos orgânicos, e outros. Posteriormente, esta espécie protonada sofre ataque do oxigênio presente no álcool, atuando como nucleófilo, produzindo o íon oxônio que transfere seus prótons liberando água e produzindo o levulinato apresentado na Figura 3. Toda essa reação ocorre na presença de um álcool o qual dá o nome final a molécula, como o etanol que gera o levulinato de etila, o metanol que gera o levulinato de metila, o propanol que gera o levulinato de propila.

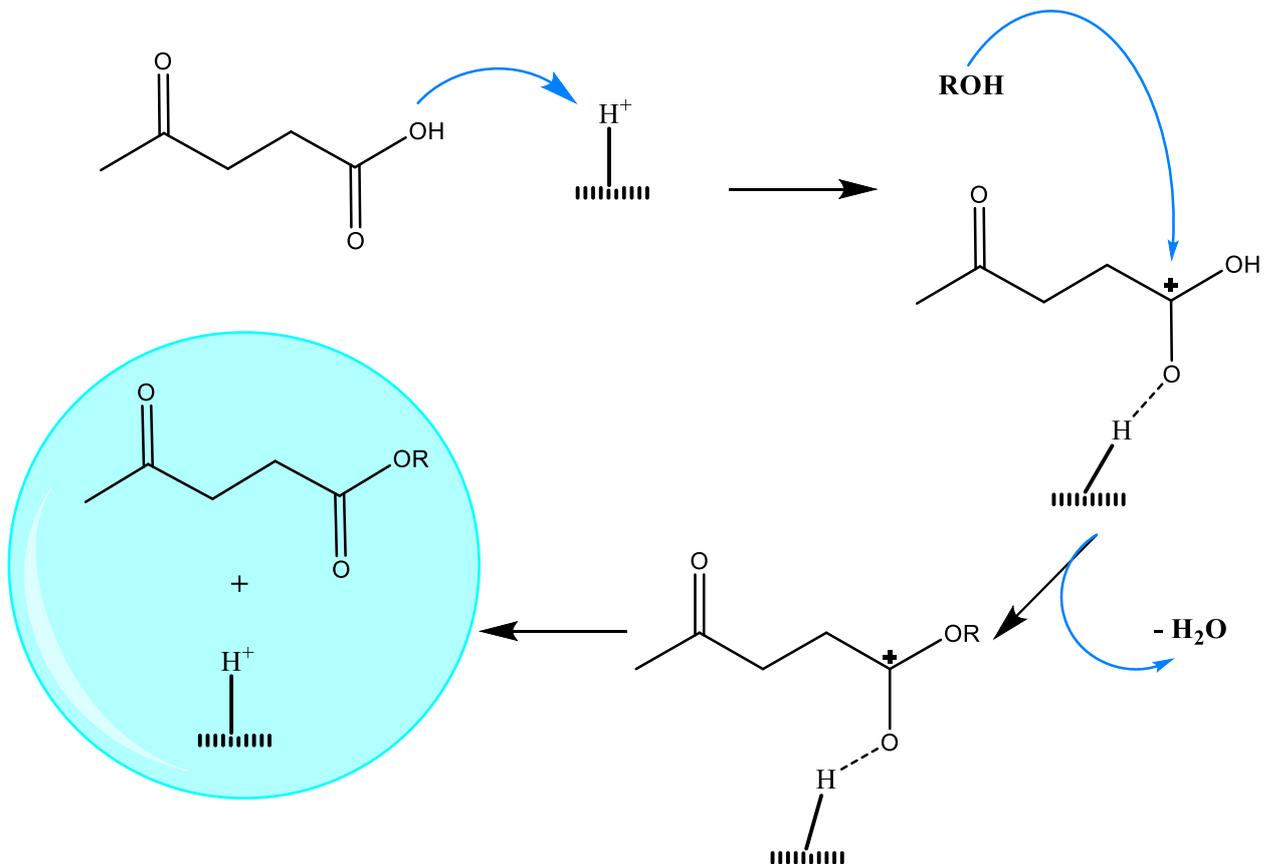


Figura 3 – Mecanismo de uma reação de esterificação.

Por se tratar de rotas químicas versáteis, nos estudos da produção dos ACET e LEV, os autores utilizam como matéria prima pontos distintos da rota de produção, como os monossacarídeos (Gupta *et al.*, 2020), polissacarídeos (Rataboul e Essayem, 2011), o FF, AL (Da Silva, *et al.*, 2018; Sert, 2020) ou material lignocelulósico (Cañon *et al.*, 2022). Em Lopes e Da Silva (2022), os autores estudam a reação de esterificação na presença de diferentes álcoois alquílicos, avaliando temperatura, tempo, carga do catalisador e solvente usado, com o AL de ponto de partida, obtendo desta maneira possíveis aditivos de combustíveis.

Como dito anteriormente, há algumas maneiras de converter o FF e seus derivados em produtos de interesse. As formas mais comuns são: esterificação, hidrogenação, oxidação e acetalização. A esterificação catalítica é usada na produção de levulinato de hidroximetilfurfural a partir de hidroximetilfurfural (HMF) utilizando peneiras moleculares na temperatura de 75 a 120 ° C, atingindo conversão de 97% (Kumar, *et al.*, 2018). Já a oxidação do FF é responsável pela síntese de produtos interessantes, como o ácido 2-furóico, que pode sofrer uma carboxilação de CH com CO_2 para formar o ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), e o ácido maleico (Ferraz *et al.*, 2018). A hidrogenação do FF, também aparece na literatura visando a produção de combustíveis utilizando catalisadores metálicos como: PdNi, CuPd, CuNi, CoRu (Jin *et al.*, 2019).

Sabe-se que é possível promover a conversão do FF, a partir da acetalização do FF e álcoois. Estudos mostram a conversão de 97-100% de alquil de acetal à temperatura ambiente utilizando sais de estanho (II) como catalisadores. (Da Silva, *et al.*, 2019). Além disso, a produção de 5-alcoximetilfurfural, dialquilacetal e levulinato de alquila também é comum na literatura, ou seja, a conversão se dá a partir de 5-hidroximetilfurfural (HMF) utilizando catalisadores de platina suportados em alumina em temperaturas em torno de 20 a 80° C (Balakrishnan *et al.*, 2012).

1.4 Preparação de ACET E LEV a partir da biomassa

Nesta seção, as reações de esterificação e acetalização são analisadas de acordo com o a matéria-prima usada em cada estudo. A maior conversão de AL e FF, resultam numa produção em maior quantidade de ACET e LEV, uma vez que estudos revelam altas conversões destes compostos com essa matéria-prima (Da Silva, M. J. *et al.*, 2018; Da Silva e Lopes 2021; Da Silva, *et al.*, 2019; Lopes e Da Silva, 2022; Teixeira *et al.*, 2020; Vilanculo; Da Silva, 2020).

De modo geral, ao observar a Tabela 4, nota-se que a conversão da matéria-prima bruta em AL e FF não se restringe apenas à porcentagem de celulose e hemicelulose contida no material bruto, embora seja um aspecto importante. Quanto à matéria bruta, a serragem de pinheiro apontou a segunda maior conversão, tanto de FF quanto de AL com porcentagens celulósica e hemicelulósica em sua composição em torno de 40 e 30 por cento, respectivamente.

Tabela 4 - Biomassas brutas na produção de FF e AL.

Matéria-prima	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Rendimento FF (peso %)	Rendimento AL (peso %)	**** Ref.
Bagaço de cana	43,8	27,5	90	26,7	1
Palha de arroz	38,3	28	25	21,6	2
Casca de arroz	18,5	28	8,9	39,8	3
Palha de milho	42,9	37,6	35,8	30	4
Bambu	71,5	20,3	49 ^a	34,6	5
Palha de trigo	30 - 35	15 - 25	66	20,1 ^b	6
Serragem de pinheiro	42 - 44	25 - 26	85	38	7

****Ref. lê-se referências

^a Rendimento em mol (%) deFF. ^b Conversão direta em levulinato de etila.

