

# Nanoarcillas sintéticas para ser empleadas en la valorización de glicerol a carbonato de glicerilo

## Synthetic nano-clays to be used in the valorization of glycerol to glycerol carbonate

Presentación: 11/10/2019

Doctorando:

**Dalma Sofía Argüello**

Centro de Investigación y Tecnología química -CONICET- Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba  
[darguello@frc.utn.edu.ar](mailto:darguello@frc.utn.edu.ar)

Director/es: **Mónica Crivello**. Codirector/es: **Griselda Eimer y Nancy Bálsamo**.

### Resumen

El biodiesel se considera una alternativa verde para reducir las emisiones de carbono. Su producción está acompañada de un 10% en peso de glicerol como subproducto, por lo que resulta factible que pueda ser utilizado como materia prima renovable para favorecer económicamente el proceso. La conversión catalítica de glicerol hacia productos de mayor valor agregado, como el carbonato de glicerilo es una opción atractiva porque es una sustancia considerada como un sustituto verde de importantes compuestos derivados del petróleo como carbonato de etileno o carbonato de propileno. Además, presenta numerosas aplicaciones como disolvente polar de alto punto de ebullición, agente humectante para arcillas cosméticas y como disolvente para activos medicinales y productos de cuidado personal, etc. Una alternativa sustentable para producirlo es la transesterificación entre el glicerol y un alquil carbonato empleando catalizadores sólidos, en condiciones suaves de proceso. Dentro de los materiales asequibles para ser utilizados como catalizadores heterogéneos surgen los óxidos mixtos derivados de las nanoarcillas aniónicas sintéticas. Estos materiales presentan gran interés por la posibilidad de nano-diseño a medida, control de accesibilidad a sitios activos y muy bajo costo de síntesis. En este plan de tesis se sintetizarán arcillas aniónicas de Mg y Al, modificadas con Li, Cs, Ni, Zn, Cu, etc., con el fin de aumentar su actividad y selectividad para ser empleados en la valorización de glicerol para obtener carbonato de glicerilo, empleando procesos amigables con el medio ambiente.

Palabras claves: Glicerol, Carbonato de glicerol, Catálisis heterogénea, Óxidos mixtos.

### Abstract

The use of biodiesel is an environmentally friendly alternative to reduce carbon emissions. The production of biodiesel occurs with 10% w/w of glycerol as a byproduct, so it is desirable that it can be used as a renewable raw material to economically favor the process. The catalytic conversion of glycerol to products with higher added value, such as glyceryl carbonate, is an attractive option. It is considered as a green substitute for important petroleum-derived compounds such as ethylene carbonate or propylene carbonate. In addition, it has many applications such as high boiling polar solvent, moisturizing agent for cosmetic clays and as a solvent for medicinal assets and personal care products, etc. A sustainable way to produce glycerol carbonate is the transesterification between the glycerol and an alkyl carbonate through solid catalysts in smooth process conditions. Among the materials available to be used as heterogeneous catalysts, the mixed oxides derived from synthetic anionic nano-clays arise. These materials have the possibility of custom nano-design, access control to active sites and very low cost of synthesis. In this thesis plan anionic clays of Mg and Al, modified with Li, Cs, Ni, Zn, Cu, etc., will be synthesized in order to increase their activity and selectivity to the valorization of glycerol to obtain glycerol carbonate through a friendly environment process.

Keywords: Glycerol, Glycerol carbonate, Heterogeneous catalysis, Mixed oxides.

## Introducción

La utilización de biodiesel es considerada una alternativa verde para reducir las emisiones de carbono. La producción de este biocombustible es acompañada por un 10% P/P de glicerol como subproducto, que debe ser reutilizado como materia prima renovable para favorecer económicamente el proceso (U.S. Energy Information Administration, 2018). Desde las últimas décadas, del total del glicerol producido, más del 60% proviene de la industria del biodiesel (Ganapati y Payal, 2014). La producción de este biocombustible sigue aumentando y/o al menos buscando mejorar la eficiencia de los procesos (López, 2018). Por lo tanto, el aumento de la demanda de biodiesel continuará suministrando glicerol en abundancia, que ha vuelto indispensable la búsqueda de nuevas vías de valorización y de aplicación y es aún materia pendiente a nivel tanto científico como industrial.

