

ETERIFICAÇÃO DO GLICEROL: UMA PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

ETHERIFICATION OF GLYCEROL: AN EXPLORATION TECHNOLOGY

Sergiane de Jesus Rocha Mendonça¹; Angela Maria Correa Mouzinho dos Santos²; Adeilton Pereira Maciel³; Caritas de Jesus Silva Mendonça⁴; Gilvanda Silva Nunes⁵; Fernando Carvalho Silva⁶

¹Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal- REDE BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão, São Luís-MA, Brasil
sergiane.ufma@gmail.com

²Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal- REDE BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão, São Luís-MA, Brasil
angela.ufma@gmail.com

³Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão – UFMA
São Luís-MA – Brasil
apm.ufma@gmail.com

⁴Programa de Pós-Graduação Energia e Ambiente, Universidade Federal do Maranhão – UFMA
São Luís-MA – Brasil
mendoncacaritas@ig.com.br

⁵Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal- REDE BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão, São Luís-MA, Brasil
gilvanda.nunes@hotmail.com

⁶Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal- REDE BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão, São Luís-MA, Brasil
fcs.ufma@gmail.com

Resumo

No intuito de melhorar as condições ambientais, como redução de gases tóxicos provenientes de combustíveis fósseis, a produção de biodiesel no Brasil vem aumentando desde 2008 com 2% a 7% de adição do biodiesel ao diesel mineral, o que proporciona um aumento na produção do glicerol bruto que sai dos reatores de produção junto com o biodiesel. A produção de éteres de glicerol com aplicação para aditivos para combustível é uma alternativa promissora para valorizar este subproduto. Este trabalho aborda a prospecção tecnológica sobre reações de eterificação do glicerol na presença de álcoois utilizando catalisadores ácidos e líquidos iônicos. Foram realizadas buscas nas seguintes bases de patentes: Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), European Patent Office (EPO), United States Patent and Trademark Office (USPTO), Derwent Innovations Index e World Intellectual Property Organization (WIPO). A pesquisa foi realizada de novembro de 2015 a janeiro de 2016, caracterizando um estudo documental. Foi possível observar que o código de classificação C07 estava presentes em todos os termos usados na busca, e que o WIPO é o escritório de patentes com maior número de depósitos, enquanto que o

INPI apresenta menor número, o que indica a necessidade da realização de mais estudos acerca desse tema em nosso País, haja vista que se trata de uma das políticas energéticas governamentais.

Palavras-chave: glicerol; eterificação; álcool; líquido iônico.

Abstract

In order to improve the environmental conditions such as reduction of toxic gases from fossil fuels, biodiesel production in Brazil has increased since 2008 with 2% to 7% because of the addition of biodiesel to the mineral diesel, which provides an increase in production crude glycerol coming out of production reactors with biodiesel. The production of glycerol ethers with application to fuel additives is a promising alternative to valorize this by-product. This paper addresses the technological prospecting on the glycerol etherification reactions in the presence of alcohols using acid catalysts and ionic liquids. The following patents databases searches were conducted: National Institute of Industrial Property (INPI), European Patent Office (EPO), United States Patent and Trademark Office (USPTO), Derwent Innovations Index and World Intellectual Property Organization (WIPO). The survey was conducted from November 2015 to January 2016, featuring a documentary study. It was observed that the C07 classification code was present in all terms used in the search, and that WIPO is the patent office with the highest number of deposits, while the INPI has a lower number, which indicates the need to perform further studies on this subject in our country, given that it is a government energy policies.

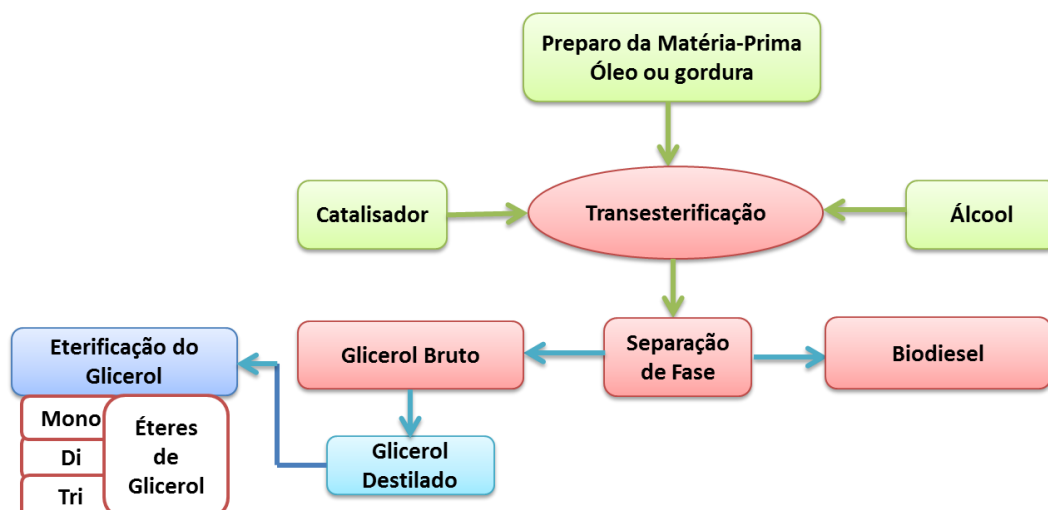
Key-words: glycerol; etherification; alcohol; ionic liquid.

