

Síntese e determinação estrutural de derivados da glicerina a partir da reação de oxidação empregando o ácido tricloroisocianúrico

DANIEL DA SILVEIRA RAMPON¹
TALES LEANDRO COSTA MARTINS²

RESUMO

Essa pesquisa tem por objetivo estudar a reação de oxidação da glicerina empregando como agente oxidante o ácido tricloroisocianúrico (TIC), visando o desenvolvimento de uma nova metodologia para a obtenção de derivados desse triol, com maior valor agregado. As reações foram realizadas na presença de diferentes solventes, com especial atenção as reações em meio aquoso, monitorando-se variáveis como tempo, temperatura e estequiometria dos reagentes. Os produtos finais foram analisados por meio de espectroscopia de RMN ¹H e ¹³C. Nas reações em meio aquoso, observa-se a formação de derivados não oxidados da glicerina com baixos rendimentos e, em reações utilizando-se acetona como solvente, ocorre a formação do cetal (2,3-O-isopropilideno glicerol).

Palavras-chave: síntese orgânica, glicerol, ácido tricloroisocianúrico, cetal.

ABSTRACT

The main objective of this research was to study the reaction of oxidation of glycerol with the trichloroisocyanuric acid (TIC) as oxidant agent. The reactions were carried out in the presence

¹ Acadêmico do Curso de Engenharia Química/ULBRA - Bolsista BIC/FAPERGS

² Professor – Orientador do Curso de Química/ULBRA (taleslcm@gmail.com)

of solvents different and stoichiometries different, with special attention for the reactions in aqueous fase. The products had been analyzed by means of NMR spectroscopy of ^1H and ^{13}C . In the reactions in water, was observed the formation of derivatives of glicerol no-oxidated with low yields and in the reactions with acetone as solvent, occurs the formation of the ketal (2,3-O-isopropylidene glycerol).

Keywords: organic synthesis, glycerol, trichloroisocyanuric acid, ketal.

INTRODUÇÃO

A necessidade do uso de novas fontes renováveis de energia para a produção de combustíveis e matéria-prima para a indústria química tem levado ao desenvolvimento de novas tecnologias para a utilização de óleos vegetais para este fim.

No processo de transesterificação de óleos vegetais com álcoois obtêm-se ésteres de ácidos graxos que são amplamente empregados como plastificantes, solventes, biodiesel e nas indústrias de perfumaria e alimentícia. Nessa reação, o triglicerídeo presente nos óleos reage com o álcool, em catálise básica ou ácida, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol (1).

A produção de Biodiesel tem sido fortemente defendida como uma opção viável para a queima em conjunto em motores de combustão a diesel, existindo estudos que mostram uma ótima performance deste combustível também em motores convencionais.

A década de 90 foi decisiva em termos de avanços tecnológicos para o uso do biodiesel. As necessidades estratégicas de diversificar a matriz energética e as vantagens ambientais levaram muitos países, principalmente da União Européia, a investirem em tecnologia e

em legislações que estimulam o uso deste combustível alternativo. No Brasil este tema já faz parte da agenda de inúmeras instituições privadas e públicas, como a Petrobrás e a Eletrobrás, que investem em projetos nessa área.

O Estado do Rio Grande do Sul é um dos maiores produtores de óleos vegetais do país, tendo um destacado papel na produção de grãos. Grande parte desta produção é utilizada na alimentação e apenas uma pequena porção utilizada na indústria química como emulsificantes de cosméticos, detergentes e sabões, aditivos de polímeros, nas indústrias de couro, têxtil e papel, bem como de lacas e tintas.

A implantação pelo Governo Federal do uso de 2% de biodiesel acrescentado ao óleo Diesel, abre uma série de oportunidades para esse setor. As perspectivas são de aumentar gradativamente a quantidade de biodiesel, passando a 5%, 10% e 20% até o ano de 2020. O aumento da produção deste combustível acarretará na maior oferta de glicerina. Esta demanda poderá ser economicamente relevante ou um sério problema ao meio ambiente. Embora esse produto disponha de uma variada gama de aplicações industriais, novas pesquisas em outros segmentos poderão configurar definitivamente a área específica de pesquisa da "gliceroquímica".