La conversión catalítica de glicerol se ha investigado hacia productos de mayor valor agregado, tales como monoglicéridos (Bálsamo y col., 2017; Bálsamo y col., 2018), acroleína (Corma y col., 2005), ácido glicérico y carbonato de glicerilo (CG), entre otros. El CG es una opción muy atractiva para la valorización debido a que se trata de una sustancia química relativamente nueva en el mercado y es considerada un sustituto verde de importantes compuestos derivados del petróleo como carbonato de etileno o carbonato de propileno. Además, es disolvente polar de alto punto de ebullición, intermediario de síntesis orgánica y en la síntesis de policarbonatos, poliuretanos, polímeros, etc. Debido a su baja toxicidad, índice de evaporación e inflamabilidad y a su capacidad de hidratación, se lo emplea como agente humectante para arcillas cosméticas y como disolvente para activos medicinales y productos de cuidado personal.

Mizuno y col (2010) informaron la síntesis enzimática de CG a partir de glicerol y carbonato de dimetilo con un 74 % de conversión y una selectividad de 80,3 % pero el proceso todavía resulta demasiado costoso. Algunos autores reportan la síntesis de CG a partir de glicerol y urea con liberación de gas de amoníaco empleando altas temperaturas (Sun y col., 2014; Wang y col., 2018), o utilizando catalizadores como hidrotalcita y compuestos tipo hidrotalcita (Manikandan y col., 2018; Algoufi, 2017; Parameswaram y col., 2018). Sin embargo, el uso de urea requiere trabajar a presión reducida con el fin de separar el gas amoníaco y para evitar la formación de productos secundarios indeseables, tal como el ácido isociánico y biuret. El método más utilizado para obtener el CG es la transesterificación entre glicerol y fosgeno, compuesto tóxico. En contraposición, la alternativa más prometedora es la transesterificación entre glicerol y alquil carbonatos debido a que las condiciones del proceso son más favorables con el medio ambiente (Álvarez, 2013). Recientemente, se han empleado óxidos mixtos de Al-Mg dopado con diferentes cationes logrando una importante actividad cuando se incorporó Ni (Liu y col., 2014). Mientras que Simanjuntak y col. (2013) emplearon óxidos mixtos de La-Mg para la reacción.

De los antecedentes reportados, entre los materiales viables para ser utilizados como catalizadores heterogéneos, se encuentran las nanoarcillas aniónicas sintéticas tales como las hidrotalcitas, los hidróxidos dobles laminares y sus óxidos mixtos provenientes del proceso de descomposición térmica. Estos materiales poseen estructura laminar; cuando su composición es solo Mg y Al, se los denomina hidrotalcitas. La fórmula general de estos materiales es:  $[M^{2+}_{(1-x)} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} [A^{n-x/n} mH_2O]^{x-}$ , donde  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  son cationes de metales mono, di, tri y tetravalentes, tales como: Li, Mg, Cu, Fe, Co, Al, Zn, etc., mientras que A representa el anión compensador de cargas, generalmente carbonato, que junto con "m" moléculas de agua se ubican en el espacio interlaminar; x puede variar entre 0,17 y 0,33, dependiendo de la combinación de metales di y trivalentes. Las propiedades de los HDL están fuertemente influenciadas por la composición y naturaleza de los aniones y cationes.

