

Influência da Temperatura e da Natureza do Catalisador na Polimerização do Glicerol

Miguel de A. Medeiros

Departamento de Ciências Biológicas, UFT

Jeob de C. Rezende, Maria H. Araújo, Rochel M. Lago

Departamento de Química, UFMG

Resumo: Neste trabalho, a polimerização do glicerol na presença de catalisador ácido (H_2SO_4 ou H_3PO_4) e básico (NaOH), para produzir resinas termofixas foi investigada. Os resultados mostraram que as variáveis como a temperatura de reação, o tipo e a concentração do catalisador são críticas para a obtenção de bons rendimentos e seletividade para materiais poliméricos. Em condições otimizadas, i.e. H_2SO_4 como catalisador, 140 °C por 24 horas, foi possível obter polímeros com 98% de seletividade. Após polimerização, os materiais obtidos foram submetidos a extrações com diferentes solventes, i.e. água, THF e hexano. Os extratos foram caracterizados por ESI(+)-MS e por espectroscopia na região do infravermelho, que permitiram verificar a presença de oligômeros de até seis unidades monoméricas. Para menores tempos de reação, e.g. 4 horas, foi possível obter elevada seletividade (100%) para oligômeros, mas com baixa conversão de glicerol (25%). Além disso, verificou-se que os outros catalisadores (H_3PO_4 e NaOH) apresentam baixa atividade para promover a polimerização do glicerol, e.g. rendimento de 25% após 24 horas.

Palavras-chave: Glicerol, polimerização, resina termofixa, poliglicerol.

Influence of Temperature and Nature of the Catalyst on Glycerol Polymerization

Abstract: In this work, an investigation was made of the glycerol polymerization in the presence of acid (H_2SO_4 or H_3PO_4) and base (NaOH) catalysts to produce thermosetting resins. The results showed that the reaction temperature and catalyst concentration are critical to obtain good yield and selectivity. Under optimum condition, i.e. H_2SO_4 catalyst, 140 °C for 24 hours it was possible to obtain polymers with 98% selectivity. After the polymerization the materials were submitted to extractions with different solvents, i.e. water, THF and hexane. The extracts were characterized by ESI(+)-MS (Electro-Spray Ionization Mass Spectrometry) and by FTIR, showing the presence of short-chain oligomers (up to six units). For shorter reaction times, e.g. 4 hours, it was possible to obtain high selectivity (100%) for oligomers, but with low glycerol conversion (25%). It was also observed that the other catalysts (H_3PO_4 and NaOH) showed low activity to promote glycerol polymerization, e.g. yields of 25% after 24 hours.

Keywords: Glycerol, polymerization, thermosetting resin, polyglycerol.

Introdução

A crescente produção de biodiesel, através da transesterificação^[1-3] de óleos vegetais ou gorduras animais (Figura 1), em todo o mundo^[4] e em especial no Brasil, deve levar a um aumento significativo do volume de glicerol no mercado.

Para cada tonelada de triglicerídeos processada, são produzidos pelo menos 100 kg de glicerol^[4-6]. Como consequência, o preço do glicerol cai fortemente no mercado em todo o mundo^[7]. Essa queda de preço é uma tendência mundial, não sendo diferente no Brasil, que em 2005 registrou preços de glicerol em torno de R\$ 3000 t⁻¹, mas já em 2007, a mesma quantidade de glicerol era comercializada por R\$ 1700 t⁻¹^[8]. E nas regiões próximas às usinas de biodiesel, em 2009, o preço não ultrapassou R\$ 700 t⁻¹^[8]. Diante dessa situação, torna-se estratégico o desenvolvimento de novos processos para a conversão de glicerol em produtos de maior valor agregado^[9], pois a produção e mercado de glicerol, derivado da indústria petroquímica, já são estáveis.

Atualmente, o glicerol derivado da indústria petroquímica (que apresenta alta pureza) é empregado na produção de cosméticos^[10,11], fármacos^[12], bronzeadores^[13], aditivos alimentares^[10,11] e estabilizante para PVC^[14], aplicações que não são facilmente acessíveis para o glicerol derivado do biodiesel (que apresenta grau de pureza variável)^[15].

Uma alternativa de transformação química, entre diversas descritas na literatura^[15-25], para consumir parte desse glicerol derivado do biodiesel é a reação de polimerização (Figura 2), pois os polímeros produzidos podem ter diferentes aplicações, tais como substitutos de polióis, e.g. álcool polivinílico^[26], aditivos para tintas^[10], lubrificantes^[27], aditivos para cimentos^[4,28] e matéria-prima para produção de poliuretanas e resinas^[12] de aplicações pouco nobres.

