

The image 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 background is partially filled with a light blue liquid. The background is a solid blue color with a white geometric shape on the left side.

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

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

CAPÍTULO 1	1
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	
DOI 10.22533/at.ed.9131926041	
CAPÍTULO 2	15
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	
DOI 10.22533/at.ed.9131926042	
CAPÍTULO 3	30
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	
DOI 10.22533/at.ed.9131926043	
CAPÍTULO 4	46
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	
DOI 10.22533/at.ed.9131926044	
CAPÍTULO 5	59
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	
DOI 10.22533/at.ed.9131926045	
CAPÍTULO 6	72
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

CAPÍTULO 12	148
DETERMINAÇÃO DE Mg E Zn EM ÓLEOS VEGETAIS POR FAAS APÓS DILUIÇÃO EM ISOPROPANOL	
Priscila Karachinski dos Reis Eduardo Sidinei Chaves	
DOI 10.22533/at.ed.91319260412	
CAPÍTULO 13	164
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	
DOI 10.22533/at.ed.91319260413	
CAPÍTULO 14	172
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	
DOI 10.22533/at.ed.91319260414	
SOBRE A ORGANIZADORA	186

DESENVOLVIMENTO DE METOLOGIA 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

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Minas Gerais

Poliane Chagas

Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais

Tarsis Vinícius M Santos

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Minas Gerais

Stephanie Vertelo Porto

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Minas Gerais

Luiz Carlos de Oliveira

Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais

Patterson Patrício de Souza

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Minas Gerais

RESUMO: A glicerina é um dos subprodutos da síntese do biodiesel, sendo por consequência um resíduo, por ser produzido em grandes quantidades. A utilização de catalisadores aluminossilicatos tem como objetivo transformar este resíduo em produtos de interesse comercial, como o ácido fórmico que é utilizado em indústrias químicas como intermediário na produção de antibióticos, antioxidantes, produtos de limpeza e combustível, bem como na indústria têxtil e de couro, entre outras. O trabalho é resultado

de uma pesquisa realizada a fim de otimizar o processo de obtenção de ácido fórmico a partir da glicerina, reduzindo problemas como tempo elevado, recursos e erros de análise. Foram listados vários parâmetros escolhidos para serem otimizados em duas grandes áreas da Química que são Química Inorgânica (Catálise) e Química Analítica (Identificação de compostos). Pela necessidade de quantificar os compostos da reação de conversão, neste presente trabalho foram quantificados glicerol e seu produto de conversão majoritário, ácido fórmico. A quantificação dos compostos foi determinada em curvas de calibração para glicerol e para ácido fórmico obtidas por GC-MS. Os resultados obtidos demonstraram que as condições otimizadas de reação podem garantir a repetitividade dos experimentos e a confiabilidade dos resultados.

PALAVRAS-CHAVE: Glicerina. Conversão. GC-MS. Ácido Fórmico. Otimização.

ABSTRACT: Glycerin is one of the by-products of the synthesis of biodiesel, therefore being a residue, because it is produced in large quantities. The use of aluminosilicate catalysts has the intention of converting this residue into products of commercial interest, such as formic acid, which is used in the chemical industry as an intermediary in the production of antibiotics, antioxidants, cleaning and fuel products, as well

as in the textile and leather industry, among others. This work is the result of a research carried out in order to optimize the process of obtaining formic acid from glycerin, reducing problems such as prolonged time, use of resources and analysis errors. Several of the chosen parameters to be optimized have been listed in two major areas of Chemistry: Inorganic Chemistry (Catalysis) and Analytical Chemistry (Compound Identification). Due to the need to quantify the compounds of the conversion reaction, in this present work, glycerol and its major conversion product, formic acid, were quantified. Quantification of the compounds was determined in calibration curves for glycerol and formic acid obtained by GC-MS. The results showed that optimized reaction conditions could guarantee the repeatability of the experiments and the reliability of the results.

KEYWORDS: Glycerin. Conversion. GC-MS. Formic acid. Optimization

1 | INTRODUÇÃO

Atualmente, tanto na pesquisa, dentro dos laboratório, quanto na indústria, o grande obstáculo é conseguir uma maior quantidade do produto desejado com os mesmos ou menos recursos disponíveis. Sendo assim, é necessário que seja desenvolvido estratégias para que o processos/experimentos possam evoluir de forma eficiente. A otimização de processos/experimentos é um termo que vem sendo empregado a cada dia com mais frequência e tem como finalidade diminuir ou sanar o gastos e erros desnecessários, a fim de conseguir um processo com maior rendimento.

A otimização de um processo (indústria) ou um experimento (em laboratórios de pesquisa) envolve a escolha de reagentes, estudo do melhor tempo de análise, temperatura e tempo de reação, escolha da fonte de energia utilizada, entre vários outros fatores. Tendo esta consciência, dentro das nossas próprias casas podemos pensar em otimização, como por exemplo, diminuindo o volume de detergente para lavar as vasilhas, utilizar a água de lavar roupas para lavar banheiros, entre outros vários exemplos. Quando pensamos em otimização e aplicamos ao dia a dia, conseguimos reduzir o tempo, dinheiro e os erros, levando aos melhores resultados.