Por descomposición térmica de los HDL se obtienen óxidos metálicos mixtos (OMM). Estos materiales presentan alta área superficial, estabilidad térmica y dispersión homogénea de la fase activa, de allí la importancia de sintetizarlos desde los HDL como precursores. La incorporación de un tercer metal en la estructura de los HDL puede modificar su comportamiento catalítico tanto en la actividad como en la selectividad. Los OMM alcanzan una composición homogénea a escala molecular y muestran un comportamiento particular comparado con los óxidos metálicos puros, debido a la combinación de distintas fases en la red molecular. Es por ello que pueden presentar coexistencia de diferentes composiciones de fases entre el "bulk" y la superficie, como así también distintos tipos de terminaciones con diferentes funciones en superficie como M-OH, M=O, M-O-M. Todo lo mencionado anteriormente hace que su comportamiento catalítico varíe. De allí la importancia de diseñar un material con propiedades específicas tanto en composición como características ácidas, básicas o redox que favorezcan su utilización como catalizadores en las reacciones de transesterificación.

## Metodología

Se sintetizaron HDL por el método de coprecipitación directa que consistió en la adición por goteo de dos soluciones preparadas, una a partir de nitratos de Mg, Al y el tercer metal a incorporar y la otra de  $Na_2CO_3$  para conseguir, por precipitación simultánea, la estructura de los hidróxidos dobles laminares. El medio propicio para la precipitación debe ser básico y se logra mediante una solución de NaOH que se adiciona lentamente, manteniendo el pH constante en un valor de  $10 \pm 0,2$ . Una vez terminado el goteo, para garantizar la formación de la estructura se mantuvo en agitación continua por 4 h y luego la etapa de envejecimiento durante 18 h. El sólido formado se separó por filtración

al vacío y se lavó con agua destilada hasta alcanzar un valor de pH = 7, con el propósito de extraer todos los iones que no forman parte de la estructura. Finalmente, para eliminar la mayor cantidad de agua, se lo seca en estufa a 90 °C. Para obtener los OMM se calcinaron los HDL a 450°C por 9 h. Los porcentajes molares de Cu, Zn o Ni incorporado fueron de 15 ,20 y 25% con respecto a los moles de Mg en el material, manteniendo una relación catiónica molar,  $(Mg^{2+}+M^{2+})/Al^{3+}$ , constante e igual a 3. Los materiales se denominaron según la composición de los metales y el contenido del tercer metal incorporado, por ejemplo: Cu25MgAl.

Los materiales fueron caracterizados fisicoquímicamente por: difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de emisión atómica (AES), adsorción de N<sub>2</sub> para determinar área superficial por el método BET. Para determinar la basicidad de los materiales se utilizó desorción a temperatura programada (DTP) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

La reacción para la evaluación catalítica de los materiales se lleva a cabo en un reactor batch. Los reactivos carbonato de dimetilo y glicerol se mezclaron en una relación molar constante de 3:1. Una vez que la mezcla de reactivos en agitación alcanzó los 70°C se añadió el catalizador (5% en peso con respecto a la masa de glicerol). Actualmente se está procediendo a la identificación y cuantificación por CG y CG-EM.

## Resultados

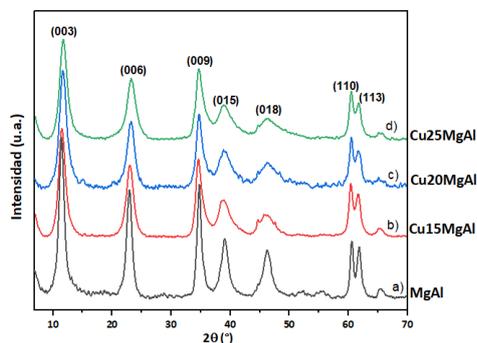
En la Figura 1 se muestran los difractogramas de los HDL sintetizados por coprecipitación. Los mismos presentan la estructura característica de la fase Hidrotalcita (PCPDFWIN 70-2151) independientemente del metal incorporado. Las difracciones correspondientes a  $2\theta = 11,62^\circ$  y  $23,38^\circ$  corresponden a los planos (003) y (006) característicos de dicha fase y su intensidad es relativa al grado de cristalinidad del material. Al comparar los difractogramas se puede observar que las diferencias más marcadas se presentan con respecto a la cristalinidad. Así, la muestra sin un tercer metal incorporado, MgAl, presentó las mayores intensidades mientras que el resto de las muestras un ensanchamiento de los picos.

