

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA  
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**MARYELLE ANDREA GOBATTO DE CARVALHO**

**TALITA ARIANE CEOLATO**

**ESTERIFICAÇÃO DE GLICERINA INDUSTRIAL**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO**

**2014**

MARYELLE ANDREA GOBATTO DE CARVALHO  
TALITA ARIANE CEOLATO

## **ESTERIFICAÇÃO DE GLICERINA INDUSTRIAL**

Pré-projeto referente ao Trabalho de Conclusão de Curso como requisito parcial para a conclusão do Curso Bacharelado em Química – habilitação bacharelado (ou licenciatura) da UTFPR – *Câmpus* Pato Branco.

Professor Orientador: Dr. Davi Costa Silva.

Pato Branco, 2014

## FOLHA DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação **Esterificação de Glicerina Industrial** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N<sup>o</sup> 2.11/2013-B de 2014.

Fizeram parte da banca os professores.

Prof Dr. Davi Costa Silva

Profa. Dra. Sirlei Dias Teixeira

Prof Dr. Márcio Barreto

## **DEDICATÓRIA**

Dedicamos este trabalho ao professor Edilson da Silva Ferreira que teve a ideia inicial do trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradecemos primeiramente as nossas famílias por terem nos apoiado durante esses anos de faculdade.

Gostaríamos também de agradecer nosso orientador, Dr. Davi Costa Silva, por ter aceitado nos orientar devido à ausência do professor Edilson e pelo grande conhecimento que ele tem na área.

Aos nossos namorados que também nos apoiaram, nos deram força e nos acalmaram nos momentos de nervosismo.

## ΕΠΙΓΡΑΦΕ

## RESUMO

CARVALHO, Maryelle Andrea Gobatto de; CEOLATO, Talita Ariane. **Esterificação da glicerina industrial**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Industrial), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2014.

Este trabalho tem como principal objetivo a obtenção de ésteres a partir da esterificação da glicerina bruta agregando valor à mesma, para serem utilizados como intermediários na indústria de síntese orgânica, com aplicações na indústria alimentícia. Esta técnica pode ser utilizada para dar uma direção ao excedente de glicerina gerado na produção de biocombustíveis, transformando-os em substâncias de interesse comercial ou até para uso em pesquisas. Foram realizadas três tentativas de síntese com glicerinas de origem diferentes, a partir de uma metodologia com o uso de anidrido acético em uma catálise ácida. Apenas uma síntese não ocorreu como o esperado. Assim pode-se dizer que o modelo experimental realizado mostrou que se faz necessário a utilização de glicerina de origem vegetal para a produção em maior quantidade do produto triacetilado.

### RENDIMENTO E CONDIÇÕES

**Palavras-chave:** síntese orgânica, esterificação, triacetina, glicerina.

## ABSTRACTS

CARVALHO, Maryelle Andrea Gobatto de; CEOLATO, Talita Ariane. **Esterification of Industrial Glycerol**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Industrial), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2014.

This work aims to obtain esters by esterification of crude glycerin with added value to be used as intermediates in organic synthesis or food industry. This technique can be used to give a direction to the surplus of glycerol generated in the production of biofuels, transforming them into substances of commercial interest or even for use in research. Were performed three attempts of synthesis with glycerins of different from a method using acetic anhydride in an acidic catalysis. Due to some factors, only a synthesis did not occur as expected. Thus it can be said that the experimental model realized showed that is required the obtainment of glycerin of vegetable origin for the production in greater amount of product triacetilado.

**Keywords:** organic synthesis, esterification, triacetin, glycerin.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula química da glicerina .....	13
Figura 2 – Fluxograma da purificação da glicerina a partir do método convencional	17
Figura 3 – Fluxograma da purificação da glicerina por troca-iônica .....	18
Figura 4 – Sistema com condensador para síntese dos ésteres .....	24
Figura 5 – Sistema com condensador para síntese dos ésteres .....	25
Figura 6 – CCD das reações de sínteses da triacetina .....	26
Figura 7 – Fórmula química da triacetina .....	26
Figura 8 – Espectro do infravermelho da glicerina pura .....	28
Figura 9 – Espectro do infravermelho da reação da glicerina de banho .....	28
Figura 10 – Espectro do infravermelho da reação da glicerina comercial .....	29
Figura 11 – Espectro do infravermelho da reação da glicerina residual .....	30
Figura 12 – Cromatograma da glicerina pura .....	30
Figura 13 – Espectro de massa da glicerina comercial .....	31
Figura 14 – Proposta de fragmentação da glicerina pura .....	32
Figura 15 – Cromatograma referente ao produto da glicerina comercial .....	33
Figura 16 – Espectro de massa do produto da reação da glicerina comercial .....	34
Figura 17 – Espectro de massa da triacetina .....	34
Figura 18 – Espectro de massa do produto da reação da glicerina de banho .....	35
Figura 19 – Cromatograma referente ao produto da reação da glicerina residual ....	36
Figura 20 – Espectro de massa da reação da glicerina residual .....	37

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas da glicerina a 20°C.....	15
--	----

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>13</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>13</b>
3.1 GLICEROL .....	13
3.1.1 PROPRIEDADES DA GLICERINA.....	14
3.1.2 APLICAÇÕES .....	15
3.2 PURIFICAÇÃO DA GLICERINA.....	16
3.2.1 MÉTODO CONVENCIONAL .....	16
3.2.2 MÉTODO DE TROCA-IÔNICA.....	17
3.3 ESTERIFICAÇÃO .....	18
3.4 MÉTODOS INSTRUMENTAIS PARA A IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ...	19
3.4.1 CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA (CCD) .....	20
3.4.2 CROMATOGRAFIA GASOSA (CG) .....	20
3.4.3 ESPECTROMETRIA DE MASSAS (EM).....	20
3.4.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IV) .....	21
<b>4 METODOLOGIA .....</b>	<b>22</b>
4.1 SÍNTESE DA TRIACETINA COM GLICERINA DE BANHO.....	22
4.2 SÍNTESE DA TRIACETINA COM GLICERINA COMERCIAL .....	22
4.3 SÍNTESE DA TRIACETINA COM GLICERINA RESIDUAL .....	22
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SINTETIZADOS .....	23
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>23</b>
5.1 SÍNTESE DA TRIACETINA COM GLICERINA DE BANHO.....	23
5.2 SÍNTESE DA TRIACETINA COM GLICERINA COMERCIAL .....	24
5.3 SÍNTESE DA TRIACETINA COM GLICERINA RESIDUAL .....	24
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SINTETIZADOS .....	26
5.4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS POR IV .....	27
5.4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS POR CG-EM.....	30
5.4.3 FRAGMENTAÇÃO DA TRIACETINA.....	37
5.5 PERSPECTIVA PARA SÍNTESE .....	38
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>38</b>
<b>7 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>40</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A glicerina produzida no processo de transesterificação do biodiesel contém muitas impurezas, podendo assim ser chamada de glicerina bruta ou loira. Geralmente as indústrias exigem a purificação da mesma, onde métodos como a destilação e a troca iônica são alternativas para obtenção da glicerina purificada (BERTOZZO, 2009).

Contudo, a destilação da glicerina bruta gera um resíduo, o qual é chamado de glicérico. Esse resíduo contém água, álcool, sais e sabões, além de um baixo grau de pureza (60-80%). Apresenta baixo valor comercial e, geralmente, vem sendo descartado como resíduo em aterros sanitários ou queimado em caldeiras (MOTA, 2009). Em contato com rios e lagos, o resíduo precipita e dificulta a oxigenação dos animais, e ao ser queimado ele sofre degradação se transformando em acroleína ( $C_3H_4O$ ), um composto químico tóxico e cancerígeno (PINHEIRO, 2012).

Segundo Follmann (2009, p. 1), “as previsões para o Brasil em 2013, com a introdução do B5 (5% de biodiesel e 95% de diesel), indicam um excedente de 150 mil toneladas/ano de glicerina”. Com essa adição obrigatória de 5% de biodiesel ao diesel comum, a produção de glicerina chegará a 300 mil toneladas de glicerina bruta/ano (BIODIESELBR, 2007)

Nesta perspectiva, este projeto teve como proposta inicial a conversão de ésteres de um produto comercial (da glicerina bruta) e residual em ésteres com valor agregado para serem utilizados como intermediários na indústria de síntese orgânica, através de dois tipos de reações envolvendo os reagentes, anidrido acético e ácido acrílico com e sem irradiação de microondas. Entretanto, tendo em vista que o Departamento de Química da UTFPR - *câmpus* Pato Branco não possui um aparelho de irradiação de microondas e ainda o ácido acrílico ter volatilizado, em função do tempo e da forma de estocagem, utilizou-se somente o reagente anidrido acético catalisado com ácido sulfúrico.

Deste modo, este trabalho apresenta uma proposta de síntese de ésteres com a utilização da glicerina industrial como forma de encontrar novos empregos para este resíduo, agregando valor, e reduzindo assim, a sua disposição no meio ambiente.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Obter ésteres a partir da esterificação da glicerina bruta.

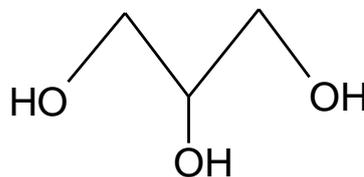
### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar os processos de esterificações de polialcoois;
- Caracterizar os produtos brutos oriundos da indústria;
- Realizar a síntese de ésteres glicéricos (ésteres derivados da glicerina);
- Desenvolver formas de obtenção de ésteres da glicerina a partir da glicerina bruta;
- Caracterizar os ésteres formados via análise instrumental.