Na reação de polimerização, as unidades de glicerol se condensam através dos grupos hidroxilas, formando éteres, que podem ter cadeias carbônicas de comprimento e complexidade variada. Vários trabalhos^[27,29-36] descrevem a polimerização do glicerol para obter oligômeros (Figura 2), ($1 \leq n \leq 18$), utilizando catalisadores homogêneos e heterogêneos. Nesses trabalhos, são apresentadas moléculas de cadeia curta e simples (di, tri, tetra, penta e hexaglicerol) como produto. No entanto, a polimerização para a formação de resinas termofixas derivadas da polimerização extensiva do glicerol (Figura 2), ($n \geq 19$), foi pouco estudada até o momento^[37].

Experimental

Glicerol P.A. (11 mmol), H_2SO_4 , H_3PO_4 ou NaOH, em concentrações variando entre 0,5 e 10 mol%, foram misturados em um reator de vidro de 200 mL. O sistema foi aquecido a 140, 180 ou 220 °C, por até 24 horas. Durante todo o período de reação, o sistema foi mantido sob vácuo.

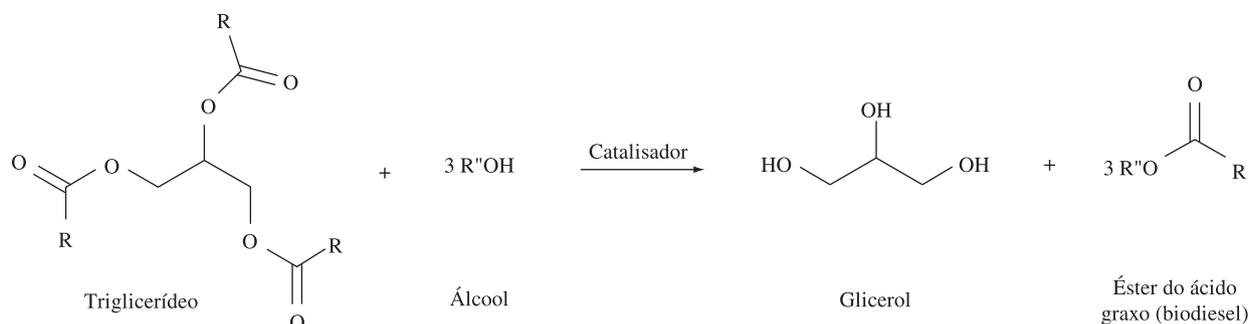


Figura 1. Produção de biodiesel, através da transesterificação de triglicerídeo.

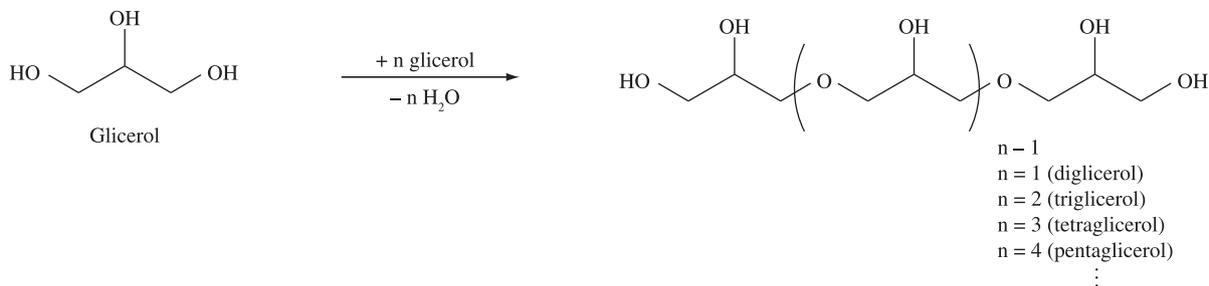


Figura 2. Polimerização do glicerol.

As reações foram monitoradas por análise termogravimétrica em uma termobalança Shimadzu TGA60H, em fluxo de nitrogênio (100 mL/min), com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os produtos foram caracterizados também por (i) espectroscopia vibracional na região do infravermelho em um equipamento Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System, na região de 4000 a 650 cm^{-1} , utilizando o método de reflectância – ATR, (ii) microscopia eletrônica de varredura em um equipamento JEOL-84A, (iii) análise elementar em um equipamento Perkin Elmer PE 2400 CHN Elemental Analyzer, (iv) análise térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC), em um equipamento Shimadzu DSC50 (atmosfera inerte de N_2 e razão de aquecimento de 10 °C/min) e (v) ESI(+)-MS – Espectrometria de Massas com Ionização por Electropray, em um equipamento Agilent-1100, em modo positivo.

As amostras de resinas foram submetidas a sucessivas lavagens com solventes em refluxo, por 4 horas, na seguinte ordem: hexano, tetrahydrofurano (THF) e água. Após a lavagem, verificaram-se nos solventes, através de ESI(+)-MS, a presença de glicerol, oligômeros e seus produtos de desidratação.

Resultados e Discussão

Neste trabalho foram investigadas duas diferentes variáveis na polimerização do glicerol: (i) efeito da temperatura e (ii) influência do catalisador.

