

Aproveitamento da Biomassa Lignocelulósica para Produção de Metil levulinato: mapeamento tecnológico de patentes

Utilization of Lignocellulosic Biomass to produce Methyl levulinate: technological mapping of patents

Leonete Cristina de Araújo Ferreira Medeiros Silva¹

Poliana Pinheiro da Silva²

Eduardo Lins de Barros Neto²

¹Universidade Federal Rural do Semiárido, Caraúbas, RN, Brasil

²Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil

Resumo

O Metil levulinato (ML) trata-se de um éster do Ácido levulínico (AL) que entrou na agenda econômica mundial devido ao seu potencial como combustível e aditivo para biocombustíveis. O presente estudo teve como objetivo mapear as patentes que abordam a tecnologia da valorização da biomassa lignocelulósica para produção do éster levulínico. O trabalho foi realizado por meio de consultas na base de dados nacional, o INPI, e em bases internacionais como DII, OMPI, Espacenet e Google Patents, no período de 1990 a junho de 2022. Desde 2005, ocorrem publicações anuais, com enfoque na área da química (catálise e desenvolvimento de compostos heterocíclicos, acíclicos ou carboxílicos) e redução da emissão de gases do efeito estufa. As perspectivas futuras indicam o interesse dessa tecnologia para a indústria. Os desafios tecnológicos da síntese do ML estão voltados para as condições suaves de reação, catalisadores híbridos e novas rotas. Já para seu uso como precursor, destacam-se a produção de plastificantes, de resinas e de gama-Valerolactona.

Palavras-chave: Prospecção Tecnológica. Ésteres levulínicos. Valorização da biomassa.

Abstract

Methyl levulinate (ML) is a levulinic acid (AL) ester that has entered the world economic agenda due to its potential as a fuel and additive for biofuels. The present study aims to mapping the patents with valorization technology of lignocellulosic biomass to produce methyl levulinate (ML). The work has conducted by consulting the national (INPI) and international databases (DII, WIPO, Espacenet, and Google Patents) from 1990 to June 2022. Since 2005, annual publications have been published, focusing on chemistry (catalysis and development of heterocyclic, acyclic, or carboxylic compounds) and reducing greenhouse gas emissions. Prospects indicate interest in this technology for the industry. The technological challenges of ML synthesis have focused on mild reaction conditions, hybrid catalysts, and new routes. As for its use as a precursor, the production of plasticizers, resins, and gamma-Valerolactone stands out.

Keywords: Technology Prospecting. Levulinic esters. Biomass valorization.

Área Tecnológica: Biocombustíveis. Aproveitamento de rejeitos. Energia Renovável.



1 Introdução

O Metil levulinato (ML) é uma plataforma química obtida a partir da biomassa lignocelulósica. Esse recurso sustentável tem sido cada vez mais estudado para obtenção de energia e produtos químicos sustentáveis de alto valor agregado, como um substituto ao uso dos combustíveis fósseis (ALAM; SAHA, 2015; BANKOLE, 2011). Os materiais lignocelulósicos contêm alta quantidade de açúcares na forma de polissacarídeos e podem ser utilizados no contexto da biorrefinaria (FERNANDO *et al.*, 2006). As biorrefinarias avançadas são instalações preparadas para transformar diversas matérias-primas em valiosos produtos químicos (JUNGMEIER, 2014). Produtos químicos obtidos por processos sustentáveis se destacam na agenda econômica mundial (XU; LUO; HUANG, 2022). Na literatura científica e pesquisa industrial, o Ácido levulínico (AL) enquadra-se como um bloco de construção química de grande versatilidade. Entre as suas aplicações potenciais, uma das mais importantes e valiosas consiste na utilização de seus ésteres como combustíveis ou aditivos de biocombustíveis (RASPOLLI GALLETTI *et al.*, 2020).

As propriedades de não toxicidade, alta lubricidade e estabilidade do ponto de fulgor garantem e mantêm o interesse no uso dos ésteres do Ácido levulínico (ELS) como aditivos combustíveis. O ML pertence a uma promissora categoria de derivados de biomassa com baixa toxicidade, alta lubrificação e fluidez moderada a baixas temperaturas. Possui aplicações como fragrâncias, herbicidas e como aditivos oxigenados para combustíveis (FILICIOTTO *et al.*, 2018). Pode ser produzido desde a esterificação do AL (YANLI *et al.*, 2020), diretamente da biomassa lignocelulósica (LIANG; FU; CHANG, 2020), da celulose e seus carboidratos derivados (LAI *et al.*, 2021; OPRESCU *et al.*, 2021) e dos seus respectivos produtos de decomposição, como o furfural, álcool furfúrico, furanos, dentre outros (CHEN *et al.*, 2018).

A seleção do catalisador é muito importante em todos os processos conhecidos para produção do ML (DING *et al.*, 2015). O uso de ácidos minerais (ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico) oferece altos rendimentos na conversão de carboidratos em ML, porém apresenta as seguintes desvantagens: dificuldade de separação dos componentes, inviabilização da reutilização do catalisador, problemas de corrosão de reatores e equipamentos (DENG *et al.*, 2011). O sistema catalítico líquido iônico tem sido amplamente estudado (DING *et al.*, 2015), possui como vantagens o desenvolvimento de reações em condições suaves, são de fácil separação e sustentáveis. No entanto, ainda exige melhoramentos na eficiência da atividade catalítica, no tempo de vida e nos custos de operação (AN *et al.*, 2017). Outros catalisadores vêm sendo estudados: zeólitas (SARAVANAMURUGAN; RIISAGER, 2013), resinas poliméricas (FENG *et al.*, 2020; RAMLI; ZAHARUDIN; AMIN, 2017), ácidos à base de heteropoliácidos (HPA) (BHAT; MAL; DUTTA, 2021) e também a combinação entre eles (LIU *et al.*, 2017). Os sais metálicos têm apresentado desempenho semelhante à catálise homogênea, porém sem as suas desvantagens (PENG *et al.*, 2015).

O AL e o ML têm-se demonstrado como produtos químicos de base biológica bastante versátil (WAAL; JONG, 2016). Foi elaborado um *roadmap* tecnológico da produção do AL, a partir da utilização da biomassa. Estabeleceram como um cenário a médio prazo, aplicações voltadas para polímeros e resinas, produtos químicos, combustíveis, aditivos de combustíveis (COELHO; BORSCHIVER, 2016). O mercado de AL foi altamente consolidado em 2018, com cinco fabricantes de topo: GFBiochemicals Ltd (líder do mercado), Biofine Technology LLC, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd, e Godavari Biorefineries Ltd. As empresas que operam no

mercado do AL estão a investir significativamente na expansão das suas carteiras de produtos e na melhoria das suas redes de distribuição (SIGNORETTO *et al.*, 2019). Para a produção do AL, verificou-se a existência de relações as entre três esferas institucionais: Universidade, Governo e Indústria. Configurando-se como uma rede com diversos agentes envolvidos na evolução de novas tecnologias para a área (COELHO; BORSCHIVER, 2016).

Os desafios tecnológicos dessa produção envolvem seletividade de matérias-primas, co-produção em biorrefinarias, melhoramento de catalisadores e aprimoramento dos processos de conversão (BOZELL; PETERSEN, 2010). Em uma ampla revisão da literatura, Pileidis e Titirici (2016) concluíram que o aproveitamento da biomassa para produção de produtos levulínicos mantém perspectivas reais para a indústria. Ou seja, permanece como sendo um tema de interesse tecnológico e científico. Acrescentando-se que, as direções da pesquisa futuras devem contemplar a cuidadosa investigação das condições da reação e dos sistemas catalíticos para a rota de síntese adotada.

A prospecção tecnológica pode ser compreendida como um mapeamento sistemático acerca do desenvolvimento científico e tecnológico futuros que podem impactar de forma significativa a pesquisa, a indústria, a economia ou a sociedade como um todo, bem como indicar tendências em termos de inovação tecnológica (KUPFER; TIGRE, 2004). Pode ser desenvolvida em quatro etapas: Fase Preparatória (definição dos objetivos, do escopo, da abordagem e da metodologia); Fase Pré-prospectiva (detalhamento da metodologia e do levantamento dos dados); Fase Prospectiva (coleta, tratamento e análise dos dados); e Fase Pós-prospectiva (comunicação dos resultados, implementação de ações e monitoramento) (MAYERHOFF, 2008). Nos países desenvolvidos, a Prospecção Tecnológica em Bases de Patentes já está sendo utilizada de forma sistemática por entidades de ensino e empresas. É diferente da busca tradicional na internet, o que requer uso de conjuntos e expressões lógicas para que a busca tenha o resultado desejado e que o prospectador possa transformar a informação tecnológica em informação estratégica (CUNHA, 2021).