1 (Anggorowati *et al.*, 2018; Gomes *et al.*, 2023); 2(Liu *et al.*, 2018; Zhang, Z.; Zhao, 2010); 3 (Pratama *et al.*, 2020; Suxia *et al.*, 2012); 4(Chen *et al.*, 2021; Li X. *et al.*, 2019); 5(Sweygers *et al.*, 2018; Sweygers *et al.*, 2018); 6(Li, C. *et al.*, 2023; Yemiş e Mazza, 2012); 7(Lappalainen e Dong, 2019)

Neste estudo, Lappainen e Dong (2019) realizaram a despolimerização mecânica serragem de pinus na presença de ácido sulfúrico, seguida de aquecimento a 180°C em micro-ondas, em um sistema bifásico de água e tolueno. O pré-tratamento influenciou levou ao maior rendimento de AL, uma vez que o meio ácido e a moagem favorecem a degradação da celulose, tornando um processo energeticamente viável. Entretanto, vale destacar que o uso de micro-ondas em larga escala ainda possui limitações e o uso de um moedor metálico na presença de ácido propicia a corrosão do equipamento, restringindo o seu uso contínuo.

A palha de milho é um resíduo agrícola, com grande potencial, e no intuito de aumentar sua valorização, Li (2019) propôs sua catálise usando zeólitas SAPO-18, na produção de FF e AL. Seu estudo resultou em um rendimento máximo de FF com 95,1% do peso das pentoses iniciais, em 205°C por 40 min, enquanto o AL atingiu um máximo de 70,2% do peso de hexoses iniciais, em 190°C por 80 min. Além disso, desenvolveram modelos cinéticos para a produção dos compostos, considerando a razão de ácido de Lewis e Bronsted adsorvidos na superfície do catalisador e a temperatura da reação, com informações detalhadas sobre a transformação da hemicelulose e da fração de celulose da palha de milho. Yemis (2021) também avaliou o uso da palha de trigo na

produção de FF, obtendo como resultado superfície de resposta com as variáveis de temperatura de reação (140–200 °C), tempo de residência (1–41 min), pH (0,1–2,1) e relação líquido:sólido (15–195 mL/g). Li C. *et al.*, (2023) também avaliou o uso da palha de trigo para a conversão diretamente em levulinato de etila, a 180°C por 2h, com uso de líquidos iônicos. Neste trabalho foi demonstrado a reutilização do catalisador e uma conversão de 20,1%, um resultado interessante direto da biomassa ao produto final

O bambu foi o material de estudo para Sweygers (2018), tanto na produção de FF como na de AL. Para o AL, ele estudou uma superfície de resposta, avaliando o tempo de reação, temperatura de reação e concentração de HCl, a fim de otimizar o sistema para condições de produção máxima do AL. Já a produção de FF foi avaliada em um sistema bifásico, água e metil isobutil cetona, facilitando a separação do FF. Os dois estudos resultaram em valores significativos de produção de AL e FF, 34,6% peso e 48,90% mol, respectivamente sendo o bambu uma matéria prima potencial como plataforma alternativa às fontes fósseis.

A casca de arroz, foi a matéria prima analisada com a menor quantidade de celulose e conversão de FF, demonstrando um baixo potencial de aplicação industrial na produção integrada. Na literatura, mesmo passando por otimizações, como em Suxia (2012) que fez uma superfície de resposta para as condições do sistema, o rendimento final atingiu uma baixa conversão. Embora o rendimento obtido por Pratama (2020), seja um valor interessante de 39,75% de rendimento na produção de AL, o tempo de reação de 8 h junto a baixa porcentagem de celulose na matéria-prima, inviabiliza sua produção em larga escala.

Diferente da casca, a palha do arroz já possui uma porcentagem maior de celulose e uma maior conversão de FF, sendo passível de análise de seu potencial na produção integrada de FF e AL. Em Zhang (2010), a produção de FF a partir de três matérias-primas, talo de milho, palha de arroz e madeira de pinho tratados, foram avaliadas obtendo 23%, 25% e 31%, como catalisadores líquidos iônicos, de maneira rápida e barata. Em Liu (2018), os líquidos iônicos foram usados na conversão da palha de arroz em AL, revelando que o pH do catalisador é crucial para o rendimento final, uma vez que para que as reações ocorram o meio deve estar protonado.

Já o bagaço de cana é um resíduo de elevado numérico no Brasil, que é usado como fonte energética, em caldeiras, além do reaproveitamento de constituintes, presentes neste resíduo. Deste modo, Anggorowati (2018) e Gomes (2023) buscaram estudar formas de reaproveitamento deste material em sínteses, produzindo FF e ácido AL, com rendimento respectivamente de 90% e 25,56%.

1.5 Catalisadores

Para tornar a produção de ACET e LEV viáveis, a utilização de catalisadores eficazes e ambientalmente corretos se torna imprescindível. E neste contexto, uma variedade de catalisadores heterogêneos, homogêneos e líquidos iônicos (LIs), são estudados com a finalidade de aumentar a conversão das reações de acetalização e esterificação. Pela Tabela 5, nota-se que na integração do processo de acetalização e esterificação diferentes catalisadores já foram utilizados e apresentaram distintos valores conversão e sistemas catalíticos distintos, sendo possível a adequação específica a cada projeto.

Tabela 5 - Produção de ACET e LEV sobre diferentes catalizadores ácidos sólidos.

Catalisador	Rendimento ACET (peso %)	Rendimento LEV (peso %)	***** Ref.
TiO ₂	88	75	8
Zeólita H-USY	79	100	9
Zeólita Sn-Al-β	-	49	10
K ₆ CoW ₁₂ O ₄₀	90	-	11
Co ₂ SiW ₁₂ O ₄₀	48	-	12
Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	95	42,9	13
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	90	90	14
SnCl	97-100	-	15
SnCl ₄	-	96,8	16

*****Ref. lê-se referências

8 (Li, Z. *et al.*, 2012; Lv *et al.*, 2022); 9 (Rubio-Caballero *et al.*, 2014); Zhou *et al.*, 2015); 10(Yang *et al.*, 2019); 11(Lopes e Da Silva, 2022); 12 (Lopes e Da Silva, 2022); 13(Da Silva, M. J; Lopes B., 2021; Rataboul e Essayem, 2011); 14 Da Silva, M. J.; Lopes B., 2021; Vilanculo; Da Silva, 2020; Da Silva *et.al.*, 2020);15 (Da Silva *et.al.*);16(Huang *et al.*, 2016)

A atividade catalítica e seletividades altas são características das zeólitas que sugerem que tais catalisadores estão entre os melhores a serem utilizados na acetalização e esterificação (Rubio-Caballero *et al.*, 2014; Zhou *et al.*, 2015). Pesquisas mostraram que a acetalização de aldeídos a partir de álcoois, usando zeólitas como catalisadores ácidos sólidos, atingem conversões e seletividades altas. Entretanto, os aldeídos possuem baixa estabilidade térmica (Nagao *et al.*, 2020). Outro ponto que necessita de atenção, é a sua alta superfície de contato, que garante a alta taxa de reação, depende da sua estrutura porosa. A medida em que segue a reação, a tendência é que os sítios ativos sejam bloqueados por partículas de degradação ou húmus formados (Tian, Y. *et al.*, 2021).

Ácidos de Brønsted como, H₂SO₄ ou HCl são catalisadores tradicionais das reações de acetalização e esterificação (Bhat *et al.*, 2021; Rubio-Caballero *et al.*, 2014). Quanto ao uso, estes catalisadores apresentam alguns problemas, como corrosão de equipamentos e dificuldade de recuperação (Da Silva *et al.*, 2019), além de não serem ambientalmente corretos (Bhansali e Bhagat, 2022). Alguns catalisadores conhecidos como heteropoliácidos de Keggin promovem a conversão de aldeídos em acetal com rendimentos significativos, conforme a Tabela 5, cujo catalisador Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀ de natureza heterogênea, apresentou 95% de conversão.

Uma forma de diminuição da corrosão de equipamentos é a utilização de sais metálicos ou ácidos de Lewis, que são compostos alternativos aos ácidos de Brønsted, com baixo custo, fácil aquisição e menos corrosivo, com resultados de catálises eficientes na esterificação e acetalização. Em Da Silva *et al.*, (2018), o Fe₂(SO₄)₃ foi avaliado como catalisador, na esterificação de álcoois terpênicos, e demonstrou fácil separação ao final do processo com uma rota atrativa de síntese.

Já os sais de estanho (II) promovem a conversão do FF em alquil de acetal, à temperatura ambiente, como catalisadores, atingindo conversão de 97-100% (Da Silva *et al.*, 2019). Além disso, a produção de 5-alcoximetilfurfural, dialquilacetal e levulinato de alquila também é comum em vários trabalhos, ou seja, conversões altas são possíveis a partir de 5-hidroximetil furfural (HMF) utilizando estes catalisadores metálicos ou suportados em alumina em temperaturas em torno de 20 a 80° C (Balakrishnan *et al.*, 2012).