(i) Efeito da temperatura

A polimerização do glicerol foi realizada na presença de 3 mol% de H_2SO_4 , em 4 horas de reação, em diferentes temperaturas (140, 180 e 220 °C). As amostras foram nomeadas com códigos, e.g. S3T4-140, onde S3 indica a concentração de catalisador H_2SO_4 (S3 = 3 mol% de H_2SO_4), T4 indica o tempo de reação (T4 = 4 horas de reação) e 140 indica a temperatura do sistema.

A polimerização catalítica do glicerol, em diferentes temperaturas, foi acompanhada utilizando análise termogravimétrica. A partir da análise dos resultados, foi possível identificar a fração glicerol convertida, seja em oligômero ou em polímero, presente nas amostras (Figura 3).

A análise das curvas apresentadas na Figura 3 indica que o experimento realizado a 140 °C (S3T4-140), produz pequena quantidade de oligômeros/polímero (25%), até mesmo após 4 horas de reação. Já os experimentos realizados a 180 e 220 °C (S3T4-180 e S3T4-220) produz grande quantidade de oligômeros/polímero (95%), desde a segunda hora de reação. Após a terceira hora de reação, 100% da massa do sistema (S3T4-180 e S3T4-220) correspondem a produtos de condensação do glicerol (oligômeros ou polímero). Esses resultados indicam que a elevação de temperatura é extremamente favorável para a maior atividade do sistema de oligomerização/polimerização do glicerol, mostrando que não há diferença, em rendimentos, para os sistemas a 180 e 220 °C, pois ambos são muito ativos e convertem totalmente o glicerol presente no meio (em 4 horas de reação).

Para quantificar o teor de oligômeros e também de polímero, presente nas amostras, foram realizadas extrações consecutivas com hexano, THF e água, solventes de polaridade distintas e capazes de dissolver apenas oligômeros e derivados. O material extraído, constituído basicamente de oligômeros, foi pesado e caracterizado por ESI(+)-MS. Através dos dados de ESI(+)-MS e do teor de material dissolvido nos solventes, pode-se calcular a seletividade para oligômeros e polímero presentes nas amostras S3T4-140, S3T4-180 e S3T4-220 (Tabela 1).

Ao analisar cada uma das amostras (S3T4-140, S3T4-180 e S3T4-220), observou-se que 140 °C é uma temperatura favorável para produzir oligômeros (di, tri, tetra e pentaglicerol) e seus produtos de desidratação, caracterizados no espectro ESI(+)-MS apresentado na Figura 4 (os sinais m/z 57 e 75; m/z 131 e 149; m/z 205 e 223; m/z 281 e 297 e m/z 371 são os íons derivados dos produtos de desidratação do glicerol, di, tri, tetra e pentaglicerol, respectivamente).

Na temperatura de 180 °C (S3T4-180) é obtido um material com seletividade de 82% para polímeros e apenas 18% para oligômeros e derivados, com taxa de conversão de 90%. Já a 220 °C (S3T4-220), observa-se total conversão do glicerol presente na amostra em produtos de oligomerização/polimerização. A seletividade para o material S3T4-220 ficou assim distribuída: 91% para polímeros e apenas 9% para oligômeros e derivados. Esses dois materiais (S3T4-180 e S3T4-220) foram então analisados por Análise

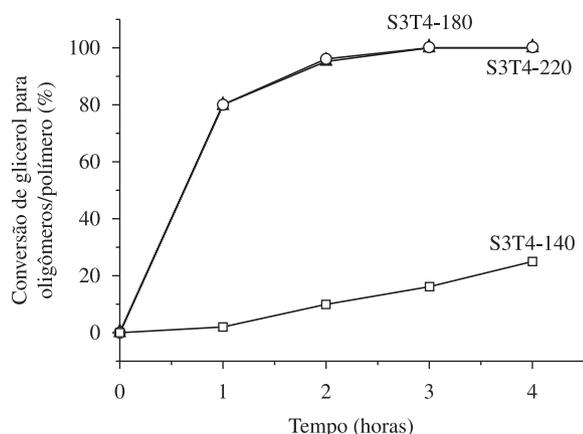


Figura 3. Formação de oligômeros/polímero, a 140 (S3T4-140), 180 (S3T4-180) e 220 °C (S3T4-220), em função do tempo.

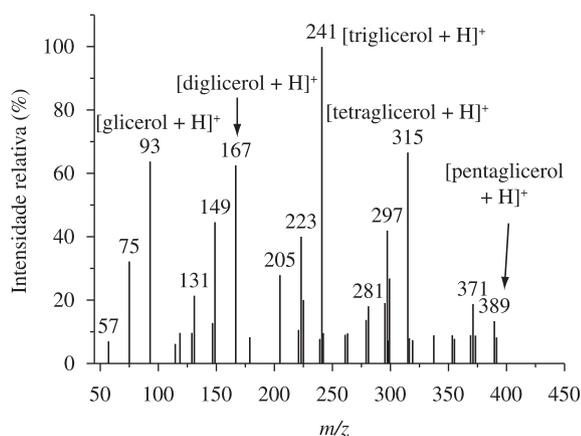


Figura 4. Espectro ESI(+)-MS da amostra S3T4-140, mostrando os sinais (M + 1) do glicerol e dos oligômeros.