En la Tabla 1 se muestran los parámetros de celda para los HDL; dichos parámetros se calculan mediante las reflexiones (003) y (110), utilizando las ecuaciones  $c = 3d_{003}$  y  $a = 2d_{110}$ ; donde, “c” indica el espaciado basal y “a” es el promedio de la distancia catión-catión de la estructura laminar. Al analizar los valores alcanzados tanto del parámetro “c” como del “a”, se observa que no existen diferencias considerables en dichos valores, independientemente de los cationes utilizados que podría atribuirse a la semejanza en el tamaño iónico de los mismos.

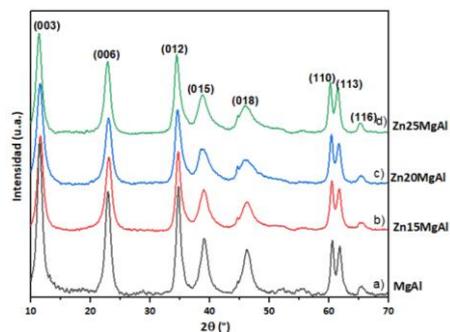
Las muestras calcinadas se analizaron por DRX para estudiar los óxidos formados. En la Figura 2 se muestran los DRX de los OMM con el tercer metal incorporado, conjuntamente con el patrón de difracción del óxido mixto de Mg-Al. En los difractogramas se observa claramente la desintegración de la estructura de capas y la formación de óxidos debido al tratamiento térmico; los planos de reflexión basal (003) y (006) desaparecen debido a la ruptura de la estructura laminar y el desprendimiento de H<sub>2</sub>O conjuntamente con los aniones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en forma de CO<sub>2</sub>. Detectándose la fase periclase del MgO para los valores de  $2\theta = 43.2^\circ$  y  $62.3^\circ$  (JCPDS 78-0430). Además, la ausencia de picos intensos característicos de los óxidos de Cu, Ni y Zn en todos los patrones sugiere la presencia de pequeñas partículas dispersas homogéneamente en la superficie de la matriz de óxidos de Mg y Al. Una reflexión débil y un ensanchamiento del pico a  $2\theta = 35.5^\circ$  se puede atribuir a las fases de CuO, NiO y ZnO.

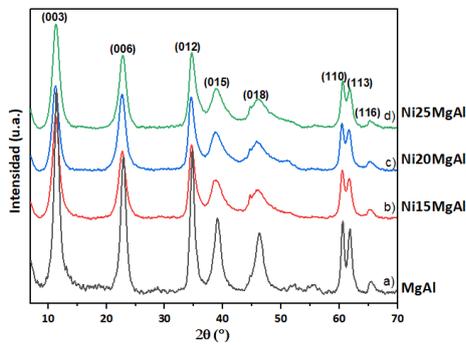
En la Tabla 2 se muestran los valores de áreas superficiales de los HDL y los OMM obtenidos por el método de coprecipitación para todas las familias de los metales incorporados con distinto contenido. Se observa que, en todos los casos, el área de los óxidos fue superior a la de los HDL del cual provenían. Esto es debido a la destrucción de las capas de brucita junto con la eliminación de los aniones carbonatos del espacio interlaminar. El anión carbonato se libera en forma de dióxido de carbono promoviendo poros o pequeños canales en el sólido, lo que aumenta el área superficial. Las áreas de los OMM, con el tercer metal incorporado por coprecipitación no cambian en gran medida respecto del área del OMM de Mg-Al. En cuanto a la composición de las muestras se observó que los datos experimentales se ajustaron en gran medida a los teóricos.