A glicerina (**1**) (Figura 1), também chamada de glicerol (ou 1,2,3-propanotriol) é o principal subproduto na reação de transesterificação na produção de biodiesel.

O glicerol (**1**) tem atraído considerável atenção como material de partida em síntese orgânica, devido a sua fácil e crescente disponibilidade e sua alta funcionalização. Atenção especial tem sido dada a esses compostos em reações de oxidação para obtenção dos seus mais diversos derivados (Figura 1) (CARRETTIN et al., 2002; BIELLA & ROSSI, 2003; CARRETTIN et al., 2003; PORTA & PRATI, 2004).

Entre estes derivados, o ácido mesooxálico (**5**) (ácido cetomalônico) (Figura 1) é uma molécula altamente funcionalizada com potencial aplicação como intermediário sintético em síntese orgânica, cujo seu sal de cálcio é um potente agente hipoglicêmico conhecido por Mesoxan™ (ICN Pharmaceuticals). Somente para comparação, o fornecedor Fluka de reagentes químicos na Europa, vende glicerol à €0.026/g e o mesooxalato de sódio por €3.98/g, o que demonstra um excelente valor agregado e este composto (FLUKA, 2002).

O ácido 3-Hydroxi-2-oxopropiônico ou ácido b-hydroxypirúvico (**9**) (Figura 2) é um importante intermediário químico caracterizado por sua múltipla funcionalidade (DALMAS & DEMUYNCK, 1993; ABBADI & BEKKUM, 1996; GRYBEK & JOHNSTON. Patente norte-americana; SAUDA, FURUYOSHI & TANAKA. Patente japonesa; ARAKI & ANAZAWA. Patente japonesa).

Outros derivados da glicerina (**1**), como o ácido tartrônico (**4**), que possui um valor cerca de 30 vezes maior do que o ácido mesooxálico monohidratado, pode ser obtido através da oxidação

do ácido malônico com HNO_3 e a dihidroxiacetona (**7**), que pode ser obtido através de um processo enzimático, são importantes reagentes comerciais da chamada "química fina", porém, seus métodos de obtenção apresentam certas dificuldades (PAGLIARO & CIRMINNA, 2004).

Dependendo da seletividade do agente oxidante empregado, pode-se ter duas rotas diferentes para a obtenção dos derivados da glicerina (**1**). Uma é iniciada através da oxidação dos álcoois primários nas extremidades da cadeia e, em outra rota, a oxidação é iniciada no álcool secundário, como pode ser visto no Figura 1.

A oxidação catalítica de álcoois é uma área bastante ativa de pesquisa devido à relevância sintética e comercial destes compostos como matéria prima e produtos de química fina. Ganhando atenção também com relação ao crescimento dos problemas econômicos e ambientais que possuem indústrias tradicionais que usam processos de oxidação com quantidades estequiométricas de metais pesados ou ácidos minerais (SHELDON, ARENDS & DIJKSMAN, 2000).

A oxidação seletiva, por exemplo, de carboidratos, é uma conversão altamente desejável visto o número de substâncias que podem ser obtidas a partir de substâncias vindas de recursos renováveis e facilmente disponíveis, como é o caso também do glicerol (**1**).

Catalisadores clássicos para a oxidação em reações em fase líquida, principalmente aqueles metálicos, tem sido amplamente investigados na oxidação do glicerol (**1**) (KIMURA, TSUTO & WAKISAKA, 1993; KIMURA, 1993; GARCIA, BESSON & GALLEZOT, 1995; ABBADI & BEKKUM, 1996; PORTA & PRATI, 2004).