A prospecção tecnológica proporciona conhecer o potencial de desenvolvimento tecnológico de uma determinada área e, conseqüentemente, contribui para o financiamento de atividades de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) (ANDRADE *et al.*, 2018). Somado a isso, a análise de patentes fornece informações sobre o mercado, inventores, empresas que investem em P&D, países que administram a proteção da tecnologia, informações sobre países emergentes (China e Índia), convergência tecnológica diante do aumento da complexidade da pesquisa e inovação e quais fatores são decisivos para integração e gerenciamento de dados da temática investigada (CARAHER, 2008; PARANHOS; RIBEIRO, 2018). Diante do contexto apresentado, o presente estudo tem como objetivo realizar um mapeamento das patentes sobre produção do ML utilizando a biomassa lignocelulósica e seus derivados, por meio de consultas em base de dados nacional e internacionais.

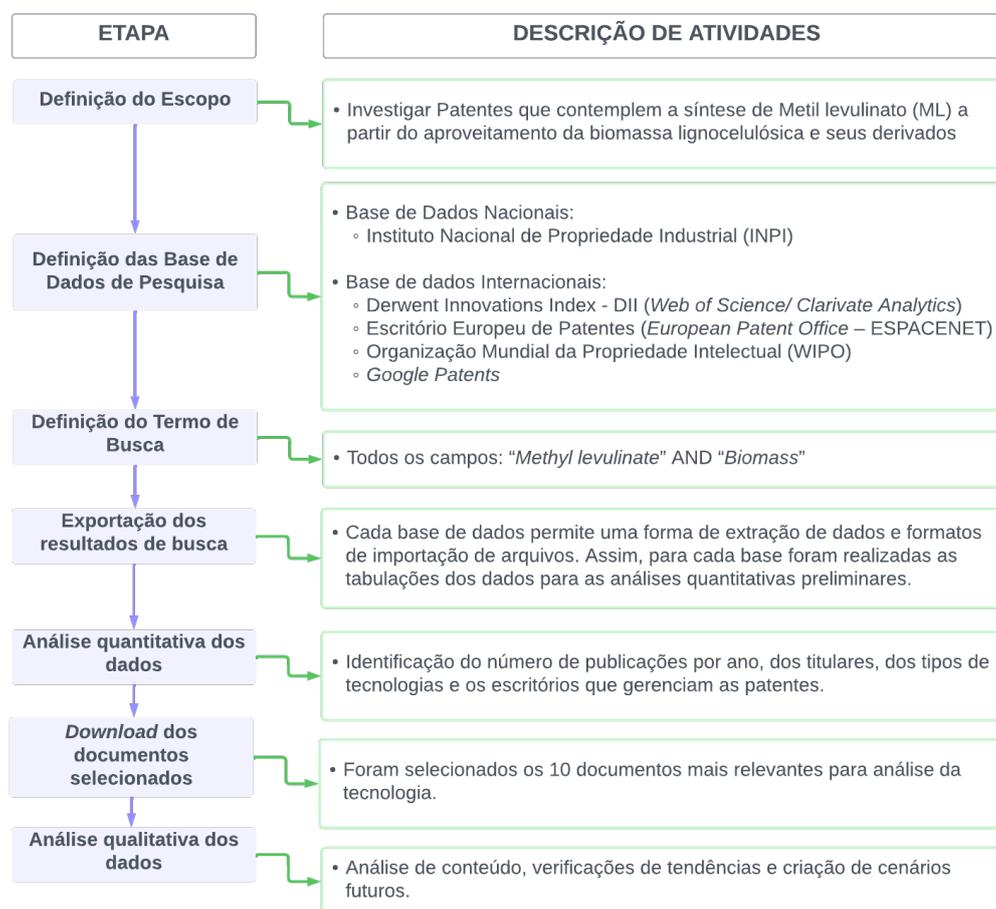
2 Metodologia

A partir de uma análise bibliométrica realizada a partir de coleta de informações nas bases de dados Scopus e Web of Science sobre o aproveitamento da biomassa para produção de ML, foi possível identificar que os artigos científicos são predominantemente publicados em inglês e,

na grande maioria, por autores chineses (SILVA; SILVA; BARROS NETO, 2021). Com o intuito de explorar o contexto das invenções relacionadas ao tema, o presente trabalho foi desenvolvido seguindo as etapas descritas na Figura 1. As coletas de dados em todas as bases contemplaram o período de 1990 a junho de 2022. A expressão inicial utilizada nas pesquisas foi “BIOMASS” AND “METIL LEVULINATO”, sendo ajustada em função das características de cada plataforma utilizada. Todas as patentes depositadas foram consideradas nas análises.

No âmbito da prospecção tecnológica, a escolha da ferramenta de busca depende da área e do tema pesquisador. Não havendo, portanto, uma busca universal. Devendo-se atentar para o objetivo da pesquisa e a abrangência geográfica dos dados coletados (UCHÔA; SANTOS; BALLIANO, 2019). A partir dessa premissa, os autores do presente estudo optaram por realizar busca em mais variadas bases possíveis, tentar obter resultados abrangentes sobre a valorização da biomassa para produção desse éster levulínico. Todas as pesquisas foram realizadas em junho de 2022. Os termos de busca foram adaptados à sintaxe exigida na respectiva plataforma de busca. Os dados extraídos foram tabulados e tratados com uso de planilhas eletrônicas. A plataforma *on-line Patent Inspiration*® foi utilizada no modo gratuito para análise de dados das bases Organização Mundial da Propriedade Intelectual (WIPO) e Escritório Europeu de Patentes (EPO). Além da análise quantitativa, também foi realizada uma análise dos documentos considerados mais relevantes e dos mais atuais listados nos resultados das buscas realizadas.

Figura 1 – Desenho esquemático das fases para o desenvolvimento do mapeamento de patentes relacionadas ao aproveitamento da biomassa para produção do ML



Fonte: Adaptada de Lima *et al.* (2017) e de Antunes *et al.* (2018)

Em âmbito nacional, foi utilizada a base de dados de patentes do Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI) do Brasil, cujo acervo contempla documentos publicados a partir do ano 2000 e dados foram publicados oficialmente na *Revista da Propriedade Industrial*. Nesse caso, a pesquisa foi realizada em modo anônimo, na aba de Pesquisa Avançada, os termos de busca foram pesquisados em português e em inglês, sendo esse último idioma apenas para conferência, nos campos Título e Resumo.

Os dados obtidos nas bases de dados internacionais fornecem uma medida da projeção das invenções e tecnologias nos principais mercados do mundo (LIMA *et al.*, 2017). No que diz respeito a essas bases foram consultadas as seguintes fontes:

- a) A base de dados denominada Derwent Innovations Index® foi acessada a partir do acesso CAFE dos Periódicos CAPES (CLARIVATE ANALYTICS, 2020). O serviço oferece informação de patentes e citações de invenções em engenharia química, elétrica, eletrônica e mecânica. Abrange cerca de 52 escritórios emissores de patente.
- b) A Base de dados da Organização Mundial da Propriedade Intelectual (OMPI), por meio da plataforma Patentscope que permite consultar em cerca de 4,4 milhões de pedidos de patentes internacionais (PCT) publicados (OMPI, 2022).
- c) Escritório Europeu de Patentes (*European Patent Office – EPO*). Por meio do Espacenet, oferece acesso gratuito a dezenas de milhões de documentos de patentes em todo o mundo (EPO, 2022).
- d) Google Patents® também foi utilizado para efeito de comparação de número de resultados obtidos (GOOGLE, 2022).

3 Resultados e Discussão

Os resultados e as análises apresentados nesta seção foram obtidos a partir da aplicação do planejamento metodológico.

Na base de dados do INPI, não foram encontrados resultados para a pesquisa com os termos propostos (“Metil levulinato” e “Biomassa”), tanto em português como em inglês. No entanto, para essa pesquisa em específico, o termo de busca foi ajustado com objetivo de encontrar registro de depósito de patentes no país. Assim, a pesquisa foi realizada apenas com os termos (“levulinato” e “Biomassa”), obtendo-se como resultados apenas dois documentos de patentes. O primeiro deles foi depositado pela SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., no ano de 2004, reivindicando a preparação de uma composição de combustível com uso de um Levulinato de alquila C4-C8 (GROVES *et al.*, 2004). A patente foi publicada no ano de 2007, a Prioridade Unionista é da Organização Europeia de Patentes, e, no extrato Depósito de pedido nacional de Patente, não há informações sobre a concessão. Ao analisar o conteúdo do documento, o ML não foi utilizado.