Elementar (Tabela 2), que mostrou significativa redução da %H e %O com aumento da %C em relação ao glicerol. Esses resultados indicam a perda de moléculas de H₂O e a crescente reticulação da cadeia carbônica. A partir desses resultados é possível determinar a fórmula mínima de cada resina (S3T4-180 e S3T4-220), (Tabela 2), que evidencia o aumento do teor de carbono e redução do teor de hidrogênio e oxigênio.

Análise térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC) para as amostras S3T4-180 e S3T4-220 não mostraram eventos atribuídos à fusão ou à transição vítrea (T_g), indicando que os materiais não sofrem fusão, nem se tornam maleáveis ao serem aquecidos até 300 °C, quando se inicia a decomposição térmica dos materiais. Esses resultados sugerem que as cadeias do polímero (nas duas amostras, S3T4-180 e S3T4-220) apresentam grande quantidade de ligações cruzadas, o que dificulta a mobilidade das cadeias, não permitindo que os materiais se tornem maleáveis ou sofram fusão.

Para verificar grupos funcionais presentes na estrutura dos materiais S3T4-140, S3T4-180 e S3T4-220, realizaram-se análises por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (Figura 5). Observou-se que a elevação da temperatura (140-220 °C) influencia na diminuição das intensidades relativas dos grupos característicos do glicerol e oligômeros: bandas de estiramento OH (3386 cm⁻¹), de ligação C-O de álcool secundário simétrico (1215 cm⁻¹) e de ligação C-O de álcool primário (1045 cm⁻¹). É possível observar ainda a presença de uma forte banda em 1735 cm⁻¹ (que surge nas amostras S3T4-180 e S3T4-220) atribuída a grupos carbonilas, identificadas

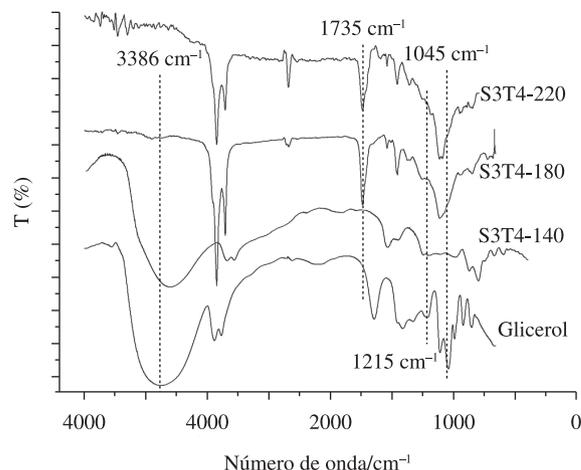


Figura 5. Espectros de Infravermelho das amostras de glicerol, S3T4-140, S3T4-180 e S3T4-220.

Tabela 1. Variação da temperatura na polimerização do glicerol^a.

Amostras	Temp. (°C)	Conv. (%)	Seletividade	
			Oligômeros e derivados ^b	Polímeros
S3T4-140	140	25	100	0
S3T4-180	180	90	18	82
S3T4-220	220	100	9	91

^a Condições de reação: glicerol = 11 mmol; H₂SO₄ = 0,3 mmol; t = 4 horas. ^b Produtos da condensação e desidratação.

Tabela 2. Dados de Análise Elementar do glicerol e das amostras de resina (S3T4-180 e S3T4-220).

Amostras	C (%) [*]	H (%) [*]	O (%) [*]	Fórmula mínima
Glicerol	39,1	8,7	52,2	C ₃ H ₈ O ₃
S3T4-180	58,0	7,1	34,8	C ₅ H ₇ O ₂
S3T4-220	59,0	5,6	35,5	C ₅ H ₆ O ₂

* percentagem de cada elemento presente na amostra.

como pertencentes a aldeídos, principalmente, acroleína (composto formado a partir da desidratação do glicerol – perda de 2 moléculas de H₂O – em meio ácido e em aquecimento a altas temperaturas⁽³⁸⁾).

As resinas S3T4-180 e S3T4-220 também foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Figura 6), que permitiu observar as principais formas de estruturação do material polimérico, em nível microscópico. As imagens exibidas na Figura 6a, b e c mostram, em corte longitudinal, estruturas esféricas que podem ser bolhas oriundas da liberação extensiva de vapor de água, durante a reação de polimerização. As superfícies dessas bolhas e também a superfície do material, apresentaram ondulações, que são características da redução de volume do polímero, logo após liberar vapor de água, quando o polímero ainda era maleável (antes do enrijecimento) (Figura 6c e d).

