

The background of the cover features a collection of laboratory glassware. In the foreground, there are several test tubes and a round-bottom flask. One test tube on the left contains a bright pink liquid, while another in the center contains a blue liquid. A large round-bottom flask in the middle ground is partially filled with a light blue liquid. The background is a gradient of light blue and white, with a dark blue geometric shape in the upper right corner.

Carmen Lúcia Voigt  
(Organizadora)

# O Ensino de Química 3

 **Atena**  
Editora

Ano 2019

**Carmen Lúcia Voigt**

(Organizadora)

# O Ensino de Química 3

Atena Editora  
2019

2019 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Lorena Prestes e Karine de Lima

Revisão: Os autores

### Conselho Editorial

- Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul  
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas  
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília  
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa  
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná  
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista  
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall'Acqua – Universidade Federal de Rondônia  
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul  
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria  
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná  
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia  
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice  
Profª Drª Juliane Sant'Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense  
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul  
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins  
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão  
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará  
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista  
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará  
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas  
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande  
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

#### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

E59 O ensino de química 3 [recurso eletrônico] / Organizadora Carmen Lúcia Voigt. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2019. – (O Ensino de Química; v. 3)

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-85-7247-291-3

DOI 10.22533/at.ed.913192604

1. Química – Estudo e ensino. 2. Prática de ensino. 3. Professores de química – Formação I. Voigt, Carmen Lúcia. II. Série.

CDD 540.7

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2019

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)

## APRESENTAÇÃO

A qualidade de vida de um povo é decorrência das condições socioeconômicas de seu país que, por sua vez, estão intimamente ligadas à sua produção científica. A universidade tem um papel importante para a sociedade por se constituir, na grande maioria dos países, na instituição que oportuniza, por excelência, a busca do conhecimento, por meio do ensino, da pesquisa e da extensão. A pesquisa pode ser um excelente instrumento educativo na medida em que esta leva os alunos a vivenciarem o processo de conhecer e não apenas analisarem o produto desse processo.

Portanto, a educação superior tem por finalidade estimular a criação cultural e o desenvolvimento do espírito científico e do pensamento reflexivo; formar diplomados nas diferentes áreas de conhecimento, aptos para a inserção em setores profissionais e para a participação no desenvolvimento da sociedade brasileira, e colaborar na sua formação contínua; incentivar o trabalho de pesquisa e investigação científica, visando o desenvolvimento da ciência e da tecnologia e da criação e difusão da cultura, e, desse modo, desenvolver o entendimento do homem e do meio em que vive e promover a divulgação de conhecimentos culturais, científicos e técnicos que constituem patrimônio da humanidade e comunicar o saber através do ensino, de publicações ou de outras formas de comunicação.

Neste terceiro volume, apresentamos trabalhos com pesquisas em diversas áreas da química abrangendo quantificação, desenvolvimento, otimização e validação de novos métodos de análise. Com isso, convidamos você a ampliar seus conhecimentos referentes à pesquisa em química, fornecendo uma base teórica e instrumental para auxílio no conhecimento das abordagens diferenciadas desta ciência.

Carmen Lúcia Voigt



## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE ANÁLISE-PARA QUANTIFICAÇÃO DO PRODUTO ÁCIDO FÓRMICO POR CROMATOGRAFIA GASOSA DA REAÇÃO DE GLICEROL CATALISADA POR COMPOSTOS DE NIÓBIO EM FLUXO	
Gabriela Santos Caldeira Poliane Chagas Tarsis Vinícius M Santos Stephanie Vertelo Porto Luiz Carlos de Oliveira Patterson Patrício de Souza	
<b>DOI 10.22533/at.ed.9131926041</b>	
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>15</b>
OTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA PARA ANÁLISE DE SOLVENTES RESIDUAIS EM RADIOFÁRMACOS POR GC-FID	
Cassiano Lino dos Santos Costa Daleska Pereira Ramos Juliana Batista da Silva	
<b>DOI 10.22533/at.ed.9131926042</b>	
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>30</b>
ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE PADRÃO INTERNO PARA QUANTIFICAÇÃO DE GLICERINA E IDENTIFICAÇÃO DO CARBONATO DE GLICERINA COMO PRODUTO DA REAÇÃO DE GLICERINA COMERCIAL COM UREIA CATALISADA PELO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO 2D ND-5SIS	
Gabriela Santos Caldeira Chris Hebert de Jesus Franco Stephanie Vertelo Porto Renata Diniz Patterson Patrício de Souza	
<b>DOI 10.22533/at.ed.9131926043</b>	
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>46</b>
COMPARAÇÃO DE MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE ÍONS CLORETOS EM AMOSTRAS DE LEITE PASTEURIZADO E UHT (“ULTRA HIGH TEMPERATURE”)	
Roberta Pereira Matos Cassiano Lino dos Santos Costa	
<b>DOI 10.22533/at.ed.9131926044</b>	
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>59</b>
ESTUDO SOBRE A OCORRÊNCIA DE <i>BLOWOUT</i> EM TAMPAS DE LATAS DE BEBIDAS CARBONATADAS	
Gabriely Fernanda Bataier Beatriz Maria Curtio Soares Sílvia Tondella Dantas	
<b>DOI 10.22533/at.ed.9131926045</b>	
<b>CAPÍTULO 6</b> .....	<b>72</b>
QUANTIFICAÇÃO E AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO INORGÂNICA DO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO DA CIDADE DE CATALÃO – GO	
Alêssa Gomes Siqueira Lincoln Lucilio Romualdo	

Marcus Vinicius de Oliveira Fernandes

Vanessa Nunes Alves

**DOI 10.22533/at.ed.9131926046**

**CAPÍTULO 7 ..... 83**

MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA DOS BEBEDOUROS DO IFSC – CAMPUS FLORIANÓPOLIS, COM ÊNFASE NA DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO

Berenice da Silva Junkes

Alexsander Rodrigo Vieira de Oliveira

Bruno Visnadi da Luz

Júlia Ana Brando Souza

**DOI 10.22533/at.ed.9131926047**

**CAPÍTULO 8 ..... 97**

AValiação DOS RENDIMENTOS DA CASCA DO CAULE DO *Croton Cajucara* BENTH

Alexandre Augusto Moraes de Souza

Cintya Cordovil Rodrigues

Davi do Socorro Barros Brasil

**DOI 10.22533/at.ed.9131926048**

**CAPÍTULO 9 ..... 113**

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO HIDROLISADO BÁSICO DA CASCA DE CAFÉ

Roberta Oliveira Aguiar de Souza

Boutros Sarrouh

Enio Nazaré de Oliveira Júnior

Ana Maria de Oliveira

**DOI 10.22533/at.ed.9131926049**

**CAPÍTULO 10 ..... 129**

COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS E ANÁLISE DA INCORPORAÇÃO DE CAROTENOIDES POR UPLC- APCI MS/MS EM FILÉS DE TILÁPIA GIFT