O processo de otimização de condições de trabalho podem ser aplicados em vários processos industriais, como por exemplo, a produção de combustíveis e/ou biocombustíveis.

Os biocombustíveis estão sendo bastante estudados atualmente como possível fonte de energia renovável, que pode diminuir nossa dependência para com os combustíveis fósseis, com a vantagem desses biocombustíveis serem menos agressivos ao meio ambiente. Pensando nisso, em testes realizados com biodiesel revelaram que em comparação com o óleo diesel de petróleo, o biodiesel reduz em 78% a emissão de CO₂, além de reduzir as taxas de material particulado, hidrocarbonetos totais, SO₂ e NOx emitidos na atmosfera. A queima dos biocombustíveis geram gases que são reabsorvidos no crescimento de plantas, ou da safra seguinte a que lhe deu origem, mantendo um equilíbrio entre a emissão e a absorção de poluentes. Além

disso, os biocombustíveis que contêm oxigênio em sua composição, como o etanol e biodiesel, ajudam a reduzir as emissões de monóxido de carbono quando adicionados aos combustíveis fósseis.

Os benefícios dessa fonte renovável, menos poluente e de fácil substituição nos motores movidos a diesel, não são os únicos fatores que incentiva o seu uso. Segundo um estudo realizado por Suresh, 2018, diz que a mistura do biodiesel com o diesel melhora a performance e eficiência do motor, aumentando a lubrificação, taxas de combustão, redução do consumo do combustível e até mesmo ruídos.

Diante desses resultados, o governo, na tentativa de inserir o biodiesel na matriz energética brasileira em 2005, instituiu o Programa Nacional de Uso e Produção de Biodiesel (PNPB), ainda em caráter experimental, esse programa previa a inserção de 2% de biodiesel ao diesel mineral, dando origem ao combustível B2. Somente em 2008, a inserção de biodiesel passou a ser obrigatória e com o amadurecimento do mercado brasileiro, esse percentual foi aumentando gradativamente, e em março de 2018, o percentual obrigatório passou a ser 10%. Vários estudos já estão sendo feitos para esse percentual chegue a 15% em 2019 (ANP, 2018).

Como consequência do aumento do percentual de biodiesel adicionado ao diesel mineral, observa-se um aumento acentuado no volume de biodiesel produzidos no Brasil, desde a implementação do PNPB, como apresentado no gráfico da Figura 1 (Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustível, 2018).

O aumento da produção de biodiesel acarreta um grande volume de glicerina residual (co-produto da reação de obtenção do biodiesel) no mercado, e conseqüentemente uma inerente necessidade de se buscar novas formas de consumir esse excedente (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011). A glicerina residual, após o processo de neutralização, contém cerca de 75% de glicerol, além de água, metanol e sais dissolvidos. A sua inserção no mercado exige tratamentos para elevar seu grau de pureza, tratamentos esses, onerosos, o que torna o processo economicamente inviável.

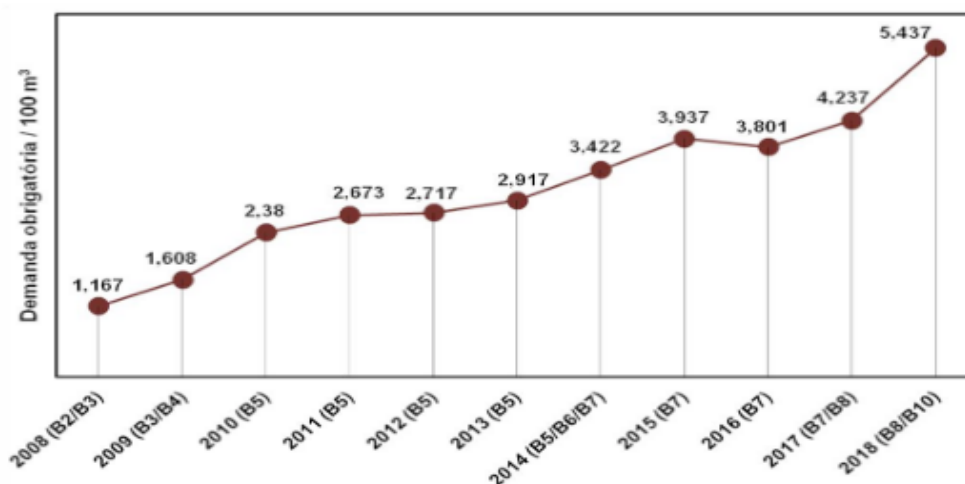


Figura 1 – Evolução da produção de Biodiesel, de 2008 a 2018 (Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustível, 2018)

A glicerina pura possui grande interesse comercial, sendo matéria prima em diversos setores da indústria como, manufatura, alimentos e bebidas, farmacêutico, cosméticos e a indústria química. Porém, somente em 2017 a produção de glicerina oriunda da síntese do biodiesel chegou a mais de 374 milhões de litros, fazendo com que sua oferta seja maior do que a própria demanda, tornando-se facilmente um resíduo para a indústria. Com isso, a grande geração desse insumo químico, torna favorável o estudo da obtenção de novos produtos e novas aplicações a partir da glicerina e que são economicamente viáveis para a sua comercialização e produção (ANP, Gonçalves et al., 2008; Johnson, 2017).

