

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PRÓ REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA  
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

TRANSFORMAÇÃO DE GLICEROL A CARBONATO DE GLICEROL POR  
CATALISADORES ORIUNDOS DE MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS

Rayanne Oliveira de Araújo  
Bolsista/CNPq

MANAUS  
2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PRÓ REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA  
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO PARCIAL  
PIB-E/0048/2011  
TRANSFORMAÇÃO DE GLICEROL A CARBONATO DE GLICEROL POR  
CATALISADORES ORIUNDOS DE MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS

Rayanne Oliveira de Araújo  
Bolsista/CNPq  
Profª Dr. Renato Henriques  
Orientador

MANAUS  
2012

Todos os direitos deste relatório são reservados à Universidade Federal do Amazonas, ao Departamento de Apoio a Pesquisa, ao Laboratório de Análise e Pesquisa em Combustíveis (LAPEC) e aos seus autores. Parte deste relatório só poderá ser reproduzida para fins acadêmicos ou científicos

Esta pesquisa, financiada pelo Conselho Nacional de Pesquisa – CNPq, através do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica da Universidade Federal do Amazonas, foi desenvolvida pelo Grupo de pesquisa em Química Analítica de Produtos e Recursos Naturais na Universidade Federal do Amazonas – UFAM

## Resumo

Os catalisadores contendo CaO suportado em cinza de casca de arroz (CCA) com teores de 20 e 30% em massa de CaO foram preparados pelo método de impregnação úmida, sendo posteriormente caracterizados utilizando a técnica de DRX. O CaO foi sintetizado a partir da casca de ovo de galinha, pela calcinação durante 2h a 1000°C, este foi caracterizado por IV e DRX. Os testes catalíticos foram realizados em sistemas de refluxo e agitação magnética, o carbonato de glicerol foi obtido a partir da reação entre o carbonato de dimetila (DMC) e o glicerol, no tempo de reação de 1,5h a 75 °C, razão molar DMC/Glicerol = 5 e razão molar catalisador/glicerol = 0,01. O produto final foi caracterizado pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho.

Palavras chave: catalisador, carbonato de dimetila, glicerol e carbonato de glicerol.

## SUMÁRIO

Resumo .....	4
INTRODUÇÃO .....	6
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	7
Matéria-Prima .....	7
Catalisador.....	7
Carbonato de Glicerol .....	8
MÉTODOS UTILIZADOS .....	9
Síntese do óxido de cálcio .....	9
Preparação do Catalisador .....	9
Caracterização do catalisador.....	9
Síntese do Carbonato de Glicerol.....	9
Caracterização do produto .....	10
RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	11
Caracterização do óxido de cálcio .....	11
Caracterização do catalisador.....	12
Obtenção do Carbonato de Glicerol.....	13
CONCLUSÃO .....	16
CRONOGRAMA DE ATIVIDADES.....	17
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	18

## INTRODUÇÃO

O constante aumento da demanda por fontes de energia e o esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração, têm incentivado a busca por fontes de energias renováveis que possam substituir, ao menos parcialmente, os combustíveis derivados do petróleo, carvão e gás natural (MOTA *et al*, 2009).

Recentemente, o biodiesel surgiu como uma alternativa viável em termos de combustível renovável. A principal rota de obtenção deste é a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais com álcool de cadeia curta, na presença de catalisadores heterogêneo ou homogêneo, básico ou ácido, tendo como produto de conversão o Biodiesel e a Glicerina.

No Brasil, o Governo Federal definiu que a partir de 2008, o biodiesel será obrigatoriamente adicionado ao diesel do petróleo num percentual de 2%, o chamado B2. A partir de 2013 este percentual se elevará para 5%, o chamado B5. O aumento da produção de biodiesel levou a uma superprodução de glicerina, um excedente de 150 mil toneladas por ano de glicerol no Brasil. Para cada 90m<sup>3</sup> de biodiesel produzidos são gerados 10 m<sup>3</sup> de glicerina. Para evitar esse excesso no mercado, a comunidade científica nacional e internacional busca processos inovadores, que possam utilizar a glicerina proveniente da produção de biodiesel e que gerem produtos de alto valor agregado (RIBEIRO, 2009).

Dentre as possíveis aplicações para o glicerol, uma bastante interessante é sua transformação a 4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona, conhecido como carbonato de glicerol. Esta espécie atua como solvente para uma serie de compostos tanto orgânicos quanto inorgânicos, e atóxico e apresenta alto ponto de ebulição (CLAUDE, 2000). O carbonato de glicerol pode ser usado como um substituto para importantes compostos derivados do petróleo tais como carbonato de etileno ou propileno (SHIEH *et al*, 2002), usado na síntese de polímeros como poliésteres, policarbonatos, poliuretanos e poliamidas. O carbonato de glicerol e seus derivados podem ser utilizados como substitutos para outros carbonatos em solventes eletrolíticos para baterias de íon lítio, novos componentes para membranas separadoras de dióxido de carbono, dentre outros usos. Também pode ser utilizado em surfactantes, lubrificante (BHER *et al*, 2008) e como intermediário para a fabricação do glicidol. (GÓMES-JIMÉNEZ-ABERASTURI *et al*, 1999).