## 3 REFERENCIAL TEÓRICO

### 3.1 GLICEROL

O glicerol é um dos mais antigos produtos químicos com vasta aplicação industrial. Conhecido também por glicerina, é um tri-álcool com três carbonos, de fórmula química  $C_3H_5(OH)_3$  (Figura 1), tendo como nome sistemático (IUPAC) propan-1,2,3-triol, é um líquido incolor, estável em condições normais de uso e estocagem, sem cheiro e muito viscoso (BEATRIZ et al, 2011).



**Figura 1** – Fórmula química da glicerina

**Fonte:** Própria

Carl William Scheele descobriu o glicerol, em 1779 durante o processo de saponificação de azeite de oliva. No século XX, passou a ser produzido sinteticamente a partir do propeno ( $C_3H_6$ ) (REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS, 2009; ARRUDA 2006). Segundo Milli (2011), o processo de obtenção da glicerina a

partir do propeno baseia-se na inversão da produção de glicerina oriunda de um processo petroquímico. Portanto, se é possível obter glicerina a partir do propeno, pode-se então realizar a inversão na reação. Essa foi a ideia inicial usada pelos pesquisadores (REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS, 2009).

Inicialmente a produção de propeno era feita com glicerina purificada (bidestilada), e a partir disso, iniciou-se um processo de adição de hidrogênio. Esse processo de adição ocorre em duas etapas: a hidrogenólise para se obter o propan-1,3-diol, e uma segunda etapa para a conversão em propeno e água. Durante esse processo de conversão do propeno, são produzidos outros produtos, como o metano e o etano (MILLI, GRIPA, 2011).

Segundo Knothe (2006) afirma:

O termo glicerol aplica-se somente ao composto puro propan-1,2,3-triol, enquanto que o termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados que normalmente contêm quantidades maiores ou iguais a 95% de glicerol. Vários tipos de glicerina estão disponíveis comercialmente. Eles diferem um pouco em seu conteúdo de glicerol e em outras características como cor, odor e teor de impurezas.

### 3.1.1 Propriedades da glicerina

Diversos autores relacionam importantes propriedades físico-químicas da glicerina, tais como: “alta miscibilidade com água (capacidade de absorver água do ar) e solubilidade na água e etanol, em virtude dos grupos hidroxilas (-OH) presentes” (CARVALHO, 2011, p.25); é insolúvel em hidrocarbonetos; em baixas temperaturas pode formar cristais que se fundem a 17,9°C (PAGLIARO; ROSSI, 2008; SOLOMONS; FRYHLE, 2009) e decompõe-se em temperaturas acima de 290°C e seu ponto de fusão é de 18,2°C. (TEVES, 2003); líquido oleoso, incolor, pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano; não possui toxicidade e apresenta grande variedade de aplicações (ARRUDA et al, 2007).

Para Pagliaro e Rossi (2008) a molécula apresenta grande flexibilidade por apresentar ligações químicas entre átomos de carbono com hibridização  $sp^3$ , a 20°C. Tais propriedades físico-químicas são apresentadas na tabela 1.

**Tabela 1** – Propriedades físicas da glicerina a 20°C

Fórmula molecular	$C_3H_8O_3$
Massa molecular ( $g \cdot mol^{-1}$ )	92,093
Densidade ( $g \cdot cm^{-3}$ )	1,261
Viscosidade (Pa.s)	1,5
Ponto de fusão ( $^{\circ}C$ )	18,2
Ponto de ebulição ( $^{\circ}C$ )	290
Valor energético ( $kcal \cdot g^{-1}$ )	4,32
Ponto de fulgor ( $^{\circ}C$ )	160
Tensão superficial ( $m N \cdot m^{-1}$ )	64,00
Coeficiente de temperatura ( $mN \cdot (m K)^{-1}$ )	-0,0598

Fonte: Pagliaro e Rossi, 2008.

No entanto, para sua utilização é necessário que a glicerina sofra processos de purificação. Carvalho (2010) relata que a glicerina pode ser comercializada sem purificação (glicerina natural), na forma bruta (alto conteúdo de ácidos graxos) ou semipurificada, mais conhecida como “Loira” (baixo conteúdo de ácidos graxos)

Os processos de purificação da glicerina incluem filtração, destilação a vácuo, descoloração e troca de íons para a remoção, principalmente, de  $K^+$  e  $Na^+$  utilizados como catalisadores (CARVALHO, 2011).

### 3.1.2 Aplicações

A glicerina, quando purificada, pode ser utilizada como matéria-prima em vários setores industriais como alimentícios, fármacos, cosméticos, espuma de uretano, resinas sintéticas (KNOTHE et al, 2006).

Arruda, Rodrigues e Felipe (2006), destacam sua ampla utilização, na indústria de alimentos, o glicerol é usado como aditivo alimentar, devido a suas propriedades estabilizantes, antioxidantes, sequestrantes, emulsificantes e umectantes. Já na indústria farmacêutica, sua aplicação se deve a sua alta viscosidade, podendo ser utilizado na composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes e emolientes para cremes e pomadas, antibióticos e antissépticos. Por não ser prejudicial a saúde, não irritar, não possuir cheiro e sabor, tem sido aplicado na indústria de cosméticos como emoliente e umectante em pastas de dente, cremes para a pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e

maquiagens. É empregada também em indústrias de tabaco controlando a umidade e o ressecamento do produto e ainda na composição dos filtros de cigarros.

O glicerol é também considerado um agente crioprotetor em micro-organismos, impedindo a formação de cristais de gelo na célula, sendo assim ele mantém a estabilidade da parede celular e a vitalidade da mesma durante o processo em congelamento para a sua conservação. (ARRUDA, 2006).

## 3.2 PURIFICAÇÃO DA GLICERINA

Existem vários procedimentos industriais para a purificação da glicerina bruta, os de maior destaque são: o convencional e troca iônica. Estes procedimentos envolvem processos unitários (acidificação e neutralização) e operações unitárias (evaporação e destilação), possuem grande consumo energético, baixo rendimento e perdas de tempo (BAILEY; HUI, 1996).

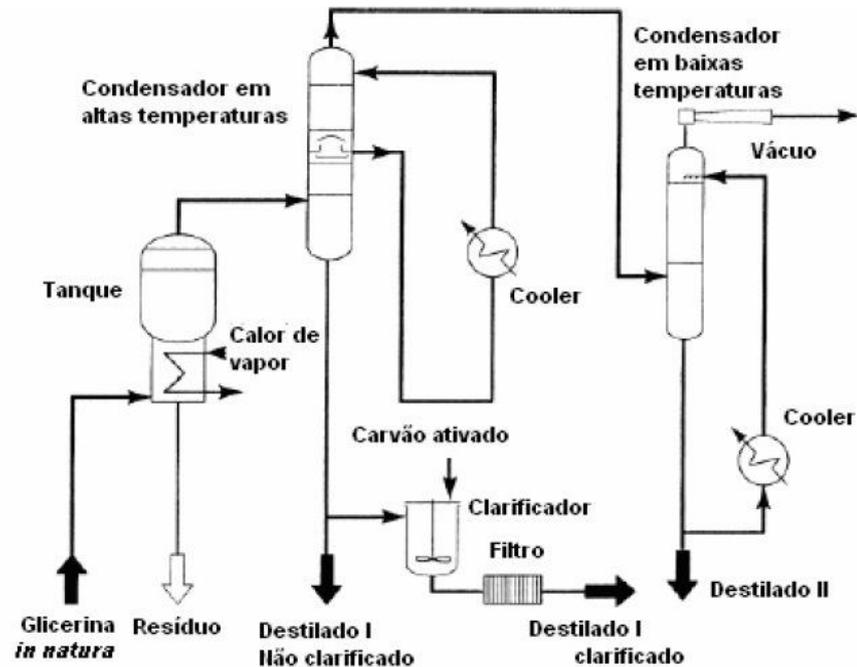
### 3.2.1 Método convencional

O método convencional consiste em acidificação, neutralização, evaporação e refino por destilação. A glicerina é acidificada com um ácido forte para neutralizar o resíduo, ficando com um pH entre 4,6 e 5,0. Com o pH em 4,5 adiciona-se  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ou  $\text{FeCl}_3$  para flocular as impurezas. Para misturar e garantir a oxidação, o ar comprimido é borbulhado dentro do tanque. O conteúdo do primeiro tanque de tratamento é filtrado.

O líquido já filtrado segue para o segundo tanque onde o pH é ajustado com soda cáustica até uma faixa entre 8,5-9,0 para precipitar o excesso de Al ou Fe como hidróxido. A mistura é agitada com ar e então filtrada para reter o precipitado e obter um filtrado limpo que segue para um evaporador (simples ou de múltiplo efeito). A glicerina obtida apresenta concentração entre 80-88%, o sal, cristalizado acumula-se em um recipiente apropriado abaixo do evaporador e depois recuperado.

A glicerina bruta do evaporador é destilada sob alto vácuo de 0,007-0,013 atm, injeta-se vapor para manter a temperatura abaixo de 200°C para prevenir a polimerização e a sua decomposição, que se inicia a 204°C. Em seguida, é condensada para separar a glicerina do vapor d'água, obtendo um produto com pureza acima de 99% e depois desodorizada por corrente de ar dentro do vaso de

desodorização sob alto vácuo. Na próxima etapa ocorre o branqueamento com carvão ativado e filtrado para obter-se a glicerina acima de 99% de pureza, neste processo obtém-se também uma glicerina de menor pureza que é vendida como glicerina técnica ou industrial (BAILEY; HUI, 1996). Um esquema é apresentado na figura 2.