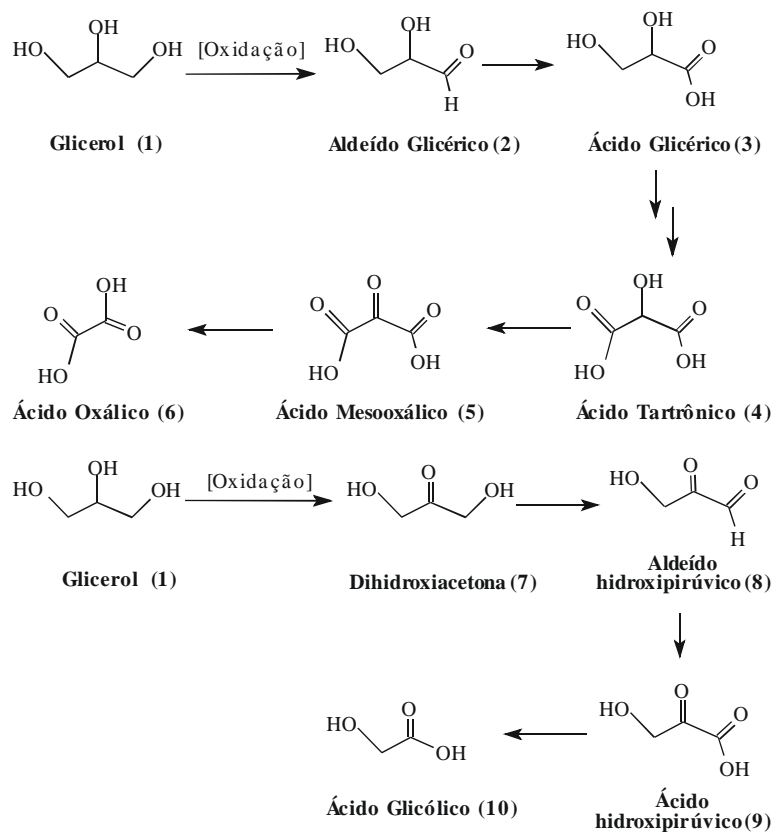


Figura 1 - Derivados obtidos através de dois caminhos sintéticos para reação de oxidação da glicerina (1).

A seletividade destas reações depende de várias condições reacionais, tais como a natureza do metal, as dimensões das partículas dos catalisadores, o suporte empregado e, de parâmetros experimentais como a temperatura e o acurado controle do pH, que determinam a estabilidade dos intermediários e suas interconversões (PRATI & ROSSI, 1998; BIANCHI, et al., 2000; BIELLA, PRATI & ROSSI, 2003; BIANCHI et al., 2003).

Reagentes orgânicos também têm sido empregados em reações de oxidação do glicerol (1) e seus derivados. A literatura descreve exem-

plos da utilização do iniciador radicalar TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil) utilizando ânions no meio como agentes oxidantes primários regeneradores do iniciador (PAGLIARO & CIRMINNA, 2003-2004). Estas reações são de aspecto muito importante, visto que os catalisadores são isentos de metais. Contudo, são reações realizadas em condições radiculares que exigem cuidados especiais em que o controle do pH deve ser rigorosamente monitorado.

A busca contínua para o desenvolvimento de métodos sintéticos para a preparação seleti-

va de compostos em condições brandas utilizando reagentes não tóxicos e de fácil obtenção e custo, tem conduzido pesquisadores ao uso de derivados de triazinas (como o ácido tricloroisocianúrico (**10**)) em aplicações na síntese orgânica (TILSTAM & WEINMANN, 2002; DE LUCA et al., 2003; GIACOMELLI, PORCHEDDU & DE LUCA, 2004; CUNHA et al., 2006; BARROS, 2005).