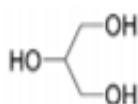
O presente trabalho justifica-se pela atual necessidade de desenvolver novas tecnologias e métodos para o aproveitamento da glicerina na síntese do carbonato de glicerol, empregando catalisador do tipo cálcio suportado em cinza de casca de arroz (CCA), com intuito de reduzir a produção de resíduos e aumentar os rendimentos da reação.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### **Matéria-Prima**

O glicerol é um triol contendo cadeia composta por três átomos de carbono, tendo como nome sistemático (IUPAC) 1,2,3-propanotriol. É um líquido à temperatura ambiente (25 °C), tendo as propriedades de ser incolor, com gosto adocicado, sem cheiro e muito viscoso. Os três grupos hidroxílicos (OH-) hidrofílicos (**Figura 1**) são responsáveis por sua solubilidade em água. É higroscópico (absorve água do ar), seu ponto de fusão é 17.8°C, e tem ebulição com decomposição a 290°C, além disso é completamente solúvel em álcool, parcialmente solúvel em éter dietílico, acetato de etila e dioxano, e insolúvel em hidrocarbonetos (SANTOS, 2009).

A glicerina é raramente encontrada na forma cristalizada devido a sua tendência de superesfriamento. Ela pode ser derivada de fontes naturais ou petroquímicas. A principal fonte de glicerina é obtida na reação de transesterificação de óleos vegetais durante a produção de biodiesel.



**Figura 1:** Estrutura do Glicerol.

O alto investimento do biodiesel no Brasil e no mundo acarretará um excedente de glicerina a procurar um destino, pois suas aplicações atualmente não são suficientes para suprir toda a demanda do mercado. Este fato assustador está gerando várias consequências, pois algumas indústrias estão descartando-a no meio ambiente, contaminando rios e lençóis freáticos, o que pode alimentar bactérias que irão consumir o oxigênio do ambiente e conseqüentemente diminuir a demanda de oxigênio e causar a morte de várias espécies aquáticas. Outras indústrias estão queimando-a, o que gera a acroleína um produto químico com potencial cancerígeno (RIBEIRO, 2009).

### **Catalisador**

Vários catalisadores heterogêneos têm sido empregados na síntese do carbonato de glicerol, os mais citados na literatura são, por exemplo, óxidos básicos (MgO e CaO) ou óxidos mistos (Al/Mg, Al/Li) (CLIMENT, 2009). A Utilização de resíduos como matérias-primas na síntese de catalisadores pode ser uma solução para o seu aproveitamento, pois constitui uma fonte de baixo custo.

Segundo informações da literatura, a casca de ovo de galinha é composta de 93% de carbonato de cálcio, 5% de matéria orgânica, 1,5% de água (m/m). O carbonato de cálcio se

decomposição tipicamente entre 650-800 °C, liberando CO<sub>2</sub> e gerando CaO como resíduo (PEREIRA *et al*, 2009).

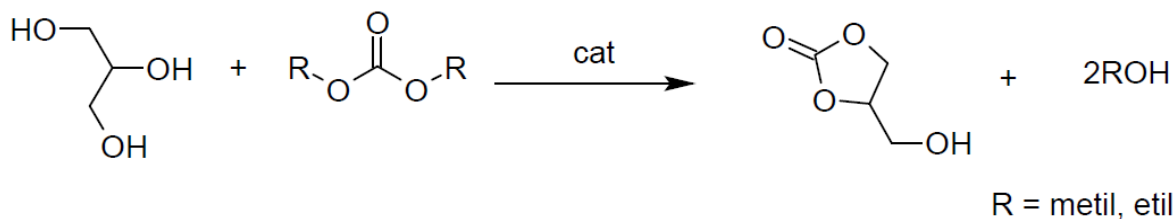
Desta forma, com o intuito de investigar novos catalisadores para o preparo do carbonato de glicerol a partir do glicerol será possível testar os efeitos do óxido de cálcio suportado em sílica, sistema catalítico já descrito para a transesterificação de óleos vegetais, mas com uso ainda inédito na transesterificação do glicerol a carbonato de glicerol.

Óxido de Cálcio foi identificado como sendo o melhor catalisador heterogêneo capaz de promover a transesterificação entre o glicerol e o carbonato de dimetila, promovendo uma conversão de 100% e rendimentos maiores que 95% (OCHOA-GÓMEZ *et al*, 2009). Considerando que o processo de ativação e o tamanho das partículas são pontos essenciais para a atividade catalítica, pode ser interessante suportá-lo em uma superfície porosa, aumentando assim sua atividade catalítica.