**Figura 2** – Fluxograma da purificação da glicerina a partir do método convencional

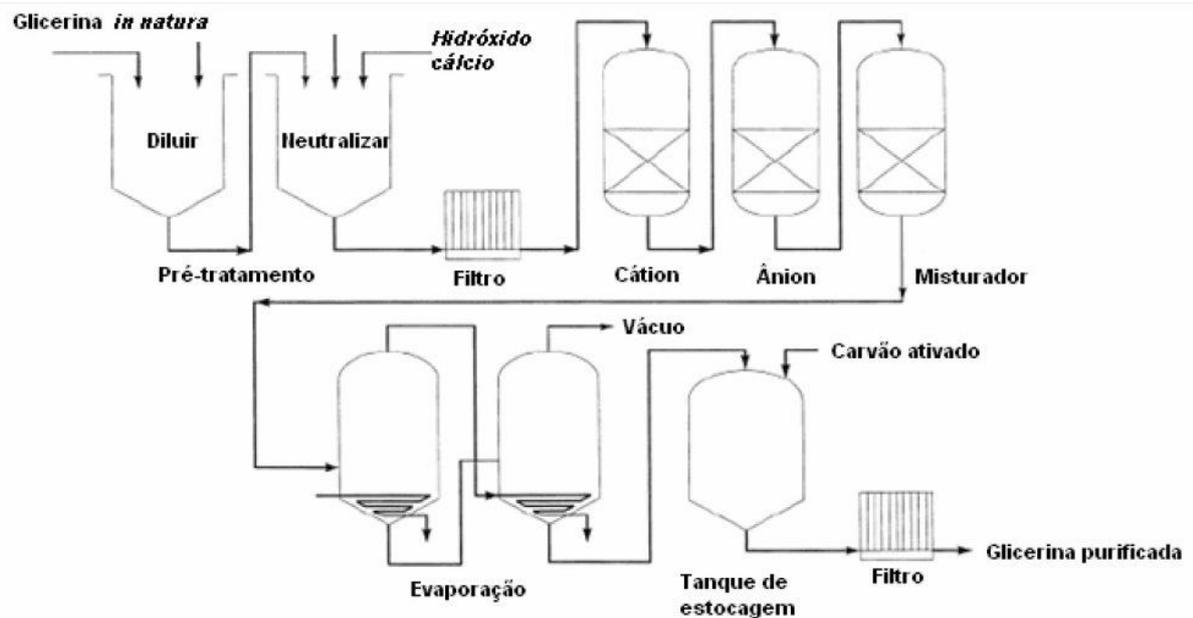
Fonte: BAILEY; HUI, 1996.

### 3.2.2 Método de troca iônica

Este método de purificação da glicerina vem ganhando grande aceitação devido a simplicidade de operação e baixo consumo de energia. Esse procedimento é baseado no uso de resinas de troca iônica para o refino da glicerina obtida da hidrólise ou transesterificação, que é praticamente isenta de sais. Para tratamento de glicerina proveniente da saponificação, um pré-tratamento é indicado para remoção, como por exemplo, a acidificação.

A purificação por troca iônica consiste na passagem do material filtrado através de sucessivos leitos com resinas de cátion forte e ânion fraco (tipo I), e cátion fraco e ânion forte (tipo II). Este processo ocorre de forma eficiente com soluções diluídas contendo de 25 a 40% de glicerina (figura 3). Com a passagem do

material através das resinas ocorre a eliminação de traços de ácidos graxos, cor, odor, e outras impurezas minerais presentes. A concentração subsequente da solução purificada desta glicerina purificada ocorre pela passagem em evaporadores de múltiplo efeito obtendo um produto com pureza maior que 99%. Ocorre uma descoloração final com a passagem do material por um leito de carvão ativado seguido por filtração, o produto final é uma glicerina CP com grau farmacêutico (BAILEY; HUI, 1996).

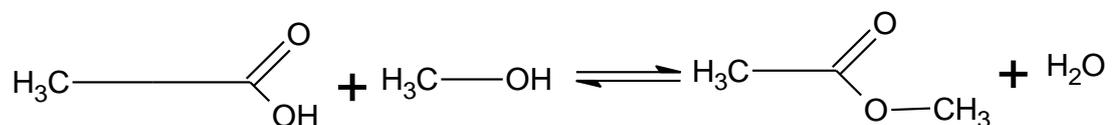


**Figura 3** – Fluxograma da purificação da glicerina por troca iônica

Fonte: BAILEY; HUI, 1996.

### 3.3 ESTERIFICAÇÃO

A reação de esterificação (esquema 1), é um processo reversível, onde o produto principal obtido é um éster. Dentre os vários métodos que podem ser utilizados na síntese produção de ésteres, o que se destaca é a Reação de Esterificação de Fischer (1985), onde sobre aquecimento um ácido carboxílico reage com um álcool, produzindo éster e água. Em temperatura ambiente, essa reação é lenta, mas pode ser acelerada com a adição de calor e/ou catalisador, como exemplo temos o ácido sulfúrico (CERON, 2010).

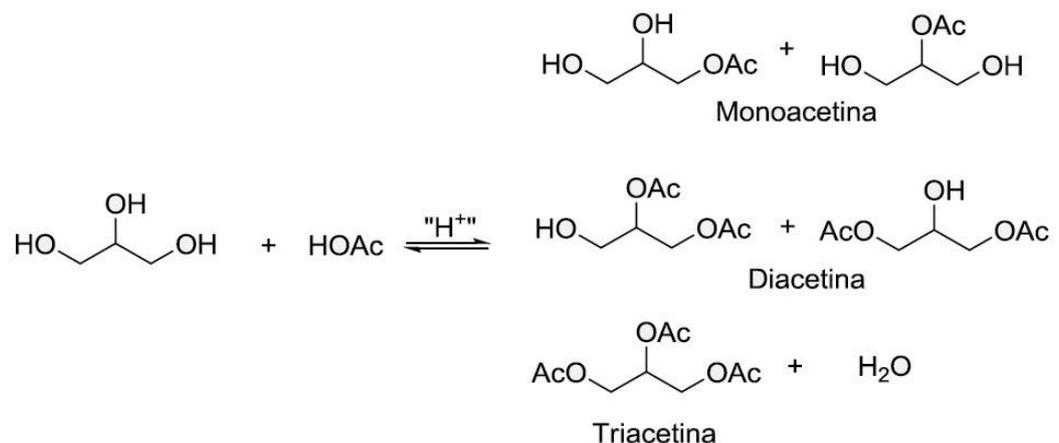


**Esquema 1** – Reação de esterificação

Fonte: Própria

A esterificação ou acetilação do glicerol com, por exemplo, ácido acético forma mono, di e triacetinas. A monoacetina (monoacetato de glicerol), de fórmula química  $C_7H_{12}O_5$ , tem propriedades físico-químicas higroscópicas densas, utilizada para a fabricação de explosivos, como agentes gelatinizantes e como solventes para tintas. A diacetina (diacetato de glicerol) também possui propriedades físico-químicas higroscópicas e é utilizada em lubrificantes, agentes amaciantes e solventes. Por fim, a triacetina (triacetato de glicerol), usada como plastificante de celulose na fabricação de filtros de cigarro, utilizada também em componentes ligantes para combustíveis sólidos de foguete e usada como fixador de perfumes e na fabricação de cosméticos (SANTOS, 2009).

Segundo Bremus et al, (1981), para a produção de triacetina o processo consiste em três etapas, sendo que a primeira é a conversão parcial do glicerol com ácido acético em monoacetina. Na segunda etapa o anidrido acético é adicionado para obter uma conversão de aproximadamente 70% de diacetina. E na etapa final a triacetina é separada e purificada pelo processo de destilação (CERON, 2010).



**Esquema 2** – Acetilação do glicerol com ácido acético

Fonte: CERON, 2010.

### 3.4 MÉTODOS INSTRUMENTAIS PARA A IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS

A química analítica desenvolveu-se como uma ciência fundamental para a determinação de compostos químicos e vem ganhando mais espaço com o avanço tecnológico. Esta técnica divide-se em três áreas: cromatografia, eletroquímica e espectroscopia, as quais possuem suas características particulares

pelo seu modo de detecção ou quantificação de substâncias químicas (EWING, 1998; VAZ 2010).

A escolha do método é o ponto mais importante a ser considerado antes de uma análise. Os métodos escolhidos se diferenciam quanto à exatidão e precisão, informação do que se quer obter, interferências analíticas e contaminações e, também quanto ao custo e tempo de cada análise.

#### **3.4.1 Cromatografia em Camada Delgada (CCD)**

Técnica usada na separação de uma mistura através da migração diferencial em uma camada delgada de um sólido finamente dividido (exemplos: sílica gel ou pó de celulose).

A separação está baseada no fenômeno de adsorção, que consiste no aumento da concentração de uma das substâncias na superfície de um sólido. Podem ser utilizadas substâncias de polaridades diferentes para compor a fase móvel.

Essa técnica possui grandes vantagens, pois a sua compreensão, execução e principalmente o baixo custo favorecem o acompanhamento de sínteses orgânicas (COLLINS, 2006; AQUINO, 2003).

#### **3.4.2 Cromatografia Gasosa (CG)**

A cromatografia gasosa é um método de separação dos componentes de uma mistura volátil através de uma fase móvel (gasosa) e uma fase estacionária (sólida ou líquida).

Essa técnica tem o poder de analisar dezenas de substâncias de uma mesma amostra resultando em uma excelente e rápida análise dos resultados (COLLINS, 2006; AQUINO, 2003).

#### **3.4.3 Espectrometria de Massas (EM)**

A espectrometria de massas baseia-se na ionização de compostos, em que os íons são fragmentados em uma razão massa/carga ( $m/z$ ) e o número de íons que

corresponde a cada razão  $m/z$ , que são registrados na forma de espectro (PAVIA, 2010).