Em nível macroscópico, as resinas S3T4-180 e S3T4-220, se apresentam na forma de um polímero rígido, com brilho plástico e coloração preta.

(ii) Efeito do catalisador e de sua concentração

Com o objetivo de verificar a ação do catalisador no processo de oligomerização/polimerização do glicerol, selecionou-se a temperatura de 140 °C para o estudo da influência do catalisador. Inicialmente, foi verificado o efeito da natureza do catalisador, utilizando 3 mol% de H₂SO₄ (S3T4-140), H₃PO₄ (P3T4-140) e NaOH (B3T4-140), conforme é apresentado na Figura 7.

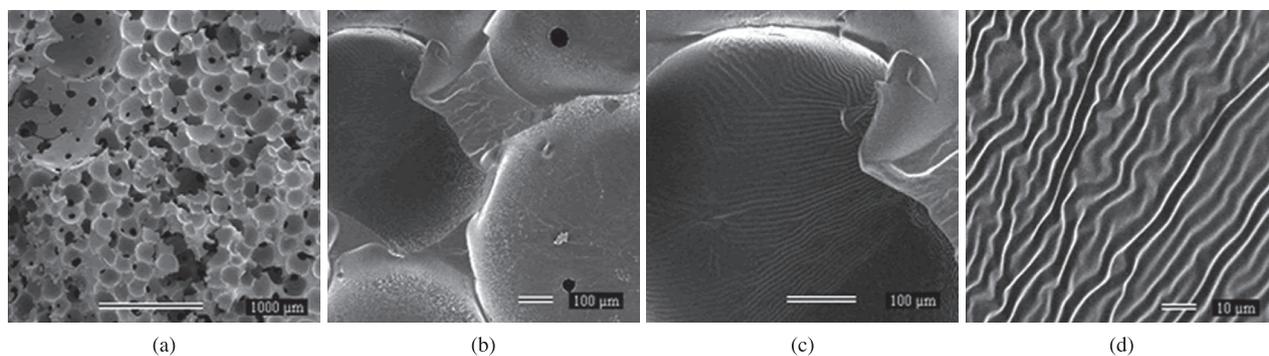


Figura 6. Imagens de MEV das resinas (S3T4-180 e S3T4-220).

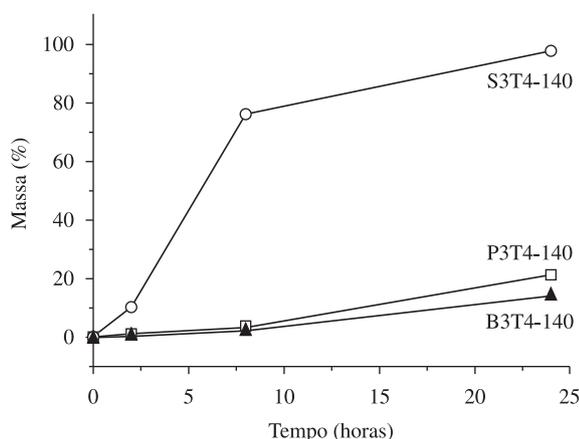


Figura 7. Comparativo entre diferentes catalisadores (S3T4-140: H₂SO₄, P3T4-140: H₃PO₄ e B3T4-140: NaOH) da oligomerização/polimerização do glicerol, a 140 °C.

Os sistemas promovidos por H₃PO₄ (P3T4-140) e NaOH (B3T4-140) apresentam baixa conversão em oligômeros/polímeros (14 - NaOH e 21% - H₃PO₄), mesmo após 24 horas de reação. Já o sistema promovido por H₂SO₄, desde a segunda hora de reação apresenta considerável formação de oligômeros/polímeros (11%), aumentando rapidamente ao longo do processo (76% em 6 horas), atingindo 98% em 24 horas.

A polimerização do glicerol é baseada na formação de éteres a partir da condensação entre duas (ou mais) moléculas (ou grupos OH) de álcool. E um dos mecanismos mais favoráveis para a formação de éteres é através da protonação de um grupo álcool (ROH 2), seguida da condensação de outro álcool e liberação de uma molécula de água^{39,40}. Dessa maneira, acredita-se que o H₂SO₄ protona com maior facilidade os grupos alcoóis, pois é um ácido relativamente forte, quando comparado com H₃PO₄ e NaOH.

Varição da concentração de H₂SO₄

A polimerização do glicerol foi realizada a 140 °C, variando a concentração (0,5; 1; 3 e 5 mol%) do catalisador H₂SO₄. Para acompanhar o processo de polimerização nas diferentes concentrações de catalisador, foram realizadas medidas de viscosidade da solução reacional a cada 15 minutos.

É conhecido que a polimerização catalítica do glicerol é um processo que pode alterar significativamente a viscosidade da solução, ao ponto de se formar um polímero reticulado, alongando a cadeia em duas dimensões, horizontal e vertical.