(A)

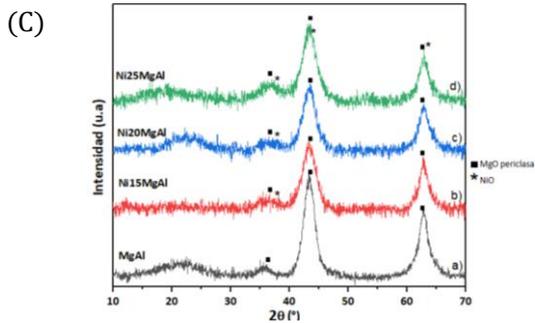
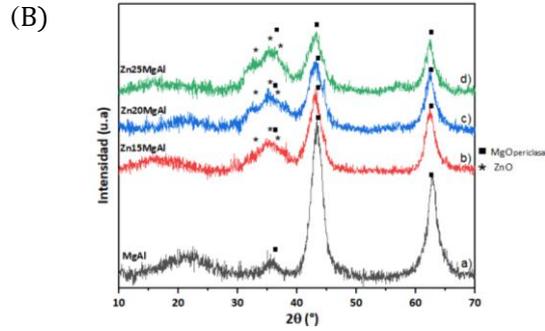
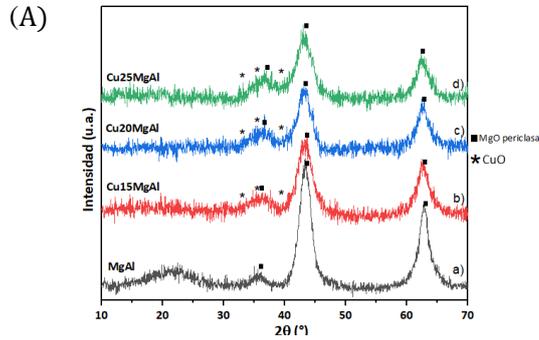


(B)





**Fig. 1.** Patrones de DRX de los precursores HDL: (A)-a) MgAl b) Cu15MgAl c) Cu20MgAl d) Cu25MgAl. (B)-a) MgAl b) Zn15MgAl c) Zn20MgAl d) Zn25MgAl. (C)-a) MgAl b) Ni15MgAl c) Ni20MgAl d) Ni25MgAl.



**Fig. 2.** Patrones de DRX de los catalizadores OMM. (A)-a) MgAl b) Cu15MgAl c) Cu20MgAl d) Cu25MgAl. (B)-a) MgAl b) Zn15MgAl c) Zn20MgAl d) Zn25MgAl. (C)-a) MgAl b) Ni15MgAl c) Ni20MgAl d) Ni25MgAl.

**Tabla 1:** Parámetros de celda “c” y “a” para los HDL.

HDL	d(003) [Å]	c = 3d(003) [Å]	a = 2d(110) [Å]
MgAl	7,75	23,25	3,055
Cu15MgAl	7,68	23,05	3,066
Cu20MgAl	7,54	22,62	3,059
Cu25MgAl	7,56	22,68	3,063
Zn15MgAl	7,62	22,87	3,058
Zn20MgAl	7,64	22,92	3,063
Zn25MgAl	7,81	23,44	3,072
Ni15MgAl	7,85	23,54	3,062
Ni20MgAl	7,88	23,65	3,063
Ni25MgAl	7,81	23,43	3,057