A técnica de ionização por impacto de elétrons (EI) é a mais utilizada, onde o equipamento bombardeia com um feixe de elétrons de alta energia moléculas na fase vapor, resultando em um espectro de massas e registra o resultado do impacto desses elétrons como um espectro de íons separados na base da razão de  $m/z$ . O pico do íon positivo em  $m/z$ , por exemplo, com valor de 232, corresponde a molécula intacta (M) com perda de um elétron, removido pelo feixe de energia, e é chamado de íon molecular,  $(M)^+$ . Alguns espectros de massas são acoplados em alguns equipamentos cromatográficos como o cromatógrafo a gás (CG-EM) ou espectrometria de massa/cromatografia de líquido de alta performance (LC-MS). A análise dos espectros de massas permite a determinação de estrutura de compostos orgânicos. Para compostos conhecidos se faz uma busca computadorizada, comparando os espectros gerados com a biblioteca de espectros de massas. Os espectros são normalmente registrados como um gráfico de abundância dos íons versus a razão massa/carga. O pico do íon positivo permanece intacto durante um tempo até alcançar o detector onde é registrado um pico correspondente ao íon molecular, o que nos dá diretamente o peso molecular do composto (SILVERSTEIN et al., 2006).

#### **3.4.4 Espectroscopia no Infravermelho (IV)**

A técnica por IV baseia-se em radiação infravermelha correspondente à parte do espectro eletromagnético e situa-se entre as regiões do visível e das microondas (SILVERSTEIN et al., 2006).

No processo de absorção por infravermelho, as moléculas absorvem a radiação excitando-se até atingir um estado de grande energia. Estas moléculas só irão absorver a frequência selecionada de radiação, o que corresponde à frequência vibracional de estiramento e dobramento das ligações, dando origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência.

Para identificação das amostras, as bandas apresentarão picos que permitem a obtenção de informações da estrutura molecular da substância e de outros desconhecidos (PAVIA et al, 2010).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 SÍNTESE DE TRIACETINA A PARTIR DE ANIDRIDO ACÉTICO COM GLICERINA DE BANHO

Para realizar a síntese dos ésteres triacetina partindo da glicerina de banho, Ceron (2010) utilizou anidrido acético em meio ácido variando as concentrações do catalisador. Neste trabalho, primeiramente utilizou-se a glicerina de banho como teste inicial para a síntese. Tendo como base a metodologia de Ceron (2010), preparou-se a triacetina realizando a mistura de 9 mL de glicerina de banho da indústria Alphatec, 33 mL de anidrido acético PA da marca Isofar e 3 a 4 gotas de ácido sulfúrico (catalisador) da empresa Alphatec. Aqueceu-se em uma chapa de aquecimento acoplada com um sistema de condensador. Manteve-se esse sistema por 75 minutos, com a temperatura em torno de 60°C. Decorrido esse tempo, neutralizou-se com carbonato de sódio PA (Vetec) e secou-se com sulfato de sódio (Dinâmica). Em seguida, adicionou-se 30 mL, em excesso, de diclorometano PA (Dinâmica) a fim de separar as fases em aquosa e orgânica. Após a separação, a fase orgânica foi acoplada ao rotaevaporador, com a temperatura entre 26 a 60°C e 76 rotações por minuto, durante 40 minutos.

### 4.2 SÍNTESE DE TRIACETINA A PARTIR DE ANIDRIDO ACÉTICO COM GLICERINA COMERCIAL

Neste processo, as condições foram as mesmas, com exceção da separação da fase orgânica, neste caso adicionou-se água para obter-se um sistema bifásico bem visível.

### 4.3 SÍNTESE DE TRIACETINA A PARTIR DE ANIDRIDO ACÉTICO COM GLICERINA RESIDUAL

As condições mantiveram-se as mesmas, mas com alteração no tempo, que neste caso foram de 5 horas, a coloração na primeira realização foi verde e na duplicata foi preta. Na neutralização, a amostra ficou “empedrada” com coloração amarela e após descanso voltou a ser líquida com coloração alaranjada. Os

procedimentos restantes foram os mesmos, com exceção no rotaevaporador, onde a amostra ficou por 60 minutos.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SINTETIZADOS

A caracterização do composto sintetizado foi realizada por análises de Cromatografia em Camada Delgada (CCD) tendo como eluentes hexano:acetato de etila (9:1) e como revelador utilizou-se Iodo. Espectroscopia em Infravermelho (IV) – Perkin-Elmer FT-IR Spectrometer Frontier – onde as amostras analisadas eram líquidas e foram dissolvidas no solvente diclorometano, o qual também foi utilizado para análise do branco. Como condições de análise o espectro foi gerado na região entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , para melhor resolução foram feitas 64 acumulações (varreduras) e as amostras foram acomodadas em cela de brometo de potássio (KBr). E por fim, Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectro de Massas (CG-EM) o qual, antes de injetar as amostras as mesmas foram diluídas, adicionando-se 5  $\mu\text{L}$  de hexano com exceção da glicerina pura que foi diluída com álcool metílico 0,05% de água. A corrida iniciou-se em 100  $^{\circ}\text{C}$  e após 3 minutos a temperatura aumentou de 100 para 250  $^{\circ}\text{C}$  a uma velocidade de 10  $^{\circ}\text{C}$  por minuto, mantendo-se a temperatura final de 250  $^{\circ}\text{C}$  por 20 minutos. O tempo total de análise no equipamento foi de 38 minutos. Utilizou-se coluna capilar apolar (modelo VF-5ms), de 30 m de comprimento, 0,25 mm de espessura externa e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura interna.

### 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1 SÍNTESE DE TRIACETINA A PARTIR DA GLICERINA DE BANHO

A tentativa da síntese de triacetina pela reação entre a glicerina de banho e o anidrido acético resultou em uma substância incolor e com leve odor característico de éster.

A reação foi acompanhada por placas de cromatografia em camada delgada (CCD) tendo como eluentes: hexano e éter etílico (1:1), e hexano e acetato de etila (9:1).

No acompanhamento por CCD visualizou-se que o produto em reação apresentava-se nitidamente nas placas com eluente de hexano e acetato, ou seja, o produto elui-se sendo possível visualizar que provavelmente a reação estava ocorrendo.

## 5.2 SÍNTESE DE TRIACETINA A PARTIR DA GLICERINA COMERCIAL

Na reação envolvendo a mistura de glicerina comercial e anidrido acético tendo como eluente hexano e acetato de etila, observou-se um produto incolor e com odor característico.

O acompanhamento realizou-se também por CCD (vide figura 6) com os mesmos eluentes, sendo possível observar que a intensidade da cor do produto da reação ficava mais forte na placa.

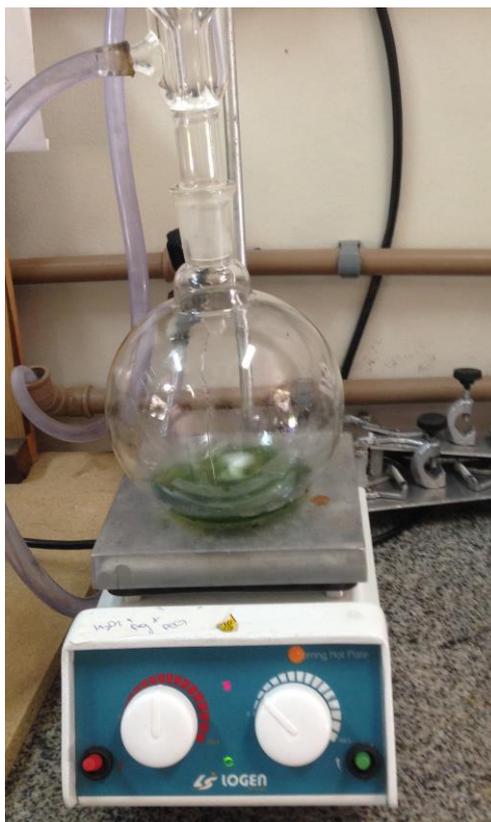
## 5.3 SÍNTESE DE TRIACETINA A PARTIR DA GLICERINA RESIDUAL

Na reação envolvendo a mistura de glicerina residual e anidrido acético observou-se um produto de coloração inicialmente verde, e seguida da cor preta, como pode ser visualizado nas figuras 4 e 5, durante a reação o odor característico era de óleo, nas duas tentativas de síntese.



**Figura 4** – Sistema com condensador para síntese dos ésteres.

**Fonte:** Própria



**Figura 5** – Sistema com condensador para síntese dos ésteres.

**Fonte:** Própria

O acompanhamento realizado também foi por CCD (vide figura 6) onde os quatro pontos eram respectivamente da glicerina pura, anidrido acético, produto da reação da glicerina comercial e produto da reação de glicerina residual. Foi possível visualizar o produto nas placas, nos pontos referentes as reações de esterificação. Percebeu-se que nos produtos formados não havia grande quantidade de glicerina e não havia presença de anidrido acético. Notou-se que a partir dessa reação ocorreu formação de produtos desconhecidos.

É provável que isto tenha ocorrido primeiramente pela glicerina bruta não ser de origem vegetal, o tempo de reação não ter sido suficiente para a conversão da glicerina em éster, o controle da temperatura durante a reação não ter sido exato e pelo produto ter ficado muito tempo armazenado antes de ser realizada a reação.