Como mecanismo para entender como é a variação da viscosidade, a partir da polimerização do glicerol, realizaram-se testes de viscosidade relativa (viscosidade da solução / viscosidade do glicerol) para amostras de reação com 0,5; 1; 3 e 5 mol% de H₂SO₄, durante os 60 minutos iniciais de reação (Figura 8).

As curvas apresentadas na Figura 8 indicam um aumento expressivo da viscosidade da solução, ao variar o percentual em mol do catalisador de 0,5-5%. Entretanto, esse aumento é gradativo, na medida em que se eleva a concentração de H₂SO₄. É interessante observar que o sistema promovido por 5 mol% de catalisador é bastante ativo, pois foram necessários apenas 45 minutos para produzir um polímero sólido (não foi possível medir a viscosidade, pois o material enrijeceu), enquanto que nos outros sistemas foram necessários pelo menos 120 minutos.

Os sistemas promovidos por 0,5; 1 e 3 mol% de H₂SO₄ mostraram perfis de curva de viscosidade semelhantes (Figura 8), mas com inclinações variáveis (quanto maior a concentração do catalisador, maior a inclinação da curva de viscosidade). Com o aumento da concentração de H₂SO₄ (0,5-3%) é esperado maior número de condensações simultâneas, consequentemente, a seletividade do catalisador para grupos hidroxilas reativos do glicerol diminui, originando estruturas complexas, que oferecem aumento de viscosidade à solução (em 60 minutos: sistema promovido por 0,5% → viscosidade relativa de 4; 1% → viscosidade relativa de 51 e 3% → viscosidade relativa de 169 vezes a do glicerol). Nos 15 minutos iniciais de reação, a viscosidade do meio praticamente não se altera. Acredita-se que durante esse período, esteja ocorrendo a formação de oligômeros lineares e seus produtos de desidratação. Entretanto, à medida que a reação de polimerização avança, as cadeias carbônicas dos éteres formados se tornam maiores e mais complexas, devido principalmente a formação de ramificações e algumas ligações entre cadeias paralelas de oligômeros e/ou polímeros. E é esse aumento do tamanho e complexidade das cadeias dos éteres formados que dá à solução, crescente viscosidade, atingindo 169 vezes a viscosidade do glicerol em apenas 60 minutos (sistema promovido por 3 mol% de H₂SO₄), pois a movimentação das cadeias fica cada vez mais difícil.

Varição da concentração de H₃PO₄

Os resultados observados através de análise termogravimétrica (Figura 7) mostraram que o ácido sulfúrico é um catalisador mais efetivo para a polimerização do glicerol do que o ácido fosfórico, em concentração de 3 mol%. Acredita-se que esse resultado seja explicado pela baixa dissociação do H₃PO₄ em solução de glicerol, o que não deve ocorrer com o H₂SO₄. Dessa maneira, variou-se a concentração do H₃PO₄ (3, 5 e 10 mol%) com o objetivo de compreender a ação desse catalisador na polimerização do glicerol. Os resultados desses experimentos estão apresentados na Figura 9.

A análise do gráfico apresentado na Figura 9 mostra que a elevação da concentração de catalisador H₃PO₄ favorece a oligomerização/polimerização do glicerol. Entretanto, mesmo utilizando 5 mol% de H₃PO₄, é observado rendimento de apenas 21% para oligômeros e ao elevar a concentração para 10 mol%, passa-se a observar a presença de polímero (12% da amostra), mas ainda há pequena quantidade de

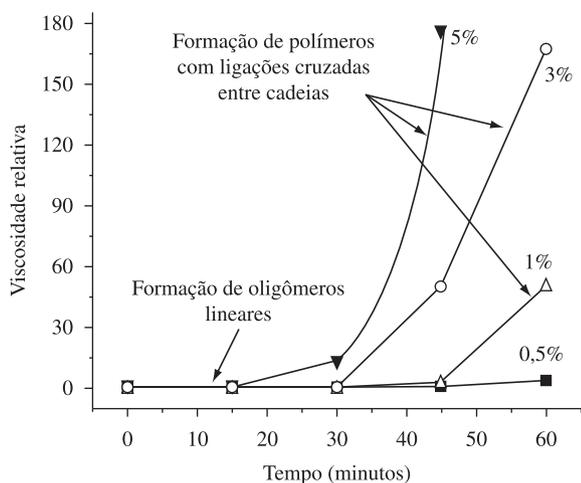


Figura 8. Variação da viscosidade relativa da solução, para a reação de polimerização do glicerol, com 0,5; 1; 3 e 5 mol% de H_2SO_4 (os valores de viscosidade são relativos ao do glicerol).