O ácido tricloroisocianúrico (TIC) (**10**) é um reagente que pode ser empregado tanto em reações de oxidação como em reações de cloração (HIEGEL & PEYTON, 1985; HIEGEL & NALBANDY, 1992; TILSTAM & WEINMANN, 2002; DE LUCA et al., 2003; GIACOMELLI, PORCHEDDU & DE LUCA, 2004; BARROS, 2005; CUNHA et al., 2006). É um composto estável, de fácil manipulação, baixo custo e facilmente disponível. Este composto tem sido amplamente utilizado como fonte de cloro, sendo empregado como desinfetantes em piscinas (comercialmente encontrado como "cloro estabilizado" com pureza em torno de 99%), agentes de limpeza e esterilizantes para banheiros, decolorantes em lavanderias, bem como na re-

moção de óleos e proteínas em aço inoxidável. Entretanto, sua utilização como reagente em síntese orgânica não é muito relatada, sendo exemplos raros na literatura (HIEGEL & NALBANDY, 1992; DE LUCA, GIACOMELLI & PORCHEDDU, 2001; TILSTAM & WEINMANN, 2002; DE LUCA et al., 2003; DE LUCA et al., 2003; GIACOMELLI, PORCHEDDU & DE LUCA, 2004; BARROS, 2005; CUNHA et al., 2006).

O desenvolvimento desta pesquisa também se justifica pela importância da busca de estratégias de síntese orgânica com matérias primas abundantes, de baixo custo e que possuem em seus derivados um excelente valor.

Com isso, os objetivos da pesquisa são estudar a utilização do TIC (**10**) na oxidação da glicerina, empregando-o como agente oxidante na presença de diferentes solventes, com especial atenção ao estudo de reações em meio aquoso, e elucidar a estrutura dos compostos sintetizados utilizando métodos espectroscópicos, principalmente Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C .

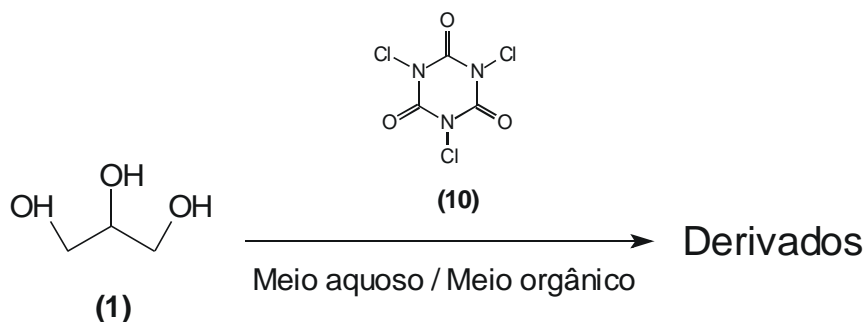


Figura 2 - Equação geral para estudo da oxidação do glicerol (1) empregando o TIC (10).

MATERIAL E MÉTODOS

As estruturas e pureza dos compostos utilizados foram determinadas através de espectroscopia de RMN ^1H e ^{13}C . O aparelho de RMN usado foi um Espectrômetro de RMN Multinuclear marca Varian 400MHz disponível no Centro Petroquímico de Pesquisa e Desenvolvimento (CEPPED) na Universidade Luterana do Brasil – ULBRA.

Foram utilizadas metodologias sintéticas convencionais nos procedimentos experimentais, variando-se condições reacionais de temperatura (0 °C à 120 °C), tempo (1 à 48 horas) e estequiometrias entre os reagentes. Atenção maior foi dada a utilização de água como solvente na reação, com vistas à boa solubilidade dos reagentes e o barateamento dos custos no processo. Com a expansão para o uso de solventes orgânicos, empregou-se acetona na relação estequiométrica 2,2:1 (1:10), baseado nas reações para álcoois primários e secundários desenvolvidas por Hiegel e colaboradores.

A identificação dos produtos foi realizada com a utilização dos espectros de RMN gerados. A análise dos espectros de RMN de ^1H dos extratos brutos das reações apresentou sinais em deslocamentos químicos sobrepostos. Assim, adotamos a utilização dos espectros de RMN ^{13}C devido a facilidade de visualização dos sinais e atribuição de seus deslocamentos químicos. Embora tenha sido realizada a obtenção de espectros de RMN ^1H , que foram usados comparativamente, estes não são discutidos devido ao efeito de sobreposição de sinais.