Portanto, diversos sistemas podem ser formados diante das reações de síntese do FF e AL. O interessante, segundo a literatura, é a utilização de catalisadores que atinjam conversões altas, que não danifiquem os equipamentos nos quais estão inseridos e que sejam mais fáceis de se recuperar.

1.6 Simulação de processos

Existem vários simuladores de processos químicos amplamente utilizados na engenharia. Alguns exemplos populares incluem o Aspen Plus, que permite modelagem, simulação e otimização de processos químicos complexos, o COMSOL Multiphysics, que é um software multifísica usado para simular fenômenos físicos acoplados, e o CHEMCAD, que é um software utilizado na indústria química para simulação e análise de processos químicos. Esses simuladores oferecem recursos avançados para projetar, otimizar e analisar operações unitárias, reações químicas e balanços de energia em plantas químicas.

O Aspen Plus, simula diversos processos, através de: extensa biblioteca, equações matemáticas, propriedades cinéticas e termodinâmicas e dos blocos de construção (Shen *et al.*, 2020) e (PILAR G-V. *et al.*, 2021). Além disso, é possível otimizar um processo, estimar custos e verificar a viabilidade de um projeto (De Tommaso *et al.*, 2020), portanto a simulação consiste numa ferramenta útil e aplicável a diversos campos industriais, uma vez que a partir da investigação, há possibilidade de aumento da produtividade, diminuição de custos, além de melhoria das condições de processos e da maximização da recuperação dos produtos de interesse (Saidi e Kadkhodayan, 2020) e (Hodel *et al.*, 2021).

O Biofine (Bozell *et al.*, 2000; Kapanji, 2021; Simakova e Murzin, 2016) é um método de produção do AL, usando a biomassa, o qual resulta na produção secundária de FF, ácido fórmico, biocarvão e huminas. Este método foi patenteado por Fitzpatrick como forma de produção integrada de AL e FF, usando como catalisador o ácido sulfúrico a 3,5% de peso, obtendo um rendimento de 50 a 55%, de massa, dos principais produtos.

Este método envolve uma reação de dois estágios (Figura 4), onde inicialmente uma mistura de pentose e hexose (BIOMASSA), alimentada no (MIST), sofre uma hidrólise ácida, 1-5% do peso, é bombeado por BOMBA. A mistura é então direcionada para reator tubular (PFR) com 210-230°C a 15-30 bar e são convertidos em 5-hidroximetilfurfural, FF, ácido fórmico e biocarvão. O FUFURAL é coletado como gás no (FLASH), e os outros componentes seguem para um segundo reator (CSTR) que transforma o 5-hidroximetilfurfural em AL, a 190-220°C com 10-15bar.

Depois das reações, todos os componentes passam por processos de separação para se obter os produtos finais, como representado na Figura 4. Este processo foi demonstrado pela Biofine Corporation com a capacidade de produção de 1 tonelada/dia de AL, em uma instalação South Glens Falls, Nova York. Algumas projeções, demonstram um valor de custo final, uma relação entre o valor de produção total e a taxa de produção, com estimativa de 0,00022 US\$ t⁻¹. Este baixo valor combinado com uma alta conversão de AL, cerca de 80% da celulose inicial, permite a exploração de novas estratégias na produção de ACET e LEV, como uma fonte promissora na síntese de compostos com valor agregado.

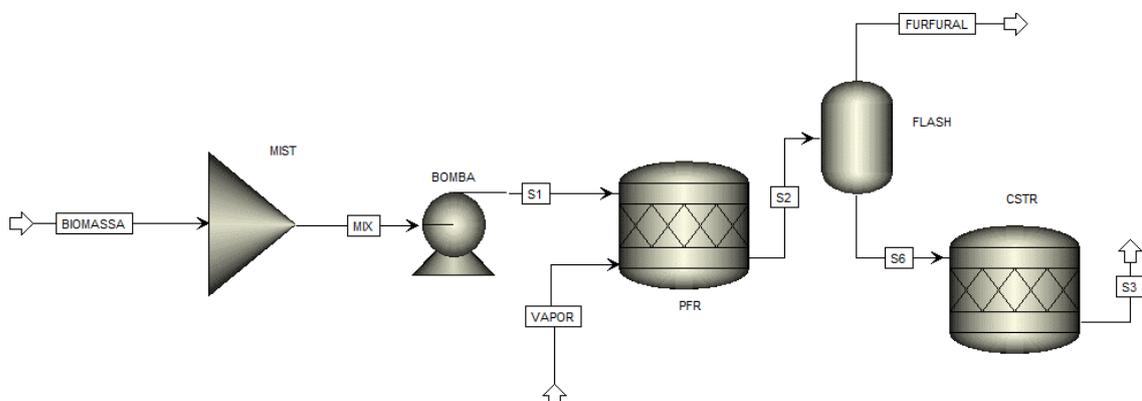


Figura 4 – Diagrama de fluxo do Biofine.

FF é obtido em indústrias, através da hidrólise da BIOMASSA catalisada por ácido no (DIGEST 1) e desidratação da matéria prima denominada pentosana, que possui cinco carbonos, e está contida na fração da hemicelulose da biomassa lignocelulósica. Este processo requer temperaturas que variam entre 153° C a 240°C (Cai *et al.*, 2014). Uma planta industrial foi apresentada por Yong 2022, e possui etapas como: hidrólise da hemicelulose, desidratação da xilose, recuperação e purificação do FF. Primeiramente o material é seco e moído, visando redução da área superficial disponível a fim de aumentar a taxa da reação. Em seguida, a biomassa é triturada, peneirada e misturada a uma solução ácida num digestor (DIGEST1), conforme a Figura 5, para que a xilose solúvel seja liberada. Vapor é adicionado para manter a temperatura desejada e permitir a hidrólise (Yong *et al.*, 2022).

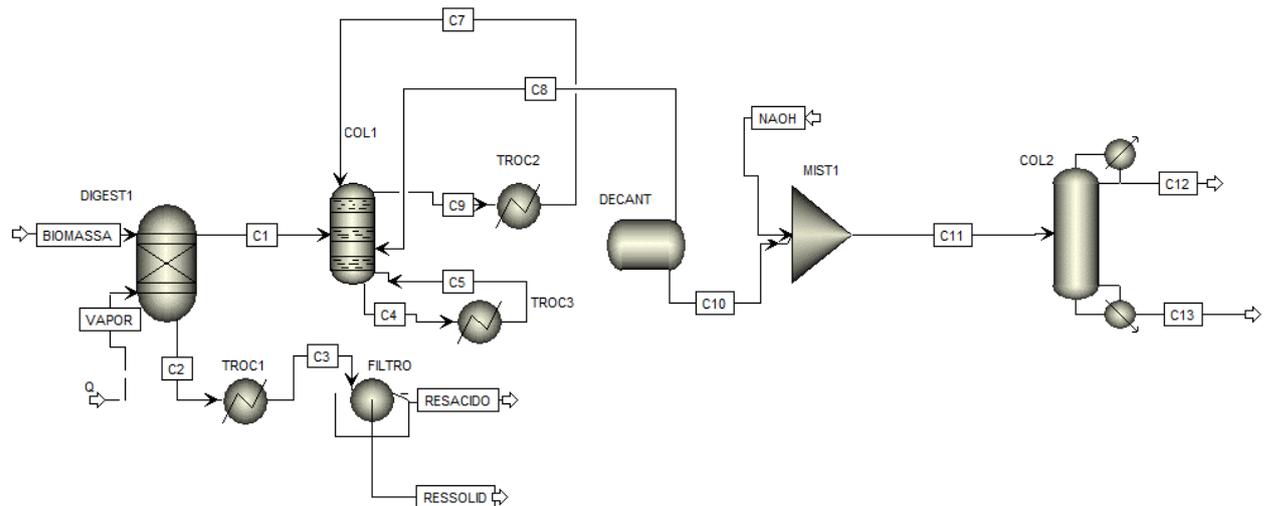


Figura 5 - Fluxograma da produção de FF

O processo de purificação do FF tradicional, realizado na indústria compreende duas colunas de destilação (COL 1 e COL2) e tanque de separação de fases (DECANT). Nos reatores industriais, uma corrente de saída com concentração em torno de 6% em massa é produzida, finalizando desta maneira o processo de extração. O vapor saturado, é utilizado para alimentar o reator (DIGEST1) e saem com o FF e são enviados para condensadores e a seguir se direcionam para uma coluna de destilação azeotrópica (COL 1), que promove a separação. Uma fase com menor ponto de ebulição, sai através da corrente lateral e alimenta um decantador (DECANT) que também promove a separação em duas fases. A fase superior retorna à coluna (COL1) num ponto inferior em relação à saída do vapor. Já a fase inferior, é encarregada para um misturador (MIST1), onde ocorre a neutralização através da adição de hidróxido de sódio (NaOH), cuja corrente de saída é direcionada para uma coluna de purificação (COL2), através da destilação a vácuo (Yong *et al.*, 2022) e (Baktash *et al.*, 2015).