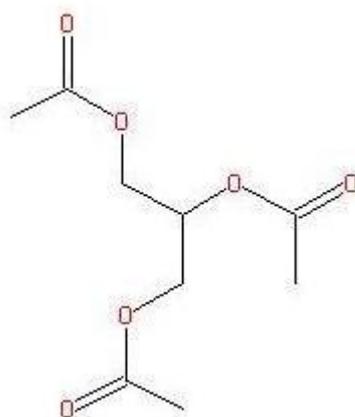


**Figura 6** – CCD das reações de sínteses da triacetina

**Fonte:** Própria

#### 5.4 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO SINTETIZADO

Na síntese realizada o composto que deveria formar era a triacetina também chamada de 1,2,3-triacetoxipropano.

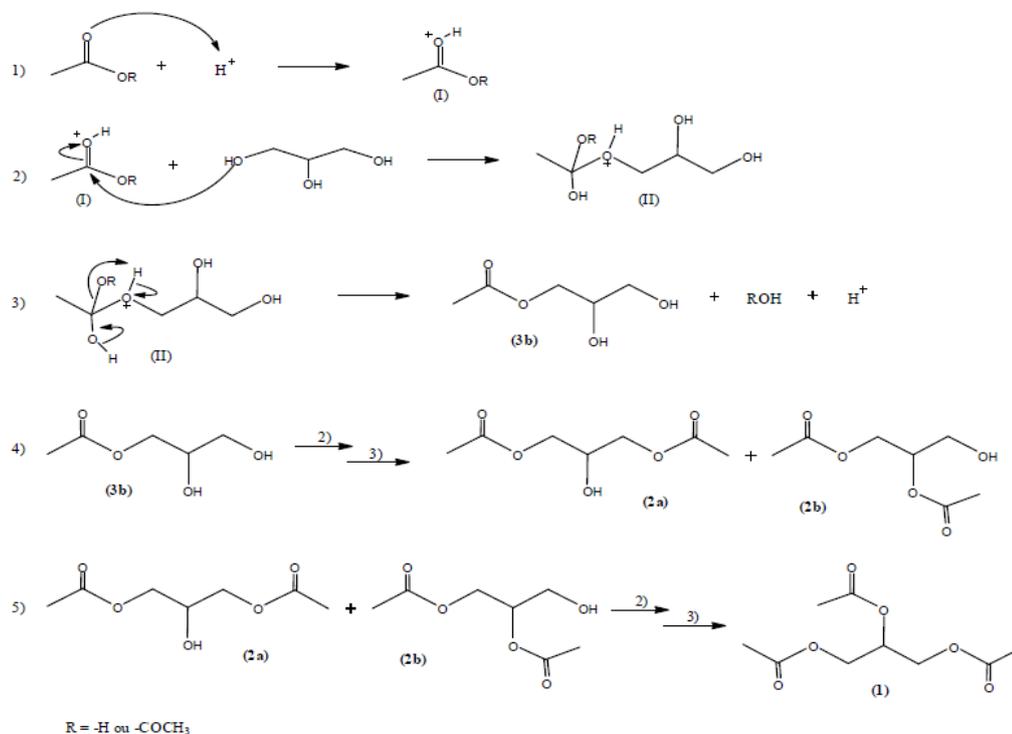


**Figura 7** – Fórmula química da triacetina

**Fonte:** Própria

Esse composto apresenta peso molecular 218,21 g/mol, densidade de 1,1562 g/cm<sup>3</sup> e ponto de ebulição de 258-260 °C.

Para a formação deste composto, o provável mecanismo de síntese desta molécula pode ser observado pelo esquema 3.



**Esquema 3** – Mecanismo de acetilação da glicerina em meio ácido

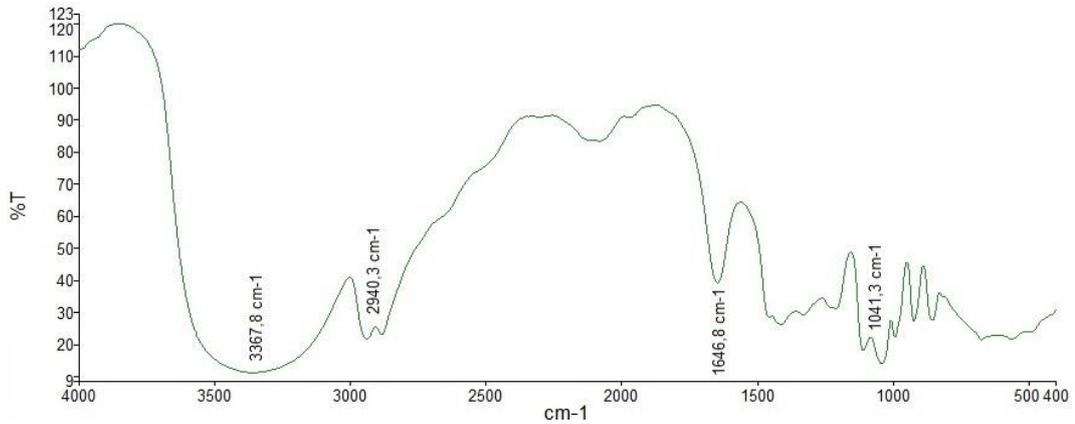
Fonte: CERON, 2010.

#### 5.4.1 Caracterização dos produtos por IV

Na caracterização dos ésteres por espectroscopia em infravermelho, segundo Pavia et. al. (2010), o estiramento C-O absorve radiação na faixa de 1300 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ , o pico que caracteriza a carbonila de éster pode ser encontrado na faixa de aproximadamente 1741,80  $\text{cm}^{-1}$ , o pico de C=O está localizado nas regiões entre 1850 a 1630  $\text{cm}^{-1}$  e o pico de O-H possui sinal na região entre 3650 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ .

O espectro da primeira análise pode ser visualizado na figura 8, no qual aparecem as curvas característica da glicerina pura. Pode ser observada uma banda intensa em aproximadamente 1041,3  $\text{cm}^{-1}$ , possivelmente sinal do estiramento C-O. Ainda observando esta curva, pode ser visualizada uma banda de sinal intenso em aproximadamente 3367,8  $\text{cm}^{-1}$ , devido ao estiramento das ligações O-H, proveniente da função álcool. O pico apresentado aproximadamente em 1646,8  $\text{cm}^{-1}$  é característico de C=O, o que é característico de um agrupamento cetona, mas o que

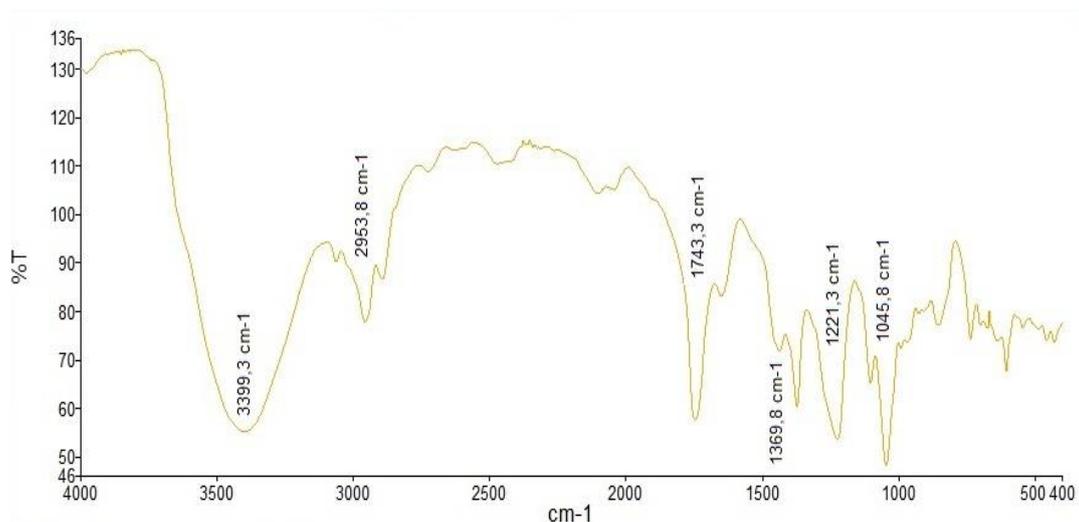
diferencia este grupo ser mais característico ao agrupamento de um éster é a largura e a frequência de absorção ser mais intensa, o que pode ser visualizado na figura 8.



**Figura 8:** Espectro de infravermelho da glicerina pura

**Fonte:** Própria

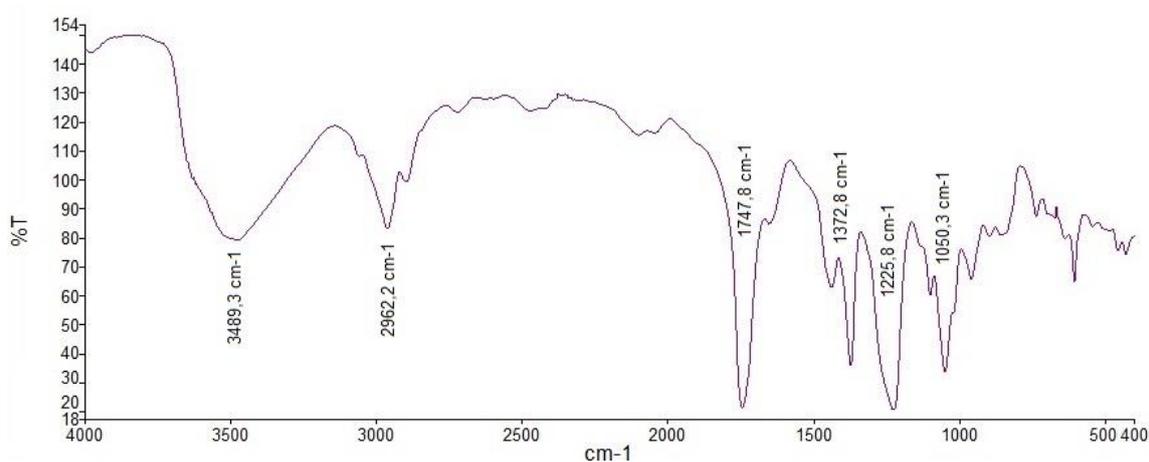
Na figura 9, que representa o espectro gerado pela análise do produto da reação da glicerina de banho, podem-se visualizar quatro bandas importantes. O pico que caracteriza carbonila de éster pode ser visto no espectro em torno de  $1743,3 \text{ cm}^{-1}$ , dando a entender que ocorreu a reação. Em torno de  $3399,3 \text{ cm}^{-1}$  pode-se visualizar o pico característico do O-H, levando a conclusão que a glicerina inicial não foi consumida totalmente durante a reação. Em aproximadamente  $1221,3 \text{ cm}^{-1}$  e  $1045,8 \text{ cm}^{-1}$  pode ser observado um pico referente ao estiramento C-O.