O segundo documento, depositado no ano de 2008 e publicado no ano de 2015, refere-se a um método de sintetização de ésteres levulínicos e outras substâncias a partir do hidroximetilfurfural (HMF). O depositante foi a empresa norte-americana ARCHER DANIELS MIDLAND CO. As vantagens alegadas pelos inventores estão na alta taxa de conversão de carboidratos em ésteres do HMF e derivados, resultando em custo mais baixos e compostos mais estáveis e

puros que os processos anteriores descreveram (SANBORN; HOWARD, 2008). Os inventores destacaram como vantagens redução de subprodutos no processo de conversão, uso concomitante de álcool como agente esterificante e auxiliar no processo de extração, processos de fases únicas, condições mais brandas de reação. Diante desse cenário, percebe-se que informações tecnológicas em português sobre esse valioso produto são escassas. Reforçando, portanto, a importância da realização de buscas em bases de dados internacionais. Além disso, demonstrou-se que o planejamento do termo de busca adequado à base de dados é fundamental para o sucesso na fase de coleta de dados.

Um panorama dos resultados obtido na base da Derwent Innovations Index foi sistematizado na Figura 2. Ao todo, foram obtidos 15 documentos. A Figura 2(a) apresenta o gráfico de árvore das áreas de aplicação das patentes, que, em sua maioria, estão voltadas para a área da Química, seguido das áreas de Engenharia, Ciência dos polímeros e Combustíveis de energia. Na área de aplicação química, as pesquisas mais recentes apontam para o uso do ML como precursor ou intermediário na síntese da gama-Valerolactona (GVL). A Figura 2(b) apresenta a prevalência de patentes segundo os Códigos de classe *Derwent*. O maior número de patentes contempla produtos químicos gerais, aplicações de polímeros e plásticos e combustíveis líquidos e gasosos de origem não petrolífera, respectivamente. Esses resultados vão ao encontro das aplicações descritas na literatura científica, com forte tendência para uso com plastificantes biobaseados e combustíveis limpos. Institutos de pesquisa, universidades e empresas fazem parte da lista de depositantes.

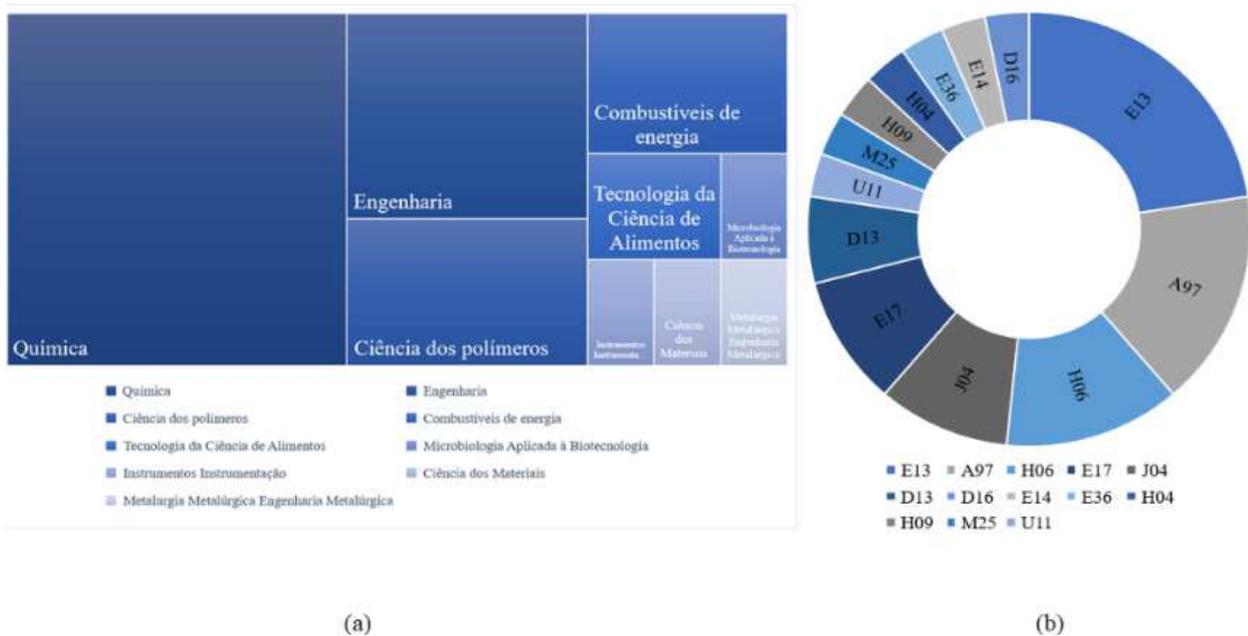
Analisando as patentes a partir do seu enquadramento segundo o Código de classe *Derwent*, tem-se que:

Dos resultados voltados para a classe E13 (Produtos químicos gerais), destacam-se aqueles voltados para a produção de ML a partir da biomassa lignocelulósica como finalidade principal. O primeiro contemplou a síntese em duas fases que se inicia pela hidrólise dos carboidratos, sendo seguida pela esterificação do AL em metanol (MO, 2017). O segundo estudo apresentou como novidade a redução do tamanho da celulose utilizando o moinho de bolas como facilitador para melhorar a conversão da celulose em ML (XIAO *et al.*, 2017). O terceiro documento descreveu um processo para utilizar o resíduo recuperado da conversão da frutose/celulose em angélica lactona e, a partir desse componente, obter o éster levulínico (RIJKE *et al.*, 2013).

Para a classe A97 (Polímeros e plásticos), os estudos foram voltados para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes na conversão da biomassa em derivados do AL, o que também incluía o ML (DUAN; ZHOU; SHI, 2021; SUIB *et al.*, 2014).

As patentes de classe H06 (Petróleo – Combustíveis líquidos e gasosos – incluindo controle de poluição) realizou testes dos levulinatos como combustível, aditivo para combustível de aviação e para a gasolina. No caso da gasolina, a adição de levulinatos de alquila não prejudicou as propriedades essenciais do combustível quando comparado à gasolina de refinaria, sendo elas: pressão de vapor Reid (RVP), viscosidade, compressibilidade, densidade, conteúdo energético e propriedade elastomérica. Além disso, é considerada ambientalmente amigável e possui pegada de carbono zero (MOHAMMAD *et al.*, 2017).

Figura 2 – Resultados da busca por documentos de patentes obtidos na base Derwent Innovations Index com os termos “METHYL LEVULINATE” AND “BIOMASS”, no período de 1990 a junho de 2202



Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo (2022)

Realizando-se um comparativo entre plataforma de buscas, percebeu-se que, entre todas as demais bases de dados consultadas, a que apresentou a maior quantidade de resultados foi a busca realizada no portal Espacenet. O Quadro 1 apresenta o resumo o resultado das consultadas realizadas nas bases de dados. As informações coletadas em cada uma delas foram tabuladas e analisadas nos aspectos de quantidade de publicação por ano, patentes por classificação, país de origem e depositantes. Essa primeira análise forneceu subsídios para comparação de uso das plataformas. Cada uma detém funcionalidades e facilidades que o buscador deve optar em função dos objetivos da prospecção tecnológica que está executando. Para fins de resultados sobre o tema pesquisado, as análises apresentadas a seguir foram baseadas na busca realizada no portal do Escritório Europeu de Patentes (EPO), em todos os campos de texto ou nomes, a partir do modo básico da pesquisa inteligente.