Reações de oxidação da glicerina em meio aquoso

O procedimento descrito é similar para todas as reações em meio aquoso. Definidas as condições de tempo, temperatura e estequiometria entre os reagentes adotados para a reação, iniciou-se o procedimento experimental. Em um balão de fundo redondo (250 mL) adiciona-se o glicerol (**1**) (4,6 g; 50 mmol) e 40 mL de água destilada e deionizada. Pesa-se o TIC (**10**) (1,16 g; 5 mmol) em balança analítica. Adiciona-se o ácido (**10**) lentamente ao balão. A partir deste momento inicia-se a contagem do tempo reacional. Caso seja necessário aquecimento, prepara-se um banho de aquecimento até a temperatura desejada, onde, após a adição do TIC (**10**), o balão é imerso até dois terços da altura de seu volume. Após o término da adição, acopla-se um condensador de refluxo à boca do balão, sendo também fixado ao suporte universal por meio de adaptadores. Passado o tempo definido para a reação, desliga-se a agitação. Nesse momento é finalizada a contagem do tempo reacional. Separa-se o precipitado da parte aquosa através de filtração simples. Transfere-se a solução aquosa para um funil de extração líquido-líquido, onde através de três lavagens utilizando acetato de etila (3 x 30 mL) separa-se a fase orgânica. Seca-se a solução através da adição de sulfato de magnésio e filtra-se. Em seguida evapora-se o solvente em aparelho rota- evaporador, concentrando-se a reação. Prepara-se a amostra em DMSO deuterado (500 mL), transferindo-se uma alíquota do extrato bruto para tubo de RMN. As amostras do extrato bruto foram analisadas através de espectroscopia de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C .

Reações de oxidação da glicerina em meio orgânico

Em um balão de fundo redondo (250 mL) de 2 juntas, adiciona-se o glicerol (**1**) (0,92 g; 10 mmol) e 20 mL de acetona (p.a.). Adiciona-se piridina (**20**) (1,2 mL; 14,3 mmol) a solução utilizando-se uma seringa de vidro (5 mL). Caso seja necessário aquecimento, prepara-se um banho de aquecimento em óleo até a temperatura desejada. Acopla-se a uma das juntas do balão um condensador de refluxo fixando-o no suporte universal por meio de adaptadores. Em seguida adiciona-se o TIC (**10**) (1,02 g; 4,5 mmol), que é dissolvido em acetona (40 mL), e goteja-se lentamente através de um funil de adição de líquidos acoplado ao sistema durante um período de 2 minutos. Após o término do tempo reacional, filtra-se a solução orgânica. Evapora-se o solvente em aparelho rotaevaporador em um balão (250 mL) e separa-se o extrato bruto concentrado utilizando-se uma coluna cromatográfica rápida. Monta-se a coluna em uma capela com exaustão, acoplando-se um kitassato à um funil sinterizado de borda alta (200 mL, \varnothing 55 mm), ambos fixados por garrafina a um suporte universal. Prepara-se o meio estacionário usando um papel filtro qualitativo cortado no diâmetro do funil, uma camada de algodão e uma camada de silicagel (100 mm) (diâmetro de partícula de 63 mm). Filtra-se à vácuo o concentrado utilizando-se primeiramente hexano, depois clorofórmio e por último etanol. Transfere-se cada fração e evapora-se o solvente em aparelho rota-evaporador. Preparam-se as amostras em DMSO deuterado (500 mL), transferindo-se uma alíquota do extrato bruto para tubo de RMN. As frações obtidas foram analisadas através de espectroscopia de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos primeiros experimentos foi utilizada a estequiometria 1:1. Nessa condição não obtivemos êxito na conversão para derivados oxidados do glicerol (**1**), observando-se somente sua degradação.

Em seguida, foram estudadas condições de estequiometria 25:1 testando o efeito do excesso de glicerol (**1**) no meio. Observamos que houve consumo do glicerol (**1**), contudo baixo rendimento na formação de derivados.