Portanto, várias estratégias estão sendo empregadas, sendo elas químicas ou biológicas, para a transformação do glicerol em um produto de maior valor. Porém, muito dos processos são onerosos e demanda condições drásticas como por exemplo, alta pressão e alta temperatura, fazendo com que a maioria dos estudos para conversão da glicerina em um produto de valor econômico mais atraente e viáveis, envolvam a área catalítica (Yazdani, 2007; Johnson, 2017, Romero, 2011).

Um interessante produto na conversão da glicerina é o ácido fórmico, considerado como uma *commodity*, é largamente utilizado na indústria têxtil, tingimento e curtimento de couros, borrachas látex, na agricultura, bem como na indústria química. Com isso, uma reação em fluxo utilizando os catalisadores de nióbio com a glicerina, tem a capacidade de converter esse substrato em um produto de maior valor agregado, ácido fórmico, o que contribuirá para a comercialização de novas substâncias derivadas de um resíduo.

Vários tipos de equipamentos podem ser utilizados para identificar substâncias orgânicas tais como, Espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN), Espectrometria de massas (MS), Cromatografia líquida e gasosa. Pensando nisso, para acompanhar a reação de conversão da glicerina em ácido fórmico, é pertinente o uso da Química Analítica Instrumental (SKOOG, 2017).

Se na área de catálise é importante otimizar na área de identificação de compostos orgânicos isso também é imprescindível e muito mais que isso é importante validar. A validação pode ser definida como uma metodologia com uma descrição clara e definida, com o objetivo de gerar resultados com alta confiabilidade certificando que análise do composto é eficiente. Esta validação é feita para condições diárias e utiliza a estatística como ferramenta de avaliação dos dados.

Diante todo o contexto abordado, este capítulo irá discutir como a produção de produtos a partir da glicerina necessita do termo otimização para melhoria de processos. Tendo em vista essa discussão o aprendizado em sala de aula será favorecido uma vez que o aluno terá contato com um problema real e poderá aplicar conhecimentos no seu próprio dia a dia. Para tanto, será abordado a otimização da produção de ácido fórmico a partir da glicerina bem como validar alguns parâmetros dos métodos de análise destes compostos.

2 | CONTEXTUALIZANDO

Os combustíveis fósseis são hidrocarbonetos formados a partir de restos de plantas e animais que ficaram sedimentados há milhões de anos sob o efeito de calor e pressão. O petróleo bruto é extraído, refinado e transformado em vários produtos de suma importância do nosso dia-a-dia, como por exemplo, gasolina, óleos lubrificantes, asfalto, óleo diesel e outros produtos que servem como matéria prima para produção de plásticos, borrachas sintéticas (pneus), remédios (que contém benzeno, um derivado do petróleo) e até cosméticos.

Quando utilizados como fontes de energia, a combustão completa dos combustíveis fósseis deveriam formar apenas dióxido de carbono (CO_2) e vapor de água. Porém essa combustão completa nem sempre é possível, pois pode-se ter uma quantidade de gás comburente (principalmente o oxigênio - O_2) insuficiente, levando a ocorrência de uma combustão incompleta, resultando na formação de outros produtos como, monóxido de carbono (CO), metano (CH_4), óxidos de nitrogênio e enxofre (NO_x e SO_x) e particulados, que são tóxicos para saúde e os gases, são um dos responsáveis pelas mudanças climáticas consequência do aquecimento global.

A grande preocupação com o futuro do planeta, está levando pesquisadores a buscarem fontes alternativas de combustíveis, os chamados combustíveis renováveis, verdes ou ambientalmente corretos, que surgem como uma alternativa para diminuir nossa dependência frente aos combustíveis fósseis.

Os biocombustíveis são produzidos a partir de biomassa (matéria orgânica), ou seja, de fontes renováveis como produtos vegetais (cana-de-açúcar, milho, soja, semente de girassol, dentre outros) ou compostos de origem animal.

O biodiesel é um biocombustível obtido principalmente pela transesterificação (ou alcoólise) alcalina homogênea de óleos e gorduras. Durante a reação, o óleo ou gordura (que são constituídos basicamente de tri-ésteres de glicerol com ácidos graxos) é misturado ao metanol ou etanol, na presença de um catalisador, levando à formação de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos e glicerina (principal co-produto da reação). Essa mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos é conhecida como biodiesel.

A glicerina pura ou comercial é o termo dado aos produtos comerciais purificados, contendo pelo menos 95% de glicerol. O glicerol é o composto químico puro, 1,2,3-propanotriol. A glicerina residual oriunda da produção de biodiesel sofre um tratamento ácido para neutralização do catalisador e remoção de ácidos graxos possivelmente formados no processo, essa então, recebe o nome de glicerina loira, e contém aproximadamente 80% de glicerol, água, metanol e sais dissolvidos.