Uma técnica de separação de componentes, considerada interessante diante dos dois processos em questão, é a destilação reativa, que combina funções de destilação e extração. O produto FF é separado evitando desta forma, a presença de componentes indesejáveis no produto de destilação (Wiranarongkorn *et al.*, 2021). Além disso, tentativas de separação de produtos utilizando solventes supercríticos, que melhoram a superfície de contato entre reagentes, aparecem em estudos recentes, na literatura (Bumbac e Banu, 2022), apresentando desta maneira, outras formas de separação dos componentes de interesse.

A respeito do processo de simulação da acetalização do FF, a Figura 6, mostra um fluxograma de simulação realizada no Aspen Hysys v8.8®, a partir do glicerol e cetonas com o objetivo de produção de solketal, amplamente usado como aditivo para combustíveis. Os equipamentos utilizados na simulação consistem em três misturadores (Mix 100- 102), 2 bombas (P-100 e P-101), 2 trocadores de calor (E-100 e E-101), 1 reator (CSTR-100), 1 hidrociclone (X-100), 3 colunas de destilação (T-100-T102) (Ribeiro *et al.*,2022).

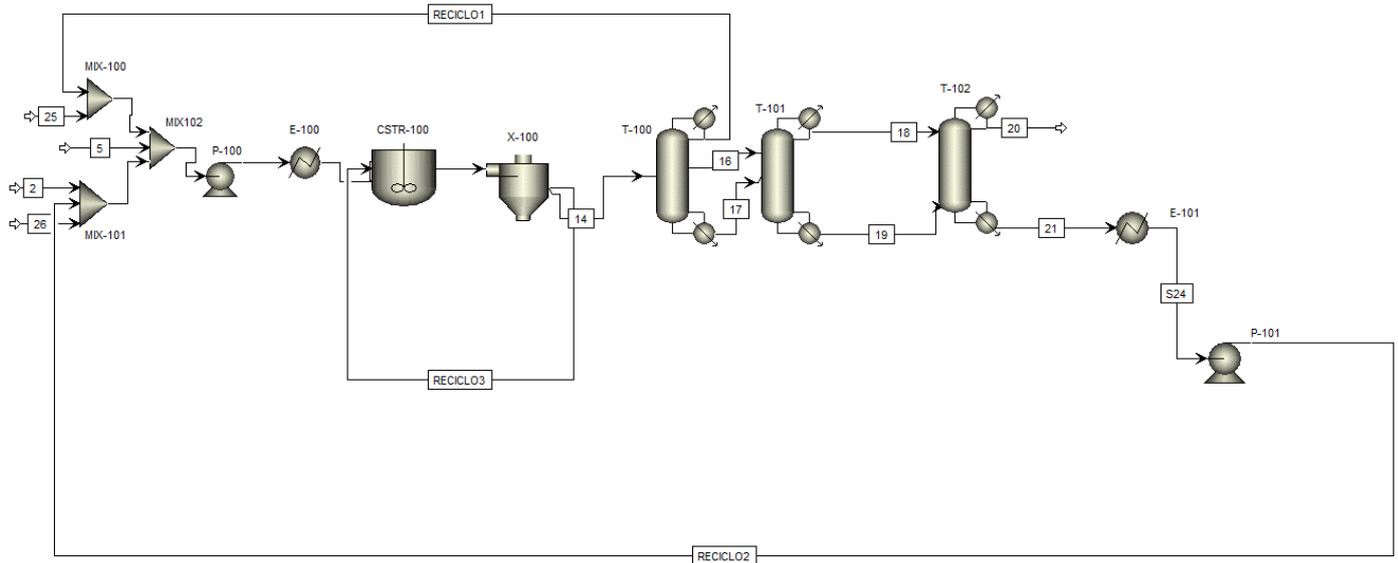


Figura 6 - Fluxograma da produção de aditivos para combustíveis (solketal) a partir de glicerol

Em Hasabnis e Mahajani (2014) propuseram um sistema reacional de acetalização do etilenoglicol com destilação reativa, com o processo de recuperação dos ACET baseado nos pontos de ebulição entre os ACET e água. Os autores, levaram em consideração as propriedades termodinâmicas, de imiscibilidade entre os compostos, e estudaram o comportamento líquido-líquido como base na análise, projeto e simulação do processo reacional. É bom que se ressalte que a destilação reativa, defendida pelos autores em questão apresenta um diferencial em relação a redução de equipamentos, o que torna o processo mais barato, uma vez que a reação e a separação dos componentes ocorrem no mesmo equipamento. Outras técnicas de separação, como as híbridas, estão presentes na literatura. A destilação integrada à pervaporação com membranas é utilizada para separar componentes a partir de colunas de destilação. Kancherla *et al.*, (2021) estudaram a acetalização do FF em etanol catalisado por Amberlyst-15 por meio de simulação. Os autores mostraram que a formação de etil furfuril acetal foi favorecida em temperaturas elevadas, com aumento do rendimento e da conversão de FF. Além disso, a simulação mostrou que a adição de mais etanol aumentou a formação de água, reduzindo a conversão de FF.

Um estudo de Shen *et al.*, (2020) mostra a simulação da produção de butil butirato por meio da reação de acetalização de butiraldeído e n-butanol usando o software Aspen Plus. Para a simulação, os autores definiram o processo de separação em três colunas de destilação, além de utilizar um reator de acetalização. Os resultados da simulação foram comparados com os dados experimentais e os autores concluíram que a modelagem proposta apresentou boa concordância com os resultados experimentais.

Chen *et al.*, (2021) simulou a produção de hexil levulinato a partir da reação de acetalização de valeraldeído e álcool. Os autores utilizaram o software Aspen Plus para modelar a operação de um reator de acetalização em batelada. A simulação permitiu a identificação das condições ideais de operação, como temperatura e tempo de reação, para maximizar a conversão e o rendimento da reação. Os resultados da simulação foram confirmados por experimentos em laboratório.

Buscando na literatura sobre a simulação da esterificação do AL, nota-se que os maiores desafios da viabilidade técnica-econômica se encontram no reator, ao adequar as condições de processo e o melhor catalisador, e a purificação, de forma a se obter um produto de qualidade e puro. Assim, estudos focam na simulação destas etapas do processo, com o intuito de se apresentar a maior produção com menor preço final de processo.

Kim *et al.*, (2021), propôs uma reação catalítica homogênea, usando ácido sulfúrico como catalisador, e uma separação de vapor líquido com integração energética. Como resultado, observaram que a viabilidade econômica do processo está fortemente associada ao gasto energético de separação do solvente, em excesso, ao final da reação. Neste contexto, técnicas como a recompressão de vapor, recompressão de vapor multiestágio e flash de fundo são usados em sistemas de destilação reativa, resultando em uma diminuição de 61% no serviço de aquecimento geral, 35,5% de redução no gasto anual total e 58,76% de redução na emissão de carbono (Shrikhande *et al.*, 2020).

Outro fator que implica diretamente no processo, comprometendo a funcionalidade operacional do reator, é a produção de subprodutos indesejados, os quais diminuem a seletividade e conversão do processo, como é o caso das huminas. Logo, Leal *et al.*, (2021) investigaram os fatores que aumentam a formação de huminas e verificaram que o alto tempo de residência favorece a obtenção do subproduto, e em uma maior temperatura favorece a baixa seletividade da reação. Uma forma de contornar este sistema, seria a utilização de uma alta carga de catalisadores, diminuindo o tempo de retenção dos compostos.