1. Introdução

A implantação do Programa Nacional de Produção de Biodiesel, a fim de viabilizar a produção e uso do biodiesel no país, deu origem à Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira e altera alguns dispositivos anteriores. Entretanto, a obrigatoriedade efetiva de acréscimo de 2% de biodiesel ao óleo diesel comercializado no país deu-se no ano de 2008, com a denominação B2, adotada em todo território nacional (PNPB, 2004), tendo um acréscimo de 5% em 2010 (B5) e a partir de 2015 aos dias atuais a adição de biodiesel ao diesel está sendo de 7% (B7). A matéria-prima soja tem sido destaque para produção de biodiesel no Brasil, correspondendo a aproximadamente 70% da produção de biodiesel, seguido da gordura bovina, em torno de 23% e em terceiro lugar o óleo de algodão, como 3% em média (BIODIESELBR, 2016). Segundo a Agência Nacional de Petróleo, em outubro de 2015 a produção de biodiesel no Brasil foi superior a 350 milhões de litros, principalmente nos estados do Rio Grande do Sul, Mato Grosso e Goiás, acarretando em um volume considerável de glicerol, no qual 10 Kg do coproduto corresponde a 100Kg de biodiesel produzido (KERR, 2007).

O esquema do processo de produção de biodiesel através da reação de transesterificação está representado na Figura 1.

Figura 1 – Processo de Produção do Biodiesel e Glicerol



Fonte: Autoria própria

Após tratada, a matéria-prima reage com álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimas, tendo duas fases como produto reacional, que correspondem ao biodiesel e glicerol bruto. O biodiesel passa por processo de purificação, enquanto que o glicerol, bruto ou refinado, tem como destino a exportação para países como China e Holanda (BIODIESELBR, 2015), além da sua transformação em produtos de maior valor, mediante reações de oxidação, acetilação, desidratação, hidrogenólise e eterificação (CHIAPPE; RAJAMANI, 2011), aproveitando este composto e agregando valor à cadeia de produção de biodiesel.

2. Referencial Teórico

2.1 Eterificação do Glicerol

O glicerol possui diversas denominações e, segundo a IUPAC, tem nomenclatura propan-1,2,3-triol, correspondendo a um álcool cuja fórmula molecular é $C_3H_8O_3$, com grande solubilidade em água e natureza hidrofóbica devido aos três grupos hidroxilas presentes na molécula (PAGLIARO, 2010). O termo glicerina é utilizado como nome comercial do produto químico, cujo principal componente é o glicerol. A glicerina loira, conhecida no mercado internacional como *Grude Glycerin*, é assim denominada no Brasil por ter coloração amarela e teor de glicerol abaixo de 90%, enquanto que a glicerina refinada ou destilada é aquela que passa por um processo de purificação que a deixa livre de sais e de ésteres, com no mínimo 95% de pureza de glicerol (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009). Segundo dados da ANP, em novembro de 2015 as

exportações somaram 23,7 mil toneladas de glicerina bruta e refinada, faturamento de US\$ 5,4 milhões (BIODIESELBR, 2015).

Esterificação do glicerol corresponde à reação química, que converte o glicerol em éteres de glicerol, podendo ser mono, di- ou tri-éteres de glicerol. Esse tipo de reação possibilita o aproveitamento do glicerol obtido das reações de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais do processo de produção de biodiesel, por essa razão tem sido alvo de estudos por diversos pesquisadores que buscam novas aplicações para este produto. A adição dos éteres de glicerol tem como propósito melhorar a cetanagem do diesel, já que o seu aumento pelos aditivos causa um melhor desempenho do combustível, facilitando a partida a frio do motor e minimizando a emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio (NO_x) (SUPPES et al., 1997).