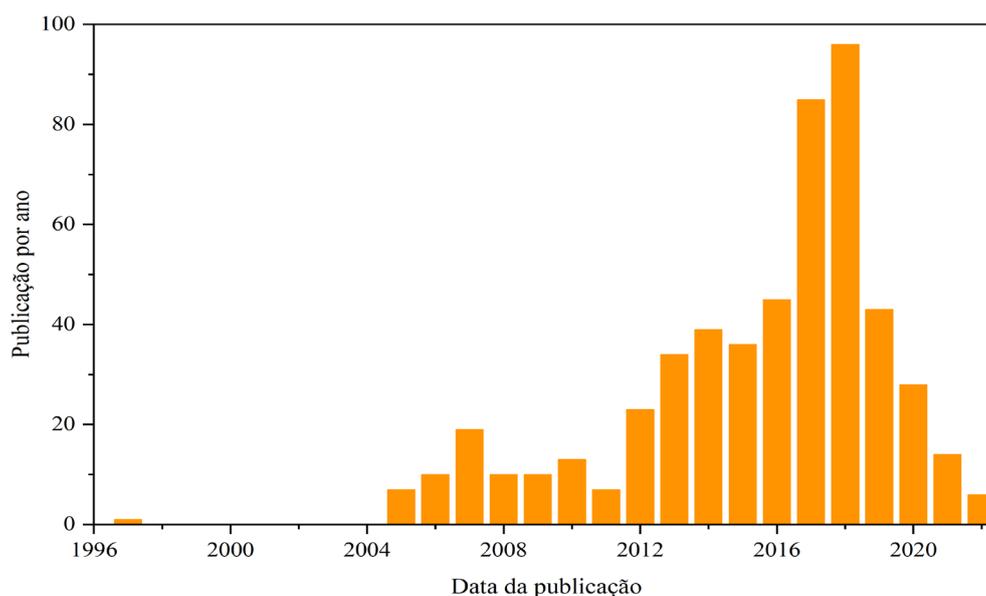
Quadro 1 – Resumo das pesquisas nas bases de dados

BASE DE DADOS	TERMO DE BUSCA	NÚMERO DE DOCUMENTOS ENCONTRADOS
INPI	(“levulinato” e “Biomassa”)	02
Derwent Innovations Index	“METHYL LEVULINATE” AND “BIOMASS”	15
Espacenet	[“methyl levulinate” AND “biomass”]	212
Patentscope®	[EM_ALL:(“Methyl levulinate” AND Biomass)]	186
Google Patents®	“METHYL LEVULINATE” AND “BIOMASS”	158
Patent Inspiration®	“METHYL LEVULINATE” AND “BIOMASS”	116

Fonte: Elaborado pelos autores deste artigo (2022)

Quanto à evolução anual dos pedidos de patentes, verificou-se que a primeira publicação registrada é do ano de 1997, passando por um hiato de publicações. A Figura 3 contempla o gráfico resultante das publicações anuais desde 1997 até junho de 2022. A partir de 2005, não houve interrupções em publicações relacionadas ao ML derivado da biomassa até o final do período estudado. Esse fenômeno pode estar relacionado com a ascensão do interesse no AL que, no ano de 2004, despontou no ranking “Top 10” das mais promissoras plataformas químicas obtidas da biomassa lignocelulósica, desenvolvido pela Agência Americana de Eficiência Energética e Energia Renováveis. Os critérios que levaram a essa lista foram: ter relevância significativa da literatura científica, possibilitar tecnologia aplicável a múltiplos produtos, fornecer substitutos diretos para os petroquímicos, possuir forte potencial como plataforma química, haver melhoramento da tecnologia com o aumento da escala e ser um potencial bloco primário de construção da biorrefinaria (BOZELL; PETERSEN, 2010). Ou seja, deu-se início ao desenvolvimento de pesquisas relacionados ao AL e seus derivados. A pandemia da Covid-19 pode ter impactado os números das publicações, tendo em vista a redução considerável ocorrida a partir do ano de 2019 até o momento da consulta à base de dados.

Figura 3 – Resultados da busca por “METHYL LEVULINATE” AND BIOMASS, filtro de publicações por ano, na plataforma Espacenet, no período de 1990 a junho de 2022

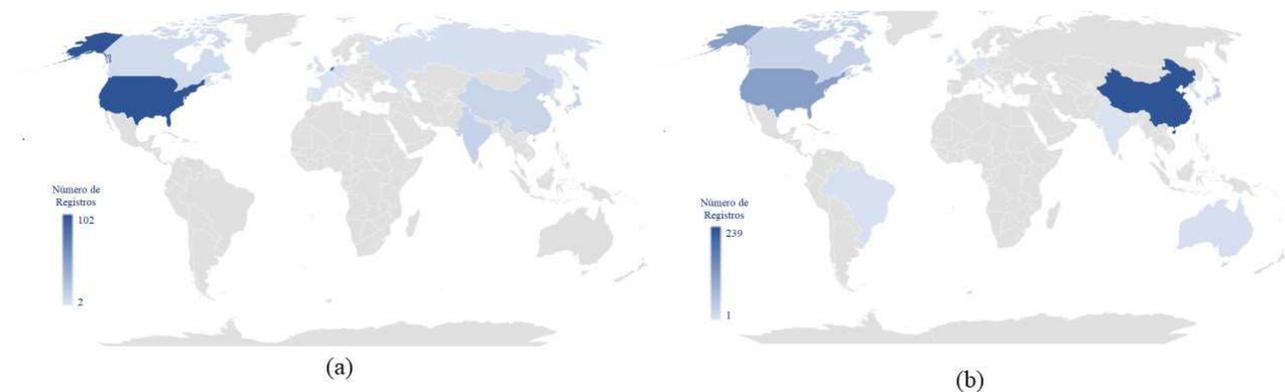


Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo (2022)

Quanto às patentes depositadas por países de origem, a Figura 4(a) apresenta a distribuição mundial dos países nos quais foram realizados os depósitos das patentes. A predominância é dos Estados Unidos da América e da Holanda. A Holanda é a sede de uma das empresas com mais depósitos. O Japão está na terceira colocação. Países emergentes como a China e Índia estão na quinta e sexta posição, respectivamente. Na América do Norte, o Canadá aparece na sétima posição. A Figura 4(b) mostra a distribuição mundial dos países nos quais as patentes

foram publicadas. Nesse ponto, a China assume a primeira posição com 239 registros, seguida pelos EUA, com 115 publicações. Países como a República da Coreia (12), Austrália (7), Brasil (4) e Singapura (3) surgem nesses resultados. A compreensão dessas questões envolve analisar os depositantes, que predominantemente são da China.

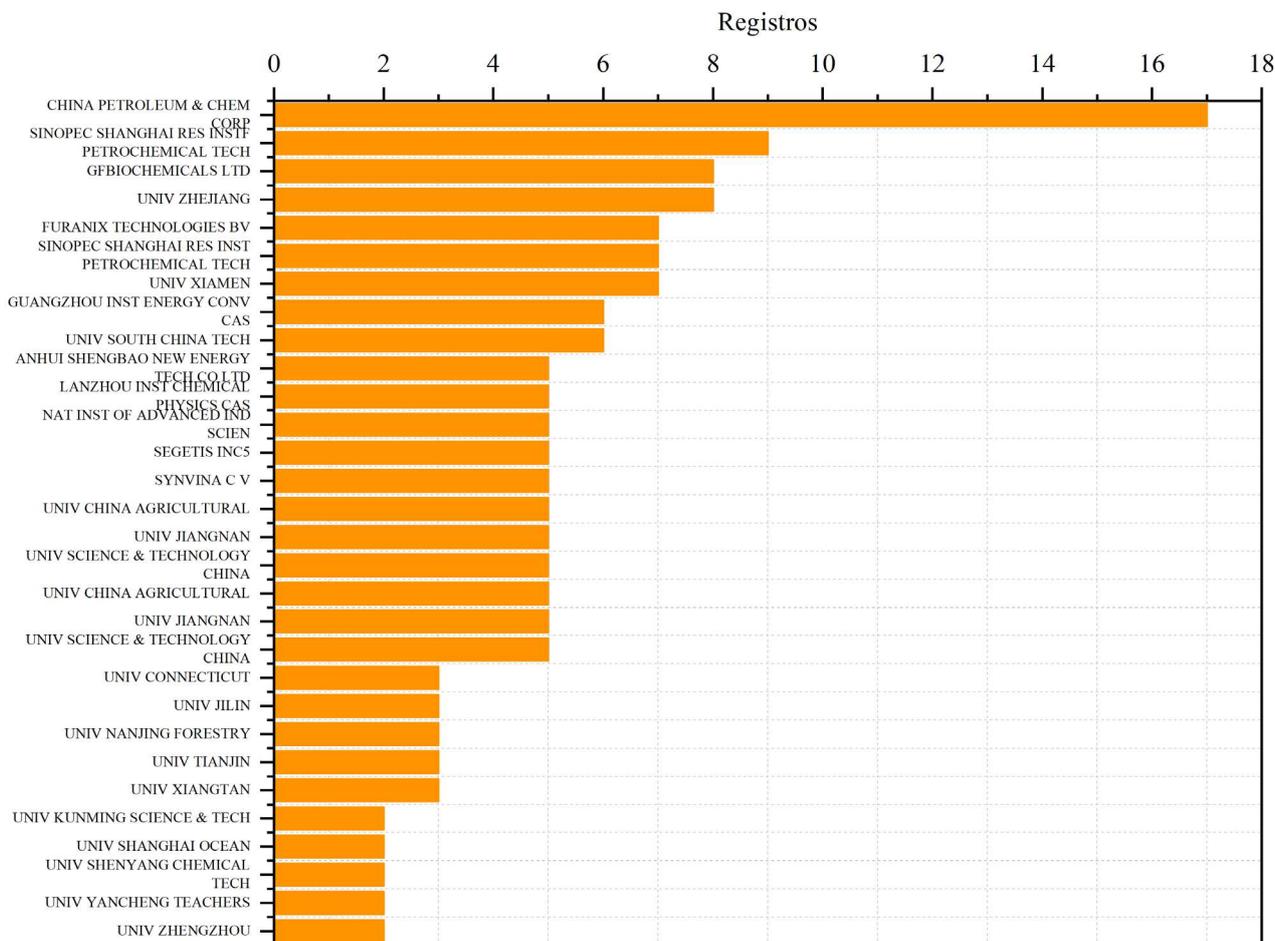
Figura 4 – Distribuição mundial dos países de depósito e nos quais as patentes foram publicadas, obtida dos resultados da busca com os termos “METHYL LEVULINATE” AND BIOMASS, na plataforma Espacenet, no período de 1990 a junho de 2022



Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo (2022)

Os principais depositantes da tecnologia foram listados na Figura 5. As duas primeiras posições são ocupadas pelo grupo SINOPEC, representado pelos seus depósitos e os da China Petroleum & Chemistry Corporation. A GFBiochemicals é uma empresa que produz AL a partir da biomassa, fundada em 2010 (GFBIOCHEMICALS, 2022). Em 2016, adquiriu a SEGETIS INC que também aparece na lista, sendo considerada líder na produção de derivados de AL. Outra companhia com sete registros de depósitos é a Furanix Tecnologias, com sede na Holanda. Uma extensa lista de universidades chinesas aparece como depositantes, corroborando com o número de produção científica dessas instituições. Na China, a indústria de petróleo e gás representa um significativo capital intelectual e financeiro. Além disso, possui considerável influência geopolítica. Investir em energias renováveis tem sido estratégico para manutenção da relevância desses ativos (HUNT *et al.*, 2022). Nos EUA, a Universidade de Connecticut realizou três depósitos.

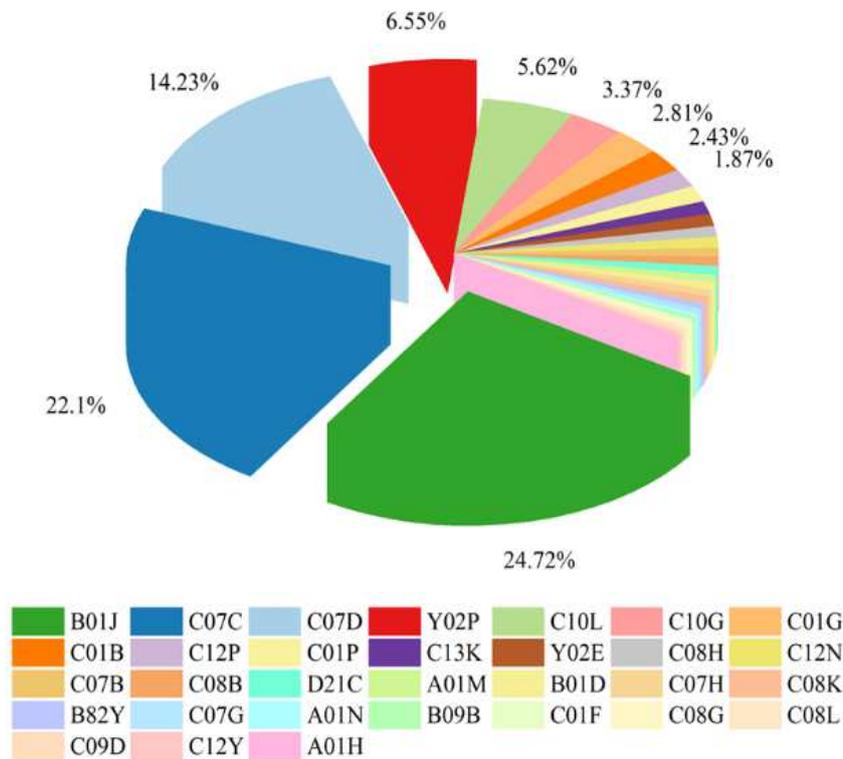
Figura 5 – Principais depositantes de patentes baseados nos resultados da busca por “METHYL LEVULINATE” AND BIOMASS, filtro de Publicações por ano, na plataforma Espacenet, no período de 1990 a junho de 2022



Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo (2022)

O sistema de Classificação Cooperativa de Patentes, cuja sigla CPC corresponde ao termo em inglês *Cooperative Patent Classification*, foi criado pelo EPO/ Escritório de Patentes e Marcas dos Estados Unidos – *United States Patent and Trademark Office (USPTO)*. A CPC possui em torno de 200 mil grupos (INPI, 2015). A Figura 6 apresenta a distribuição das classes nas quais as patentes foram classificadas. Cada documento de patente pode ser classificado em mais de uma área, a depender de suas reivindicações. Assim, esse tópico mostra os diversos grupos nos quais as patentes mapeadas no presente estudo estão enquadradas. As maiores porcentagens contemplam o grupo B01 (38,57%) e C07 (25,47%), que representam o desenvolvimento de catalisadores e ao éster carboxílico propriamente dito, respectivamente. Em outras palavras, muitas patentes apresentam processos de conversão da biomassa em ML e o desenvolvimento de catalisadores para aprimorá-los. O grupo C10 (8,99%) relaciona-se à obtenção de compostos obtidos a partir da biomassa lignocelulósica. As patentes enquadradas no grupo Y02 (7,87%) relacionam-se com o uso do ML como combustíveis ou em composições de combustíveis amigáveis ao meio ambiente, incluindo sua contribuição para o combate ao Efeito Estufa. Apesar de apenas quatro ocorrências, o grupo A01 (1,31%) contempla o uso do ML como coadjuvante em controle de pragas devido à sua estrutura química.

Figura 6 – Classificação das patentes obtidas nos resultados da busca com os termos “METHYL LEVULINATE” AND “BIOMASS”, na plataforma Espacenet, no período de 1990 a junho de 2022



Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo (2022)

Com objetivo de verificar a tendência de pesquisa atual, os resultados foram ordenados pela data mais recente de publicação. Os primeiros resultados mostram que as patentes relacionadas ao ML buscaram o desenvolvimento de catalisadores híbridos para síntese de derivados do AL (ZAIHUI; CHAO; FEIFEI, 2021), obtenção de resina e polímeros (CHANGCHUN *et al.*, 2021; YAO; CHUANG; JING, 2022) e à produção sustentável GVL (WEIYING *et al.*, 2021; YAO *et al.*, 2022). Para essa última aplicação, o ML tem se tornado o precursor-chave. Desde 2012, pedidos que contemplam a produção da GVL representam uma parte das patentes que citam o ML associado à biomassa. Nos anos mais recentes 2019, 2020 e 2021, fez parte de 20,93%, 14,29% e 14,29% das patentes publicadas, respectivamente.

Foram analisadas as dez primeiras patentes obtidas na busca realizada no portal Espacenet, listadas a partir da seleção disponível que ordenam os documentos por relevância. O Quadro 2 apresenta um resumo das invenções.