Além da viabilidade econômica e técnica, a proposta de se desenvolver biocombustíveis deve levar em consideração os fatores ambientais, não usando como matéria-prima fontes não renováveis e principalmente gerando baixa ou nenhum dano ao meio ambiente. Deste modo, Cañon *et al.*, (2022) estudaram a viabilidade de um processo da produção do levulinatos de etila, usando como matéria-prima a palha de arroz. Em seu processo, estabeleceu a integração energética, com a queima do resíduo sólido gerado ao final do processo, e apontou a produção de biocombustível como uma alternativa viável para impulsionar o mercado de e-combustíveis.

Como mostrado no processo de síntese do FF, atualmente estudos que abordam a propostas de junção das operações unitárias, do reator e separação, os fornecem a integração energética, ao reagir e separar os compostos ao mesmo tempo, e assim diminuem o gasto energético, obtendo resultados de processos com a viabilidade técnica, econômica e ambiental. Um dos processos de integração energética é a destilação reativa. As destilações reativas, são fortemente indicadas para a separação de azeótropos e reações rápidas, onde a alta concentração de produto favorece a formação de subprodutos indesejados ou vice-versa. Como no caso da reação de esterificação, nota-se que a formação de água, subproduto da esterificação do AL, favorece a diminuição do desempenho da reação. Então, estudos propõe o uso da destilação reativa para se obter maior conversão final do produto, com baixo gasto energético (Solis-Sanchez *et al.*, 2022; Wu *et al.*, 2021).

2. Conclusão

Projetos integrados surgem como opção de aproveitamento das matérias-primas, com potencial de síntese, dentro da temática de processos verdes. Através do uso de catalisadores e técnicas apropriadas, os rendimentos conversões de até 90 % foram obtidas, na literatura, além de alta seletividade. Portanto, os sistemas reacionais constituem cenários para que o uso de simuladores de processos ocorra, como a simulação da produção do solketal, reação homóloga aos processos de esterificação e acetalização.

Quanto ao potencial uso, tanto dos ACET quanto dos LEV, incorporados a frações de gasolina, etanol ou diesel, percebeu-se que propriedades físico-químicas foram mantidas e melhoradas, validando o potencial de mercado destes compostos.

A conversão da matéria-prima bruta em AL e FF não se restringe apenas à porcentagem de celulose e hemicelulose contida no material bruto, embora seja um aspecto importante. Dentre as

matérias brutas estudadas, a serragem de pinheiro apontou uma combinação de conversão, do FF e AL, com porcentagens interessantes pois apresentou composição de celulose e hemicelulose altas em sua matriz, associadas a um bom sistema catalítico explicam os valores de conversão.

Além disso, os resíduos oriundos da agricultura, como bagaço de cana-de açúcar, palha de milho, palha de trigo, casca de arroz são retratados como fontes de renda, valorizando e agregando valor às culturas, possibilitando a pesquisa e aumento de área plantada, que é importante para a manutenção financeira de comunidades desfavorecidas.

Quanto aos catalisadores, já é possível verificar muitos estudos na área, mas pouca parte usa como matéria-prima a biomassa diretamente. Deste modo, este ainda é um desafio a ser explorado e que serve de base para delimitar um processo totalmente viável tecnicamente tanto na produção de ACET quanto de LEV. Dos catalisadores apresentados, os heteropoliácidos de Keggin, se destacam devido a dados de conversão e da possibilidade de constituírem sistemas menos corrosivos, além da possibilidade de formação de sistemas heterogêneos, o que facilitaria o processo de separação, dos componentes de interesse, no Aspen Plus.

O uso de simuladores, como o Aspen Plus, é dito como ferramenta útil e aplicável a diversos campos industriais, uma vez que instigam o aumento produtividade, a diminuição de custos e melhorias das condições de processo. Quanto a produção integrada dos LEV e ACET, estudos complementares são necessários, embora o conceito de biorrefinaria e produção integrada seja bastante discutido na literatura.

Por fim, os ACET e LEV apresentam potencial de mercado, o que requer metodologias específicas de produção, a partir da biomassa. A compreensão destas rotas leva à ampliação das reações de acetalização e esterificação bem como às separações de compostos de interesse em escalas industriais, o que seria complementado tecnicamente com base em análise econômica, ferramenta contida em planilhas específicas e ou simuladores de processos como o Aspen Plus.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG pela concessão de bolsas para o programa de pós-graduação em Engenharia Química/UFV.

Referências

- Alamgir, A. A., Mohammad H. S., Kamal K.P., Nigam K.D.P., Nagara P. S., Tejrjaj M. A., Ejaz A (2022). A critical review on suitability and catalytic production of butyl levulinate as a blending molecule for green diesel. *Chemical Engineering Journal*, 447, 137550. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894722030376>.
- Alcocer-Garcia, H., Segovia-Hernandez, J. G., Sanchez-Ramirez, E., Tominac, P., & Zavala, V. M. (2022). Coordinated markets for furfural and levulinic acid from residual biomass: A case study in Guanajuato, Mexico. *Computers & Chemical Engineering*, 156, 107568. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2021.107568>
- Anggorowati, H., Jamilatun, S., Cahyono, R. B., & Budiman, A. (2018). Effect of hydrochloric acid concentration on the conversion of sugarcane bagasse to levulinic acid. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 299 (1) <https://doi.org/10.1088/1757-899X/299/1/012092>
- Badgujar, K. C., Badgujar, V. C., & Bhanage, B. M. (2020). A review on catalytic synthesis of energy rich fuel additive levulinate compounds from biomass derived levulinic acid. *Fuel Processing Technology*, 197, 106213. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106213>.
- Badgujar, K. C., Pawar, S. D., Kulkarni, V. M., Naik, M. R., & Kshirsagar, P. D. (2022). Lipase as a green and sustainable material for production of levulinate compounds: State of the art. *Materials Science for Energy Technologies*, 5, 232–242. <https://10.1016/j.mset.2022.02.005>.
- Balakrishnan, M., Sacia, E. R., & Bell, A. T. (2012). Etherification and reductive etherification of 5-(hydroxymethyl) furfural: 5-(alkoxymethyl)furfurals and 2,5-bis(alkoxymethyl)furans as potential bio-diesel candidates. *Green Chemistry*, 14(6), 1626. Disponível em:

- <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2gc35102a>.
- Bhansali, K. J., & Bhagat, P. R. (2022). Production of Furfural-Diethyl-Acetal as Biofuel Additives for Gasoline by Metal Free Porphyrin Photocatalyst Under Visible Light. *Catalysis Letters*, 152(8), 2386–2400. [doi:10.1007/s10562-021-03809-z](https://doi.org/10.1007/s10562-021-03809-z).
- Bhat, N. S., Mal, S. S., & Dutta, S. (2021). Recent advances in the preparation of levulinic esters from biomass-derived furanic and levulinic chemical platforms using heteropoly acid (HPA) catalysts. *Molecular Catalysis*, 505, 111484. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111484>
- Bozell, J. J., *et al.* (2000). Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products. *Resources, Conservation and Recycling*, 28(3–4), 227–239 [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(99\)00047-6](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(99)00047-6).
- Bumbac, G., & Banu, I. (2022). Modeling and simulation process for solketal synthesis from glycerol and acetone by catalytic distillation in a modified structure of a divided wall column. *Renewable Energy*, 183, 662–675. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.11.004>.
- Cañon, C., Sanchez, N., & Cobo, M. (2022). Sustainable production of ethyl levulinate by levulinic acid esterification obtained from Colombian rice straw. *Journal of Cleaner Production*, 377, 134276. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134276>
- Chaffey, D. R., Bere, T., Davies, T. E., Apperley, D. C., Taylor, S. H., & Graham, A. E. (2021). Conversion of levulinic acid to levulinate ester biofuels by heterogeneous catalysts in the presence of acetals and ketals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 293, 120219. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120219>
- Chen, D., Gao, D., Huang, S., Capareda, S. C., Liu, X., Wang, Y., ... & Niu, W. (2021). Influence of acid-washed pretreatment on the pyrolysis of corn straw: A study on characteristics, kinetics and bio-oil composition. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 155, 105027. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105027>
- Chung, S. H., de Haart, S., Parton, R., & Shiju, N. R. (2022). Conversion of furfuryl alcohol into alkyl-levulinates using solid acid catalysts. *Sustainable Chemistry for Climate Action*, 1, 100004. <https://doi.org/10.1016/j.scca.2022.100004>
- Clauser, N. M., Gutierrez, S., Area, M. C., Felissia, F. E., & Vallejos, M. E. (2016). Small-sized biorefineries as strategy to add value to sugarcane bagasse. *Chemical Engineering Research and Design*, 107, 137-146. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.10.050>.
- Cueto, J., Faba, L., Díaz, E., & Ordóñez, S. (2022). From lignocellulosic biomass to chemical precursors: Simultaneous valorization of furfural and levulinic acid over mesoporous acid catalysts. *Industrial Crops and Products*, 188, 115692. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115692>
- Da Silva, M. J., Julio, A. A., Mosqueira Ayala, D. A., & de Miranda, L. M. (2018). Fe (SO₄)₃-Catalyzed Synthesis of Terpenic Alcohols Esters: A Simple and Bifunctional Reusable Solid Catalyst. *ChemistrySelect*, 3(21), 5742-5748. <https://doi.org/10.1002/slct.201800643>
- Da Silva, M. J., Lopes, N. P. G., & Bruziquesi, C. G. O. (2021, August 12). Acetalization of furfural with Keggin heteropolyacid salts at room temperature: Effect of cesium doping. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 133(2), 913–931. Retrieved from <https://link.springer.com/10.1007/s11144-021-02025-5>
- Da Silva, M. J., Teixeira, M. G., & Natalino, R. (2019). Highly selective synthesis under benign reaction conditions of furfural diacetal using SnCl₂ as a recyclable catalyst. *New Journal of Chemistry*, 43(22), 8606–8612. Retrieved from <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9NJ01284B>
- De la Flor, D., Lopez-Aguado, C., Paniagua, M., Morales, G., Mariscal, R., & Melero, J. A. (2021). Defective UiO-66 (Zr) as an efficient catalyst for the synthesis of bio jet-fuel precursors via aldol condensation of furfural and MIBK. *Journal of Catalysis*, 401, 27-39. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.07.006>
- De Tommaso, J., Rossi, F., Moradi, N., Pirola, C., Patience, G. S., & Galli, F. (2020). Experimental methods in chemical engineering: Process simulation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(11), 2301-2320. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cjce.23857>
- Douthwaite, M., Zhang, B., Iqbal, S., Miedziak, P. J., Bartley, J. K., Willock, D. J., & Hutchings,

- G. J. (2022). Transfer hydrogenation of methyl levulinate with methanol to gamma valerolactone over Cu-ZrO₂: A sustainable approach to liquid fuels. *Catalysis Communications*, 164, 106430. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566736722000358>
- Fatimah, I., Sahroni, I., Fadillah, G., Musawwa, M. M., Mahlia, T. M. I., & Muraza, O. (2019). Glycerol to Solketal for Fuel Additive: Recent Progress in Heterogeneous Catalysts. *Energies*, 12(15), 2872. <https://doi.org/10.3390/en12152872>
- Ferraz, C. P., Da Silva, A. G. M., Rodrigues, T. S., Camargo, P. H. C., Paul, S., & Wojcieszak, R. (2018). Furfural Oxidation on Gold Supported on MnO₂: Influence of the Support Structure on the Catalytic Performances. *Applied Sciences*, 8(8), 1246. <https://doi.org/10.3390/app8081246>
- Gomes, G. R., Scopel, E., Breitzkreitz, M. C., Rezende, C. A., & Pastre, J. C. (2023). Valorization of sugarcane bagasse C5-fraction by furfural production mediated by renewable glycine-based ionic liquid. *Industrial Crops and Products*, 191, 115940. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115940>
- Gupta, D., Mukesh, C., & Pant, K. K. (2020). Topotactic transformation of homogeneous phosphotungstomolybdic acid materials to heterogeneous solid acid catalyst for carbohydrate conversion to alkyl methylfurfural and alkyl levulinate. *RSC advances*, 10(2), 705-718. <https://doi.org/10.1039/C9RA03300A>
- Hasabnis, A., & Mahajani, S. (2014). Acetalization of Glycerol with Formaldehyde by Reactive Distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(31), 12279–12287. doi: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie501577q>
- Hodel, J., O'Donovan, T., & Hill, A. E. (2021). Influence of still design and modelling of the behaviour of volatile terpenes in an artificial model gin. *Food and Bioproducts Processing*, 129, 46–64. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960308521001127>
- Huang, Y.-B., Yang, T., Cai, B., Chang, X., & Pan, H. (2016). Highly efficient metal salt catalyst for the esterification of biomass derived levulinic acid under microwave irradiation. *RSC Advances*, 6(3), 2106–2111. <https://doi.org/10.1039/c5ra24305j>
- Ikram, M., Xia, W., Fareed, Z., Shahzad, U., & Rafique, M. Z. (2021). Exploring the nexus between economic complexity, economic growth and ecological footprint: Contextual evidences from Japan. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 47, 101460. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101460>
- Jang, S. K., Jung, C. D., Seong, H., Myung, S., & Kim, H. (2022). An integrated biorefinery process for mandarin peel waste elimination. *Journal of Cleaner Production*, 371, 133594. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133594>
- Jin, X., Yin, B., Xia, Q., Fang, T., Shen, J., Kuang, L., & Yang, C. (2018). Catalytic Transfer Hydrogenation of Biomass-Derived Substrates to Value-Added Chemicals on Dual Functional Catalysts: Opportunities and Challenges. *ChemSusChem*. doi:10.1002/cssc.201801620
- Kancherla, R., *et al.* (2021). Modeling and simulation for design and analysis of membrane-based separation processes. *Computers & Chemical Engineering*, 148, 107258. Kancherla, R., Nazia, S., Kalyani, S., & Sridhar, S. (2021). Modeling and simulation for design and analysis of membrane-based separation processes. *Computers & Chemical Engineering*, 148, 107258. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0098135421000363>
- Kapanji, K. K., Haigh, K. F., & Görgens, J. F. (2021). Techno-economics of lignocellulose biorefineries at South African sugar mills using the biofine process to co-produce levulinic acid, furfural and electricity along with gamma valeractone. *Biomass and Bioenergy*, 146, 106008. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106008>
- Katakajwala, R., & Mohan, S. V. (2022). Multi-product biorefinery with sugarcane bagasse: Process development for nanocellulose, lignin and biohydrogen production and lifecycle analysis. *Chemical Engineering Journal*, 446, 137233. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137233>