2.2 Álcool como agente esterificante do glicerol

Diversos procedimentos para obtenção de éteres de glicerol com álcoois e com alcenos têm sido testados em todo o mundo, o interesse da pesquisa é com a utilização do esterificante álcool, pelo fato de ser excelente agente esterificante do glicerol, em meio ácido, para produção de aditivos oxigenados para combustíveis.

Arredondo (2007) conseguiu produzir éter de glicerol usando álcoois como metanol e 2-propanol, e empregando como catalisadores as resinas de troca iônica Amberlyst-15 e Amberlyst-35, respectivamente. Klepáčová et al. (2007) conduziram a reação de esterificação utilizando o álcool terc-butílico, na presença de diferentes resinas de troca iônica Amberlyst. O álcool benzílico foi usado como agente esterificante nas reações realizadas por Mota et al. (2009), na presença do catalisador homogêneo p-tolueno sulfônico. Mendonça (2010), por sua vez, testou os álcoois benzílico e terc-butílico na presença de catalisadores ácidos homogêneos e heterogêneos, inclusive catalisadores de alumina modificada com cério. Lião et al. (2012) obtiveram éter de glicerol empregando o álcool terc-butílico e líquidos iônicos de imidazol. Mais recentemente, Jaworski et al. (2015) realizaram a esterificação do glicerol com álcool benzílico na presença de catalisadores de zircônia sulfatada, a fim de obter éteres de glicerol que pudessem ser empregados como aditivos de combustível para diesel e biodiesel.

Os catalisadores ácidos são os que mais favorecem a conversão do glicerol em éteres, tendo sido geralmente usados as resinas de troca iônica Amberlyst e algumas zeólitas, embora haja um grande interesse na utilização de líquidos iônicos como catalisadores ácidos para a indústria química (DUPONT, 2004), pois dependendo do ânion orgânico ou inorgânico empregado tem-se um efeito específico. Nas reações orgânicas os líquidos iônicos podem atuar como catalisadores homogêneos ou heterogêneos, dependendo dos reagentes envolvidos.

Uma prospeção acerca das diversas tecnologias já desenvolvidas e testadas pode elucidar muitos desses tratamentos e trazer nova luz aos estudos já realizados dentro e fora do País. Assim, o objetivo deste estudo foi realizar uma análise acurada acerca dos pedidos de patentes dentro desse tema, realizados em nível nacional e internacional entre 2000 a 2016, de forma a se ter uma melhor compreensão a respeito do avanço tecnológico dos processos de eterificação do glicerol utilizando álcoois na presença de catalisadores ácidos.

3. Metodologia

A prospeção tecnológica em estudo foi baseada em levantamento de pesquisa de pedidos de patentes depositadas tanto no Instituto Nacional de Propriedade Industrial do Brasil (INPI), como nas bases internacionais *Derwent Innovations Index*, *European Patent Office (EPO)*, *United States Patent and Trademark Office (USPTO)* e *World Intellectual Property Organization (WIPO)*.

A busca nas bases de dados de patentes foi realizada usando as opções de pesquisa avançada, com palavras-chave presentes tanto no título como no resumo, empregando ainda os recursos operadores booleanos, os caracteres de truncamento e a data de depósito de patentes compreendidos entre os anos 2000 a 2016. Esse período foi selecionado por serem os anos em que, em virtude de políticas energéticas e econômicas, evidenciou-se uma forte necessidade de se buscar novas aplicações para o glicerol bruto produzido da reação de transesterificação. Os termos e combinações utilizados para a pesquisa foram: eter* (ether*) AND glicer* (glycer*); eter* (ether*) AND glicer* (glycer*) AND alcool (alcohol); glicer* (glycer*) AND líquido iônico (ionic liquid); catalis* (catalys*) AND líquido iônico (ionic liquid). O caractere de truncamento asterisco (*) foi usado com o objetivo de facilitar a busca, logo o termo eter*, compreende eter e/ou eterificação, glicer* compreende glicerol, glicerina ou gliceril e o termo catalis*, compreende as palavras catálise, catalisador ou catalisado.