A cinza de casca de arroz (CCA) apresenta um teor de 90-99% de sílica, um suporte de grande eficiência devido à alta área superficial, ao ponto de fusão elevado e à porosidade alta. Seu uso como suporte para catalisadores, como CaO constitui uma fonte de baixo custo (TUNDO *et al*, 2000).

### **Carbonato de Glicerol**

A síntese do carbonato de glicerol (**Figura 2**) é realizada reagindo o glicerol, subproduto do biodiesel e o carbonato de dimetila, produto químico ambientalmente benigno, que podem ser preparado a partir de um álcool e ureia (WANG *et al*, 2009). A reação se trata de uma transesterificação promovida por um catalisador básico, homogêneos ou heterogêneos.



**Figura 2:** Síntese do carbonato de glicerol

Catalisadores heterogêneos básicos são vantajosos, pois podem ser facilmente separados da mistura reacional por filtração e podem ser reutilizados. Eles são também menos corrosivos, o que leva a uma operação mais segura, mais barata e mais correta do ponto de vista ambiental (ALONSO *et al*, 2009).



## **MÉTODOS UTILIZADOS**

### ***Síntese do óxido de cálcio***

As cascas de ovos de galinha foram gentilmente cedidas pelo Restaurante Universitário da UFAM. As cascas foram obtidas de ovos crus, lavadas com detergente e enxaguadas com água corrente. Finalmente, foram enxaguadas com água destilada, acondicionadas em uma bandeja de alumínio e secas em estufa a 105 °C por 24 h, no intuito de remover a água aderida. Após secagem, as cascas foram trituradas até que se tornarem um pó fino e calcinadas em mufla a 1000°C por 2h para gerar CaO, caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho.

### ***Preparação do Catalisador***

Os catalisadores contendo CaO suportado em cinza de casca de arroz (CCA) cristalina foram preparados nos teores de 20 e 30% em massa de CaO, pelo método de impregnação úmida. Na síntese, foi preparado uma solução aquosa de Ca(OH)<sub>2</sub> a partir do CaO e sob condições controladas de temperatura e pH esta solução foi misturada a CCA cristalina (tratada a 1000°C por 3h), previamente macerada. A mistura foi colocada em repouso por 24h para a formação do precipitado. O excesso de água foi removido usando estufa a 100°C por 20h. A massa seca foi finalmente calcinada em mufla 1000°C por 2h. O mesmo procedimento foi realizado para impregnar o CaO comercial na matriz do SiO<sub>2</sub>.

### ***Caracterização do catalisador***

O catalisador foi caracterizado pela técnica de difração de raios-X, conduzido em um equipamento Shimadzu modelo XD3A. Os experimentos foram realizados empregando 40Kv e 30mA e um intervalo de análise de 2θ entre 10-80°, com uma velocidade de varredura de 2°/min. As amostras foram analisadas pelo método de pó, em que foram postas sobre um porta-amostra de alumínio e compactada com a ajuda de uma lamina de vidro.

### ***Síntese do Carbonato de Glicerol***

O carbonato de dimetila e glicerol foram misturados em um balão equipado com agitador magnético, condensador de refluxo, coletor de amostras e termômetro. A mistura foi aquecida à temperatura de 75 °C e agitada, e o catalisador, ativado a 900 °C por 12h foi adicionado para iniciar a reação. As reações de transesterificação foram realizadas utilizando razão molar DMC/Glicerol = 5 e razão molar catalisador/glicerol = 0,01. Após isto, o meio reacional foi filtrado, para recuperação do catalisador, e os componentes mais voláteis removidos com o auxílio de rotaevaporador.

### ***Caracterização do produto***

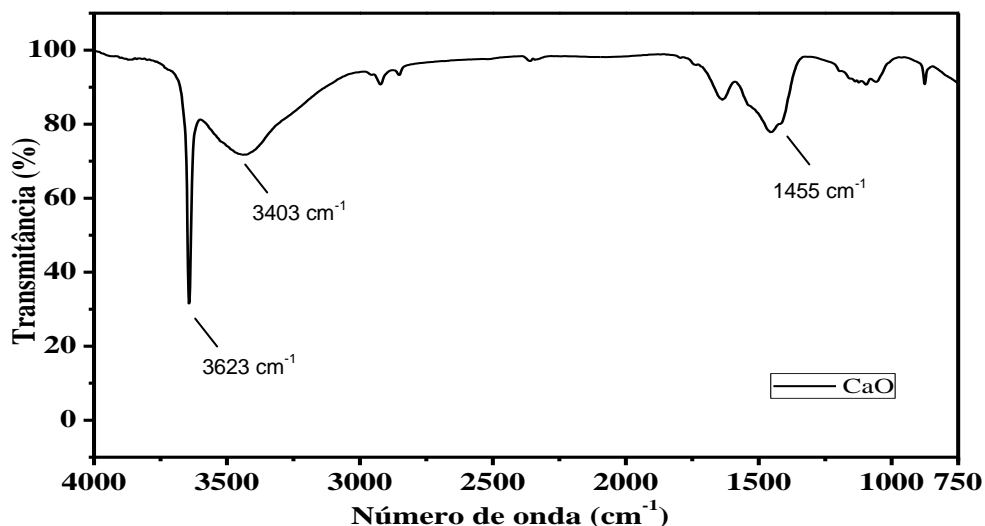
O meio reacional foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho, registrado em um espectrofotômetro Nicolet IR200 FT-IR da Thermo Scientific. Os espectros foram obtidos com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e  $32\text{ scans}\cdot\text{min}^{-1}$ , entre  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , utilizando uma pastilha de KBr sobre a qual os produtos obtidos nas reações foram aplicados no intuito de verificar se houve conversão do glicerol a seu respectivo carbonato, principalmente pelo acompanhamento do aparecimento de uma banda de estiramento da ligação C=O de uma carbonila, em  $1785\text{ cm}^{-1}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Caracterização do óxido de cálcio