Elaine C. Reis

Marília. Bellanda Galuch

Roberta da Silveira

Hevelyse Munise Celestino dos Santos

Cesar Sary

Thiago Ferreira dos Santos Magon

Ricardo Pereira Ribeiro

Jesuí V. Visentainer

Oscar O. Santos

**DOI 10.22533/at.ed.91319260410**

**CAPÍTULO 11 ..... 144**

DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO, ALUMÍNIO E CHUMBO EM *MAYTENUS ILICIFOLIA* PARA USO MEDICINAL

Martha Campos de Castro

Fernanda Caspers Zimmer

Daiany Cristina Vitorassi Lovera

Makoto Matsushita

Nilson Evelázio de Souza

Angela Cláudia Rodrigues

**DOI 10.22533/at.ed.91319260411**

<b>CAPÍTULO 12</b> .....	<b>148</b>
DETERMINAÇÃO DE Mg E Zn EM ÓLEOS VEGETAIS POR FAAS APÓS DILUIÇÃO EM ISOPROPANOL	
Priscila Karachinski dos Reis	
Eduardo Sidinei Chaves	
<b>DOI 10.22533/at.ed.91319260412</b>	
<b>CAPÍTULO 13</b> .....	<b>164</b>
ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS COMPARATIVAS ENTRE BIODIESEIS DERIVADOS DE ÓLEOS VEGETAIS E UM DILUENTE ASFÁLTICO	
Sônia Maria de Freitas Almeida	
Alexandre Augusto Moraes de Souza	
Juliana Fonseca da Silva	
José de Arimatéia Rodrigues do Rêgo	
Silvana de Oliveira Silva Trindade	
Davi do Socorro Barros Brasil	
<b>DOI 10.22533/at.ed.91319260413</b>	
<b>CAPÍTULO 14</b> .....	<b>172</b>
REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO VERMELHO 4B UTILIZANDO COMO BIOSORVENTE A BAINHA DO PALMITO PUPUNHA <i>IN NATURA</i> E MODIFICADO COM <i>Lentinula edodes</i>	
Aline Grahl	
<b>DOI 10.22533/at.ed.91319260414</b>	
<b>SOBRE A ORGANIZADORA</b> .....	<b>186</b>

## ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE PADRÃO INTERNO PARA QUANTIFICAÇÃO DE GLICERINA E IDENTIFICAÇÃO DO CARBONATO DE GLICERINA COMO PRODUTO DA REAÇÃO DE GLICERINA COMERCIAL COM UREIA CATALISADA PELO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO 2D ND-5SIS

### **Gabriela Santos Caldeira**

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte-Minas Gerais

### **Chris Hebert de Jesus Franco**

Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-Minas Gerais

### **Stephanie Vertelo Porto**

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte-Minas Gerais

### **Renata Diniz**

Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-Minas Gerais

### **Patterson Patrício de Souza**

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte-Minas Gerais

**RESUMO:** A glicerina é um subproduto de baixo valor agregado da produção de biodiesel e por ser produzido em grandes quantidades é comercialmente vantajoso sua conversão em um produto de alto valor agregado, como o carbonato de glicerina que possui várias utilizações na indústria. No entanto, nesta conversão, os produtos de reação geralmente obtidos formam uma mistura complexa, necessitando de uma técnica que consiga separar e identificar os compostos com precisão, por exemplo, a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS). A quantificação de glicerina por GC-MS

é dificultada por se tratar de uma substância viscosa sendo necessário um preparo de amostra que envolve sua diluição. Entretanto, essa etapa de diluição pode estar associada a erros sistemáticos e, para compensar esses erros, faz-se necessária a utilização de padrões internos. Dessa forma, como proposta deste trabalho, foi utilizado GC-MS para estudo do melhor padrão interno para quantificação da glicerina e identificação do produto majoritário, carbonato de glicerina, obtido por meio da reação entre glicerina comercial e ureia utilizando o polímero de coordenação 2D Nd-5sis. O carbonato de glicerina foi identificado, utilizando-se a biblioteca do espectrômetro de massas e, ademais, com o intuito de se confirmar sua formação, o composto foi analisado por  $^{13}\text{C}$  RMN.

**PALAVRAS-CHAVE:** Glicerina. Conversão. GC-MS. Carbonato de Glicerina. Padrões internos.

**ABSTRACT:** Glycerin is a low added value byproduct of biodiesel production and, because it is produced in large quantities, it is commercially advantageous to convert it to a high benefit product such as glycerine carbonate, which has several uses in industry. However, in this conversion, products generated by the reaction usually form a complex mixture, which requires a technique that can separate and identify the



compounds with precision, for example, the gas chromatography coupled to mass spectrometer (GC-MS). The quantification in the GC-MS is harder because glycerin is a viscous substance, making sample preparation necessary, implying in its dilution. The dilution step nevertheless may be associated with systematic errors, therefore, in order to minimize that, it is necessary to use internal standards. As this work proposes, GC-MS was used to study the best internal standard for the quantification of glycerin and identification of the major product, the glycerin carbonate, obtained through the reaction between commercial glycerin and urea, using the coordination polymer 2D Nd-5sis. The glycerin carbonate was identified using the mass spectrometer library and, in order to confirm its formation, the compound was analyzed by  $^{13}\text{C}$  NMR.

**KEYWORDS:** Glycerin. Conversion. GC-MS. Glycerin Carbonate. Internal standards.

## 1 | INTRODUÇÃO

A produção de energias renováveis tem sido foco de várias pesquisas acadêmicas e projetos na indústria. A ideia de se substituir combustíveis fósseis oriundos do petróleo, conhecidos por causarem problemas como a poluição, por fontes de energia limpa, abrange conceitos como sustentabilidade e responsabilidade ambiental, visto que se tratam de iniciativas que visam suprir a demanda energética humana com menor agressão à natureza.

Em se tratando de energias renováveis, os biocombustíveis são uma alternativa interessante, pois possuem origem vegetal e contribuem para o ciclo de carbono na atmosfera, além de não provocarem a emissão de óxidos de enxofre em virtude de não possuírem átomos de enxofre em sua composição (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

O biodiesel é um biocombustível natural biodegradável que apresenta baixa emissão de gases tóxicos (TORRES *et al.*, 2006), sendo um substituto para o diesel oriundo do petróleo. O processo tradicional de manufatura de biodiesel ocorre a partir da reação de transesterificação de matrizes como óleos vegetais e gorduras animais que reagem com um álcool (metanol), por intermédio de um catalisador homogêneo alcalino, geralmente hidróxido de potássio, formando como produtos três ésteres (biodiesel) e glicerol, conforme Figura 1. No Brasil, atualmente, existem dois padrões de matéria-prima para a produção de biodiesel, uma matriz exclusivamente utilizando o óleo de soja e uma segunda matriz que incorpora em sua composição 30% de sebo bovino (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007).