A pesquisa no banco de bases de patente do INPI ocorreu diretamente no site do Instituto (<http://www.inpi.gov.br/>), tendo sido realizada uma pesquisa avançada, com datas definidas, aplicando-se palavras-chave no título e no resumo, e utilizando-se os operadores booleanos AND, OR e AND NOT, além do artifício do truncamento pelo asterisco (*). Já a busca na base *Derwent Innovations Index* deu-se através do Portal de Periódicos da Capes (www.periodicos.capes.gov.br), tendo sido realizada uma pesquisa avançada por título (TI) entre os anos de 2000 a 2016, bem como empregados os operadores de booleanos já citados, parênteses e aspas (quando necessário), além da utilização do artifício de refinamento por códigos de IPC. No *European Patent Office (EPO)*, órgão oficial na Europa responsável pela gestão propriedade intelectual, a busca foi através do site (www.epo.org) tendo sido realizada a busca com as palavras-chave no título e no resumo e posteriormente realizado o refinamento da busca pelo IPC C07C. A pesquisa realizada no *United*

States Patent and Trademark Office (USPTO) foi baseada em busca direta no site do órgão (www.uspto.gov), que permitiu fazer a busca de patentes por palavras-chaves. A busca de patentes no *World Intellectual Property Organization* (WIPO) procedeu-se também diretamente no site (www.wipo.int), tendo sido iniciada com uma busca simples, depois avançada e finalmente refinada mediante recursos como análise de países, inventores, data, IPC principal, entre outros aspectos.

Após as buscas, realizadas no período de novembro de 2015 a fevereiro de 2016, os resultados das pesquisas foram exportados para o Microsoft Office Excel para tabulação dos dados e elaboração de tabelas e gráficos.

4. Resultados e Discussão

A Tabela 1 representa os números de patentes recuperadas, após combinação das palavras-chave encontradas nas bases consultadas na presente pesquisa.

Tabela 1 – Total de depósitos de patentes por palavra-chave e combinações, encontradas nas bases nacionais e internacionais

Palavras-chave	INPI	Derwent	EPO	USPTO	WIPO
eter* (<i>ether*</i>) AND glicer* (<i>glycer*</i>)	23	1388	558	23	530755
eter* (<i>ether*</i>) AND glicer* (<i>glycer*</i>) AND alcool (<i>alcohol</i>);	0	402	25	3	469818
glicer* (<i>glycer*</i>) AND liquido ionico (<i>ionic liquid</i>)	0	25	6	0	3809
catalis* (<i>catalys*</i>) AND liquido ionico (<i>ionic liquid</i>)	3	1068	561	40	11037

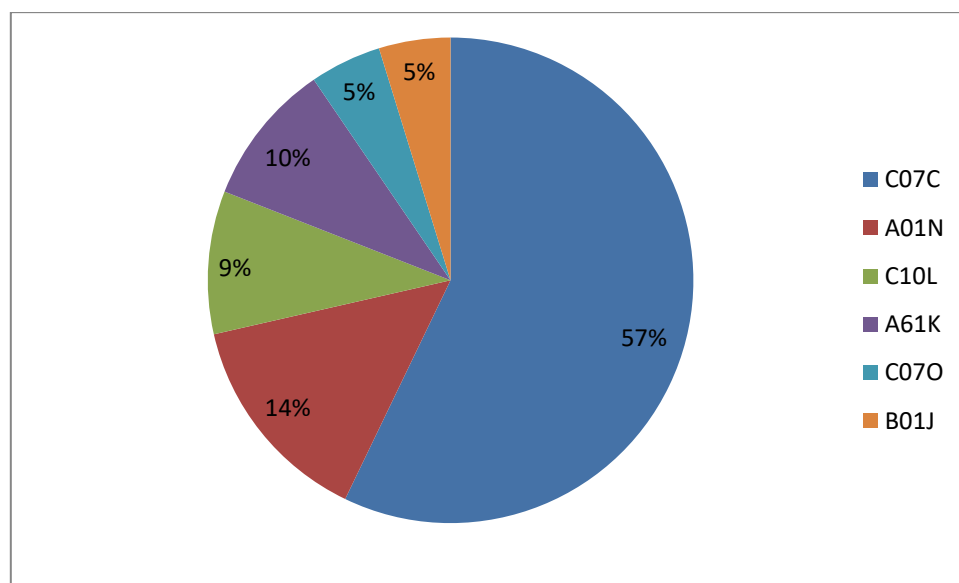
INPI - Instituto Nacional de Propriedade Industrial
 EPO - European Patent Office
 USPTO - United States Patent and Trademark Office
 Derwent - Derwent Innovations Index
 WIPO - World Intellectual Property Organization
 Fonte: Adaptado do INPI/ DERWENT/EPO/USPTO/ /WIPO