O óxido de cálcio extraído das cascas de ovos de galinha obteve rendimento de 57,8% em relação à massa antes da calcinação. A perda de massa se deve a decomposição da casca de ovo pela queima da matéria orgânica em mufla por 2h a 1000°C. Na primeira etapa de calcinação, ocorre a remoção de água com perda de massa em torno de 1,03% entre 25 e 226 °C. A seguir, observa-se a decomposição da matéria orgânica, com perda de 3,77 % em um intervalo de temperatura de 226-574 °C. Em uma terceira etapa ocorre à perda de massa de 42,17% entre 574 e 769 °C, que estaria relacionada à liberação de CO<sub>2</sub>, proveniente da decomposição do CaCO<sub>3</sub> (PEREIRA *et al*, 2009). A 1000°C, a amostra apresentou um resíduo que foi caracterizado por IV, tendo-se concluído tratar-se predominantemente de óxido de cálcio resultante da decomposição de CaCO<sub>3</sub>.

O carbonato de cálcio se decompõe tipicamente entre 650-950 °C, com ligeiras variações dependendo das condições experimentais, liberando CO<sub>2</sub> e gerando CaO como resíduo. A identidade entre as bandas observadas no espectro no infravermelho do resíduo das cascas dos ovos de galinha (**Figura 3**) e no espectro do óxido de cálcio descrito em (KALINKIN *et al*, 2005) confirma sua presença no resíduo.



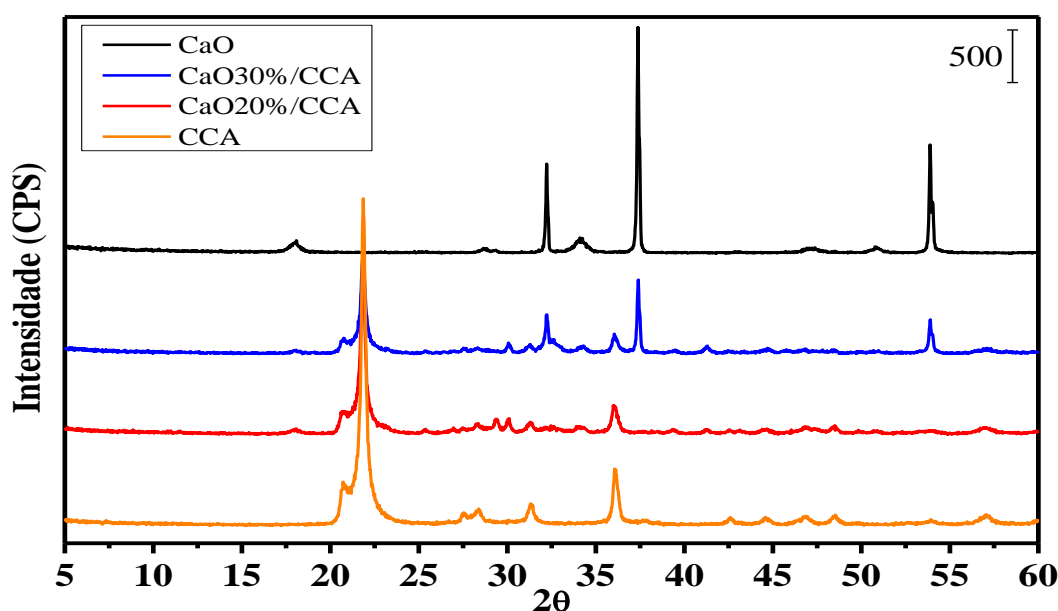
**Figura 3:** Espectro de IV do CaO calcinado a 1000°C/2h.