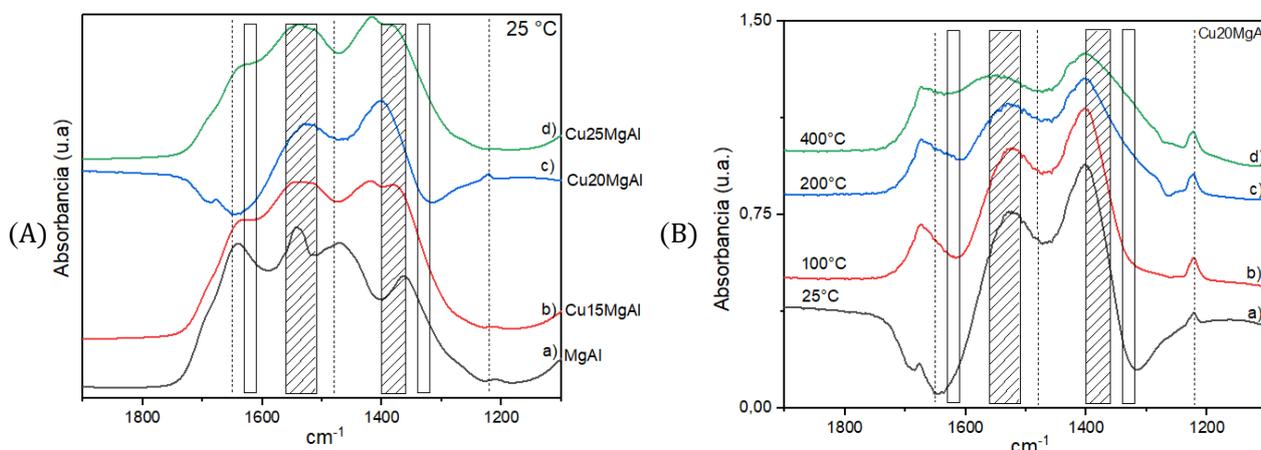
**Tabla 2.** Propiedades estructurales y de composición de los materiales

Muestras	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )		Relación molar (Mg <sup>2+</sup> + M <sup>2+</sup> )/ Al <sup>3+</sup>		% moles M <sup>2+</sup>	
	HDL	OMM	Teórica	AES	Teóricos	AES
MgAl	110	253	3,00	2,98	--	--
Cu15MgAl	120	248	3,00	3,04	15,00	15,25
Cu20MgAl	133	241	3,00	3,11	20,00	20,35
Cu25MgAl	118	233	3,00	2,97	25,00	24,87
Zn15MgAl	119	247	3,00	2,96	15,00	14,23
Zn20MgAl	133	250	3,00	3,04	20,00	20,26
Zn25MgAl	125	250	3,00	3,02	25,00	25,82
Ni15MgAl	118	241	3,00	3,06	15,00	15,46
Ni20MgAl	133	223	3,00	3,13	20,00	20,51
Ni25MgAl	141	214	3,00	2,99	25,00	23,90

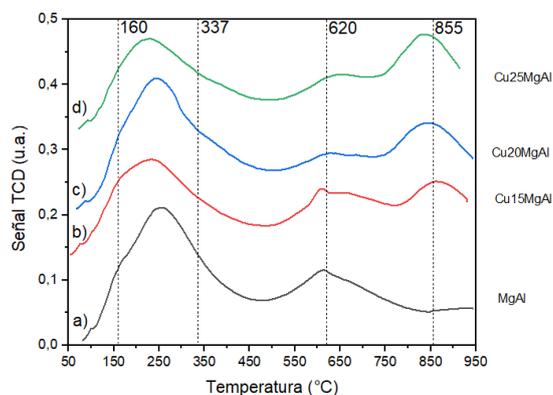
La molécula de CO<sub>2</sub> es una de las más usadas para caracterizar las superficies básicas mediante espectroscopía de absorción por infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) o desorción a temperatura programada (DTP). Ambas técnicas pueden ser complementarias para obtener información sobre la cantidad de sitios básicos y su intensidad. La adsorción de CO<sub>2</sub> como molécula sonda seguida por espectroscopía FTIR in situ permite el análisis de las propiedades básicas de los materiales porque se trata de una molécula ácida que se adsorbe específicamente en centros básicos de óxidos metálicos, pudiéndose formar varios tipos de especies: sobre los grupos OH<sup>-</sup> se forma la especie bicarbonato (sitio básico débil) con presencia a longitudes de onda 1220 cm<sup>-1</sup>, 1480 cm<sup>-1</sup> y 1650 cm<sup>-1</sup>; sobre aniones O<sup>2-</sup>: se forman distintas especies carbonato, en función de la participación del metal vecino, adsorbidas como unidentado (sitio de fuerza media) a longitud de onda de 1360-1400 cm<sup>-1</sup> y 1510-1560 cm<sup>-1</sup> y bidentado o puente (sitio básico fuerte) que presenta bandas a 1320-1340 cm<sup>-1</sup> y 1610-1630 cm<sup>-1</sup>. En la Figura 3-(A) se muestran los espectros de las muestras con Cu incorporado en distinto contenido a la misma temperatura, se pudo identificar y comparar la presencia de sitios básicos de diferente intensidad.