Na condição estequiométrica 10:1 observamos o maior consumo e conversão do glicerol (**1**), constatando a maior formação de produtos.

Embora ocorra a formação de derivados, não há indícios de oxidação do glicerol, pois não foi verificado a presença de sinais em deslocamentos altos (p.e. acima de δ 160 ppm), região característica de carbonilas (ou carbono sp^2). Propõe-se que estes sinais representem a formação de derivados não oxidados, possivelmente clorados, ou rearranjos de éteres ou cetais do glicerol (**1**). Outros métodos espectroscópicos, tais como espectroscopia de massas, serão utilizados para demais estudos.

Observamos também que o aumento da temperatura nas reações acarretou em uma maior formação de compostos, apresentando uma maior variedade de sinais de carbono, sendo este um parâmetro que está contribuindo para produção de diferentes derivados, os quais chamamos de não oxidados.

Em outra abordagem da pesquisa, realizamos o estudo na presença de solventes orgânicos. Na Tabela 1 apresentamos as condições estudadas em reações utilizando acetona, na

estequiometria 2,2:1. Estas reações foram realizadas baseadas nos trabalhos de Hiegel e colaboradores com álcoois primários e secundários, conforme apresentado na revisão bibliográfica.

Nestas condições é utilizado piridina (**20**) para minimizar a formação de cloro, o qual desprende-se do TIC (**10**) na reação com o ácido clorídrico do meio.

Tabela 1- Condições reacionais - Glicerol (1) e TIC (10) em acetona (Estequiometria 2,2:1).

REAÇÃO	TEMPO (horas)	TEMPERATURA (°C)
Reação 1	½	T.A.
Reação 2	2	T.A.
Reação 3	3	T.A.
Reação 4	24	T.A.
Reação 5	24	50

T.A. = Temperatura Ambiente.

Nas condições da reação 5 da Tabela 1 observa-se um melhor rendimento na conversão do glicerol (**1**). Através da análise espectral do extrato bruto da reação, pode-se visualizar a formação de um com-

posto majoritário na reação. O espectro (Figura 3) resultante de uma purificação prévia em coluna cromatográfica com acetato de etila forneceu seis sinais de carbonos presentes na estrutura.

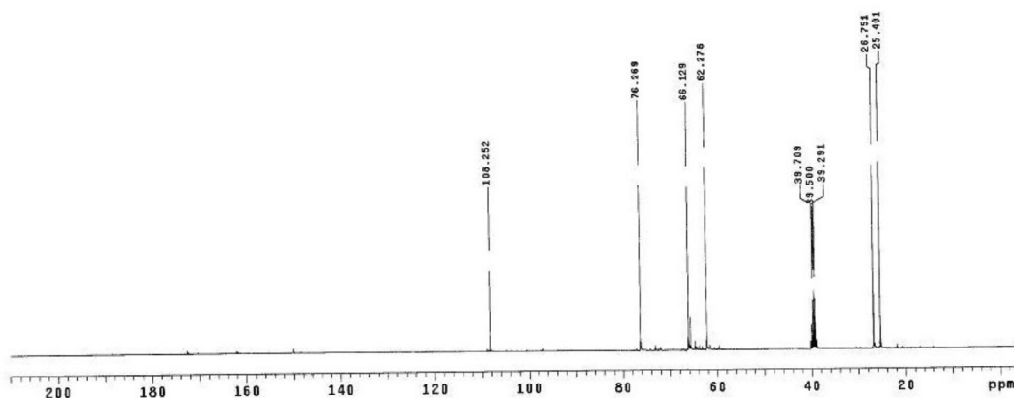


Figura 3 - Espectro de RMN ¹³C da Reação 5, Tabela 1.