Mediante o espectro no infravermelho do óxido de cálcio (**Figura 3**), pode-se observar que este tende a absorver instantaneamente umidade e CO<sub>2</sub> do ar, apresentando bandas de estiramento dos grupos hidroxila e carbonila. Em tais condições as bandas em 3623 e 3403 cm<sup>-1</sup> são atribuídas ao estiramento de -OH em Ca(OH)<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O,

respectivamente. A presença destas substâncias foi relacionada com a umidade do ar. Já a banda em  $1455\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento de  $-\text{CO}_3^{2-}$  e se deve à quimiossorção de  $\text{CO}_2$  na superfície contendo  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

### Caracterização do catalisador

A **Figura 4** mostra o difratograma de raios-X da Cinza de casca de arroz (CCA) cristalina. O sinal  $2\theta \sim 22^\circ$  é correspondente a reflexão da sílica, o principal constituinte da CCA. Também é possível observar na Figura os difratogramas de raios-X dos catalisadores CaO, sintetizado a partir da casca de ovo de galinha, suportado na matriz da CCA, nos teores de 20 e 30%.



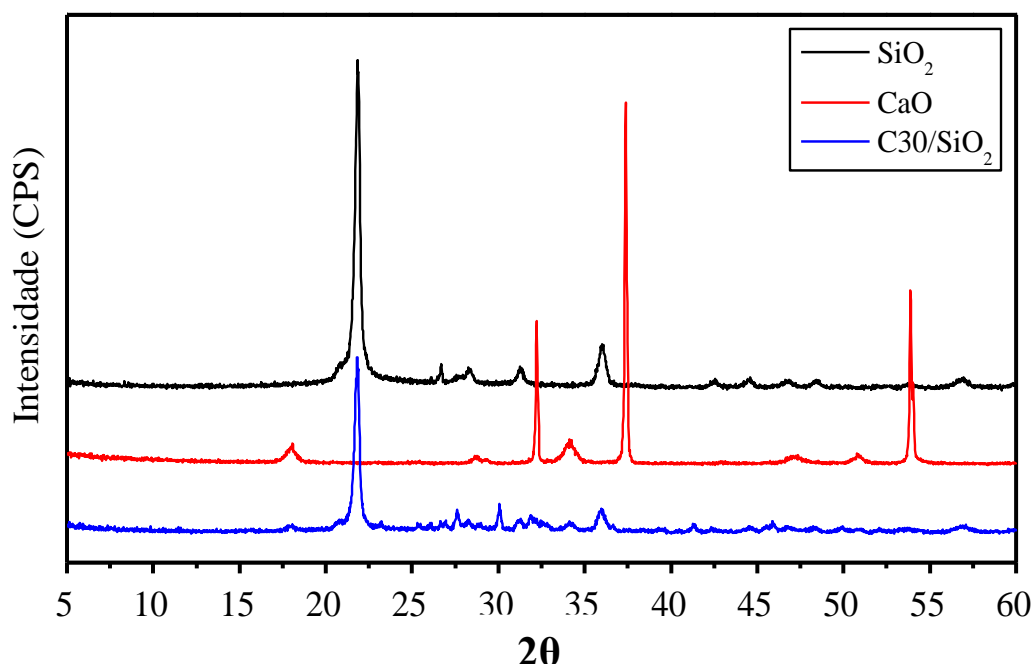
**Figura 4:** Difratogramas de Raios-X do Óxido de Cálcio, da CCA cristalina, calcinada a  $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$  e dos catalisadores 20% e 30% de Óxido de Cálcio suportado na CCA.

De acordo com os dados obtidos pelos difratogramas foi possível observar que o Óxido de Cálcio não modificou a estrutura da sílica. Pois os cristais de CaO estão dispersos sobre os poros da superfície da sílica.

Analisando o difratograma da sílica, obtida a partir da CCA (Figura 4) e o difratograma do  $\text{SiO}_2$ , vendida comercialmente (Figura 5), é plausível afirmar que a CCA pode ser uma alternativa promissória na substituição pela sílica. Pois de acordo com relatos da literatura, a CCA após passar por tratamento térmico pode obter aproximadamente 95% de sílica pura com uma área superficial específica de  $10\text{ m}^2/\text{g}$  e partículas com um tamanho

em torno de 20  $\mu\text{m}$ , gerando assim, um produto de maior valor agregado. Devido a essas razões foi escolhida como suporte para o óxido de cálcio.

Na **Figura 5** encontra-se o catalisador sintetizado com o óxido de cálcio comercial e o óxido de silício. Este possui picos semelhantes ao catalisador obtido no difratograma da Figura 4, comprovando não haver diferença entre os produtos vendidos comercialmente e os sintetizados a partir de matérias-primas renováveis.



**Figura 5:** Difratogramas de Raios-X do Óxido de silício comercial, Óxido de Cálcio comercial e catalisador de Óxido de Cálcio suportado no SiO<sub>2</sub>.