A glicerina pura é bastante utilizada na indústria farmacêutica, alimentícia, de cosméticos dentre outras, mas a glicerina loira não pode ser diretamente utilizada nessas indústrias. Para sua inserção no mercado é necessário passar por tratamentos para elevar seu grau de pureza, tratamentos esses, onerosos, tornando o processo

economicamente inviável.

Nesse sentido, pesquisas estão sendo desenvolvidas, com o intuito de se utilizar a glicerina residual para a produção de compostos com algum valor agregado. Muitas são as possibilidades de reações com a glicerina, principalmente empregando tecnologias catalíticas, ou seja, utilizar catalisadores que podem promover a conversão do glicerol presente na glicerina em outros produtos, através de reações de oxidação, redução, halogenação, desidratação e esterificação (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009) (ZHENG; CHEN; SHEN, 2010).

A eficiência de um catalisador depende de muitos fatores, dentre eles a natureza do material poroso utilizado com suporte, o precursor da fase ativa do catalisador, temperatura, pressão e o grau de pureza dos reagentes utilizados na síntese, os tratamentos que os materiais podem sofrer, como calcinação, ativação de grupos superficiais dentre outros.

Um estudo mais detalhado do mecanismo e da reação esperada, pode revelar características importantes que fazem com que o rendimento dessa seja o máximo possível. Mais especificamente, um estudo detalhado dos possíveis mecanismos de obtenção de ácido fórmico a partir do glicerol, mostra que é necessário que o catalisador utilizado na reação possa promover a desidratação do glicerol (em sítios ácidos) e posterior oxidação das ligações C-C levando a formação do produto desejável (Figura 2), isto significa que o catalisador escolhido deve ter sítios ácidos e oxidantes para levar o glicerol à ácido fórmico.

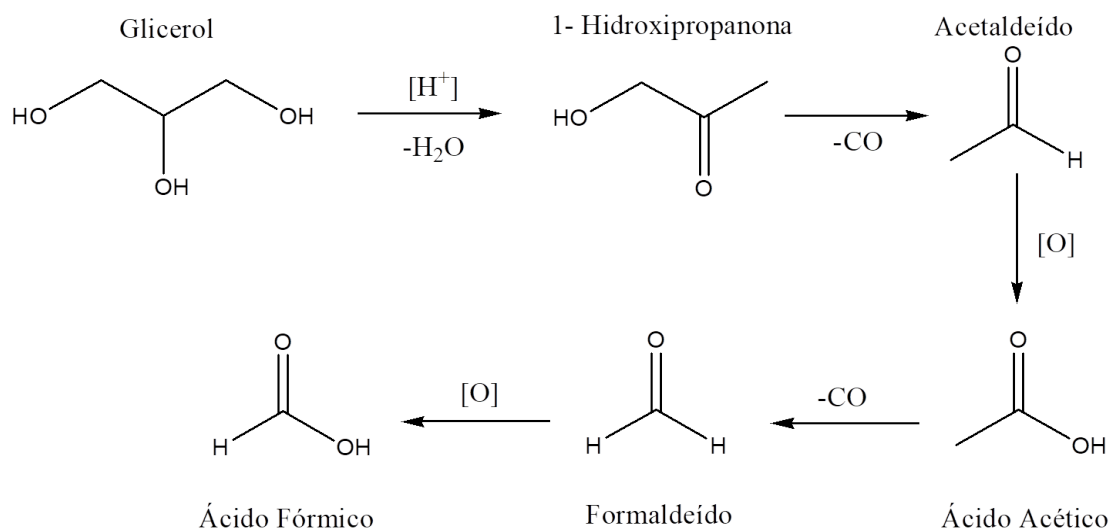


Figura 2 – Rota proposta na literatura para a produção de ácido fórmico oriundo do glicerol (KATRYNIOK *et al.*, 2010)

Os materiais porosos são utilizados em diversas áreas, como na catálise heterogênea, adsorção e separação molecular. Pode ser usado diferentes materiais, dependendo da necessidade da aplicação, pois eles apresentam porosidade definida e com uma capacidade de distinção de moléculas, por suas dimensões e geometrias, sendo classificados como peneiras moleculares.

Os primeiros relatos sobre os materiais porosos os classificavam como microporosos. Devido à limitação do tamanho dos poros nesses materiais, era inerente a necessidade de se ter materiais mesoporosos, que pudessem proporcionar uma melhor difusão de moléculas maiores por entre os poros dos materiais.

Em 1992, pesquisadores da Mobil Corporation sintetizaram novos materiais mesoporos, os quais ficaram conhecidos como a Família M41S (Mobil 41 Synthesis). Essa nova classe de materiais eram obtidos a partir de tratamento hidrotérmico utilizando surfactantes como direcionadores. Variando as condições de síntese, pode-se obter materiais mesoporosos com estruturas diferentes, como por exemplo, forma hexagonal – MCM-41, cúbica – MCM-48 e lamelar – MCM-50 (KRESGE *et al.*, 1992).