As atribuições dos sinais de RMN (Figura 3) indicam a formação de um cetil (**26**) (2,3-O-isopropilideno glicerol) (Figura 4). Conforme o espectro, podemos atribuir os seguintes deslocamentos, observando-se a numeração dos carbo-

nos na estrutura de **26**. Em d 26,75 e 25,40 ppm observa-se o deslocamento dos carbonos metílicos (CH₃) C6 e C5. No deslocamento d 108,25 ppm observa-se o carbono quaternário C4. O carbono C3 em deslocamento químico de d 66,13 ppm

encontra-se um pouco mais desblindado em relação ao seu deslocamento anterior na estrutura da glicerina (d 63 ppm) (**1**). Devido a mudança do ambiente químico sobre esse carbono observa-se que os carbonos das extremidades da glicerina passam a apresentar deslocamentos químicos levemente diferentes. O deslocamento do carbono C1 em d 62,28 ppm, não sofreu mudan-

ças tão significativas no deslocamento, pois seu ambiente químico não diferiu muito do inicial na estrutura principal do glicerol (**1**). Devido a formação do cetal sobre os oxigênios (O3 e O2) observa-se a desblindagem do carbono C2, aumentando o deslocamento químico (d 76,27 ppm) em relação ao da estrutura inicial da glicerina (d 73 ppm).

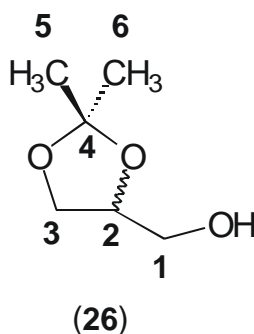


Figura 4 - Estrutura do cetal (**26**) (2,3-O-isopropilideno glicerol).

CONCLUSÕES

Nossos experimentos preliminares em meio aquoso foram significativos e indicam novos caminhos reacionais a serem seguidos. Observamos a formação de derivados não oxidados do glicerol nessas reações. A análise das condições reacionais sugere que estes compostos variam sua estrutura juntamente com o aumento da temperatura. Propõe-se que estes compostos sejam derivados possivelmente clorados e, ou poliéteres. Para o isolamento e elucidação estrutural destes derivados estão sendo utilizados outros métodos espectroscópicos, como por exemplo, espectroscopia de massas.

A metodologia foi expandida para o uso de solventes orgânicos, observando-se que

nas primeiras reações utilizando acetona como solvente, ocorreu a proteção do glicerol, formando seu respectivo cetal (**26**) (2,3-O-isopropilideno glicerol) (Figura 4). Este composto é um importante intermediário sintético em síntese orgânica. Está sendo pesquisada a utilização deste cetal como material de partida para oxidação seletiva do álcool primário em sua estrutura, que, com posterior desproteção fornece derivados oxidados do glicerol, possuindo um valor agregado ainda maior.

A pesquisa visa continuar ampliando os estudos das reações com diferentes solventes e condições, sendo os resultados preliminares apresentados apenas qualitativos.

AGRADECIMENTOS

Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Extensão da ULBRA, CEPED – Centro Petroquímico de Pesquisa e Desenvolvimento e FAPERGS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBADI, A.; BEKKUM, V.H. Selective chemo-catalytic routes for the preparation of B-hydroxypyruvic acid. **Applied Catalysis A: General**, v.148, p.113-122, 1996.

ARAKI, K.; ANAZAWA, S. Patente japonesa. n. 61 199 795.

BARROS, J.C. Trichloroisocyanuric acid (TCCA). **Synlett**, v.13, p.2115-2116, 2005.

BIANCHI, C. et al. Gold on carbon: influence of support properties on catalyst activity in liquid-phase oxidation **Catalysis Letters**, v.85, p.91-96, 2003.

BIANCHI, C. et al. Selective liquid phase oxidation using gold catalysts. **Topics in Catalysis**, v.13, n.3, p.231-236, 2000.

BIELLA, S.; PRATI, L.; ROSSI, M. Selectivity control in the oxidation of phenylethane-1,2-diol with gold catalyst. **Inorganica Chimica Acta**, v.349, p.253-257, 2003.