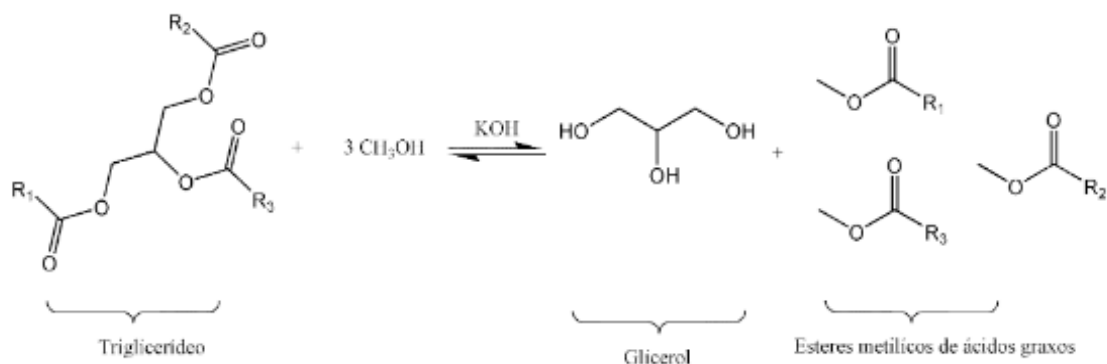


Figura 1 – Reação de transesterificação de óleos em biodiesel

Por apresentar diversas vantagens e com o intuito de regulamentar a adição obrigatória de biodiesel ao diesel fóssil, em 2004 foi criado pelo Governo Federal o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Atualmente, já no início de 2018 foi aprovada a composição de 10% do biocombustível no diesel vendido ao consumidor final, denominado B10. Com essa porcentagem, segundo o Ministério de Minas e Energia, a expectativa é de que a demanda do biodiesel aumente em 1 bilhão de litros durante o ano e a estimativa de consumo seja de 5,3 bilhões de litros, fazendo com que a demanda por importações de diesel seja reduzida e agregando valor à agroindústria brasileira de biodiesel.

A despeito dos potenciais benefícios econômicos conquistados, em geral, o processo de manufatura de biodiesel apresenta inúmeras desvantagens, tais como; a produção de sabão quando se utiliza hidróxido de sódio como catalisador da reação que exige um processo de neutralização após reação, gerando altos custos de separação dos produtos e um maior investimento. Além disso, uma maior produção de biodiesel implica também em alta produção de coprodutos como por exemplo, o glicerol bruto. Ao final da reação, observa-se a formação de glicerol bruto que é uma mistura de glicerina, metanol, água, sais inorgânicos derivados do processo de neutralização, além de mono-, di e triglicerídeos. Segundo Mota, Silva e Gonçalves (2009), para cada 90 m<sup>3</sup> de biodiesel produzidos por transesterificação são gerados, aproximadamente, 10 m<sup>3</sup> de glicerina.

Neste contexto, o glicerol por ser produzido em grandes quantidades e apresentar baixo valor no mercado, próximo a U\$ 50 ton<sup>-1</sup>, é comercialmente vantajosa e lucrativa sua conversão em um produto de alto valor agregado além da diversificação de uso desse subproduto. A reação de conversão para tais produtos pode seguir por várias rotas e utilizar diferentes reagentes, assim, o glicerol pode sofrer reações de redução, oxidação, hidrólise, reações de cloração, transesterificação, hidrogenação, dentre outras, levando a obtenção de produtos químicos amplamente considerados em mercado global e internacional. Alguns exemplos de produtos muito utilizados são: propilenoglicol, acroleína, ácido pirúvico, di-hidroxiacetona, ácido glicérico, epícloridrina, poliglicerol, éster de glicerol, além de carbonato de glicerol, sendo que as

reações para obtenção desses derivados utilizam-se de diversos catalisadores para auxiliem nesta reação.

Depois de realizada as reações de conversão de glicerol em vários produtos de interesse industrial, deve-se realizar a identificação dos produtos obtidos, a fim de se averiguar se a reação foi satisfatória, qual o rendimento obtido e se houveram subprodutos. A conversão e seletividade da reação são parâmetros iniciais fundamentais para tal avaliação, permitindo em muitos casos uma quantificação inicial e final da glicerina, de acordo com os produtos obtidos. Existem diferentes maneiras de calcular os dados de conversão e seletividade da reação, sendo que a melhor maneira será dada em função do tipo de técnica que será empregada durante o experimento.

Uma técnica conhecida e largamente utilizada para este propósito é a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS). Por meio dela, é possível realizar a separação de compostos orgânicos voláteis contidos em misturas e também efetuar a identificação de cada substância presente, por meio da comparação entre os espectros de fragmentação obtidos com a biblioteca de espectros NIST contida no equipamento (SKOOG *et al.*, 2006).

Normalmente, quando estamos dentro de sala de aula, não sabemos como podemos lidar com a interface entre as grandes áreas da Química que são Química Inorgânica, Química Orgânica, Química Analítica e Físico-Química. Atentamo-nos para esta necessidade quando nos deparamos com exemplos da realidade, como a necessidade citada acima, que aborda a Catálise (Química Inorgânica), Análise de compostos (Química Analítica), Reações orgânicas (Química Orgânica), entre outros fatores.

Tendo em vista esta atmosfera, este capítulo irá introduzir como a produção de produtos a partir da glicerina pode passar por diferentes áreas de conhecimento. Assim, para que o aluno tenha contato com uma necessidade real e como aplicar conhecimentos de diferentes áreas da Química, a produção de carbonato de glicerina a partir de compostos simples será abordada, além de, como as indústrias e laboratórios do mundo todo conseguem analisar estes compostos.

## 2 | CATÁLISE E PRODUÇÃO DE CARBONATO DE GLICERINA

As reações químicas, em sua maioria, não são processos instantâneos. As diferentes transformações no sistema reacional irão depender de diferentes fatores tais como: as condições de temperatura e pressão, bem como a estrutura das moléculas envolvidas na reação. Tais reações podem ocorrer de forma muito lenta, como por exemplo, a conversão grafite para sua forma mais estável que em condições ambientes é extremamente lenta. Outras podem ocorrer de forma muito rápida, tais a ignição de explosivos, que uma vez são capazes de liberar uma grande quantidade de gases e calor em uma velocidade muito alta. Assim, a catálise pode auxiliar no controle da velocidade das reações, favorecendo a obtenção de produtos desejados.

Para que uma reação seja catalisada é necessário uma substância que atue como catalisador. O catalisador é uma substância que quando adicionada em pequenas quantidades no sistema reacional tem a capacidade de acelerar a taxa da reação sem sofrer alterações significativas, fazendo com que as moléculas de reagentes reajam com uma velocidade maior do que na ausência do catalisador. Neste sentido, o catalisador acelera a taxa da reação para se aproximar do equilíbrio da reação, sem alterá-lo.

As reações catalíticas podem ser classificadas como reações catalíticas homogêneas, onde o catalisador e os reagentes estão em uma única fase, e reações catalíticas heterogêneas, onde os reagentes e o catalisador estão em fases diferentes. Geralmente, as catalises são heterogêneas, ou seja, o catalisador se encontra no estado sólido e os reagentes no estado líquido (HANEFELD, LEFFERTS, 2018) isso porque as reações catalíticas homogêneas envolvem no sistema reacional a utilização de ácidos tais como, os ácidos clorídrico, sulfúrico e fluorídrico. A utilização desses ácidos homogêneos resulta na necessidade de neutralização e etapas sucessivas de lavagem, mas o mais agravante, pode ocasionar possíveis corrosões dos reatores utilizados. Já os catalisadores heterogêneos, geralmente, são de fácil recuperação e reutilização apresentando uma vantagem frente aos catalisadores homogêneos.