Quadro 2 – Análise das patentes mais relevantes

ITEM	NÚMERO DO DOCUMENTO	DESCRIÇÃO DA TECNOLOGIA	CITAÇÃO
1	CN104478718A	Apresenta uma nova rota de reação, um novo catalisador ácido sólido (montmorilonita acidificada) para conversão de açúcares da biomassa em ML, sob condições suaves. Destaca potencialidade do ML: plataforma no processo de conversão de biomassa, aditivo alimentar, essência, aditivo para gasolina, biocombustível ou similares.	TIAN <i>et al.</i> (2014)

ITEM	NÚMERO DO DOCUMENTO	DESCRIÇÃO DA TECNOLOGIA	CITAÇÃO
2	CN102399144A	Além da conversão dos açúcares da biomassa em ML, o documento avança no método de separação do levulinato e facilidade de recuperação do catalisador. O catalisador superácido apresentado, apresenta as seguintes vantagens: não há corrosão no equipamento, fácil separação do catalisador do produto e proteção do meio ambiente.	ZHUANG <i>et al.</i> (2011)
3	CN107973709A	Produz ML em três etapas, iniciando-se pela hidrólise da biomassa em ácido sulfúrico, nas temperaturas entre 220 °C e 240 °C. Passando pela geração de AL e, em seguida, ocorrendo a esterificação do AL em condições brandas: temperatura 110 °C a 130 °C, tempo de 1,5 horas, a baixas pressões. Essa pesquisa é relevante pois a divisão das etapas permite identificar os principais agentes envolvidos em cada etapa e desenvolver materiais que reúnam as características necessárias para sua ocorrência em uma etapa única e mais eficiente. O sucesso da obtenção do composto em condições brandas, favorece o escalonamento da tecnologia.	ZUYONG (2017)
4	CN107162900A	Sintetiza o ML a partir de furanos utilizando resina de troca iônica como catalisador, dimetoximetano como solvente e metanol como cossolvente. O solvente atua na reação de substituição eletrofílica do produto intermediário álcool-açúcar, e o metanol tem efeito importante como cossolvente e reagente.	ZHANMING <i>et al.</i> (2017)
5	CN104829559A	Apresenta um método de baixo custo e alto grau de eficiência para a conversão do ML levou Renato em GVL com pureza superior a 90%.	XIANHAI <i>et al.</i> (2015)
6	CN102060704A	Aborda a tecnologia de conversão do bambu em ML. Prevê a realização da etapa de hidrólise ácida (superfosfato triplo como catalisador), seguida da esterificação do AL com metanol). A importância dessa pesquisa reside na obtenção dos químicos de interesse a partir do aproveitamento direto da biomassa, oferecendo informações sobre requisitos de pré-tratamento, catalisador e etapas do processo.	JIAN; GANG (2009)
7	CN104549200A	A invenção traz um catalisador ácido sólido (montimorilonita à base de sódio) e sua aplicação na conversão catalítica da glicose em ML, com rendimentos na ordem de mais de 60%.	WENSHENG <i>et al.</i> (2015)
8	CN108913225A	A tecnologia apresentada consiste na preparação de um combustível à base de álcool utilizando AL. O rendimento do ML produzido pode chegar a 95,1%, muito superior ao encontrado na literatura.	DAQIANG (2018)
9	CN107935844A	Comprovou a síntese do ML a partir do álcool furfúrico, glicose e sacarose utilizando líquido iônico como catalisador, apresentado como vantagens o uso de matérias-primas renováveis, alta conversão e rendimento do produto alvo, pressão razoáveis, pós-tratamento que permite a separação dos componentes produzidos. Configurando-se como um processo limpo e com potencial de escalonamento.	WENYU <i>et al.</i> (2017)
10	CN113929654A	Aborda a síntese contínua de cetal de glicerol levulinato de metila e suas aplicações. Trata-se de um novo composto químico biobaseados com potencial para aplicações industriais em áreas de solvente verde e materiais poliméricos.	CHANGCHUN <i>et al.</i> (2021)

Fonte: Elaborado pelos autores deste artigo (2022)

4 Considerações Finais

O presente estudo realizou uma vasta pesquisa nas bases de patentes disponíveis para realizar um mapeamento do desenvolvimento tecnológico acerca da valorização da biomassa lignocelulósica para produção do ML, podendo-se observar que:

Foi demonstrada a evolução de depósitos de patente dessa tecnologia voltada para as diversas áreas ao longo dos anos, com predominância nas áreas da química (catálise e desenvolvimento de compostos heterocíclicos, acíclicos ou carboxílicos). Sendo presente no depósito de patentes sem interrupções desde o ano de 2005.

Quanto aos atores envolvidos nas invenções na área do aproveitamento da biomassa para produção do ML, percebe-se o destaque de diversas universidades chinesas e da Universidade de Connecticut dos EUA. Em relação às empresas, os destaques vão para o grupo da chinesa Sinopec, da GFBiochemicals, com sede em Paris, e da FURANIX TECHNOLOGIES BV, com sede na Holanda.

No aproveitamento da biomassa, o ML pode ser tanto precursor, intermediário ou produto final. As patentes estabelecidas como mais relevantes demonstraram ser aquelas que conseguiram realizar os processos em condições brandas de operação (temperatura e pressão), atingindo rendimentos satisfatórios.

5 Perspectivas Futuras

Os documentos de patentes encontrados demonstraram o interesse tecnológico nos derivados do AL. A lacuna de documentos de patentes no Brasil sobre o tema demonstra que o país precisa avançar em pesquisas nessa área. O estabelecimento de parcerias com empresas apresentou-se como uma forma de inserção na rede de pesquisa tecnológica do ML. As pesquisas no Brasil podem direcionar potencialmente para a produção de químicos renováveis a partir da biomassa lignocelulósica local, adequando-se às suas características e, conseqüentemente, podendo entrar na cadeia produtiva do agronegócio. Nesse contexto, as perspectivas futuras contemplam estudar condições brandas de operação e catalisadores ambientalmente amigáveis que favoreçam o escalonamento da produção e se tornem atrativos para a economia sustentável. Outras pesquisas ainda podem avançar, por exemplo, a realização de testes do ML como combustível ou aditivo para combustíveis nas condições climáticas do país.

Referências

ALAM, M. I.; SAHA, B. Catalysis for the Production of Sustainable Chemicals and Fuels from Biomass. In: ALAM, M. I.; SAHA, B. **Sustainable Catalytic Processes**. [S.l.]: Elsevier, 2015. p. 99-123. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59567-6.00004-2>.

AN, R. *et al.* Efficient one-pot synthesis of n-butyl levulinate from carbohydrates catalyzed by Fe₂(SO₄)₃. **Journal of Energy Chemistry**, [s.l.], v. 26, n. 3, p. 556-563, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jechem.2016.11.015>.

ANDRADE, H. de S. *et al.* Técnicas de prospecção e maturidade tecnológica para suportar atividades de P&D. **Espacios**, [s.l.], v. 39, n. 8, 2018.

ANTUNES, A. M. de S. *et al.* Métodos de Prospecção Tecnológica, Inteligência Competitiva e Foresight: principais conceitos e técnicas. In: NÚBIA MOURA, R. (ed.). **Prospecção tecnológica**. 1. ed. Salvador, BA: IFBA, 2018. v. I, p. 194. Disponível em: <http://www.profnit.org.br/pt/livros-profnit/>. Acesso em: 15 jun. 2022.

BANKOLE, K. S. **Uncatalyzed esterification of biomass-derived carboxylic acids**. 2011. 152f. Tese (Doutorado em Engenharia Química em Bioquímica) – Universidade de Iowa, Iowa City, 2011. Disponível em: <http://ir.uiowa.edu/etd/922>. Acesso em: 15 jun. 2022.

BHAT, N. S.; MAL, S. S.; DUTTA, S. Recent advances in the preparation of levulinic esters from biomass-derived furanic and levulinic chemical platforms using heteropoly acid (HPA) catalysts. **Molecular Catalysis**, [s.l.], v. 505, p. 111484, December, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111484>.

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**, [s.l.], v. 12, p. 539-554, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1039/B922014C>.

CARAHER, V. Short communication. **World Patent Information**, [s.l.], v. 30, n. 2, p. 150-152, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wpi.2007.07.008>.

CHANGCHUN; Yuan, W. *et al.* **Continuous synthesis method and application of glycerol ketal methyl levulinate**. Depositante: Zhengzhou University. CN113929654A. Depósito: 26 out. 2021. Concessão: 2 set. 2022.

CHEN, H. *et al.* Catalytic conversion of furfural to methyl levulinate in a single-step route over Zr/SBA-15 in near-critical methanol. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 333, p. 434-442, set. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.180>.

CLARIVATE ANALYTICS. **Derwent Innovations Index**. 2020. Disponível em: https://images.webofknowledge.com/WOKRS5132R4.2/help/pt_BR/DII/hp_database.html#dsy3748-TRS_chemical. Acesso em: 30 jun. 2022.

CLARIVATE ANALYTICS. **Derwent Innovations Index on Web of Science**. 2022. Disponível em: <https://clarivate.com/webofsciencegroup/solutions/webofscience-derwent-innovation-index/>. Acesso em: 30 jun. 2022.

COELHO, K. M.; BORSCHIVER, S. Roadmap Tecnológico Do Ácido Levulínico Produzido a Partir De Biomassa Lignocelulósica. **Cadernos de Prospecção**, Salvador, v. 9, n. 4, p. 481-192, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.9771/cp.v9i4.17951>.