Diversas pesquisas têm sido desenvolvidas utilizando a MCM-41, isso devido suas particulares características, poros ordenados e uniformes, elevada área superficial ($> 1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), alta estabilidade térmica, hidrotérmica, química e mecânica, acessibilidade de moléculas maiores aos sítios ativos no interior dos poros além do fato de poderem ser utilizadas como suportes catalíticos e como catalisadores (DENG; WANG, 2014).

Pesquisadores da Mobil foram os primeiros a realizar a substituição de átomo de silício por alumínio na rede da MCM-41 e obtiveram materiais mesoporosos com elevado caráter ácido. Algumas pesquisas desenvolvidas têm como objetivo incorporar alumínio na rede da MCM-41, motivados pela possibilidade de sintetizar materiais com força ácidas diferentes. Esses catalisadores ácidos são largamente utilizados em diversas reações, mas o conhecimento e a geração controlada dos sítios ácidos são fundamentais, pois permite compreender a reatividade e seletividade dos catalisadores. Geralmente, a quantidade e o tipo de acidez dos catalisadores aluminossilicatos podem ser controlados variando a razão Si/Al dos materiais.

Por fim, os resultados apresentados neste capítulo referem-se a reação de conversão do glicerol em ácido fórmico utilizando catalisadores aluminossilicatos, com a razão Si/Al igual a 5 e 15. Para encontrar os valores de conversão e seletividade foram utilizados métodos de otimização, com o intuito de se obter os melhores resultados, com o menor gasto de tempo, reagentes e com o menor erro possível.

3 | OTIMIZANDO E CATALISANDO

No laboratório quando temos um problema, como por exemplo, obtenção de ácido fórmico a partir do glicerol, primeiramente estudamos os mecanismos de obtenção do produto desejável a partir do reagente proposto, com o objetivo de se obter informações de temperatura, pressão, tempo de reação, características físico-químicas dos produtos, reagentes e do catalisador utilizados. Em posse destas informações, selecionam-se as características principais da reação e do catalisador, que possam promover a reação proposta com maior eficiência (no caso da reação estudada, o catalisador deve ser ácido e a reação deve ter algum agente oxidante).

Dispondo do material ideal, é dado início ao processo de otimização das melhores condições de trabalho. Geralmente vários fatores que podem influenciar a reação são avaliados, como temperatura, pressão (se a reação exigir o controle maior desse parâmetro), tempo de reação, massa de catalisador e assim por diante. Após fazer todas as variações, os dados são confrontados e o melhor, dentre os fatores avaliados, são escolhidos como sendo ótimos, e as condições otimizadas são tomadas como a ideal para as futuras reações.

Para os materiais estudados em questão, catalisadores 15 Si/Al e 5 Si/Al, primeiramente faz-se a dissolução do agente direcionador de formação de poros, o CTAB (Brometo de cetiltrimetilamônio), posteriormente são adicionados as fontes de Si (TEOS- tetraetilortossilicato) e Al (nitrato de alumínio nonahidratado). Após a completa adição dos agentes precursores de Si e Al a mistura é deixada sob agitação magnética por 24 horas para envelhecimento, e logo após esse tempo, o sólido é lavado por filtração à vácuo, seco em estufa por 12 horas (100 °C) e submetido a um tratamento térmico (Figura 3).

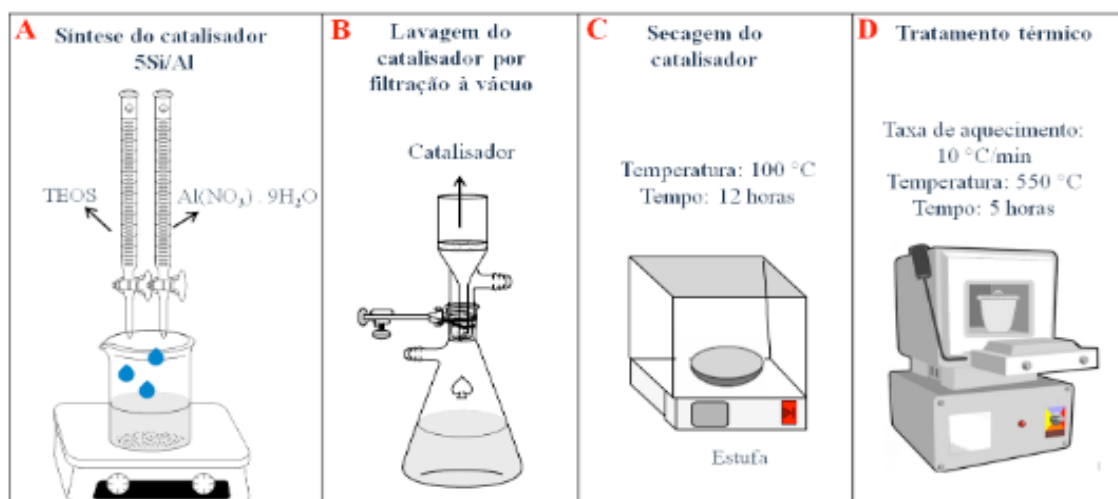


Figura 3 – Esquema utilizado para as sínteses dos catalisadores aluminossilicatos (5Si/Al e 15Si/Al), a) Adição das soluções precursoras de Al e Si, b) Etapa de lavagem dos catalisadores com água destilada por filtração à vácuo, c) Secagem dos catalisadores em uma estufa comum, à 100 °C e d) Condições de calcinação dos catalisadores.