A combinação das palavras-chave eter* (*ether**) AND glicer* (*glycer**) resultou em um maior número de depósitos de patentes na maioria das bases pesquisadas, com exceção da EPO e USPTO. A busca pela combinação dos termos glicer* (*glycer**) AND liquido ionico (*ionic liquid*) foi devido a maioria das pesquisas de eterificação do glicerol serem realizadas na presença de catalisadores ácidos, tais como resinas de troca iônica Amberlyst, zeólitas, ácidos p-tolueno sulfônico e por existir poucos depósitos de patentes desta reação com líquidos iônicos, como se observa usando os termos glicer* (*glycer**) AND liquido ionico (*ionic liquid*), em que o número de patentes depositadas é bem menor e inexistente nas bases INPI e USPTO. No entanto, optou-se por fazer também uma busca com as palavras-chave catalis* (*catalys**) AND liquido ionico (*ionic liquid*).

liquid) a fim de verificar o quantitativo de patentes depositadas de líquidos iônicos como catalisadores, já que atuam em muitas áreas como solvente, percebendo-se então que nas bases INPI e USPTO no que se trata de líquido iônico como catalisador o quantitativo é pequeno em relação às outras bases.

Na Figura 2 tem-se o número de patentes encontradas em função da Classificação Internacional de Patentes (IPC), uma ferramenta utilizada para fins de classificação ou recuperação de documentos de patente, sendo que cada seção é identificada por uma letra maiúscula, de A a H. Por ocasião da busca no banco de depósitos do INPI, observou-se um maior número de patentes para a classificação Química, correspondente à letra C, seguida de Necessidades Humanas, letra A, e Operações de Processamento, letra B, dentro do tema eterificação do glicerol. A subclasse em destaque para a pesquisa mediante uso dos termos truncados éter* AND glicer* foi a C07C, demonstrando que as patentes depositadas classificam-se em sua maioria na Seção C (Química), Classe C07 (Química Orgânica), Subclasse C07C (Compostos Acíclicos ou Carboxílicos).

Figura 2 – Percentual de patentes recuperadas, de acordo com a classificação IPC



A01N - Conservação de corpos de seres humanos ou animais ou plantas ou partes dos mesmos;

A61k - Preparações para finalidades médicas, odontológicas ou higiênicas;

B01J - Processos químicos ou físicos, p. ex. catálise, química coloidal; aparelhos pertinentes aos mesmos;

C07C - Compostos Acíclicos ou Carbocíclicos

C10L - Combustíveis não incluídos em outro local; Gás Natural; Gás Natural de Sintético obtido de processos não abrangidos pelas subclasses; Gás liquefeito de petróleo; Usos de aditivos em combustíveis ou ao fogo; Acendedores de fogo.

Fonte: Adaptado do INPI

Observou-se que o código IPC C07C41 no banco de dados do INPI foi o mais encontrado, sendo equivalente ao tema preparação de éteres. No banco de dados *Derwent Innovations Index*,

após o refinamento da busca em Códigos de IPC, foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Total de depósitos de patentes pesquisadas nas bases Derwent por refinamento, considerando os códigos selecionados no IPC