Os resultados obtidos na caracterização dos catalisadores foram apresentados em forma de pôster na 34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia-SP, 2012.

### **Obtenção do Carbonato de Glicerol**

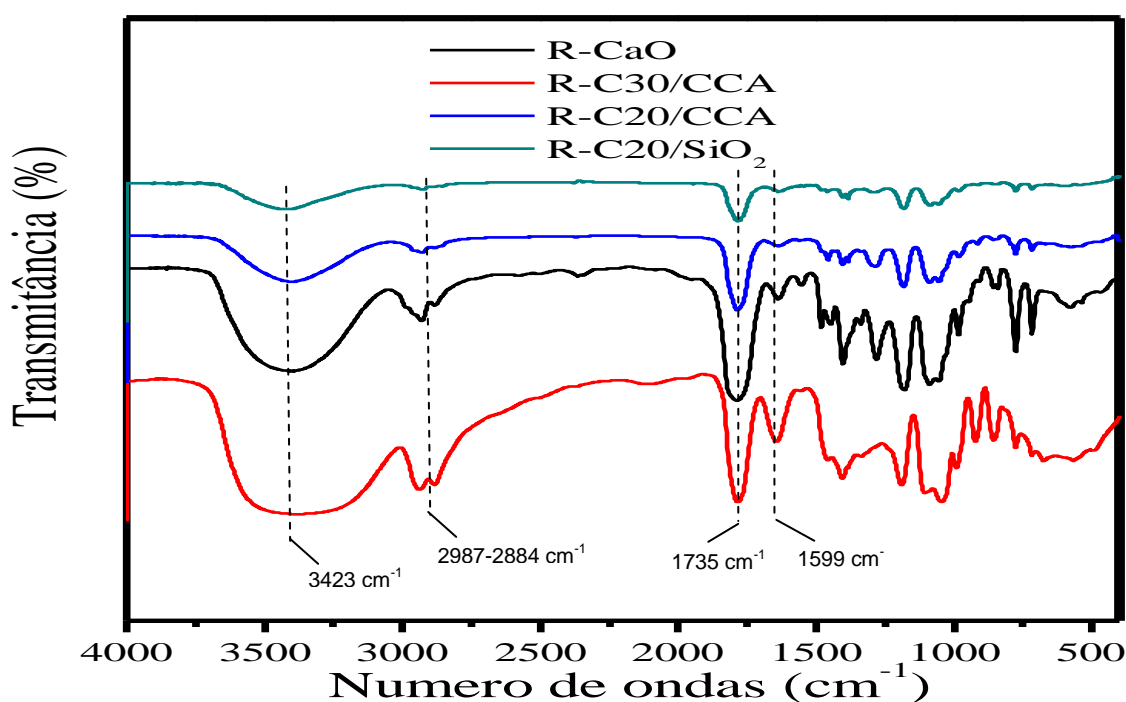
Os resultados preliminares indicaram que o composto obtido somente em quantidades significativas, foi o carbonato de glicerol. Conseqüentemente, após a recuperação do catalisador e a remoção do DMC e do metanol por evaporação, o resíduo da reação foi substancialmente composto pelo produto desejado, carbonato de glicerol, e glicerol que não reagiu.

Os Espectros no infravermelho da **Figura 6** evidenciam os resultados das reações de obtenção do carbonato de glicerol. Em apenas 90 min. de reação e temperatura de

aproximadamente 75 °C, já foi possível obter o resultado almejado. Esta afirmação pode ser confirmada pelo deslocamento da banda de transmitância de 1641  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada ao  $\nu(\text{C-O})$  do glicerol (**Figura 7**), para 1599  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada ao  $\nu(\text{C-O})$  de um carbonato cíclico.

É possível observar ainda na Figura 6 a presença de uma forte banda em 1735  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento de grupos carbonílicos, e esta banda é isenta para a molécula de glicerol, enfatizando a conversão a carbonato de glicerol. A intensidade desta banda varia de acordo com o catalisador empregado na reação. Observa-se que esta se intensifica com o uso do catalisador contendo 30% de óxido de cálcio suportado na cinza de casca de arroz (C30/CCA). A maior fração do óxido faz com que a superfície da cinza fique coberta por este, que é mais básico que o suporte, tendo essa grande fração de cobertura o catalisador passa a ser mais básico e conseqüentemente mais eficiente, já que a reação é realizada em meio básico.