CUNHA, G. J. A prospecção tecnológica a partir de bases de dados de patentes. **Revista Panorâmica**, [s.l.], v. 34, p. 302-313, set.-dez. 2021.

DAQIANG, C. **Technology for preparing alcohol-based fuel by utilizing levulinic acid**. Depositante: SUNACORE NEW ENERGY CO Ltd. CN108913225A. Depósito: 3 jul. 2018. Concessão: 8 dez. 2020.

DE SOUSA DIAS, A. S. V.; GRUTER, G. J. M.; VAN PUTTEN, R. J. **Processo de conversão de matéria-prima contendo carboidratos**. Depositante: FURANIX TECHNOLOGIES B.V. BR112013016122-1B1. Depósito: 28 dez. 2011. Concessão: 10 set. 2019.

DENG, W. *et al.* Direct transformation of cellulose into methyl and ethyl glucosides in methanol and ethanol media catalyzed by heteropolyacids. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 164, n. 1, p. 461-466, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.055>.

DING, D. *et al.* Production of methyl levulinate from cellulose: Selectivity and mechanism study. **Green Chemistry**, [s.l.], v. 17, n. 7, p. 4.037-4.044, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5gc00440c>.

DUAN, X.; ZHOU, Y.; SHI, J. **Polyacid catalyst used in preparation of methyl levulinate, comprises keggin structure containing tungstophosphoric acid hydrate and SAPO-18**. Depositante: Beihua University. CN112473736-A. Depósito: 4 dez. 2020. Concessão: 13 mar. 2021.

EPO – EUROPEAN PATENT OFFICE. **Searching for patents**. 2022. Disponível em: <https://www.epo.org/searching-for-patents.html>. Acesso em: 30 jun. 2022.

FENG, J. *et al.* Directional and integrated conversion of whole components in biomass for levulinates and phenolics with biphasic system. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 315, p. 123776, June, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123776>.

FERNANDO, S. *et al.* Biorefineries: Current status, challenges, and future direction. **Energy and Fuels**, [s.l.], v. 20, n. 4, p. 1.727-1.737, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef060097w>.

FILICIOTTO, L. *et al.* Catalytic insights into the production of biomass-derived side products methyl levulinate, furfural and humins. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 302, p. 2-15, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.03.008>.

GARCIA-ORTIZ, A. *et al.* Transforming Methyl Levulinate into Biosurfactants and Biolubricants by Chemoselective Reductive Etherification with Fatty Alcohols. **ChemSusChem**, [s.l.], v. 13, n. 4, p. 707-714, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201903496>.

GFBCHEMICALS. **About US**. 2022. Disponível em: <http://www.gfbiochemicals.com/company/>. Acesso em: 30 jun. 2022.

GOOGLE. **Google Patents**: Advanced search. 2022. Disponível em: <https://patents.google.com/advanced>. Acesso em: 30 jun. 2022.

GROVES, A. P. *et al.* **Composição de combustível, uso de um levulinato de alquila c4-c8, métodos para reduzir a temperatura de separação de fase de uma composição de combustível, para operar um motor de ignição por compressão e/ou um veículo que seja motorizado por tal motor**. Depositante: Shell Internationale Research Maatschappij. PI 0416356-7 A2. Depósito: 8 nov. 2004. Publicação: 13 mar. 2007.

HUNT, J. D. *et al.* Possible pathways for oil and gas companies in a sustainable future: from the perspective of a hydrogen economy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 160, p. 112-291, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032122002106>. Acesso em: 15 jun. 2022.

INPI – INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL. **IPC/CPC**. 2015. Disponível em: <https://www.gov.br/inpi/pt-br/servicos/patentes/classificacao>. Acesso em: 1º jun. 2022.

- JIAN, G. W.; GANG, W. J. **Method for preparing methyl levulinate by utilizing plant straws**. China: 2011, 2009. Depositante: INNER MONGOLIA JINDI BIOMASS CO., LTD. CN102060704A. Depósito: 18 nov. 2009. Concessão: 8 jan. 2014.
- JUNGMEIER, G. **IEA Bioenergy 29th update**. 2014. DOI 10.1016/s0961-9534(07)00106-7. Disponível em: https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2014/09/IEA-Bioenergy-Task42-Biorefining-Brochure-SEP2014_LR.pdf. Acesso em: 15 jun. 2022.
- KUPFER, D.; TIGRE, P. B. **Modelo SENAI de Prospecção Documento Metodológico**. 2004. Disponível em: https://www.oitcinterfor.org/sites/default/files/file_publicacion/papeles_14.pdf. Acesso em: 15 jun. 2022.
- SUIB, S. L. *et al.* **Preparation of mesoporous material for e.g. catalysts involves preparing acidic mixture by mixing metal precursors, interface modifier, hydrotropic or lyotropic ion precursor, and surfactant, aging acidic mixture, and heating**. Depositante: University Of Connecticut. WO2014186207(A2,A3). Depósito: 8 maio 2014. Concessão: 29 out. 2015.
- LAI, F. *et al.* Tungstophosphoric acid supported on metal/Si-pillared montmorillonite for conversion of biomass-derived carbohydrates into methyl levulinate. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 314, p. 128072, April, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128072>.
- LIANG, X.; FU, Y.; CHANG, J. Sustainable production of methyl levulinate from biomass in ionic liquid-methanol system with biomass-based catalyst. **Fuel**, [s.l.], v. 259, p. 116-246, September, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116246>.
- LIMA, F. V. R. *et al.* Mapeamento tecnológico do cupuaçu (theobroma grandiflorum): um estudo dos depósitos de patentes no período de 1990 a 2015. In: RUSSO, S. L. *et al.* (ed.). **Propriedade intelectual, tecnologias e empreendedorismo**. 1. ed. Aracaju: Associação Acadêmica de Propriedade Intelectual, 2017. p. 337-350.
- LIU, J. *et al.* Glucose conversion to methyl levulinate catalyzed by metal ion-exchanged montmorillonites. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 141, p. 118-124, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.02.017>.
- MAYERHOFF, Z. D. V. L. Uma Análise Sobre os Estudos de Prospecção Tecnológica. **Cadernos de Prospecção**, Salvador, v. 1, n. 1, p. 7-9, 2008. Disponível em: http://www.portalseer.ufba.br/index.php/nit/article/view/3538/2637%0Ahttp://ic.ufal.br/evento/cbie_laclo2015/eventos.html%0Ahttps://portalseer.ufba.br/index.php/nit/article/view/23039 Acesso em: 15 jun. 2022.
- MO, Z. **Preparing methyl levulinate from bio mass base comprises placing biomass in the first reactor, hydrolyzing, placing above product in second reactor, hydrolyzing and carrying out esterification of levulinic acid using methanol**. Depositante: MO ZUYONG. CN107973709A. Depósito: 23 nov. 2017. Concessão: 1º maio 2018.
- MOHAMMAD, A. H. *et al.* **Gasoline composition comprises alkyl levulinate of methyl levulinate, ethyl levulinate, propyl levulinate, and/or butyl levulinate**. IN201711008334(A). Índia: 2018. 2017.
- NIJMEIJER, A.; BOESTERT, J. L. W. C. de; HAAN, J. P. **Processo para extração reativa melhorada com permeação de ácido levulínico**. Brasil: 2010. 2006.
- OMPI – ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA PROPRIEDADE INTELECTUAL. **Patentscope**: Advanced research. 2022. Disponível em: <https://patentscope.wipo.int/search/pt/advancedSearch.jsf>. Acesso em: 30 jun. 2022.

OPRESCU, E. E. *et al.* Characterizing and using a new bi-functional catalyst to sustainably synthesize methyl levulinate from biomass carbohydrates. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 176, p. 651-662, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.05.120>.

PARANHOS, R. D. C. S.; RIBEIRO, N. M. Importância da Prospecção Tecnológica em Base em Patentes e seus Objetivos da Busca. **Cadernos de Prospecção**, Salvador, v. 11, n. 5, p. 1.274-1.292, 2018. DOI: <https://doi.org/10.9771/cp.v12i5.28190>.

PENG, L. *et al.* Effect of metal salts existence during the acid-catalyzed conversion of glucose in methanol medium. **Catalysis Communications**, [s.l.], v. 59, p. 10-13, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2014.09.028>.

PILEIDIS, F. D.; TITIRICI, M. M. Levulinic Acid Biorefineries: New Challenges for Efficient Utilization of Biomass. **ChemSusChem**, [s.l.], v. 9, n. 6, p. 562-582, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201501405>.