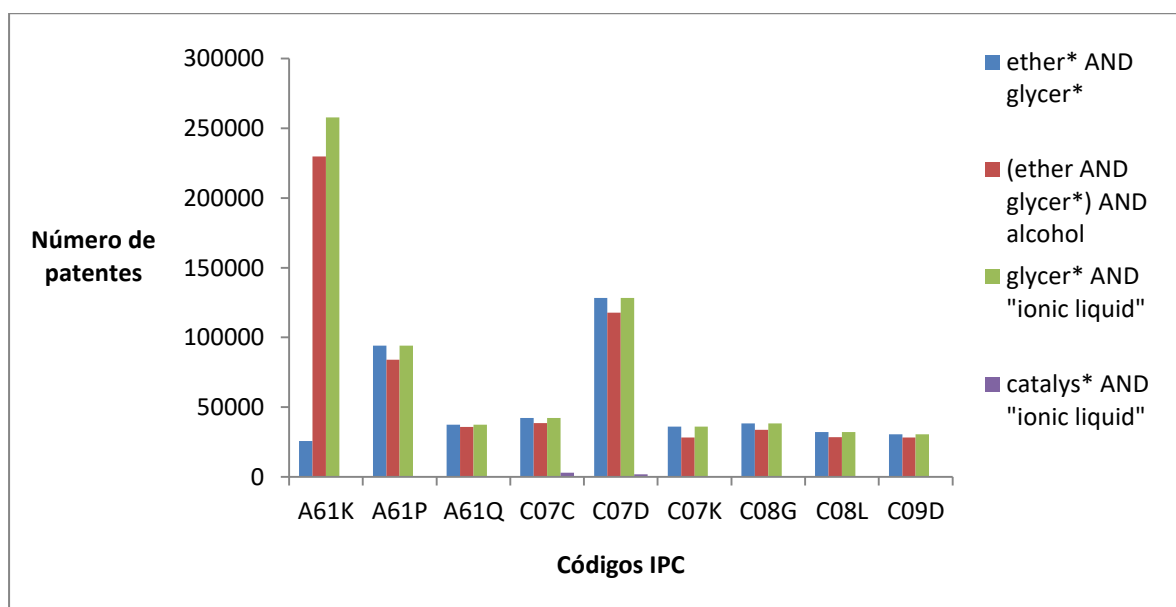
Palavras-chave	Derwent	Resultados Derwent por códigos C07C-041 e C07C-043
<i>ether*</i> AND <i>glycer*</i>	1388	81
<i>(ether*</i> AND <i>glycer*)</i> AND <i>alcohol</i>	402	19
<i>glycer*</i> AND “ <i>ionic liquid</i> ”	25	0
<i>catalys*</i> AND “ <i>ionic liquid</i> ”	1068	45

Fonte: Adaptado do DERWENT

Na Classificação Internacional de Patente (IPC), os códigos C07C-041 (Preparação de éteres) e C07C-043 (Éteres) foram escolhidos para refinar os resultados, por terem sido encontrados em maior quantidade na base do INPI. Percebeu-se, com isso, uma diferença significativa entre os resultados da busca na base de patentes do *Derwent*, após refinamento por classificação IPC, o que evidenciou a importância de se fazer tal recurso, pois as palavras-chave geralmente buscam patentes que não estão relacionadas ao conteúdo que se pretende encontrar, já através dos IPCs C07C41 e C07C43, foi possível obter resultados de depósitos de patentes relacionadas a produção de éteres de glicerol.

A Figura 3 representa a Classificação Internacional de Patentes de acordo com a busca por palavras-chaves na base WIPO, na qual se pode observar uma prevalência do código A61K para os termos *glycer** AND “*ionic liquid*” e *(ether** AND *glycer*)* AND *alcohol*, enquanto que o código C07C esteve presente nos quatro termos utilizados na busca, embora muito insignificante para o termo *catalys** AND “*ionic liquid*”.

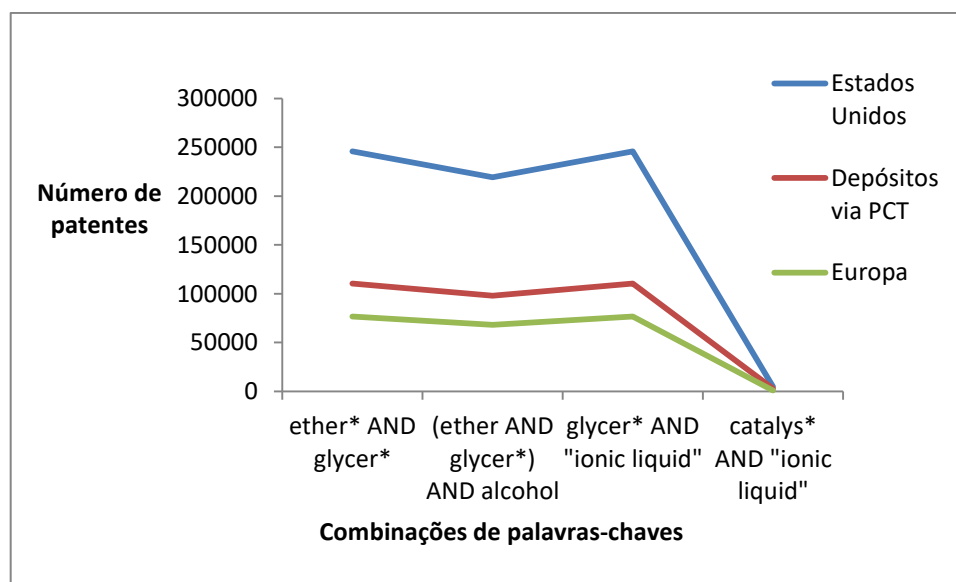
Figura 3 – Número de patentes recuperadas por código de IPC, na base da WIPO, em relação aos termos utilizados na busca



Fonte: Adaptado do WIPO

Quanto aos países que mais depositaram patentes nesse tema, por ocasião da busca na base da WIPO empregando os termos selecionados, destacam-se os Estados Unidos, como pode ser observado na Figura 4. Os depósitos via Tratado de Cooperação de Patentes (PCT) também tiveram destaque, seguidos das tecnologias depositadas via *European Patente Office* (EPO).