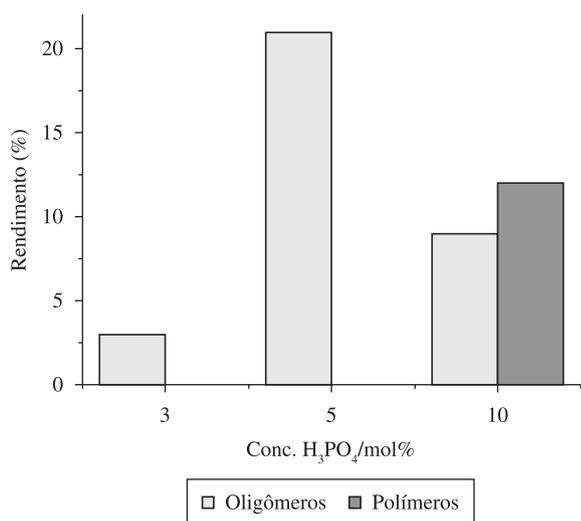


Figura 9. Rendimento para os oligômeros e polímeros, de acordo com a concentração de catalisador H_3PO_4 . Condições de reação: glicerol = 11 mmol, $T = 140^\circ C$ e $t = 8$ horas. Dados obtidos através de análise termogravimétrica.

oligômeros, apenas 9%. Esses resultados mostram que a elevação da concentração de H_3PO_4 favorece o processo de oligomerização/polimerização do glicerol, mas o aumento de rendimento para polímero ou oligômero não é significativo, quando comparado com o H_2SO_4 .

A partir dessa série de experimentos, variando a concentração de H_2SO_4 e H_3PO_4 , é possível verificar que o processo de polimerização do glicerol é grandemente favorecido por catalisadores fortemente ácidos, como H_2SO_4 . E a utilização de ácidos fracos e bases fortes se mostraram de pouca expressão para produzir oligômeros e/ou polímeros, com grandes rendimentos.

Conclusões

A oligomerização/polimerização do glicerol ocorre em sistema catalisado por ácidos e bases, em temperaturas iguais ou superiores a $140^\circ C$, com tempo de reação de até 24 horas. Entretanto, o processo é grandemente favorecido por catalisadores fortemente ácidos (tal como o H_2SO_4) e pouco promovido por catalisador básico (NaOH) ou ácido fraco (H_3PO_4).

A maior conversão de glicerol (100%) em oligômeros ou polímeros é atingida com o emprego de 3 mol% de H_2SO_4 e $220^\circ C$, em 4 horas de reação. Nessas condições, há seletividade de 91% para polímeros e apenas 9% para oligômeros. Já nas mesmas condições de reação, mas utilizando $140^\circ C$ como temperatura do sistema, observa-se seletividade de 100% para oligômeros, com 25% de conversão de glicerol. Empregando concentração de catalisador (H_2SO_4) maior, por exemplo, 5 mol%, é possível observar a formação de polímero sólido em apenas 45 minutos de reação. Já em concentrações menores (0,5; 1 e 3 mol%), é observada variação gradativa de viscosidade, que atinge 169 vezes a viscosidade do glicerol (quando se utiliza 3 mol% de H_2SO_4), em apenas 60 minutos.

A Espectrometria de Massas com Ionização por Electrospray se mostrou uma técnica importante para acompanhar a fase inicial da polimerização do glicerol, quando se observaram a formação de oligômeros (di, tri, tetra e pentaglicerol) e seus produtos de desidratação.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, CAPES e UFMG.

Referências Bibliográficas

- Rinaldi, R.; Garcia, C.; Marciniuk, L. L.; Rossi, A. V. & Schuchardt, U. - *Quim. Nova*, **30**, p.1374 (2007).
- Geris, R.; Santos, N. A. C. dos; Amaral, B. A.; Maia, I. S.; Castro, V. D. & Carvalho, R. M. - *Quim. Nova*, **30**, p.1369 (2007).
- Suarez, P. A. Z. & Meneguetti, S. M. P. - *Quim. Nova*, **30**, p.2068 (2007).
- Pagliaro, M. & Rossi, M. - "The Future of Glycerol: New uses of a versatile raw material", RSC Publishing, Cambridge (2008).
- Karinen, R. S. & Krause, A. O. I. - *Appl. Catal. A: Gen.*, **306**, p.128 (2006).
- Dasari, M. A.; Kiatsimkul, P. P.; Sutterlin, W. R. & Suppes, G. J. - *Appl. Catal. A: Gen.*, **281**, p.225 (2005).
- Behr, A.; Eilting, J.; Irawadi, K.; Leschinski, J. & Lindner, F. - *Green Chem.*, **10**, p.13 (2008).
- Jornal Valor Econômico, [http://www.valoronline.com.br/valoreconomico/285/empresasetecnologia/empresas/Glicerina+de+bi+odiesel+inunda+mercado+no+país+e+derruba+preços+...51,4289003.html](http://www.valoronline.com.br/valoreconomico/285/empresasetecnologia/empresas/Glicerina+de+bi+odiesel+inunda+mercado+no+país+e+derruba+preços+...), acessado em: 14 de fevereiro de 2008.
- Klepacova, K.; Mravec, D.; Hajekova, E. & Bajus, M. - *Petroleum and Coal*, **45**, p.54 (2003).
- Lemke, D. W. *U.S. Patent 6 620 904*, 2003. - *Chem. Abstr.*, **136**, p.370466 (2003).
- Mota, C. J. A.; da Silva, C. X. A. & Gonçalves, V. L. C. - *Quim. Nova*, **32**, p.639 (2009).
- Werpy, T. & Petersen, G. *Top Value Added Chemicals From biomass*, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Richland, (2004).
- Kimura, H. - *Appl. Catal. A: Gen.*, **105**, p.147 (1993).
- Kumar, T. N.; Sastry, Y. S. R. & Lakshminarayana, G. - *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **66** (1989).
- Medeiros, M. A.; Oliveira, D. L.; Sansiviero, M. T. C.; Araujo, M. H. & Lago, R. M. - *J Chem Technol Biotechnol (in press)*, DOI 10.1002/jctb.2309).
- Silva, C. X. A. da; Gonçalves, V. L. C. & Mota, C. J. A. - *Green Chem*, **11**, p.38 (2009).
- Silva, C. R. B. da; Gonçalves, V. L. C.; Lachter, E. R. & Mota, C. J. A. - *J. Braz. Chem. Soc.*, **20**, p.201 (2009).
- Cho, G. H. P.; Yeong, S. K.; Ool, T. L. & Chuah, C. H. - *J. Surf. Deter.*, **9**, p.147 (2006).