En la Figura 3-(B) se muestran los espectros infrarrojos de CO<sub>2</sub> adsorbido en Cu<sub>20</sub>MgAl al aumentar las temperaturas de evacuación. Donde se observa la persistencia de sitios básicos fuertes atribuidos al mayor contenido de Cu.

En cuanto a la identificación de los sitios básicos por desorción a temperatura programada de la molécula sonda de CO<sub>2</sub>, se procedió al análisis de la familia de los OMM con Cu incorporado como tercer metal para diferentes contenidos. La Figura 4 muestra los perfiles de desorción de CO<sub>2</sub>, para las muestras calcinadas con Cu incorporado. tal como reportara Manikandan, se observa como tendencia un aumento en la densidad de los sitios fuertes a medida que incrementa el contenido de Cu.



**Fig.3.** (A) Espectros de FT-IR de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente de: a) MgAl, b) Cu<sub>15</sub>MgAl, c) Cu<sub>20</sub>MgAl y d) Cu<sub>25</sub>MgAl. B) Espectros obtenidos de la desorción a temperatura programada a: (a) 25 °C b) 100 °C c) 300 °C y d) 400 °C.



**Fig. 4.** Perfiles de DTP-CO<sub>2</sub> de a) MgAl, b) Cu<sub>15</sub>MgAl, c) Cu<sub>20</sub>MgAl y d) Cu<sub>25</sub>MgAl de los OMM.

## Conclusiones

En función del grado de avance alcanzado en el plan de tesis, se puede concluir que:

Se pudieron sintetizar materiales tipo hidrotalcita por el método de coprecipitación con distintas cargas de Cu, Zn o Ni atribuido a la semejanza en el tamaño de los radios iónicos y se detectó la fase hidrotalcita en todas las muestras.

El tratamiento térmico generó la formación de MgO en fase periclase, conjuntamente con óxidos de los metales de incorporados, aunque los picos característicos de estos últimos no fueron evidentes atribuyendo a la buena dispersión de los mismos. Se comprobó la presencia de los metales incorporados en forma de óxidos por espectrometría de emisión atómica.

Las áreas superficiales aumentaron considerablemente en los óxidos metálicos mixtos con respecto a sus precursores mediante la descomposición térmica.

Todos los materiales presentaron propiedades básicas. La basicidad de los materiales con distintas cargas de Cu incorporado, incrementó en sitios fuertes posiblemente activos con el aumento del contenido de Cu.