Na preparação de catalisadores, principalmente heterogêneos, a estrutura cristalina e a composição química desses compostos devem atender a algumas características que são decisivas para a escolha do melhor catalisador, tais como a estabilidade às temperaturas de pré-tratamento e da reação catalítica pretendida além da superfície do material, geralmente onde se encontra os sítios ativos para a reação, deve ter a estrutura e a composição química muito bem caracterizada por diferentes técnicas, uma vez que as reações catalíticas ocorrem em superfícies. Sendo assim, o tamanho das partículas de metal presente nos sólidos e porosidade também podem afetar os valores de conversão e a seletividade da reação (SHELDON, 2008).

Em combinação a esta expansão para as aplicações de glicerol, tem-se observado nos últimos anos uma busca por novos materiais que apresentem a capacidade de favorecer a conversão de glicerol em produtos de maior valor agregado. Contudo, o desenvolvimento de um catalisador eficiente e de fácil recuperação para esse tipo de reação é um grande desafio prático e tecnológico, somado as dificuldades experimentais para caracterização dos diferentes produtos da reação. Assim, os polímeros de coordenação vêm chamando a atenção devido as suas diferentes características estruturais que permitem sua utilização em reações bem diversificadas (LIU, et al., 2014. ZHANG, et al., 2018). Tais compostos são formados pela combinação de um elemento central (metal) cercado por um conjunto de átomos denominados ligantes, que se estende em até três dimensões através de ligações coordenadas (BATTEN, et al., 2018). A combinação de diferentes centros metálicos ou ligantes permite a construção de diferentes estruturas, como pode ser visualizada na Figura 2.

Diferentes polímeros de coordenação são interessantes para serem utilizados

como catalisadores para conversão de glicerol em diferentes produtos. Por exemplo, a aplicação dos polímeros de coordenação formados por íons de irídio tendo como precursores rígidos diferentes sais bis-benzimidazólios (ZHEMING, et al., 2015).

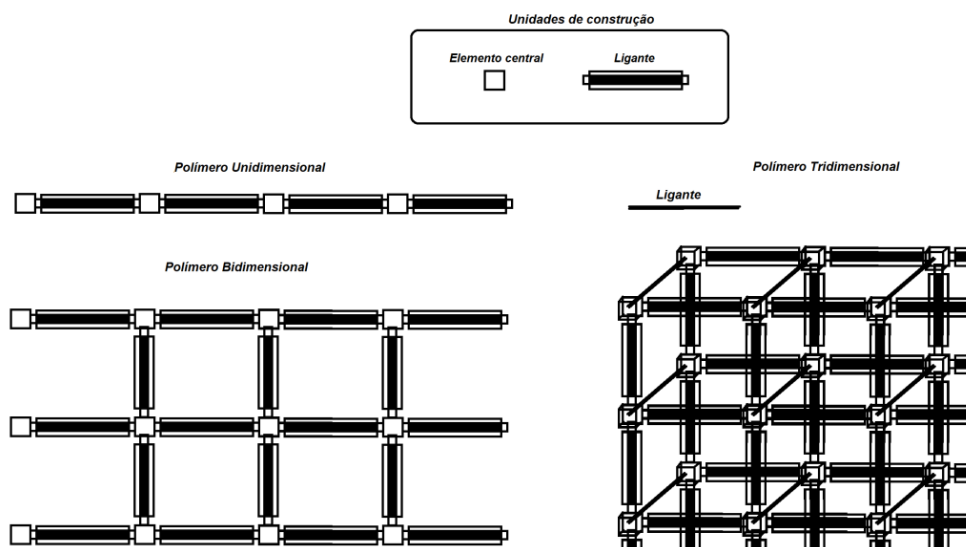
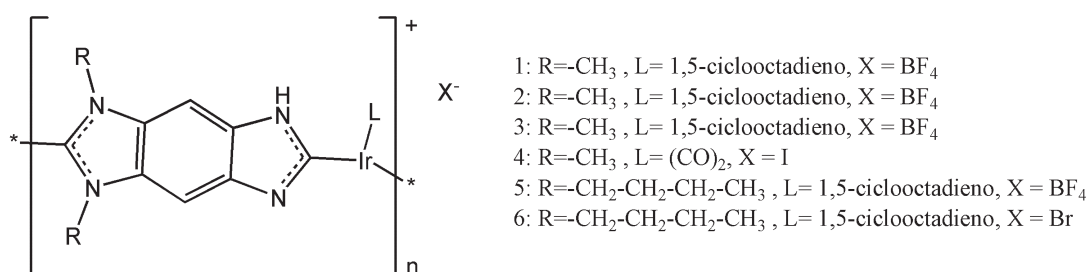
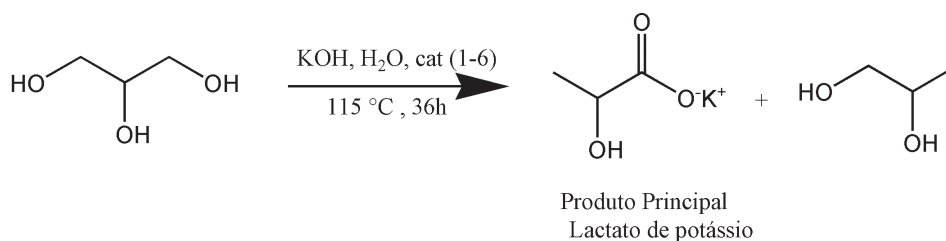


Figura 2 – Esquema da formação de polímeros de coordenação uni-, bi- e tridimensionais.

Os compostos apresentados na Figura 3 foram utilizados como catalisadores autossuportados na oxidação de glicerol em ácido láctico em meio aquoso. A síntese desses sólidos cristalinos apresentou bons rendimentos (93-99%) com um diâmetro de partículas variando entre 30 a 50 nm.



(a)



(b)

Figura 3 – (a) Proposta da estrutura dos polímeros de coordenação com irídio. (b) Esquema da reação de conversão de glicerol em Lactato de potássio

Adicionalmente, os diferentes sólidos sintetizados foram insolúveis em diferentes



solventes orgânicos e apresentaram uma boa estabilidade permanecendo intactos após aquecimento prolongado (100°C, 120 h) em água, sendo que suas composições foram consistentes com as estruturas esperadas sugeridas com espectroscopia na Região do Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido para  $^{13}\text{C}$  e elemental análise de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio. A reação de conversão de glicerol em lactato de potássio foi conduzida em meio aquoso na temperatura de 115 °C, utilizando glicerol e KOH na presença de 150 mg L<sup>-1</sup> do polímero de coordenação de irídio como catalisador, atingindo, ao final da reação, valores de 94% rendimento do produto com 95% de seletividade, embora a um custo de tempo de reação prolongado (72 h). Ainda foi observado que a elevação ou redução da temperatura ocasiona uma redução do rendimento da reação em ambos os casos.