19. Diaz, I.; Marquez-Alvarez, C.; Mohino, F.; Pérez-Pariente, J. & Sastre, E. - *J. Catal.*, **193**, p.295 (2000).
20. Ramaya, S.; Brittain, A.; de Almeida, C.; Mok, W. & Antal, M. J. - *Fuel*, **66**, p.1363 (1987).
21. Atia, H.; Armbruster, U. & Martin, A. - *J. Catal.*, **258**, p.71 (2008).
22. Luna, F. J. & Schuchardt, U. - *Quim. Nova*, **24**, p.885 (2001).
23. Huber, G. W.; Shabaker, J. W. & Dumesic, J. A. - *Science*, **300**, p.2075 (2003).
24. Stein, Y. S.; Antal, M. J. J. & Jones, M. - *J. Anal. and Appl. Pyrolysis*, **4**, p.283 (1983).
25. Medeiros, M. A.; Sansiviero, M. T. C.; Araujo, M. H. & Lago, R. M. - *Appl. Clay Sci.*, **45**, p.213 (2009).
26. Medeiros, M. A.; Oliveira, L. C. A.; Gonçalves, M.; Araújo, M. H. & Lago, R. M. *Anais do 21º Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Málaga – ES (2008).
27. Barrault, J.; Jerome, F. & Pouilloux, Y. *Lipid Technol.*, **17**, p.131 (2005).
28. Moorer, H. H. & Anderegg, C. M. *US Patent US4204877* (1980).
29. Kraft, A. U.S. Patent 6 649 690, 2003. *Chem. Abstr.*, **139**, p.7661 (2005).
30. Eshuis, J. I.; Laan, J. A. & Potman, R. P. *U.S. Patent 5 635 588* (1997).
31. Jeromin, L.; Gutsche, B.; Bunte, R. & Jordan, V. U.S. Patent 5 710 350, 1998. *Chem Abstr.*, **121**,p.230325 (1998).
32. Klepáčová, K.; Miravec, E. & Bajus, M. - *Chem. Pap.*, **60**, p.224 (2006).
33. Lemke, D. W. U.S. Patent 2 002 058 781, 2002; *Chem. Abstr.*, **136**, p.370466 (2002).
34. Barrault, J.; Clacens, Y. & Pouilloux, Y. *Topics Catal.*, **27**, p.137 (2004).
35. Márquez-Alvarez, C.; Sastre, E. & Pérez-Pariente, J. *Topics Catal.*, **27**, p.105 (2004).
36. Medeiros, M. A.; Araújo, M. H.; Augusti, R.; Oliveira, L. C. A. & Lago, R. M. - *J. Braz. Chem. Soc.*, **20**, p.1667 (2009).
37. Medeiros, M. A.; Rezende, J. C.; Araújo, M. H. & Lago, R. M. *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Foz do Iguaçu- BR (2009).
38. Watanabe, T.; Iida, Y.; Aizawa, T.; Ainda, M. & Inomata, H. - *Bioresour. Technol.*, **98**, p.1285 (2007).
39. Solomons, T. W. G. - “*Química Orgânica*”, LTC, Rio de Janeiro (1996).
40. Smith, M. & March, J. - “*Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure*”, John Wiley & Sons, New York (2001).

Enviado: 16/11/09

Reenviado: 30/01/10

Aceito: 04/03/10

DOI: 10.1590/S0104-14282010005000033