Os dados utilizados para o processo de validação no item seguinte, foram resultantes de reações realizadas em um reator que opera sob fluxo contínuo, durante 8 horas de reação, utilizando 300 mg de catalisador, peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , como agente oxidante, sob pressão atmosférica e à 150 °C. Essas condições de reação foram anteriormente otimizadas e esses dados foram tomados como os melhores para estudos posteriores.

4 | OTIMIZE SEU TEMPO, VALIDE SEUS DADOS

Com os parâmetros de uma reação otimizados parte-se para a parte de identificação dos compostos de reação. A identificação pode-se dar por diferentes tipos de técnicas e uma das técnicas é a Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas (GC-MS).

A Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de massas é uma técnica que consiste na vaporização de uma amostra e na separação de seus componentes por um gás inerte. Essa separação se dá por uma fase gasosa móvel que conduz a amostra por uma coluna contendo uma fase estacionária, e à medida que os componentes da amostra se interagem quimicamente com a fase estacionária, ocorre equilíbrios de interação e assim há a separação dessas substâncias. Ao final da coluna encontra-se um detector de espectrometria de massas. Este detector fragmenta cada composto, e separa-os em função da razão massa/carga (m/z) gerando um espectro de massas. Este espectro gerado é comparado com a biblioteca existente no equipamento, *National Institute of Standards and Technology* (NIST), sendo capaz de gerar informações sobre sua determinada estrutura e suas razões isotópicas. Além disso a técnica de GC-MS permite uma identificação qualitativa e quantitativa, ou seja, é capaz de trazer ao conhecimento sobre qual é a substância e quanto dela pertence aquela amostra (SKOOG, 2017). A Figura 4 é uma imagem do equipamento utilizado no trabalho GC-MS da marca *Agilent*.

A análise em um equipamento analítico deve passar pela etapa de validação que é garantir que análise possa ser realizada de forma eficiente e precisa. Para tanto, existem parâmetros que nos auxiliam a fundamentar uma validação. Esses parâmetros são nomeados figuras de mérito. Existem inúmeras figuras de mérito que certificam que um método fora validado e não existe um manual que nos ensina como poder ser feita esta validação. Isto é um desafio para os analistas, uma vez que, não se sabe ao certo se estão realmente validando um método. Assim, isto depende do critério utilizado do analista e se conseguiu certificar que o método é eficiente.



Figura 4 – Cromatógrafo Gasoso acoplado ao Espectrômetro de Massa marca *Agilent Technologies*

Fonte: Agilent, 2018

A análise em um equipamento analítico deve passar pela etapa de validação que é garantir que análise possa ser realizada de forma eficiente e precisa. Para tanto, existem parâmetros que nos auxiliam a fundamentar uma validação. Esses parâmetros são nomeados figuras de mérito. Existem inúmeras figuras de mérito que certificam que um método foi validado e não existe um manual que nos ensina como poder ser feita esta validação. Isto é um desafio para os analistas, uma vez que, não se sabe ao certo se estão realmente validando um método. Assim, isto depende do critério utilizado do analista e se conseguiu certificar que o método é eficiente.

Na validação de um método, o procedimento deve ser claro e conter parâmetros de validação (quando aplicável), ou seja, figuras de mérito, que são: especificidade e seletividade, faixa de trabalho e faixa linear de trabalho, linearidade, sensibilidade, limite de detecção e quantificação, exatidão e tendência, precisão, robustez e incerteza de medição, reprodutibilidade e repetitividade (INMETRO, 2003).

Para fins de estudo, iremos abordar neste capítulo apenas as figuras de mérito repetitividade e reprodutibilidade para o desenvolvimento de metodologia de análise e escolha do melhor método para identificação e quantificação do ácido fórmico gerado a partir da reação de conversão do glicerol utilizando catalisadores a base de nióbio. Logo adiante no capítulo será explicado como foi realizada a validação de método para quantificação de glicerina e ácido fórmico.

O trabalho de validação realizado durante o período de um ano foi constante uma vez que as amostras geradas de reações de conversão glicerina a produtos de valor agregado vem se destacando na catálise. Para este trabalho foi escolhido amostras advindas de uma reação de conversão de glicerina com 3 catalisadores diferentes que foram: MCM-SiO₂, 15Si_Al: razão Si/Al igual a 15 e 5Si_Al: razão Si/Al igual a 5, de tempos de reações em fluxo de 1, 4 e 8 horas de reação.

A validação neste quesito é de suma importância, uma vez que, confirma que o equipamento utilizado emite análises com confiabilidade e exatidão. Tendo um método confiável é possível injetar as amostras em estudo e posteriormente comprovar a eficiência dos catalisadores utilizados para uma aplicação industrial.