A reação de condensação cíclica de glicerol com acetona utilizando uma série de polímeros de coordenação derivados de ácidos carboxílicos (1,3,5-benzeno tri-carboxílico e 1,4 benzeno di-carboxílico) e diferentes íons metálicos ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ ) é bem promissora (TIMOFEEVA, et al., 2107). A conversão de glicerol para solketal (produto com maior valor agregado) utilizando os polímeros de coordenação como catalisadores heterogêneos da reação, tendo acetonitrila como solvente, foi realizada a 70°C. Na Figura 4 é possível encontrar um esquema da reação com tais polímeros de coordenação tridimensionais, que são conhecidos como MIL-100(M), onde M representa o metal de transição utilizado na síntese.

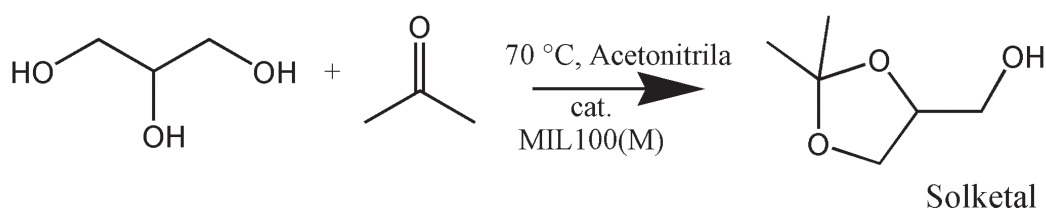


Figura 4 – Esquema da reação de conversão de glicerol em Solketal

Após a separação e centrifugação do catalisador, a análise dos produtos formados bem como dos reagentes iniciais foram realizadas utilizando cromatografia gasosa com detector de ionização de chama em coluna capilar apolar, tendo dodecano como um padrão interno para a construção da curva de calibração. Para as reações foram observados valores máximos de conversão de 85,4% e de seletividade de 97,7%, para o polímero de coordenação contendo o íon  $\text{Al}^{3+}$ , sendo que para o polímero de coordenação contendo íons de  $\text{Cr}^{3+}$  apresentou menores valores de conversão (4,2 %), indicando que a utilização de diferentes metais para a obtenção desses compostos altera a acidez e conseqüentemente as propriedades catalíticas.

### 3 | IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

As grandes áreas da Química necessitam umas das outras quando são trazidos problemas reais para a aprendizagem dos alunos. Assim na concepção de produção de um produto desejado é necessário ter a confirmação de que foi realmente formado aquele composto e não outros.

A grande área Química Analítica nos fornece este tipo de confirmação utilizando de diferentes conceitos, métodos e equipamentos. Dependendo do que será analisado, é exigido um tipo de técnica, ou um conjunto de técnicas. A confirmação da formação de um composto pode ser de forma qualitativa ou quantitativa, ou seja, pode-se apenas identificar um composto ou/e pode-se mensurar a quantidade deste composto na determinada mistura em unidades, como por exemplo em concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Quando estamos nos tratando de reações contendo catalisadores, pode ser formada uma infinidade de compostos diferentes, sendo muito difícil sua identificação. Assim é necessária uma técnica que consiga separar os compostos de forma eficiente e que possa ter uma biblioteca para verificar quais compostos são. A cromatografia gasosa é uma técnica muito utilizada para esta necessidade, pois consegue separar compostos orgânicos voláteis presentes em misturas complexas. O equipamento pode ter detectores diferentes que por meio destes fazem a identificação dos compostos. Um exemplo de equipamento é o Cromatógrafo Gasoso acoplado ao Espectrômetro de Massa (GC-MS), que separa os compostos voláteis de uma mistura, fragmenta cada composto, gerando sinais de massa/carga ( $m/z$ ) e identifica-os por meio da biblioteca do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) presente no equipamento.

O Cromatógrafo gasoso acoplado ao Espectrômetro de Massa é um equipamento que é governado por vários parâmetros para realizar uma análise. Para conseguir chegar aos parâmetros ideais é necessário fazer um estudo da maioria dos parâmetros com o intuito de conseguir realizar uma análise com confiança e eficiência. É um estudo que demanda total empenho e persistência do estudante que está realizando a análise. Normalmente, são desenvolvidos trabalhos de conclusões de curso, mestrados e até doutorados para realizar este estudo dos melhores parâmetros de um método. Este estudo é nomeado validação de método. O GC-MS nos fornece um resultado na forma de um gráfico que possui como eixo X o tempo de retenção do composto no equipamento e o eixo y o sinal, nomeado abundância.

Para a análise de glicerina e de carbonato de glicerina obtidos por meio da reação entre glicerina comercial e ureia, tendo como catalisador o polímero de coordenação bidimensional formado por íons de neodímio e o ligante orgânico 5-sulfoisofítico. Na Figura 5 está a representação da estrutura do composto, denominado Nd-5sis e o esquema da reação está apresentado na Figura 6. Para a análise dos produtos da reação foram utilizados os parâmetros representados na Figura 7 como exemplificação dos métodos validados.

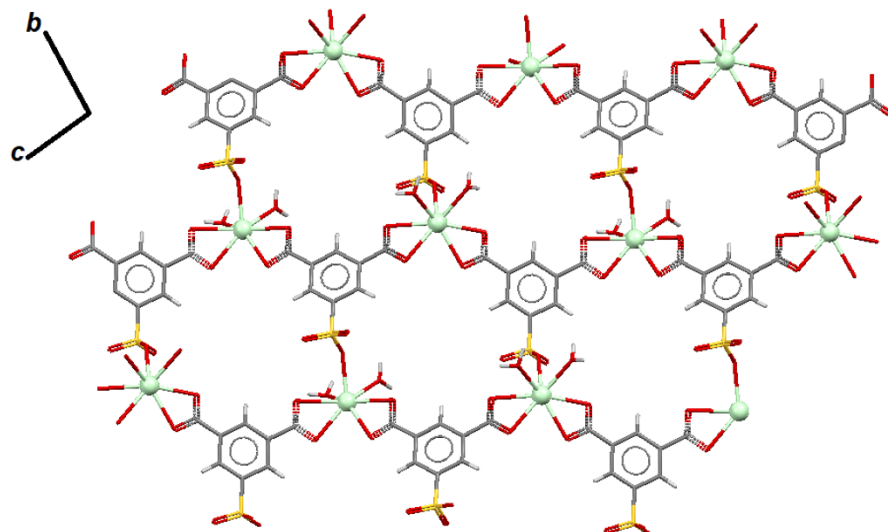


Figura 5 – Representação da estrutura cristalina do composto Nd-5sis, utilizado como catalisador

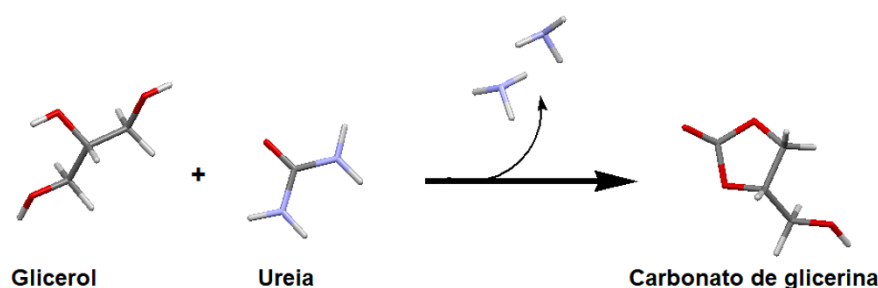


Figura 6 – Esquema da reação de formação de carbonato de glicerina.