RAMLI, N. A. S.; ZAHARUDIN, N. H.; AMIN, N. A. S. Esterification of renewable levulinic acid to levulinate esters using amberlyst-15 as a solid acid catalyst. **Jurnal Teknologi**, [s.l.], v. 79, n. 1, p. 137-142, 2017. DOI: <https://doi.org/10.11113/jt.v79.8095>.

RASPOLLI GALLETTI, A. M. *et al.* Direct alcoholysis of carbohydrate precursors and real cellulosic biomasses to alkyl levulinates: A critical review. **Catalysts**, [s.l.], v. 10, n. 10, p. 1-2, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal10101221>.

RIJKE, D. A. *et al.* **Making levulinic acid ester from composition comprising e.g. levulinic acid comprises subjecting composition to distillation and recovering residue comprising angelica lactone which is subjected to esterification reaction comprising alkanol.** Depositante: Dsm Ip Assets B.V. WO2014087017-A1. Depósito: 9 dez. 2013. Concessão: 12 jun. 2014.

SANBORN, A.; HOWARD, S. **Método de sintetização de hmf, método de preparação de ésteres de hmf, método de formação de hmf, método de redução do éster de hmf, método de sintetização de hmf, método para a sintetização de ésteres de citrato, método de sintetização de um ácido levulínico.** PI 0819406-8 A2. Depósito: 12 dez. 2008. Concessão: 5 maio 2015.

SARAVANAMURUGAN, S.; RIISAGER, A. Zeolite catalyzed transformation of carbohydrates to alkyl levulinates. **ChemCatChem**, [s.l.], v. 5, n. 7, p. 1.754-1.757, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.201300006>.

SELIFONOV, S. **Aduções de derivados levulínicos com ésteres de ácido graxo epoxidado e usos destes.** Depositante: AROMAGEM CORPORATION, SERGEY SELIFONOV. BRPI0618938A2. Depósito: 22 nov. 2005. Concessão: 13 set. 2011.

SIGNORETTO, M. *et al.* Catalytic Production of Levulinic Acid (LA) from Actual Biomass. **Molecules**, [s.l.], v. 24, n. 15, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules24152760>.

SIJBEN, J. M. F. *et al.* **Processo para preparação de um derivado de furfural.** Depositante: FURANIX TECHNOLOGIES B.V. BR 112017028433-2 B1. BR112017028433B1. Depósito: 1º jul. 2016. Concessão: 8 fev. 2022.

SILVA, L. C. D. A. F. M.; SILVA, P. P. da; BARROS NETO, E. L. de. Produção de ésteres levulínicos a partir da biomassa para aditivos em biocombustíveis: uma revisão sistemática. 2021. In: XXV WORKSHOP DO PRH44.1 EM PETRÓLEO, GÁS E BIOCMBUSTÍVEIS [...]. Natal (RN): Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG), 2021. p. 27-28. **Anais [...]**. Natal, RN, 2021.

TIAN, G. *et al.* **Method for preparing methyl levulinate from biomass saccharide by using acidified montmorillonite as catalyst.** Depositante: Jilin University. CN104478718A. Depósito: 16 dez. 2014. Concessão: 1º abr. 2015.

UCHÔA, S. B. B.; SANTOS, J. P. L.; BALLIANO, T. L. Ferramentas para Análise e Tratamento dos Dados de Prospecção Tecnológica em Documentos de Patente. In: RIBEIRO, N. M. (ed.). **Prospecção tecnológica**. 1. ed. Salvador, BA: IFBA, 2019. v. II, p. 91-112. Disponível em: <http://www.profnit.org.br/pt/livros-profnit/>. Acesso em: 15 jun. 2022.

WAAL, J. C. van der; JONG, E. de. Avantium chemicals: the high potential for the levulinic product tree. In: RODRIGUES, P. D. (ed.). **Industrial biorenewables: a practical viewport**. 1. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2016. p. 97-120.

WEIYING, L. *et al.* **Preparation method of gamma-valerolactone.** Depositante: South China University of Technology SCUT. CN113816930A. Depósito: 9 set. 2021. Concessão: 21 dez. 2021.

WENSHENG, D. *et al.* **Solid acid catalyst and application thereof in catalytically converting glucose to prepare methyl levulinate.** Depositante: Shaanxi Normal University. CN104549200A. Depósito: 26 out. 2015. Concessão: 11 jan. 2017.

WENYU, L. *et al.* **Preparation method of methyl levulinate by ion liquid catalysis.** Depositante: Yancheng Teachers University. CN107935844A. CN107973709A. Depósito: 22 nov. 2017. Concessão: 19 fev. 2021.

XIANHAI, Z. *et al.* **Method of preparing Nu-valerolactone from methyl levulinate.** Depositante: Xiamen University. CN104829559A. Depósito: 29 maio 2015. Concessão: 8 mar. 2017.

XIAO, X. *et al.* **Preparing methyl levulinate for guiding the biomass resource development, involves reacting sulfuric acid impregnated cellulose with methanol in ball milling to obtain methyl levulinic acid.** Depositante: Application filed by China Agricultural University. CN106928066-A. Depósito: 27 mar. 2017. Concessão: 7 jul. 2017.

XU, Z. M.; LUO, J. Y.; HUANG, Y. B. Recent advances in the chemical valorization of cellulose and its derivatives into ester compounds. **Green Chemistry**, [s.l.], v. 24, n. 10, p. 3.895-3.921, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1039/d2gc00377e>.

YANG, Y. *et al.* Transfer hydrogenation of methyl levulinate into gamma-valerolactone, 1,4-pentanediol, and 1-pentanol over Cu-ZrO₂ catalyst under solvothermal conditions. **Catalysis Communications**, [s.l.], v. 76, p. 50-53, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2015.12.019>.

YANLI, X. *et al.* Enzymatic Conversion of Biobased Levulinic Acid into an Alternative Biofuel Candidate – Methyl Levulinate. **China Petroleum Processing and Petrochemical Technology**, [s.l.], v. 22, n. 1, p. 8-16, 2020.

YAO, F.; CHUANG, L.; JING, G. **Um diafragma PVDF tipo verde à base de óleo e seu método de preparação e aplicação.** Depositante: University of Science and Technology of China USTC. CN114512771A. Depósito: 4 mar. 2022. Concessão: 17 maio 2022.

YAO, F. *et al.* **Preparation method of gamma-valerolactone.** Depositante: University of Science and Technology of China USTC. CN113896699A. Depósito: 21 out. 2021. Concessão: 7 jan. 2022.

ZAIHUI, F.; CHAO, Z.; FEIFEI, W. **Carbohydrate and biomass derived functional carbon dot-metal hybrid catalytic material and application thereof.** Depositante: Hunan Normal University. CN113546616A. Depósito: 13 jul. 2021. Concessão: 11 out. 2018.

ZHANMING, Z. *et al.* **Method using furan to prepare methyl levulinate.** CN107162900A. Depósito: 10 jul. 2017. Concessão: 23 jun. 2020.

ZHUANG, J. *et al.* **Method for preparing methyl levulinate through clean conversion of biomass sugar and separating methyl levulinate.** Depositante: UNIV SOUTH CHINA TECH. CN102399144A. Depósito: 26 set. 2011. Concessão: 4 abr. 2012.

ZUYONG, M. **Method for preparing methyl levulinate from biomass.** Depositante: MO ZUYONG. CN107973709A. Depósito: 23 nov. 2017. Concessão: 1º maio 2018.

Sobre os Autores

Leonete Cristina de Araújo Ferreira Medeiros Silva

E-mail: leonete.cristina@ufersa.edu.br

ORCID: 0000-0002-5195-6374

Doutora em Engenharia Química.

Endereço profissional: Av. Universitária Leto Fernandes, s/n, UFRSA, Zona rural, Caraúbas, RN. CEP: 59780-000.

Poliana Pinheiro da Silva

E-mail: ppinheiroeq@gmail.com

ORCID: 0000-0003-4026-5583

Doutoranda em Engenharia Química.

Endereço profissional: Campus Universitário, Lagoa Nova, Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás, NUPEG II, Natal, RN. CEP: 59078-970.

Eduardo Lins de Barros Neto

E-mail: eduardolbn@yahoo.com.br

ORCID: 0000-0002-1310-7689

Doutor em Engenharia Química.

Endereço profissional: Campus Universitário, Lagoa Nova, Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás, NUPEG II, Natal, RN. CEP: 59078-970.