Figura 4 – Relação entre o local e o número de depósito de patentes



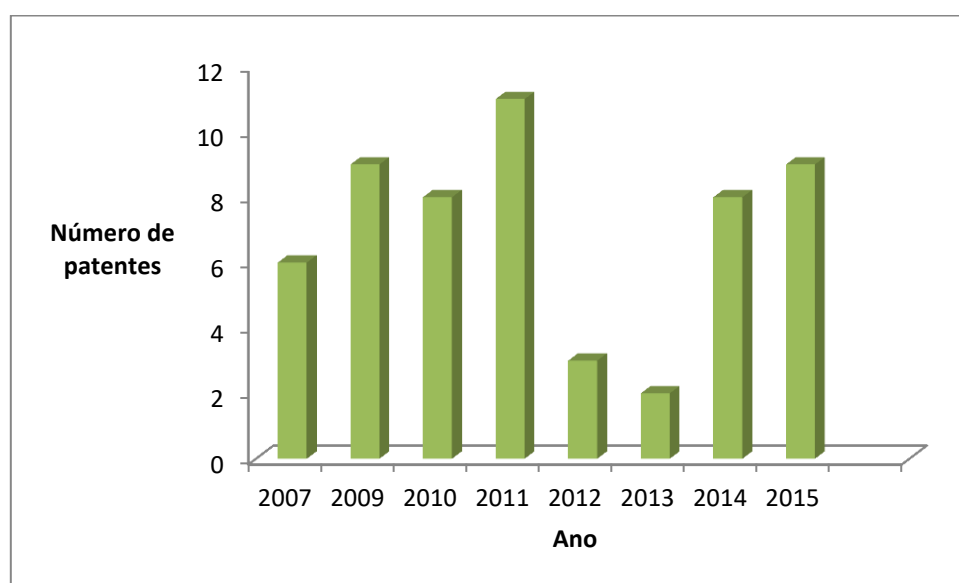
Fonte: Adaptado do WIPO

Nesse estudo, observou-se que o período compreendido entre 2009 e 2011 ocorreu a maior quantidade de depósitos de patentes no Brasil e no mundo sobre produção de éter de glicerol (Figura 5), embora o destaque tenha sido em 2011, havendo uma queda nos anos 2012 e 2013 e nos anos seguintes houve um aumento do número de depósitos, demonstrando o interesse e a necessidade

de se intensificar o número de pesquisas e conseqüentemente depósitos de patentes de novos produtos a partir do glicerol residual da produção de biodiesel.

Em 2011 o número de patentes depositadas teve destaque, provavelmente devido ao aumento de 5% de adição de biodiesel ao diesel no ano de 2010, demonstrando uma preocupação maior com a quantidade de subproduto gerado na transesterificação, que não é utilizado como combustível.

Figura 5 – Número de depósitos de patentes no Brasil e no mundo por ano de publicação dentro do tema “eterificação do glicerol”



Fonte: Adaptado doWIPO

Os resultados aqui apresentados podem ser considerados significativos para a área de biocombustíveis, porque revelam, mediante a descoberta de novos produtos, que agregarão valor ao glicerol, no decorrer da produção de biodiesel, um elevado potencial de aplicação na busca por alternativas sustentáveis na cadeia produtiva de biocombustíveis, com conseqüente aproveitamento desse resíduo industrial.

5. Conclusão

O levantamento de bases de patentes sobre eterificação do glicerol na base WIPO demonstrou um resultado bastante expressivo, confirmando um interesse significativo nas pesquisas sobre processos de preparação de éteres de glicerol, que implica diretamente no fortalecimento da produção de biodiesel no mundo, pois transforma o glicerol em aditivo para o próprio biodiesel, melhorando suas qualidades e agregando valor econômico. Entretanto, nos registros da Base de

Dados de Patentes Brasileira (INPI) foi observado um número menos significativo de registros de depósitos de patentes para os termos usados na busca.