Figura 7 – Métodos de Análise validados no GC-MS para quantificação de glicerina e identificação do carbonato de glicerina

A identificação de um composto por GC-MS, passa por etapas importantes para a confirmação de um determinado composto proveniente de uma reação, ou seja, é necessário a realização de uma análise completa. Assim, o resultado final da confirmação da análise de um composto, deve passar por várias etapas que incluem: coleta da amostra, preparo da amostra, análise e tratamento de dados.

A coleta da amostra quando se trabalha com reações químicas é importante, pois muitas das vezes não se sabe qual será o volume necessário de uma análise, e muitas das vezes não é alcançado o objetivo da mesma. Sendo assim, é necessário que no

momento da coleta tenha um volume representativo para a determinada análise, ou seja, se são necessários 20,00 mL de amostra, é interessante enviar um volume de 30,00 mL para seja realizado análise com eficiência.

O preparo de amostra é uma das etapas mais importantes e, conseqüentemente, demanda um tempo considerável de uma análise. Esta etapa é de suma importância pois muitas das vezes a amostra não se encontra nas condições exigidas em uma análise, sendo necessário fazer diversos procedimentos, tais como, homogeneização, centrifugação e diluição.

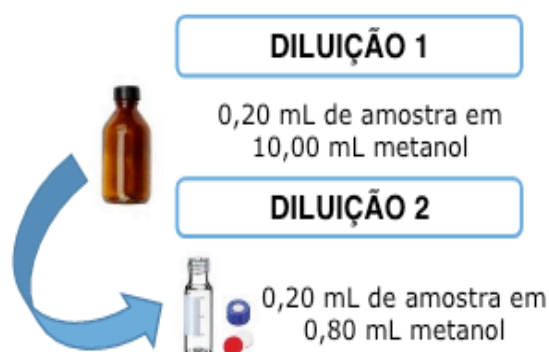
O procedimento de diluição de uma amostra consiste em adição de um volume de outro composto na amostra, por exemplo, metanol, a fim de que, com o aumento do volume final da solução, tenhamos uma diminuição na concentração do composto principal (Glicerina).

### **Exemplo Prático**

Após a reação de conversão de glicerina foi levado os produtos da reação (carbonato de glicerina) e os reagentes para serem analisados no GC-MS que é um equipamento muito sensível. Neste equipamento não podem ser inseridas amostras muito viscosas nem muito concentradas.

#### ***O que pode ser feito?***

Para a diluição das amostras contendo glicerina fora adicionado metanol, um solvente que não reage com a glicerina, que após vários experimentos, o volume adequado de metanol fora de 10,80 mL para 0,20 mL de amostra. Foram necessárias duas diluições sucessivas. A figura abaixo representa melhor a diluição da amostra.



Assim após a diluição da amostra ela se tornou menos viscosa e pode ser inserida no equipamento.

A diluição auxilia no quesito de diminuir a viscosidade de uma amostra e

concentração do composto, no entanto, esta etapa pode estar associada a erros sistemáticos, que são erros relacionados ao analista. Por exemplo, o analista pode colocar um pouco a mais ou a menos da amostra e do solvente e essas diferenças de volume podem ocasionar variações no sinal emitido pelo GC-MS. Pelo GC-MS ser um equipamento específico para pequenos volumes, apresenta uma maior sensibilidade, assim, pequenas diferenças nos volumes injetados é detectado diferenças nos resultados. Assim, para compensar esses erros e garantir uma maior confiabilidade da análise, faz-se necessária a utilização de **padrões internos**.

Os **padrões internos** são compostos geralmente similares a substância de interesse, mas que não reagem com nenhum dos componentes existentes na matriz. No entanto, a escolha do melhor padrão interno para o sistema não é uma tarefa fácil, sendo necessário realizar um estudo sistemático para verificar qual é o melhor padrão interno é melhor para o sistema estudado e este método experimental se baseia na realização de diversas tentativas (RIBANI et al., 2004).

No entanto, a inserção de um padrão interno na amostra para análise de glicerina auxilia na obtenção de um melhor sinal, pois com a inserção da mesma quantidade de padrão interno, se houver algum desvio de análise este é detectado com facilidade. Com isso, em um experimento com o objetivo de analisar glicerina por GC-MS, foram testados 4 compostos diferentes: terc-butanol, tetraetilenoglicol, ciclohexanol e butanol. A Figura 8 mostra o cromatograma do sinal da glicerina contendo os 4 diferentes compostos.

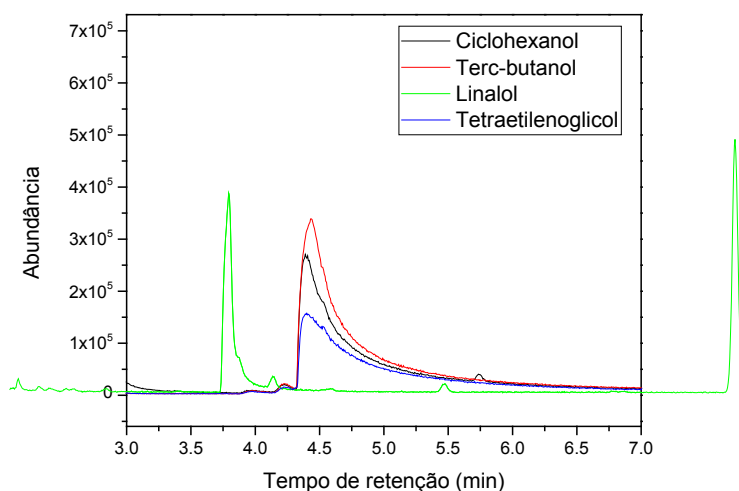


Figura 8 – Cromatograma dos sinais de glicerina com padrão interno junto a mistura

Na Figura 8, todos os sinais são de glicerina, e só possuem o padrão interno junto à mistura (Glicerina + Padrão Interno). Existem vários fatores para a escolha de um parâmetro interno, neste exemplo foi escolhido o melhor padrão interno pela melhor definição do pico da glicerina, ou seja, um pico mais fino. Baseado nos dados experimentais, verifica-se que o melhor padrão interno para a análise de glicerina é o linalol. Define-se, portanto, qual o método e o melhor padrão interno para análise