- Khurshid, A., Rauf, A., Calin, A. C., Qayyum, S., Mian, A. H., Qayyum, S., & Fatima, T. (2022). Technological innovations for environmental protection: role of intellectual property rights in the carbon mitigation efforts. Evidence from western and southern Europe. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(5), 3919-3934. <https://link.springer.com/article/10.1007/s13762-021-03357-9>
- Kim, J., & Han, J. (2021). Bio-based process for the catalytic production of ethyl levulinate from cellulose. *Applied Energy*, 300, 117430. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.117430>
- Kim, S., Dale, B. E., Jin, M., Thelen, K. D., Zhang, X., Meier, P., ... & Sharara, M. (2019). Integration in a depot-based decentralized biorefinery system: Corn stover-based cellulosic biofuel. *GCB Bioenergy*, 11(7), 871882. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/gcbb.12629>
- Kumar, D., Sharma, P. K., Prakash, O., Chaturvedi, S., Singh, S., Kumar, C. M. S., ... & Rout, P. K. (2022). Green solvent system for isolation of biopolymers from *Mentha arvensis* distilled biomass and saccharification to glucose for the production of methyl levulinate. *Renewable Energy*, 194, 448-458. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.03.151>
- Kumar, K., Dahiya, A., Patra, T., & Upadhyayula, S. (2018). Upgrading of HMF and biomass-derived acids into HMF esters using bifunctional ionic liquid catalysts under solvent free conditions. *ChemistrySelect*, 3(22), 6242-6248. <https://doi.org/10.1002/slct.201800903>
- Lappalainen, K., & Dong, Y. (2019). Simultaneous production of furfural and levulinic acid from pine sawdust via acid-catalysed mechanical depolymerization and microwave irradiation. *Biomass and Bioenergy*, 123, 159–165. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.02.017>
- Silva, J. F. L., Mariano, A. P., & Maciel Filho, R. (2021). Less severe reaction conditions to produce levulinic acid with reduced humins formation at the expense of lower biomass conversion: Is it economically feasible?. *Fuel Communications*, 9, 100029. <https://doi.org/10.1016/j.jfueco.2021.100029>
- Lei, T., Wang, Z., Chang, X., Lin, L., Yan, X., Sun, Y., ... & Zhu, J. (2016). Performance and emission characteristics of a diesel engine running on optimized ethyl levulinate–biodiesel–diesel blends. *Energy*, 95, 29-40. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.11.090>
- Li, C., Zhao, J., Tong, H., Fan, X., Fang, X., Sha, Y., ... & Chu, W. (2023). Design and synthesis of SO₃H-functionalized acidic ionic liquids for catalytic conversion of wheat straw to ethyl levulinate. *Fuel*, 333, 126284. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126284>
- Li, X., Xu, R., Liu, Q., Liang, M., Yang, J., Lu, S., ... & Si, C. (2019). Valorization of corn stover into furfural and levulinic acid over SAPO-18 zeolites: Effect of Brønsted to Lewis acid sites ratios. *Industrial Crops and Products*, 141, 111759. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111759>
- Li, Z., Wnetrzak, R., Kwapinski, W., & Leahy, J. J. (2012). Synthesis and characterization of sulfated TiO₂ nanorods and ZrO₂/TiO₂ nanocomposites for the esterification of biobased organic acid. *ACS applied materials & interfaces*, 4(9), 4499-4505. <https://doi.org/10.1021/am300510u>
- Liu, L., Li, Z., Hou, W., & Shen, H. (2018). Direct conversion of lignocellulose to levulinic acid catalyzed by ionic liquid. *Carbohydrate polymers*, 181, 778-784. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.078>
- Lopes, N. P. G., & da Silva, M. J. (2022). Cesium partially exchanged heteropolyacid salts: Efficient solid catalysts to produce bioadditives from the levulinic acid esterification with alkyl alcohols. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 135(6), 3173-3184. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11144-022-02310-x>
- Lv, S., Liu, H., Zhang, J., Wu, Q., & Wang, F. (2022). Water promoted photocatalytic transfer hydrogenation of furfural to furfural alcohol over ultralow loading metal supported on TiO₂. *Journal of Energy Chemistry*, 73, 259-267. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.06.012>
- Silva, V. M. T. M., & Rodrigues, A. E. (2001). Synthesis of diethylacetal: thermodynamic and kinetic studies. *Chemical Engineering Science*, 56(4), 1255–1263.

- [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00347-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00347-X)
- Mohan, A., Dutta, S., Balusamy, S., & Madav, V. (2021). Liquid fuel from waste tires: novel refining, advanced characterization and utilization in engines with ethyl levulinate as an additive. *RSC advances*, 11(17), 9807-9826. <https://doi.org/10.1039/D0RA08803J>
- Mushrush, G. W., Stalick, W. M., Beal, E. J., Basu, S. C., Slone, J. E., & Cummings, J. (1997). The synthesis of acetals and ketals of the reduced sugar mannose as fuel system icing inhibitors. *Petroleum science and technology*, 15(3-4), 237-244. <https://doi.org/10.1080/10916469708949654>
- Nagao, M., Misu, S., Hirayama, J., Otomo, R., & Kamiya, Y. (2019). Magneli-phase titanium suboxide nanocrystals as highly active catalysts for selective acetalization of furfural. *ACS applied materials & interfaces*, 12(2), 2539-2547. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.9b19520>
- Narkhede, N., & Patel, A. (2014). Room temperature acetalization of glycerol to cyclic acetals over anchored silicotungstates under solvent-free conditions. *RSC Advances*, 4(37), 19294. <https://doi.org/10.1039/c4ra01851f>
- Oprescu, E. E., Enascuta, C. E., Doukeh, R., Calin, C., & Lavric, V. (2021). Characterizing and using a new bi-functional catalyst to sustainably synthesize methyl levulinate from biomass carbohydrates. *Renewable Energy*, 176, 651-662. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.05.120>
- Patel, A., & Pithadia, D. (2020). Low-temperature synthesis of bio-fuel additives via valorization of glycerol with benzaldehyde as well as furfural over a novel sustainable catalyst, 12-tungstosilicic acid anchored to ordered cubic nano-porous MCM-48. *Applied Catalysis A: General*, 602, 117729. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117729>
- Peng, Q., Zhao, X., Li, D., Chen, M., Wei, X., Fang, J., ... & Hou, Z. (2021). Synthesis of bio-additive fuels from glycerol acetalization over a heterogeneous Ta/W mixed addenda heteropolyacid catalyst. *Fuel Processing Technology*, 214, 106705. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106705>
- Pilar González-Vázquez, M., Rubiera, F., Pevida, C., Pio, D. T., & Tarelho, L. A. (2021). Thermodynamic analysis of biomass gasification using aspen plus: Comparison of stoichiometric and non-stoichiometric models. *Energies*, 14(1), 189. <https://www.mdpi.com/1996-1073/14/1/189>
- Pio, D. T., Tarelho, L. A. C., & Pinto, P. C. R. (2020). Gasification-based biorefinery integration in the pulp and paper industry: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032119309776>
- Pogaku, R. (Ed.). (2019). *Horizons in bioprocess engineering*. Springer International Publishing.
- Pratama, A. P., Rahayu, D. U. C., & Krisnandi, Y. K. (2020). Levulinic acid production from delignified rice husk waste over manganese catalysts: Heterogeneous versus homogeneous. *Catalysts*, 10(3), 1-19. <https://doi.org/10.3390/catal10030346>
- Rataboul, F., & Essayem, N. (2011). Cellulose reactivity in supercritical methanol in the presence of solid acid catalysts: Direct synthesis of methyl-levulinate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(2), 799-805. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie101616e>
- Raut, S. U., & Bhagat, P. R. (2021). Sugarcane bio-refinery products: An efficient one umbrella approach for synthesis of biofuel and value-added compounds using metal-free photocatalyst. *Fuel*, 303, 121154. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236121010334>
- Ribeiro, M. B., Cavalcante, R. M., & Young, A. F. (2022). Simulation and economic evaluation of fuel additives production from glycerol. *Renewable Energy*, 181, 1081-1099. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148121014506>
- Rodionova, M. V., Bozieva, A. M., Zharmukhamedov, S. K., Leong, Y. K., Lan, J. C. W., Veziroglu, A., ... & Allakhverdiev, S. I. (2022). A comprehensive review on lignocellulosic biomass biorefinery for sustainable biofuel production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(3), 1481. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319922043139>