As amostras advindas da reação apresentavam colorações diferentes, o que sugeria que a cada condição da reação havia formado maior quantidade dos produtos. A Figura 5 ilustra a diferença de cores das amostras da reação da conversão de glicerina.

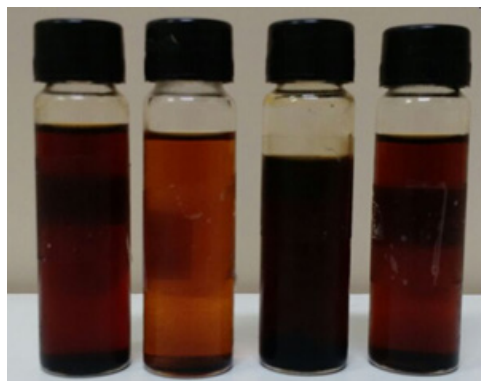


Figura 5 – Diferença de cores das amostras da reação da conversão de glicerina

A glicerina é um composto viscoso, não sendo possível injetá-la diretamente no GC-MS pelo fato de ocasionar perda da vida útil do equipamento, como por exemplo, quebra da seringa. Assim, foi necessária a diluição com o metanol, solvente que não reagia com a amostra, para que posteriormente pudesse essa ser injetada no equipamento. O preparo de amostras para análise em GC-MS é uma das etapas cruciais para que o seu resultado seja emitido corretamente, porque o volume injetado no equipamento é muito pequeno (normalmente $2 \mu\text{L}$) por este fato qualquer desvio, no momento de pipetar a amostra, interfere na abundância do pico do composto a ser analisado.

Para não ter erros inerentes, no momento de pipetar a amostra, era utilizado uma balança semi-analítica para medir a massa do valor referente ao que depois seria diluído, diminuindo erros neste quesito. A Figura 6 representa o esquema de diluição das amostras após reação catalítica.

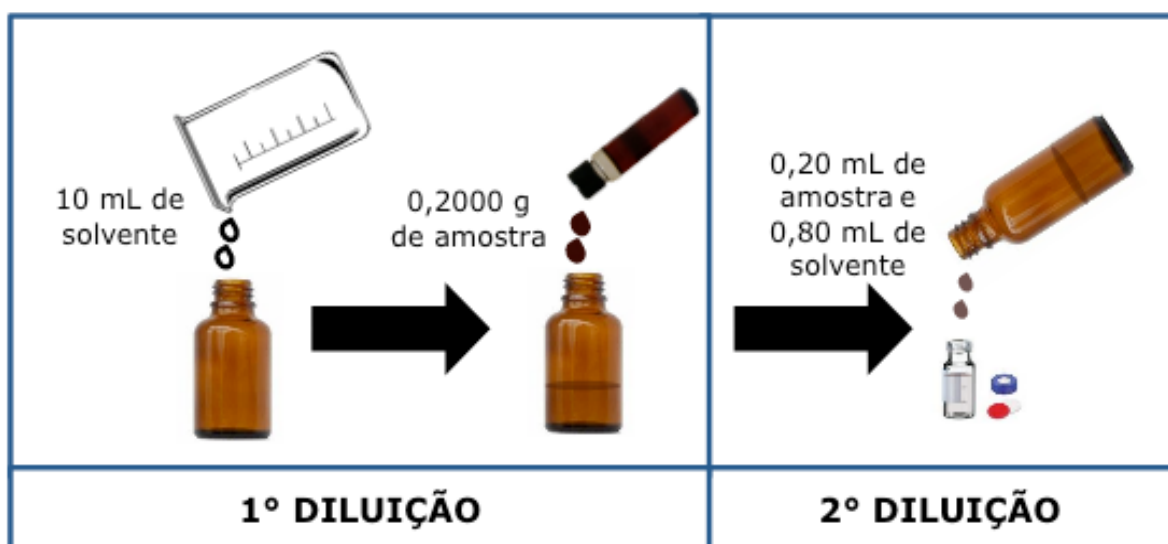


Figura 6 – Esquema representando a diluição das amostras após reação catalítica

Após ser preparado as amostras, essas foram injetadas no GC-MS por meio de injeção automática, em triplicata. Os métodos validados no GC-MS estão apresentados na Figura 7.



Figura 7 – Parâmetros utilizados no equipamentos GC-MS para quantificação dos compostos glicerina e carbonato de glicerina

Foram também analisados os valores de Match e probabilidade obtidos pela biblioteca do disponível da biblioteca do programa. Esses parâmetros fornecem informação se o espectro gerado pelo composto selecionado, possui semelhança com o espectro que está presente na literatura. Normalmente, é adotado que para ser identificado um composto, o match deve ser acima de 800 e probabilidade maior que 80%. O match é convertido em um valor de confiabilidade que expressa a probabilidade de que as combinações sejam corretas conforme avaliado usando o número válido de índices de massa desconhecidos.