**Figura 9:** Espectro de infravermelho da reação da glicerina de banho

**Fonte:** Própria

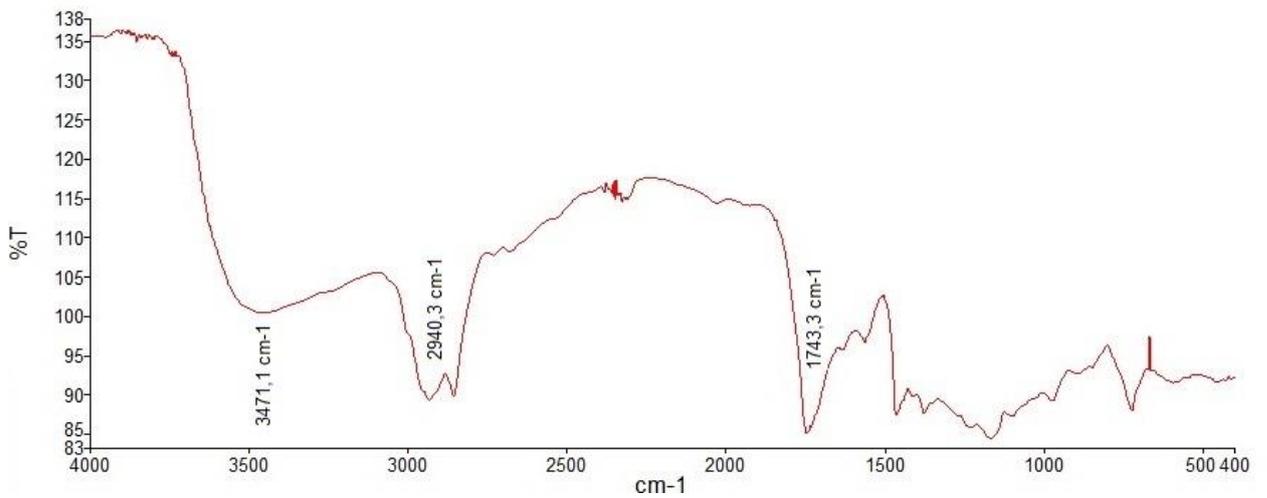
O produto da síntese da reação da glicerina comercial está representado pelo espectro na figura 10, observa-se que há três picos importantes, onde um possui frequência de absorção em aproximadamente  $1747,8 \text{ cm}^{-1}$  que representa carbonila de éster. Em torno de  $1225,8 \text{ cm}^{-1}$  e  $1050,3 \text{ cm}^{-1}$  há um pico proveniente do estiramento C-O. Analisando o espectro, pode-se observar que ocorreu a reação, pois os sinais das bandas observadas são características de um produto de éster. Além disso, notou-se que o pico característico de hidroxilas (O-H), não está presente, levando a conclusão que a glicerina inicial foi totalmente consumida durante a reação.



**Figura 10:** Espectro de infravermelho da reação da glicerina comercial

**Fonte:** Própria

O produto sintetizado da reação da glicerina residual pode ser visualizado pelo espectro na figura 11, nota-se que há três picos importantes, onde um tem frequência de absorção em aproximadamente  $1743,3 \text{ cm}^{-1}$ , representando carbonila de éster, outro pico está presente em torno de  $2940,3 \text{ cm}^{-1}$ , ou seja, na região do estiramento C-H ( $\text{sp}^3$ ) e o último possui frequência de absorção em torno de  $3471,1 \text{ cm}^{-1}$  indicando a presença de OH, dando a entender que a glicerina inicial não foi totalmente consumida ou pela presença de umidade.

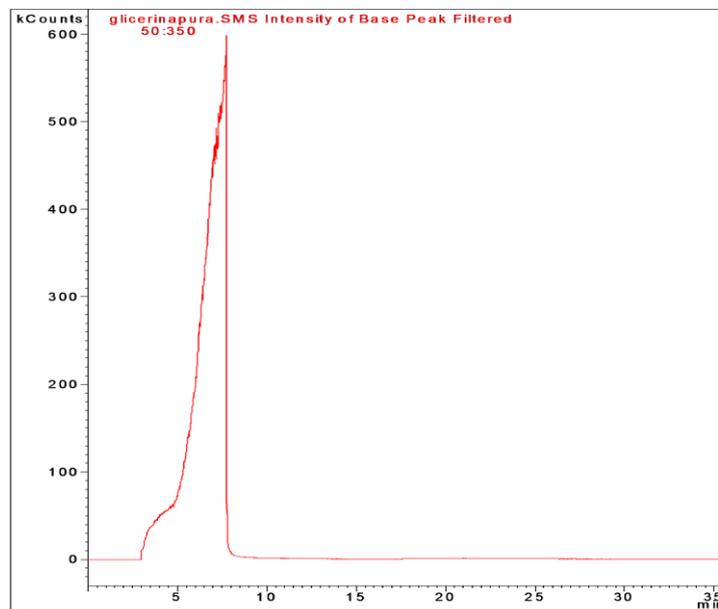


**Figura 11:** Espectro de infravermelho da reação da glicerina residual

**Fonte:** Própria

#### 5.4.2 Caracterização dos produtos por CG-EM

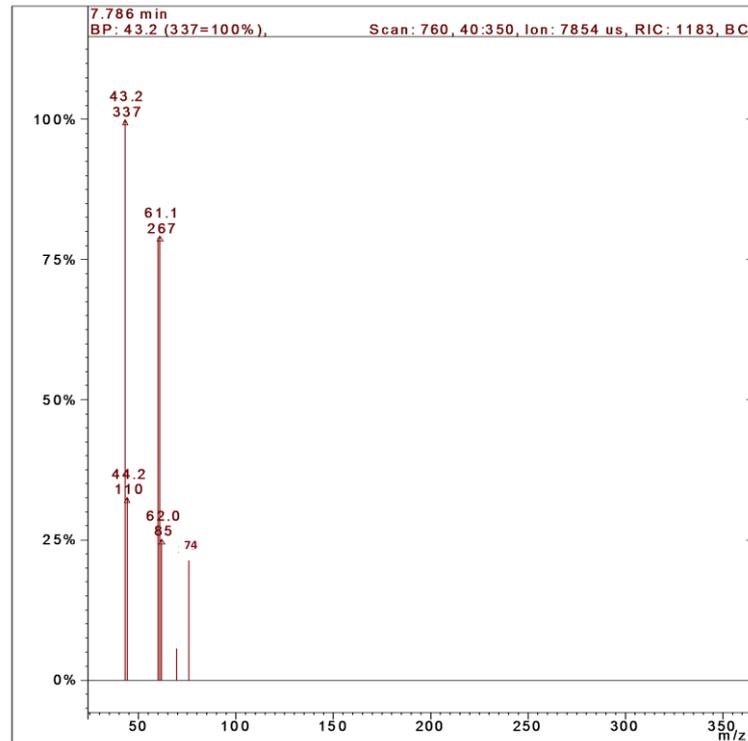
Para a caracterização da molécula de glicerina pura preparou-se a amostra como está descrito no item 4.4, onde o cromatograma pode ser visualizado na figura 12.



**Figura 12:** Cromatograma da glicerina pura

**Fonte:** Própria

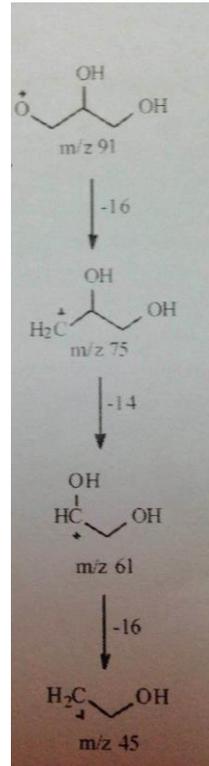
O espectro de massas da glicerina comercial pode ser visualizado na figura 13, onde se observa um pico de íon molecular muito intenso em  $m/z$  43 característico de glicerina. O tempo de retenção de 4 minutos foi atribuído à glicerina.



**Figura 13:** Espectro de massa da glicerina comercial

**Fonte:** Própria

Na figura 14 encontra-se a proposta de fragmentação da glicerina pura.