- Rubio-Caballero, J. M., Saravanamurugan, S., Maireles-Torres, P., & Riisager, A. (2014). Acetalization of furfural with zeolites under benign reaction conditions. *Catalysis Today*, 234, 233-236. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.004>.
- Saidi, M., & Kadkhodayan, H. (2020). Experimental and simulation study of copper recovery process from copper oxide ore using aspen plus software: Optimization and sensitivity analysis of effective parameters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103772. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103772>.
- Saravanan, A., Kumar, P. S., Badawi, M., Mohanakrishna, G., & Aminabhavi, T. M. (2023). Valorization of micro-algae biomass for the development of green biorefinery: Perspectives on techno-economic analysis and the way towards sustainability. *Chemical Engineering Journal*, 453, 139754. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131755>.
- Sert, M. (2020). Catalytic effect of acidic deep eutectic solvents for the conversion of levulinic acid to ethyl levulinate. *Renewable Energy*, 153, 1155–1162. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.02.094>.
- Shahid, M. K., Batool, A., Kashif, A., Nawaz, M. H., Aslam, M., Iqbal, N., & Choi, Y. (2021). Biofuels and biorefineries: Development, application and future perspectives emphasizing the environmental and economic aspects. *Journal of Environmental Management*, 297, 113268. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113383>.
- Sharma, P., & Ponnusamy, E. (2022). DOZNTM 2.0: A quantitative green chemistry evaluator for a sustainable future. *Journal of Organometallic Chemistry*, 970–971, 122367. <https://doi.org/10.1016/j.jorgchem.2022.122367>.
- Shen, T., Hu, Y., Hu, R., Zhuang, W., Li, M., Niu, H., ... & Ying, H. (2020). Continuous production of furfural from pulp prehydrolysate in a vaporization reactor. *Industrial Crops and Products*, 153, 112565. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020>
- Shrikanhande, S., Babu, G. U. B., Ahmad, Z., & Patle, D. S. (2020). Intensification and analysis of ethyl levulinate production process having a reactive distillation through vapor recompression and bottom flash techniques. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 156, 108081. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108081>
- Simakova, I. L., & Murzin, D. Y. (2016). Transformation of bio-derived acids into fuel-like alkanes via ketonic decarboxylation and hydrodeoxygenation: Design of multifunctional catalyst, kinetic and mechanistic aspects. *Journal of Energy Chemistry*, 25(2), 208–224. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S209549561600005X>
- Slak, J., Pomeroy, B., Kostyniuk, A., Grilc, M., & Likozar, B. (2022). A review of bio-refining process intensification in catalytic conversion reactions, separations and purifications of hydroxymethylfurfural (HMF) and furfural. *Chemical Engineering Journal*, 429, 132325. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132325>
- Slegers, P. M., Olivieri, G., Breitmayer, E., Sijtsma, L., Eppink, M. H., Wijffels, R. H., & Reith, J. H. (2020). Design of value chains for microalgal biorefinery at industrial scale: process integration and techno-economic analysis. *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, 1048. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.550758>
- Solis-Sanchez, J. L., Alcocer-Garcia, H., Sanchez-Ramirez, E., & Segovia-Hernandez, J. G. (2022). Innovative reactive distillation process for levulinic acid production and purification. *Chemical Engineering Research and Design*, 183, 28-40. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.04.041>
- Suxia, R., Haiyan, X., Jinling, Z., Shunqing, L., Xiaofeng, H., & Tingzhou, L. (2012). Furfural production from rice husk using sulfuric acid and a solid acid catalyst through a two-stage process. *Carbohydrate research*, 359, 1-6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2012.07.006>
- Sweyers, N., Harrer, J., Dewil, R., & Appels, L. (2018). A microwave-assisted process for the in-situ production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural from lignocellulosic polysaccharides in a biphasic reaction system. *Journal of cleaner production*, 187, 1014-1024. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.204>

- Sweygers, N., Somers, M. H., & Appels, L. (2018). Optimization of hydrothermal conversion of bamboo (*Phyllostachys aureosulcata*) to levulinic acid via response surface methodology. *Journal of Environmental Management*, 219, 95–102. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.105>
- Tarazanov, S., Grigoreva, K., Shipitcyna, A., Repina, O., Ershov, M., Kuznetsova, S., & Nikulshin, P. (2020). Assessment of the chemical stability of furfural derivatives and the mixtures as fuel components. *Fuel*, 271, 117594. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117594>
- Tarazanov, S. V., Grigor'eva, E. V., Titarenko, M. A., Klimov, N. A., Ershov, M. A., & Nikul'shin, P. A. (2018). Furfural dipropyl acetal as a new fuel additive: synthesis and properties. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 91, 1968-1973. <https://link.springer.com/article/10.1134/S107042721812008X>
- Teixeira, M. G., Natalino, R., & Da Silva, M. J. (2020). A kinetic study of heteropolyacid-catalyzed furfural acetalization with methanol at room temperature via ultraviolet spectroscopy. *Catalysis Today*, 344, 143–149. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.071>
- Thakkar, A., Shell, K. M., Bertosin, M., Rodene, D. D., Amar, V., Bertuccio, A., ... & Kumar, S. (2021). Production of levulinic acid and biocarbon electrode material from corn stover through an integrated biorefinery process. *Fuel Processing Technology*, 213, 106644. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106644>
- Tian, M., McCormick, R. L., Luecke, J., de Jong, E., van der Waal, J. C., van Klink, G. P., & Boot, M. D. (2017). Anti-knock quality of sugar derived levulinic esters and cyclic ethers. *Fuel*, 202, 414-425. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.027>
- Tian, Y., Zhang, F., Wang, J., Cao, L., & Han, Q. (2021). A review on solid acid catalysis for sustainable production of levulinic acid and levulinate esters from biomass derivatives. *Bioresource Technology*, 342, 125977. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125977>
- Tran, L. S., Herbinet, O., Carstensen, H. H., & Battin-Leclerc, F. (2022). Chemical kinetics of cyclic ethers in combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 92, 101019. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2022.101019>
- Velvizhi, G., Balakumar, K., Shetti, N. P., Ahmad, E., Pant, K. K., & Aminabhavi, T. M. (2022). Integrated biorefinery processes for conversion of lignocellulosic biomass to value added materials: Paving a path towards circular economy. *Bioresource technology*, 343, 126151. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126151>
- Vilanculo, C. B., De Andrade Leles, L. C., & Da Silva, M. J. (2020). H₄SiW₁₂O₄₀-Catalyzed Levulinic Acid Esterification at Room Temperature for Production of Fuel Bioadditives. *Waste and Biomass Valorization*, 11(5), 1895–1904. <https://link.springer.com/article/10.1007/s12649-018-00549-x>
- Wang, K., Gao, S., Lai, C., Xie, Y., Sun, Y., Wang, J., ... & Zhang, D. (2022). Upgrading wood biorefinery: An integration strategy for sugar production and reactive lignin preparation. *Industrial Crops and Products*, 187, 115366. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115366>
- Wang, Y., Shi, J., Chen, X., Chen, M., Wang, J., & Yao, J. (2022). Ethyl levulinate production from cellulose conversion in ethanol medium over high-efficiency heteropoly acids. *Fuel*, 324, 124642. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236122014909>
- Wijesekara, R. G. S., Alfafara, C. G., & Matsumura, M. (2015). Evaluation of bio-acetal as a sustainable alternative jet fuel. *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*, 43(2), 165–171. <https://jnsfsl.sljol.info/articles/10.4038/jnsfsr.v43i2.7944>
- Wu, K., Li, H., Li, X., Han, W., Guo, C., & Gao, X. (2021). Inter-integration reactive distillation with vapor permeation for ethyl levulinate production: Modeling, process analysis and design. *Chemical Engineering Science*, 245, 116962. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116962>
- Yaashikaa, P. R., Senthil Kumar, P., & Varjani, S. (2022). Valorization of agro-industrial wastes

- for biorefinery process and circular bioeconomy: A critical review. *Bioresource Technology*, 343. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126126>
- Yadav, E. S., Indiran, T., Nayak, D., Kumar, C. A., & Selvakumar, M. (2022). Simulation study of distillation column using Aspen plus. *Materials Today: Proceedings*, 48, 330-337. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.491>
- Yang, X., Yang, J., Gao, B., Lu, T., & Zhou, L. (2019). Conversion of glucose to methyl levulinate over Sn-Al- β zeolite: role of Sn and mesoporosity. *Catalysis Communications*, 130, 105783. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105783>
- Yemiş, O., & Mazza, G. (2012). Optimization of furfural and 5-hydroxymethylfurfural production from wheat straw by a microwave-assisted process. *Bioresource technology*, 109, 215-223. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.031>
- Yong, K. J., Wu, T. Y., Lee, C. B. T. L., Lee, Z. J., Liu, Q., Jahim, J. M., ... & Zhang, L. (2022). Furfural production from biomass residues: Current technologies, challenges and future prospects. *Biomass and Bioenergy*, 161, 106458. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106458>
- Zhang, H., Li, H., Hu, Y., Rao, K. T. V., Xu, C. C., & Yang, S. (2019). Advances in production of bio-based ester fuels with heterogeneous bifunctional catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 114, 109296. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109296>
- Zhang, L., Xing, X., Liu, Y., Shi, W., & Wang, M. (2023). Directional methanolysis of kitchen waste for the co-production of methyl levulinate and fatty acid methyl esters: Catalytic strategy and machine learning modeling. *Bioresource Technology*, 367, 128274. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128274>
- Zhang, T., Li, W., Xiao, H., Jin, Y., & Wu, S. (2022). Recent progress in direct production of furfural from lignocellulosic residues and hemicellulose. *Bioresource Technology*, 354, 127126. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127126>
- Zhang, Z., & Zhao, Z. K. (2010). Microwave-assisted conversion of lignocellulosic biomass into furans in ionic liquid. *Bioresource Technology*, 101(3), 1111–1114. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.010>
- Zhou, L., Zhao, H., Cui, L., Bai, Y., Bian, J., Lu, T., ... & Yang, X. (2015). Promotion effect of mesopore on the conversion of carbohydrates to methyl levulinate over H-USY zeolite. *Catalysis Communications*, 71, 74-78. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2015.08.017>