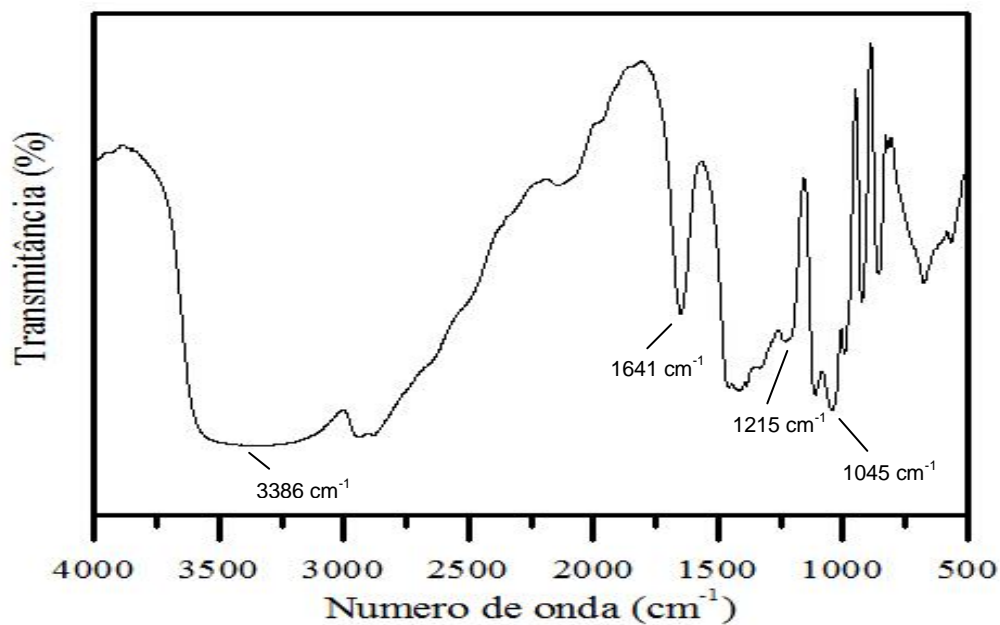
O espectro da reação utilizando o catalisador óxido de cálcio também mostra uma intensidade quanto a banda do grupo carbonila. O que condiz com o espectro descrito em (OCHOA-GÓMEZ *et al*, 2009), no qual descreve rendimentos acima de 95% para a síntese do carbonato do glicerol, na presença de catalisadores básicos heterogêneos.



**Figura 6:** Espectro de infravermelho para o carbonato de glicerol utilizando catalisadores oriundos de matérias primas renováveis.

Para efeito de comparação, encontra-se na **Figura 7**, o espectro no infravermelho do glicerol PA. Neste espectro, observa-se bandas de estiramento -OH em 3386  $\text{cm}^{-1}$  e bandas

de absorções correspondente às vibrações axial de ligação C-O de álcool secundário simétrico ( $1215\text{ cm}^{-1}$ ) e de ligação C-O de álcool primário ( $1045\text{ cm}^{-1}$ ). No espectro da Figura 6 nota-se uma banda de absorção intensa em  $3423\text{ cm}^{-1}$  referente à vibração axial da ligação -OH. A região de  $2987$  a  $2884\text{ cm}^{-1}$  apresenta as bandas relacionadas às vibrações axiais simétricas e assimétricas das ligações C-H dos metilenos.



**Figura 7:** Espectro no infravermelho do glicerol

## CONCLUSÃO

O aproveitamento da glicerina é fundamental para o sucesso da cadeia produtiva do biodiesel no Brasil. Dessa maneira, é viável aproveitá-la na síntese de novos materiais como o carbonato de glicerol.

Testes catalíticos com o glicerol e o carbonato de dimetila foram realizados no intuito de sintetizar o carbonato de glicerol. A reação foi realizada em meio básico, utilizando catalisadores provenientes de matérias-primas renováveis. O espectro no infravermelho comprovou que a casca de ovo de galinha é uma fonte para obtenção do óxido de cálcio. Assim como, a análise de DRX da cinza de casca de arroz evidenciou o seu potencial como suporte catalítico, podendo substituir a sílica comercial. Dessa forma, a combinação das propriedades químicas do CaO com a estabilidade mecânica da sílica, observado nos difratogramas dos catalisadores, revelam uma opção atrativa, devido ao seu baixo custo.

A conversão do carbonato de glicerol foi analisada por espectroscopia no infravermelho, no qual foram observadas bandas características desta molécula. O catalisador que apresentou melhor rendimento, em relação a intensidade da banda em  $1735\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento de grupos carbonílicos, foi o C30/CCA, comprovando dessa forma a eficácia do catalisador, proveniente de matérias-primas renováveis. Porém análises quantitativas ainda não puderam ser realizadas no intuito de calcular o rendimento de produto final.





## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALONSO, D. M.; MARISCAL, R.; GRANADOS, M. L.; MAIRELES-TORRES, P. *Catalysis Today*, **2009**, *143*, 167.
- ALVAREZ, M.G.; SEGARRA, A.M.; CONTRERAS, S.; SUEIRAS, J.E.; MEDINA, F.; FIGUERAS, F. *Chem. Eng. J.*, **2008**, *12*.
- ARAUJO, R. O., SOUZA, R. H., BARROS, I. C. L. 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – CD ROM da 35ª R.A. da SBQ, Águas de Lindóia-SP, CAT-023, **2012**.
- ARESTA, M. *J. Catal.* **2009**, *268*, 106.
- ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; NOCITO, F.; PASTORE, C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *257*, 149.
- BHER, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDNER, F. *Green Chem.* **2008**, *10*, 13.
- CLAUDE, S.; MOULOUGUI, Z.; YOO, J-W. Gaset, A. Patente US006025504A, **2000**
- CLIMENT, M.J. *J. Catal.* **2009**, *11*
- EISSEN, M.; METZGER, J.O.; SCHMIDT, E.; SCHNEIDEWIND, U. *Angew Chem Int Ed Engl*, **2002**, *41*, 414.
- GEORGE, J.; PATEL, Y., PILLAI, S.M. MUNSHI, P.J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *304*, 1.
- GÓMEZ-JIMÉNES-ABERASTURI, O.; OCHOA-GÓMEZ, R.; PESQUERA-RODRÍGUEZ, A.; RAMÍREZ-LOPEZ, C.; ALONSO-GRYGLEWICZ, S. *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 249.
- KALINKIN, A. M.; KALINKINA, E. V.; ZALKIND, O. A.; MAKAROVA, T. I.; *Inorg. Mater*, **2005**, *41*, 1073.
- KAMATH, S.R.; PROCTOR, A. *Cereal Chemistry*, **2008**, *75*, 484.
- KOVVAL, A.S., SIRKAR, K.K. *Ind Eng Chem Res.* **2002**, *41*, 2287.
- LI, J.; WANG, T. *Chemical Engineering and Processing*, **2010**, *49*, 530.
- LIU, X.J.; HE, H.Y.; WANG, Y.J.; ZHU, S.L.; PIAO, X.L.; *Fuel*, **2008**, *87*, 216.
- MACLEOD, C.S.; HARVEY, A. P.; LEE, A. F.; WILSON, K. *Chemical Engineering Journal*, **2008**, *135*, 63.
- MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C.; *Quim. Nova*, **2009**, *32*, 639.
- MOULOUGUI, Z. *OCL*, **2004**, *11*, 6
- MOULOUGUI, Z. Patente EU739888A, **1996**

- OCHOA-GÓMEZ, J. R.; GÓMEZ-JIMÉNES-ABERASTURE, O.; MAESTRO-MARDURGA, B.; PESQUERA-RODRÍGUEZ, A. Patente US6495703, **2002**
- OCHOA-GÓMEZ, J. R.; GÓMEZ-JIMÉNES-ABERASTURI, O.; MAESTRO-MADURGA, B.; PESQUERA-RODRÍGUEZ, A.; RAMÍREZ-LOPEZ, C.; LORENZO-IBARRETA, I.; TORRECILLA-SORIA, J.; VILLARÁN-VELASCO, M. C.; *Applied Catal.*, **2009**, 366, 315.
- PELET, S.; YOO, J.W.; MOULOINGUI, Z. *J. High Res. Chromatogr.* **1999**, 22, 276.
- PEREIRA, J. G.; OKUMURA, F.; RAMOS, L. A.; CAVALHEIRO, E. T. G.; *Quim. Nova*, **2009**, 32, 1661.
- REDDY, C.; REDDY, V.; OSHEL, R., VERKADE, J.G. *Energy Fuels* **2006**, 20, p1310
- RIBEIRO, F.; *Estudo das transformações químicas da glicerina sob irradiação de micro-ondas visando seu reaproveitamento como aditivo ao biodiesel*. Tese de Mestrado em Processos Térmicos e Químicos, UFMG - Cuiabá, **2009**.
- ROCKICKI, G.; PARZUCHOWSKI, P.; SOBIECKI, M. *Green Chem.*, **2005**, 7, 529.
- SANTAMARIA, J.; FIERRO, J. L. G. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2007**, 73, 317.
- SANTOS, A. F.; *Novas Perspectivas da Glicerina – Síntese de Novos Nitratos com Propriedades Farmacológicas e Melhoradores de Cetano*. Tese de Mestrado em Química - Curso de Pós-graduação em Química, UFPB - João Pessoa, **2009**.
- SHIEH, W-C.; DELL, S.; REPIC, O. *J Org Chem*, **2002**, 67, 2188.
- SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. A. *4º PDPETRO*, **2007**, 4, 176.
- STRAIN, F. Patente US2446145, **1948**
- TELES, J. H.; RIEBER, N.; HARDER, W. Patente US5359094, **1994**
- TUNDO, P.; ANASTAS, P.; BLACK D. *Pure Appl Chem*, **2000**, 72, 1207.
- WANG, H.; LU, B.; WANG, X. G.; ZHANG, J. W.; CAI, Q. H. *Fuel Process. Technol.* **2009**, 90, 1198.
- YOO J-W.; MOULOINGUI, Z.; GASET, A. Patente WO9840371, **1998**.