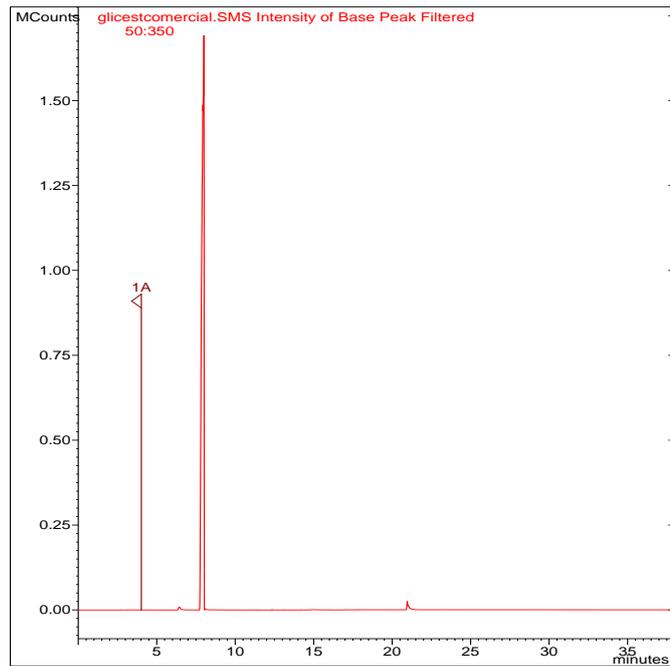


**Figura 14:** Proposta de fragmentação da glicerina pura

**Fonte:** Alvarenga, 2011

Na reação de fragmentação da glicerina envolve a desidratação. A desidratação aumenta conforme o comprimento da cadeia do álcool aumenta. Primeiramente ocorre a fragmentação do  $O^+$ , em seguida a molécula perde um  $CH_2$  e por fim perde-se o oxigênio da função álcool, dando lugar a um radical metila.

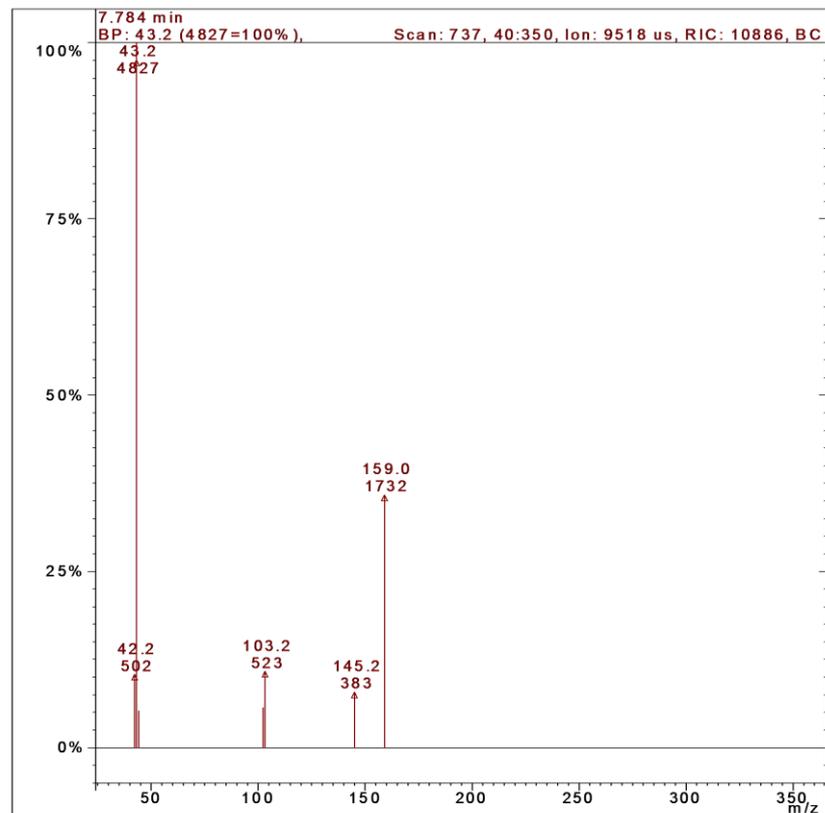
A figura 15 apresenta o pico característico da molécula sintetizada na reação de esterificação da glicerina comercial. No cromatograma pode ser visualizado um pico bem resolvido e com a saída do composto de interesse no tempo de retenção de aproximadamente 8 minutos.



**Figura 15:** Cromatograma referente ao produto da reação da glicerina comercial

**Fonte:** Própria

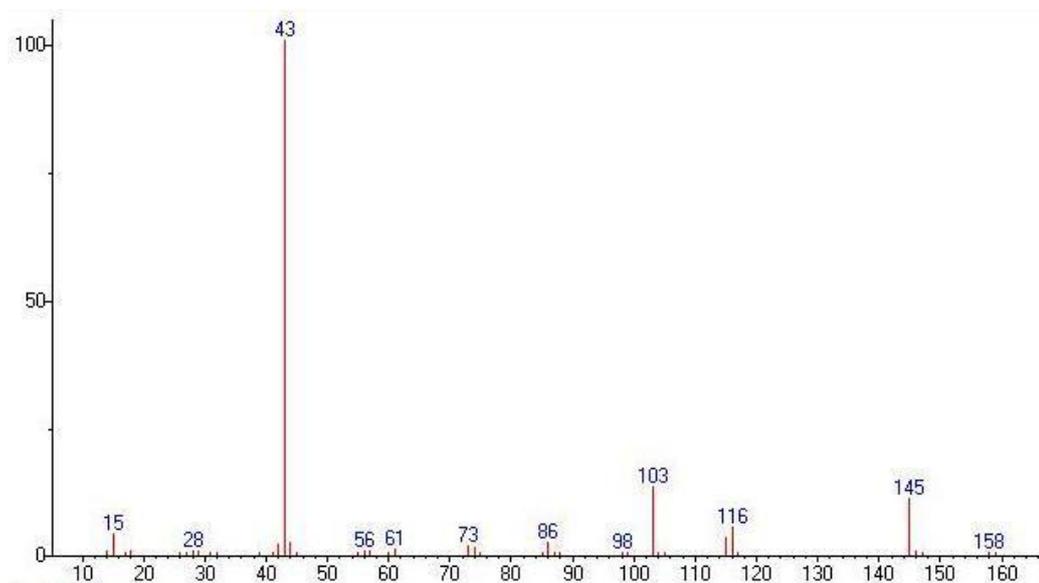
Na mesma análise pode ser obtido, também, um espectro de massas bem resolvido de um produto da reação da glicerina comercial (vide figura 16), o qual mostra a sequência de fragmentações do composto com o pico de íon molecular (peso molecular do composto) mais intenso de  $m/z$  159, onde o espectro de massa constatou tratar-se do produto triacetina. Os outros picos em  $m/z$  145, 103 e 43, estes são atribuídos a fragmentações da triacetina.



**Figura 16:** Espectro de massa do produto da reação da glicerina comercial

**Fonte:** Própria

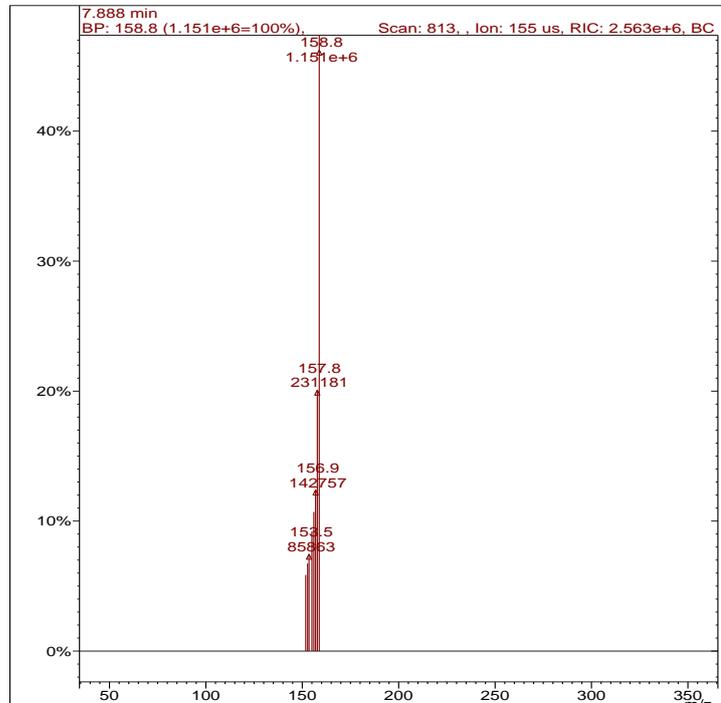
Diante destes resultados pode-se concluir que a reação ocorreu, o que pode ser comparado com o espectro de uma amostra padrão para confirmar a formação do produto triacetina (vide figura 17).



**Figura 17:** Espectro de massa da triacetina

**Fonte:** Banco de dados CG-EM

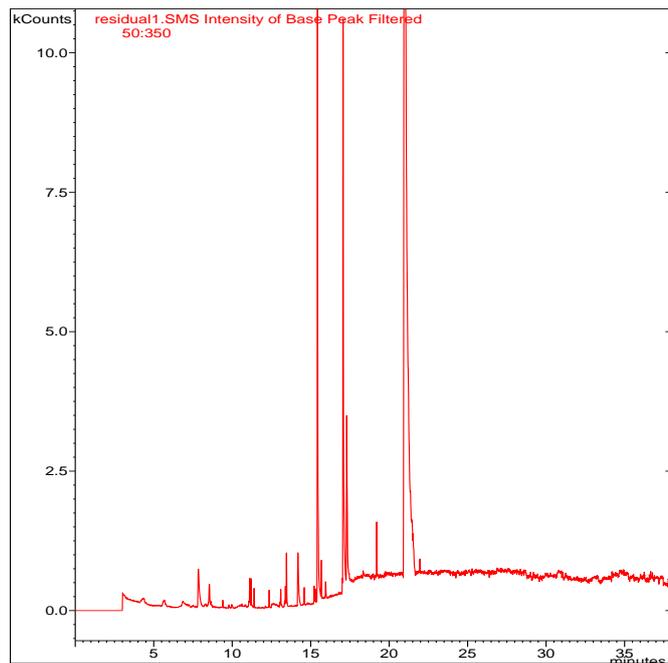
Para confirmar o que foi dito anteriormente e para melhor entendimento, foi realizado o mesmo procedimento com a reação da glicerina de banho (vide figura 18), o que resultou ser satisfatório.