## Referencias

- Algoufi, Y. T., Akpan, U. G., Kabir, G., Asif, M., & Hameed, B. H. (2017). Upgrading of glycerol from biodiesel synthesis with dimethyl carbonate on reusable Sr–Al mixed oxide catalysts. *Energy Conversion and Management*, *138*, 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.01.078>
- Álvarez, M. G., Frey, A. M., Bitter, J. H., Segarra, A. M., de Jong, K. P., & Medina, F. (2013). On the role of the activation procedure of supported hydrotalcites for base catalyzed reactions: Glycerol to glycerol carbonate and self-condensation of acetone. *Applied Catalysis B: Environmental*. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.011>
- Bálsamo, N., Mendieta, S., Heredia, A., & Crivello, M. (2019). Nanoclays as dispersing precursors of La and Ce oxide catalysts to produce high-valued derivatives of biodiesel by-product. *Molecular Catalysis*, (November 2018), 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.01.010>
- Bálsamo, N. F., Sapag, K., Oliva, M. I., Pecchi, G. A., Eimer, G. A., & Crivello, M. E. (2017). Mixed oxides tuned with alkaline metals to improve glycerolysis for sustainable biodiesel production. *Catalysis Today*. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.005>
- Corma, A., Hamid, S. B. A., Iborra, S., & Velty, A. (2005). Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides. *Journal of Catalysis*. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.06.023>
- Liu, P., Derchi, M., & Hensen, E. J. M. (2014). Promotional effect of transition metal doping on the basicity and activity of calcined hydrotalcite catalysts for glycerol carbonate synthesis. *Applied Catalysis B: Environmental*, *144*(1), 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.010>
- López, 2018. Disponible en línea: [www.cronista.com/economiapolitica/Europa-oficializa-el-acuerdo-para-elingreso-del-biodiesel-argentino-20190212-0016.html](http://www.cronista.com/economiapolitica/Europa-oficializa-el-acuerdo-para-elingreso-del-biodiesel-argentino-20190212-0016.html) (acceso 24/06/18).
- Manikandan M., Prabu M., Ashok S. K., Sangeetha P., Vijayaraghavan, R. (2018). Tuning the basicity of Cu-based mixed oxide catalysts towards the efficient conversion of glycerol to glycerol carbonate. *Molecular Catalysis*, *460*(September), 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.09.002>
- Mizuno, T., Nakai, T., & Mihara, M. (2010). Facile synthesis of glycerol carbonate from glycerol using selenium-catalyzed carbonylation with carbon monoxide. *Heteroatom Chemistry*. <https://doi.org/10.1002/hc.20640>
- Parameswaram, G., Rao, P. S. N., Srivani, A., Rao, G. N., & Lingaiah, N. (2018). Magnesia-ceria mixed oxide catalysts for the selective transesterification of glycerol to glycerol carbonate. *Molecular Catalysis*, *451*, 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.12.006>
- Simanjuntak, F. S. H., Widyaya, V. T., Kim, C. S., Ahn, B. S., Kim, Y. J., & Lee, H. (2013). Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate using magnesium-lanthanum mixed oxide catalyst. *Chemical Engineering Science*, *94*, 265–270. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.01.070>
- Sun, Y., Tong, X., Wu, Z., Liu, J., Yan, Y., & Xue, S. (2014). A Sustainable Preparation of Glycerol Carbonate from Glycerol and Urea Catalyzed by Hydrotalcite-Like Solid Catalysts. *Energy Technology*, *2*(3), 263–268. <https://doi.org/10.1002/ente.201300135>
- U.S. Energy Information Administration, 2018. Disponible en línea: [www.eia.gov/biofuels/biodiesel/production/](http://www.eia.gov/biofuels/biodiesel/production/) (acceso 24/06/18).
- Wang, D., Zhang, X., Cong, X., Liu, S., & Zhou, D. (2018). Influence of Zr on the performance of Mg–Al catalysts via hydrotalcite-like precursors for the synthesis of glycerol carbonate from urea and glycerol. *Applied Catalysis A: General*, *555*(January), 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.02.009>
- Yadav, G. D., & Chandan, P. A. (2014). A green process for glycerol valorization to glycerol carbonate over heterogeneous hydrotalcite catalyst. *Catalysis Today*, *237*, 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.01.043>