BIELLA, S.; ROSSI, M. Gold catalyzed oxidation of aldehydes in liquid phase **Journal Molecular Catalysis A**, v.197, p.207-212, 2003.

CARRETTIN, S. et. al. Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst

in aqueous sodium hydroxide. **Chemical Communications**, v.7, p.696-697, 2002.

CARRETTIN, S. et. al. Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.5, p.1329-1336, 2003.

CATÁLOGO de Produtos Químicos FLUKA, 2002.

CUNHA, A.C. et al. Cloreto isocianúrico e cloreto cianúrico: aspectos gerais e aplicações em síntese orgânica **Química Nova**, v.29, n.3, p.520-527, 2006.

DALMAS, V.; DEMUYNCK, C. An efficient synthesis of sedoheptulose catalyzed by spinach transketolase. **Tetrahedron: Asymmetry**, v.4, p.1169-1172, 1993.

DE LUCA, L.; GIACOMELLI, G.; PORCHEDDU, A. A mild and efficient alternative to the classical swern oxidation. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.66, n.23, p.7907-7909, 2001.

DE LUCA, L.; GIACOMELLI, G.; PORCHEDDU, A. A very mild and chemoselective oxidation of alcohols to carbonyl compounds. **Organic Letters**, v.3, n.19, p.3041-3043, 2001.

DE LUCA, L. et al. Trichloroisocyanuric/tempo oxidation of alcohols under mild conditions: a close investigation. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.68, p.4999-5001, 2003.

GARCÍA, R.; BESSON, M.; GALLEZOT, P. Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. **Applied Catalysis A: General**, v.127, n.1/2, p.165-176, 1995.

GIACOMELLI, G.; PORCHEDDU, A.; DE LUCA, L. [1,3,5]-triazine: a versatile heterocycle in current applications of organic chemistry. **Current Organic Chemistry**, v.8, n.15, p.1497-1519, 2004.

GRYBEK, R.S.; JOHNSTON, F.B. Patente norte-americana. n. 3 884 674.

HIEGEL, G.A.; NALBANDY, M. The oxidation of secondary alcohols to ketones with trichloroisocyanuric acid. **Synthetic Communications**, v.22, p.1589, 1992.

HIEGEL, G.A.; PEYTON, K.B. Chlorination of ketones with trichloroisocyanuric acid **Synthetic Communications**, v.15, n.5, p.385-392, 1985.

INDÚSTRIA Farmacêutica ICN Pharmaceuticals, atualmente Valeant Pharmaceuticals International.

KIMURA, H. Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst by using a fixed bed reactor **Applied Catalysis A: General**, v.105, p.147-158, 1993.

KIMURA, H.; TSUTO, K.; WAKISAKA, T. Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v.96, n.2, p.217-228, 1993.

PAGLIARO, M.; CIRMINNA, R. One-pot homogeneous and heterogeneous oxidation

of glycerol to ketomalonic acid mediated by TEMPO. **Advances Synthesis & Catalysis**, v.345, n.3, p.383-388, 2003.

PAGLIARO, M.; CIRMINNA, R. Oxidation of tartronic acid and dihydroxyacetone to sodium mesoxalate mediated by TEMPO. **Tetrahedron Letters**, v.45, p.6381, 2004.

PORTA, F.; PRATI, L. Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity. **Journal of Catalysis**, v.224, p.397-403, 2004.

PRATI, L.; ROSSI, M. Gold on carbon as a new catalyst for selective liquid phase oxidation of diols. **Journal of Catalysis**, v.176, p.552-560, 1998.

SAUDA, K.; FURUYOSHI, I.; TANAKA, H. Patente japonesa, n. 03 091 489.

SHELDON, R.A.; ARENDS, I.W.C.E.; DIJKSMAN, A. new developments in catalytic alcohol oxidations for fine chemical synthesis **Catalysis Today**, v.57, p.157-166, 2000.

TILSTAM, U.; WEINMANN, H. Trichloroisocyanuric acid: a safe and efficient oxidant **Organic Process Research and Development**, v.6, p.384-393, 2002.