**Figura 18:** Espectro de massa do produto da reação da glicerina de banho

**Fonte:** Própria

A figura 19 apresenta o cromatograma da reação para obtenção da triacetina, utilizando-se a glicerina residual, observou-se a formação do composto de interesse (tempo de retenção 7,8 minutos), porém em baixo rendimento, menos de 2%. E os sinais (picos) majoritários no tempo de retenção entre 15 minutos à 25 minutos, presentes no cromatograma, são referentes á ésteres de ácidos graxos, provenientes do ácidos graxos utilizados em reações anteriores ao descarte do produto residual.



**Figura 19:** Cromatograma referente ao produto da reação da glicerina residual

**Fonte:** Própria

Também nesta mesma análise, pode-se observar um espectro de massa com outros picos diferentes (vide figura 20). Entende-se que os resultados não atingiram 100% os objetivos deste trabalho. A partir das análises deste espectro, constatou-se que a reação de esterificação aconteceu, o produto triacetina estava presente em pequena quantidade, mas os sinais majoritários nos dizem que a reação foi mais favorável para os ácidos graxos que possuem picos acima de  $m/z$  150.

Para salientar o que foi dito anteriormente, percebe-se que na figura 20 a banda com tempo de retenção de aproximadamente 8 minutos foi de intensidade baixa, o íon molecular da triacetina está presente, mas em pequena escala. Ainda no espectro (20) encontram-se outros picos mais intensos referentes aqueles citados anteriormente.



Em meio ácido ocorre a protonação do reagente havendo formação de um íon do reagente, este íon sofre ataque nucleofílico por uma das hidroxilas da glicerina formando outro íon. Este composto por sua vez sofre, simultaneamente, a desidratação e desprotonação de um oxigênio formando uma dupla ligação, o produto intermediário é a monoacetina. O processo se repete com o reagente em quantidades adequadas com as hidroxilas restantes da glicerina até a obtenção da triacetina.

## 5.5 PERSPECTIVA PARA SÍNTESE

Nas sínteses realizadas com a glicerina comercial e de banho foram obtidos resultados satisfatórios, mas na síntese realizada com a glicerina residual não atingimos o objetivo inicial, o qual era a esterificação da glicerina sem a sua purificação, devido ao seu alto custo.

Deste modo podemos inferir que a glicerina residual utilizada não era de origem vegetal utilizada na produção de biodiesel, inviabilizando a formação de quantidade significativa do produto acetilado, contudo, ocasionou a formação de ácidos graxos em quantidade expressiva.

Esse resultado remete à necessidade da investigação de metodologias eficientes e de baixo custo para a esterificação da glicerina de origem não vegetal.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No trabalho realizado, o qual envolvia síntese de ésteres a partir de três tipos diferentes de glicerina, pode-se afirmar que apenas uma das reações não ocorreu da forma esperada após as análises de caracterização que foram realizadas em equipamento de alta confiabilidade.

O composto triacetina foi identificado pelos equipamentos, contudo, na reação proposta no trabalho, ela foi identificada em pequena quantidade, o que leva a crer que a glicerina residual deve ser melhor analisada.

Já as outras reações se mostraram coerentes do início da síntese até o momento das análises instrumentais, sendo que os equipamentos mostraram os

resultados esperados que ratificam os resultados encontrados na literatura e no banco de dados.

Por fim, é importante ressaltar que a reação de esterificação da glicerina residual é um método de baixo custo, pois não se faz necessária a purificação, entretanto, a glicerina utilizada deve ser residual da produção de biodiesel e não de outras fontes.

## 7 REFERÊNCIAS

ARRUDA, P.V; RODRIGUES, R. C. L. B; FELIPE, M. G. A. **Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica.** *Revista Analytica*. Dezembro 2006/Janeiro 2007, Lorena.

Disponível em: <[http://www.revistaanalytica.com.br/ed\\_anteriores/26/art04.pdf](http://www.revistaanalytica.com.br/ed_anteriores/26/art04.pdf)>.

Acesso em: 26 set. 2012.

FOLLMANN, H. D. M. **Utilização de derivados da glicerina na Produção de Plastificantes.** 2009. Tese (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Paraná – Campus Curitiba, Curitiba, 2009.

CARVALHO. P. L. O. **Glicerina Bruta na Alimentação de Suínos.** 2011. Tese (Doutorado em Zootecnia)- Universidade Estadual de Maringá – Campus de Maringá, Maringá, 2011.

SANTOS, A. F. **Novas Perspectivas da Glicerina – Síntese de Novos Nitratos com Propriedades Farmacológicas e Melhoramento de Cetano.** 2009. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba – Campus João Pessoa, João Pessoa, 2009.

NOUREDDINI, H. System and process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two (32) degrees. Fahrenheit. USPTO Patent Full. Patent nº 6, 174, 501, p. 4-14, 2001.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, B. C. **Química Orgânica.** 9. ed. p. 372-373, Rio de Janeiro: LTC. v. 2; 2009.

PAGLIARO, Mario; ROSSI, Michele. **The future of glycerol: New uses of a versatile raw material.** RSCPublishing (Green Chemistry Book Series), Cambridge, 2008.

FELIPE, Maria das G. de A.; ARRUDA, Priscila V. de.; RODRIGUES, Rita de C. L. B. **Glicerol: Um subproduto com capacidade industrial e metabólica.** *Revista Analytica*, n. 26, p. 56-72, 2007.

TEVES, M. L. U. de Glicerina, Coordenação de tratamento de efluentes, Faculdade Oswaldo Cruz.

Disponível em: <<http://www.oswaldocruz.br/download/fichas/Glicerina2003.pdf/>>.

Acesso em: Set, 2012

BERTOZZO, Fernanda; LUCAS JÚNIOR, Jorge de.; LARA, Ana C. da C. Glicerina: Um resíduo da produção de biodiesel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 6., 2009. Montes Claros. **Anais eletrônicos**, 2009.

Disponível em: <[http://oleo.ufla.br/anais\\_06/artigos/316.pdf](http://oleo.ufla.br/anais_06/artigos/316.pdf)>.

Acesso em: Nov. 2012.

BONI, Luis A. B. de. **Tratamento da glicerina bruta e subprodutos obtidos da reação de transesterificação de sebo bovino utilizada para a produção de**

**biodiesel**. 2008. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Luterana do Brasil, Canoas, 2008.

Disponível em: <[http://www.deboni.he.com.br/trabalho\\_de\\_boni.pdf](http://www.deboni.he.com.br/trabalho_de_boni.pdf)>.

Acesso em: Nov. 2012.

BAILEY, A. E.; HUI, Y. H. **Bailey's industrial oil and fat products**. 5. ed. p. 275-308, New York: John Wiley v. 5, 2005.

BEATRIZ, Adilson; ARAÚJO, Yara J. K.; LIMA, Dênis P. de. **Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas**. Química Nova, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011

MORITA, Tokio; ASSUMPÇÃO, Rosely M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes**. 2 ed. São Paulo: Edgar Blucher, 1990.

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

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. Manual de Biodiesel. São Paulo: Edgard Blücher Editora, 2006.

GONÇALVES, B. R. L.; PEREZ, L.; ÂNGELO, A. C. D. **Glicerol: Uma Inovadora Fonte de Energia Proveniente da Produção de Biodiesel**. 2nd International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.advancesincleanerproduction.net/second/files/sexoes/5a/3/B.%20R.%20L.%20Gon%C3%A7alves%20-%20Resumo%20Exp.pdf>> Acesso em: Out, 2012.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. *Energy Conversion and Management*, 47, p. 2271–2282, 2006.

REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS. **Glicerina: Subproduto do biodiesel procura usos alternativos**. Edição nº 487 - Julho de 2009. Disponível em: <<http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd487/glicerina/glicerina01.htm>> Acesso em: Set.2012.

Portal Biodieselbr, 2005. 2012. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/destaques/2005/combustivelrenovavel.htm>> Acesso em: Mai, 2012.

Portal biodieselbr, 2007. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/Biodiesel/glicerina-geradaproducao-biodiesel-novos-usos-29-03-07.htm>> Acesso em: Mai, 2012.

CERON. L. B. **Síntese de Éteres e Ésteres da glicerina utilizando como aditivos ao Biodiesel: Uma proposta mitigadora com redução nas emissões gasosas**. 2010. Tese (Mestrado em Física Ambiental)- Universidade Federal do Mato Grosso – Cuiába, 2010.

Bremus, C., Herrmann, U., Bringer-Meyer, S. & Sahm, H. (2006). **The use of microorganisms in L-ascorbic acid production.** J Biotechnol 124, 196–205.

MILI, B.B; GRIPA, D.C; SIMONELLI, G. **Aplicações Alternativas da Glicerina Oriunda do Biodiesel.** Enciclopédia Bioesfera, Centro Científico Conhecer - Goiânia, vol.7, N.12; 2011 Pág.8

PAVIA, et al. **Introdução à espectroscopia.** Ed. 4ª. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

AQUINO, N. F. R., **Cromatografia. Princípios básicos e técnicas afins.** – Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

EWING, G. W., **Métodos Instrumentais de Análise Química.** Ed. 7ª. São Paulo: Editora Afiliada, 1998.

VAZ, S. Jr. **Análise Química Instrumental e sua Aplicação em Controle de Qualidade de Biocombustíveis.** Circular Técnica 03. Embrapa – Agroenergia (DF). Brasília, ISSN 2177-4420, dezembro 2010.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** Ed. 7ª. Rio de Janeiro: LTC, 2007.