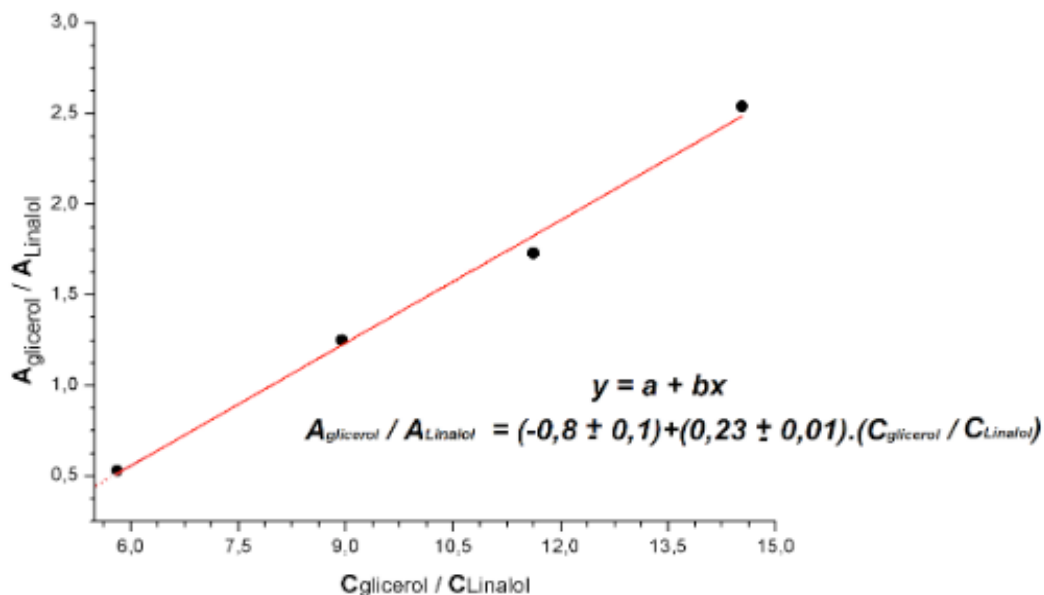
da glicerina, posteriormente, parte-se para a construção da curva de calibração, quantificação da glicerina e identificação do composto de interesse da reação, que neste caso, é o carbonato de glicerina.

Neste contexto, a curva de calibração utilizando padrão interno é de extrema importância, uma vez que ao utilizar métodos instrumentais, comumente é necessário calibrar os instrumentos de análise usando uma série de amostras padrões contendo o padrão interno e o analito de interesse em diferentes concentrações conhecidas (Tabela 1).

Concentração de Glicerina (mg mL <sup>-1</sup> )	Concentração Padrão interno (Linalol) (mg mL <sup>-1</sup> )	Área integrada Glicerina	Área integrada Linalol	$C_{\text{glicerol}} / C_{\text{Linalol}}$	$A_{\text{glicerina}} / A_{\text{Linalol}}$
100,88	8,68	8,50E+07	4,91E+07	11,62	1,73
50,44	8,68	8,20E+06	1,53E+07	5,81	0,53
77,66	8,68	1,96E+07	1,57E+07	8,95	1,25
126,1	8,68	1,64E+07	6,46E+06	14,53	2,54

Tabela 1 – Relação de concentração entre a Glicerina e Linalol e valores da área do cromatograma

Na Figura 9, é possível verificar o gráfico de concentração de glicerina e do linalol em função das áreas dos picos no cromatograma. Observa-se que dois procedimentos estatísticos foram aplicados para a análise da curva de calibração obtida. Por meio de uma dependência da relação das concentrações com as áreas do cromatograma é possível traçar uma curva e verificar se essa possui uma dependência linear. O valor de R, quanto mais próximo de  $\pm 1$  indica a probabilidade da curva ajustada aos pontos apresentar uma relação linear. Este valor de R é obtido por meio do método dos mínimos quadrados utilizado para estabelecer a melhor reta que passa pelos pontos experimentais. Baseado nesses dados, é possível obter uma equação que expressa a dependência da concentração da glicerina e da área do equipamento, Equação 1.



$$\frac{A_{\text{glicerol}}}{A_{\text{Linalol}}} = (-0,8 \pm 0,1) + (0,23 \pm 0,01) \cdot \frac{C_{\text{glicerina}}}{C_{\text{Linalol}}} \quad \text{Eq. 1}$$

Figura 9 – Representação da curva de calibração com os principais parâmetros.

Como já mencionado, a identificação de um composto por GC-MS, se dá por uma biblioteca existente no equipamento, e este compara o espectro de fragmentação da molécula com o contido no banco de dados do software (biblioteca). Assim, por meio do parâmetro “Match” que varia com valores na faixa de 100 a 1000, é possível indicar o quão parecido o padrão de fragmentação. Valores maiores que 750, indica maior similaridade e conseqüentemente, que o composto tem maior probabilidade de ser o que a biblioteca indica

No caso apresentado o “match” foi menor do que 750, o que causou dúvidas frente à identificação do produto. Sendo assim, foi necessária à utilização de outras técnicas para auxiliar na identificação do produto de interesse. Um exemplo de técnica que visa a identificação de compostos e pode ser usada para a identificação do carbonato de glicerina, como complemento ao GC-MS, é a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

A técnica RMN permite a elucidação da estrutura da molécula a partir da detecção de núcleos como  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{29}\text{Si}$  e  $^{31}\text{P}$ . É uma técnica mais complexa e necessita de um estudo aprofundado para ser entendida. Trabalhos recentes na literatura, Franco, 2017, já utilizaram da técnica de RMN de  $^{13}\text{C}$  para a identificação de carbonato de glicerina, observando que ocorreu a produção do composto desejado na reação de conversão de glicerina utilizando ureia e glicerina comercial como reagentes de partida. Assim, destaca-se que em muitos casos a caracterização por outras técnicas em conjunto com CG-MS faz-se necessária demonstrando que muitas das vezes pode ser necessária uma segunda técnica para confirmação de diferentes produtos das

reações.

Após o preparo das amostras e uma vez validado os métodos, tem-se então, a definição dos melhores parâmetros e da curva de calibração, e como esses dados, segue se para a etapa de análise das amostras obtidas das reações de transformação de glicerina a carbonato de glicerina. As amostras experimentais foram obtidas de coletas de alíquotas a cada tempo reacional estabelecido para verificar parâmetros importantes e iniciais de avaliação do catalisador que são conversão e seletividade dos produtos formados. Os cálculos de conversão de glicerina ( $C_{\%}$ ), Equação 2, foram realizados utilizando a área do pico no cromatograma referente a glicerol posterior a reação ( $A_{glicerol}$ ), uma vez que as áreas estão relacionadas diretamente a concentração pela Equação 2. Sendo que a seletividade de carbonato de glicerina ( $S_{\%}$ ), Equação 3, foi determinada considerando a área de todos os produtos formados ( $A_T$ ) em relação ao produto de interesse ( $A_{CG}$ ), carbonato de glicerina.

$$C_{\%} = \frac{C_{inicial} - C_{final}}{C_{inicial}} \times 100 \quad Eq. 2; \quad S_{\%} = \frac{A_{CG}}{A_T} \times 100 \quad Eq. 3$$

Em que a diferença ( $C_{inicial} - C_{final}$ ) representa a quantidade de glicerina convertida durante a reação. O rendimento ( $R_{\%}$ ) de carbonato de glicerina é expresso em função da conversão e consequentemente da seletividade da reação e, portanto, a relação na Equação 4 é válida:

$$R_{\%} = \frac{C_{\%} \times S_{\%}}{100} \quad Eq. 4$$

Os gráficos obtidos após injetar as amostras no GC-MS para verificar como a glicerina e o carbonato de glicerina se comportaram com o passar do tempo estão indicados na Figura 10.