Em relação ao número de depósitos de patentes por país foi verificado que os Estados Unidos possuem mais patentes registradas, ressaltando que grande parte destas refere-se a processos em que o agente eterificante são álcoois e os catalisadores são resinas de troca iônica ácida e zeólitas.

A busca com as palavras-chave (*ether** AND *glycer**) AND *alcohol* através dos Códigos de IPC na base *Derwent Innovations Index*, refinou ainda mais os resultados sobre os processos de eterificação do glicerol com álcoois, já que existem depósitos de patentes de eterificação do glicerol usando alcenos como agente eterificante.

O presente trabalho representa uma importante contribuição, pois pode nortear os trabalhos dos profissionais que atuam na área, haja vista que estes necessitam de constante atualização das tecnologias de referência desenvolvidas ao longo do tempo.

Referências

ARREDONDO, Victor. **Processes for converting glycerol to glycerol ethers**. US nº WO113776-A2, 05 abr. 2007, 11 out. 2007.

BIODIESELBR. **Exportação de glicerina fica estável em novembro**. Curitiba. Disponível em <<http://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/exportacao-glicerina-fica-estavel-novembro-091215.htm>>. Acesso em 23 dez. 2015.

BIODIESELBR. **Matérias-primas usadas para produzir biodiesel**. Curitiba. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/estatisticas/materias-primas-usadas-produzir-biodiesel.htm>>. Acesso em: 05 jan. 2016.

CHIAPPE, Cinzia; RAJAMANI, Sunita. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate in basic ionic liquids. **Pure And Applied Chemistry**, [s.l.], v. 84, n. 3, p.755-762, 15 jan. 2011. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1351/pac-con-11-07-06>.

DUPONT, Jairton. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. **J. Braz. Chem. Soc.**, [s.l.], v. 15, n. 3, p.341-350, jun. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-50532004000300002>.

EPO. **European Patent Office**. Disponível em: <<http://worldwide.espacenet.gov>>. Acesso em: jan. 2016.

INPI. **Instituto Nacional da Propriedade Industrial**. Disponível em: <http://www.inpi.gov.br/images/docs/tutorial_de_classificacao-hiperlink-11062014.pdf>. Acesso em: dez. 2015.

JAMRÓZ, Małgorzata E. et al. Mono-, di-, and tri-tert-butyl ethers of glycerol. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s.l.], v. 67, n. 3-4, p.980-988, jul. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2006.09.017>.

JAWORSKI, María A. et al. Glycerol etherification with benzyl alcohol over sulfated zirconia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 505, p.36-43, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.04.027>.

KERR, B.J., DOZIER, WILLIAN, BREGENDAHL, K. **Nutritional Value of Crude Glycerin for Nonruminants**. In: Proceedings of 23rd Annual Carolina Swine Nutrition Conference, November 13, 2007, Raleigh, North Carolina. p. 6-18.

KLEPÁČOVÁ, Katarína et al. Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 328, n. 1, p.1-13, ago. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2007.03.031>.

LIAO, Xiaoyuan et al. SO₃H-functionalized ionic liquids as efficient catalysts for the synthesis of bioadditives. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 96, p.74-79, abr. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.11.025>.

MENDONÇA, Sergiane de Jesus Rocha. **Síntese e caracterização de éteres de glicerina como aditivos oxigenados para o diesel**. 2010. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2010.

MOTA, Claudio J. A.; SILVA, Carolina X. A. da; GONÇALVES, Valter L. C.. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p.639-648, 25 mar. 2009.

PAGLIARO, Mario; ROSSI, Michele. **The future of glycerol: New uses os a versatile raw material**. [s.l.]: Rsc Publishing, 2010. 104 p.

PERIÓDICOS CAPES. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br/>>. Acesso em: jan. 2016.

PNPB, Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (Brasil). **Biodiesel: O novo combustível do Brasil**. 2004. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel>>. Acesso em: 05 dez. 2015.

SUPPES, G. J. et al. Cetane-Improver Analysis and Impact of Activation Energy on the Relative Performance of 2-Ethylhexyl Nitrate and Tetraethylene Glycol Dinitrate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 36, n. 10, p.4397-4404, out. 1997. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ie9702284>.

USPTO. **United States Patent and Trademark Office**. Disponível: <<http://www.uspto.gov>>. Acesso em: 4 dez. 2015.

WIPO. **World Intellectual Property Organization**. World patent report-a statistical review. WIPO: Geneva, 2015.

Recebido: 29/03/2016

Aprovado: 17/04/2017