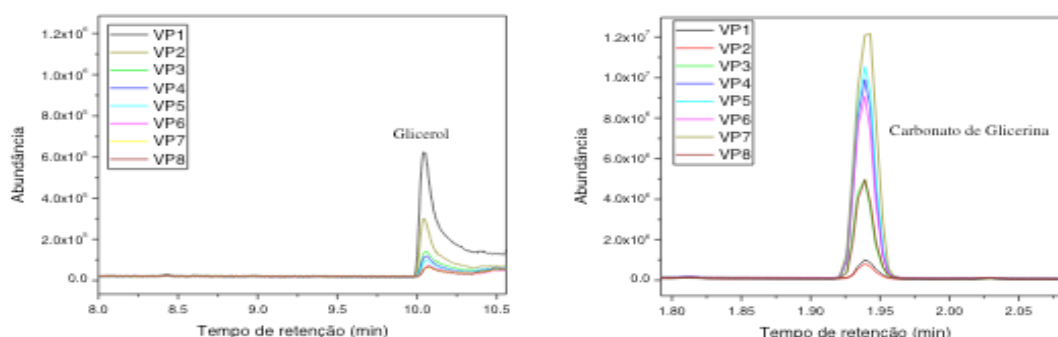


Figura 10 – Cromatogramas dos compostos glicerina e carbonato de glicerina retiradas a cada tempo reacional

A partir dos resultados é possível notar uma dependência das áreas com a concentração de glicerina e carbonato de glicerina, e consequentemente, aplicar os dados para a resolução de um uma matriz mais complexa que represente um problema

real. Neste sentido, Franco e colaboradores (2017), utilizando desses dados derivados da curva de calibração utilizando linalol como padrão interno, obtiveram valores de conversão para a reação de 72% e a seletividade qualitativa de 81%, para um tempo reacional de 4 h.

Diante todo o conteúdo abordado, o capítulo pode mostrar como a produção de produtos a partir de glicerina engloba várias áreas diferentes da Química. Apenas com uma situação real o aluno pode ter contato com grandes áreas da Química e conseguiu verificar a necessidade entre elas.

## REFERÊNCIAS

ARESTA et al. **Valorization of bio-glycerol: New catalytic materials for the synthesis of glycerol carbonate via glycerolysis of urea.** Journal of Catalysis, Bari, v. 268, n. 1, p.106-114, nov. 2009.

BATTEN, S. R., N. R. CHAMPNESS, X.-M. CHEN, J. GARCIA-MARTINEZ, S. KITAGAWA, L. ÖHRSTRÖM, M. O'KEEFFE, M. PAIK SUHEJ. REEDIJK. **Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers,** Pure and Applied Chemistry. 85, 2013.

BRANCO et al. **Ressonância magnética nuclear de substâncias organofluoradas: um desafio no ensino de espectroscopia.** Química Nova, v. 38, n. 9, p. 1237-1246, 2015.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia (Org.). **Percentual obrigatório de biodiesel passa para 10%.** 2018. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>>. Acesso em: 16 dez. 2018.

FRANCO et al. **Synthesis of glycerol carbonate over a 2D coordination polymer built with Nd<sup>3+</sup> ions and organic ligands.** Dalton Transactions, Juiz de Fora, v. 47, n. 32, p.10976-10988, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC).

HANEFELD, U.eL. Lefferts. **Catalysis: An Integrated Textbook for Students** Wiley, 2018.

LI, Jiabo; WANG, Tao. **Chemical equilibrium of glycerol carbonate synthesis from glycerol.** The Journal of Chemical Thermodynamics, Beijing, v. 43, n. 5, p.731-736, maio 2011.

LIU, J., L. CHEN, H. CUI, J. ZHANG, L. ZHANGEC.-Y. SU. **Applications of metal organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis.** Chemical Society Reviews, v. 43, n. 16, p. 6011-6061, 2014.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. **Possible methods for biodiesel production.** Renewable And Sustainable Energy Reviews, Bahia Blanca, v. 11, n. 6, p.1300-1311, ago. 2007.

TIMOFEEVA, M. V., PANCHENKO, V. N., HASAN, N. A. K., HANSAN, Z., PROSVIRIN, P. I., TSYBULYA, S. V., JHUNG, S. H. **Isostructural metal-carboxylates MIL-100(M) and MIL-53(M) (M: V, Al, Fe and Cr) as catalysts for condensation of glycerol with acetone.** Applied Catalysis A: General, v. 529, p. 167-174, 2017.

MOTA, J. A. C., SILVA, C. X. A., GONÇALVES, V. L. C. **Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel.** Química Nova, Rio de Janeiro, v. 32, n. 3, p. 639-648, mar. 2009.

PLASMAN, V.; CAULIER, T.; BOULOS, N. **Polyglycerol esters demonstrate superior antifogging properties for films.** Plastics, Additives and Compounding, v. 7, n. 2, p.30-33, mar. 2005.

RIBANI et al. **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos.** Química Nova, Campinas,

v. 27, n. 5, p. 771-780, jun. 2004.

SHELDON, R. A.eH. Van Bekkum. **Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis** Wiley, 2008.

SKOOG et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2006. 1026 p.  
Tradução da 8a versão norte-americana.

TORRES et al. **Biodiesel: o combustível para o novo século**. Bahia Análise & Dados, Salvador, v. 16, n. 1, p. 89-95, jun. 2006.

ZHANG, G., Y. SHI, Y. WEI, Q. ZHANG, Y. ZHANG, K. CAIES. XIU. **Synthesis of a pair of homochiral manganese-based coordination polymers as stable catalyst for the selective oxidation of cis-cyclooctene**. Inorganic Chemistry Communications, v. 91, p. 81-84, 2018.

ZHEMING SUN, YAOQI LIU, JIANGBO CHEN, CHANGYU HUANG AND TAO TU. **Robust Iridium Coordination Polymers: Highly Selective, Efficient, and Recyclable Catalysts for Oxidative Conversion of Glycerol to Potassium Lactate with Dihydrogen Liberation**. ACS Catal. v. 5, p. 6573–6578, 2015.



## **SOBRE A ORGANIZADORA**

**Carmen Lúcia Voigt** - Doutora em Química na área de Química Analítica e Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Especialista em Química para a Educação Básica pela Universidade Estadual de Londrina. Graduada em Licenciatura em Química pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Experiência há mais de 10 anos na área de Educação com ênfase em avaliação de matérias-primas, técnicas analíticas, ensino de ciências e química e gestão ambiental. Das diferentes atividades desenvolvidas destaca-se uma atuação por resultado, como: supervisora de laboratórios na indústria de alimentos; professora de ensino médio; professora de ensino superior atuando em várias graduações; professora de pós-graduação *lato sensu*; palestrante; pesquisadora; avaliadora de artigos e projetos; revisora de revistas científicas; membro de bancas examinadoras de trabalhos de conclusão de cursos de graduação. Autora de artigos científicos. Atuou em laboratório multiusuário com utilização de técnicas avançadas de caracterização e identificação de amostras para pesquisa e pós-graduação em instituição estadual.

Agência Brasileira do ISBN  
ISBN 978-85-7247-291-3