Quando estamos na posição de validar métodos, é necessário passar as amostras no equipamentos muitas vezes para termos certeza de que o método é repetitivo ou reprodutível. As amostras podem ser injetadas duas vezes, ou seja, duplicata, três vezes, triplicata e assim por diante. Cada analista escolhe um parâmetro de vezes para avaliar tais métodos. Para avaliar repetitividade foram injetadas 3 vezes as amostras no mesmo dia. Para avaliar reprodutibilidade foram injetadas 3 vezes as amostras em 3 dias diferentes. A Figura 8 apresenta o cromatograma e o espectro de massas da glicerina de 1 hora de reação para o catalisador MCM-SiO₂.

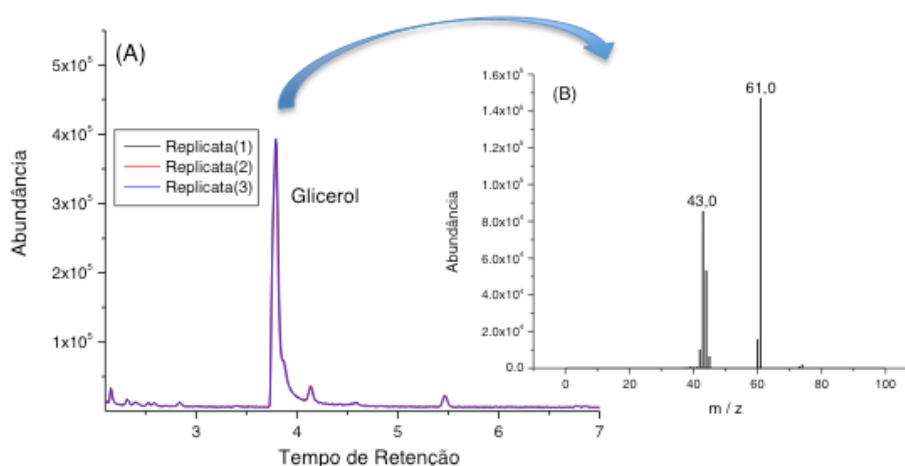


Figura 8 – (A) Cromatograma e (B) espectro de massas referentes ao pico do glicerol gerados pelo GC-MS

O equipamento fornece ao analista uma resposta de sinal que é em abundância. De posse dessas abundâncias o analista precisa agora analisar todos os dados e avaliar se são confiáveis ou não. Um parâmetro muito importante é o coeficiente de variação.

O coeficiente de variação (CV) é um parâmetro que nos indica se um determinado conjunto de dados está homogêneo, ou seja, se os dados avaliados são parecidos seguindo a estatística. Para o cálculo utiliza-se de média e desvio padrão do conjunto. E Equação 1 apresenta esta fórmula.

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \quad \text{Equação 1}$$

Em que: s= desvio padrão e =Média do conjunto

A partir deste parâmetro foi possível validar que o método para quantificação de glicerina é repetitivo e reprodutível pois o CV deu abaixo de 1%, sendo que para ser considerado confiável estes dados devem ser abaixo de 5%.

A fase volátil, que é a amostra final após o tempo de reação, é uma amostra menos viscosa que possui pouca glicerina, uma vez que esta já foi convertida nos produtos. Por este fato não foi necessário fazer a diluição destas amostras, diminuindo o tempo de preparo e possíveis erros inerentes a este processo.

Da mesma forma que fora identificado a glicerina, a identificação do produto majoritário das reação procedeu-se da mesma forma. Fora verificado em todas as amostras houve a presença do ácido fórmico como produto com maior abundância, sendo este escolhido como produto majoritário para ser realizado a validação.

As amostras também foram injetadas no GC-MS por meio de injeção automática, em triplicata, e analisados os valores de Match e probabilidade obtidos pela biblioteca do disponível na biblioteca do programa (NIST).

Partindo-se para a validação da quantificação do ácido fórmico, foram avaliados os mesmos parâmetros de validação que a glicerina que foram: repetitividade, reprodutibilidade. Os resultados da validação demonstraram que os dois métodos são confiáveis para se realizar a quantificação de glicerol e ácido fórmico.

Estes resultados nos mostra que para produção de produtos a partir da glicerina é imprescindível a otimização para aumento da produtividade. Isso nos mostra que o contexto pode ser abordado dentro da sala de aula para que o aluno consiga aplicar dentro da sua própria casa e difundir este conhecimento a todos.

REFERÊNCIAS

ADAMS, Robert P.; SPARKMAN, O. David. **Review of Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry**. J Am Soc Mass Spectrom, v. 18, p. 803-806, 2007.

AMBAT, Indu; SRIVASTAVA, Varsha; SILLANPÄÄ, Mika. **Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 90, p. 356-369, 2018.

GONÇALVES, Valter LC et al. **Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids.** Catalysis Today, v. 133, p. 673-677, 2008.

JOHNSON, Duane T.; TACONI, Katherine A. **The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production.** Environmental Progress, v. 26, n. 4, p. 338-348, 2007.

JOHNSON, Tarn C.; MORRIS, David J.; WILLS, Martin. **Hydrogen generation from formic acid and alcohols using homogeneous catalysts.** Chemical Society Reviews, v. 39, n. 1, p. 81-88, 2010.

KATRYNIOK, B. et al. **Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol.** Green Chemistry, v. 12, n. 12, p. 2079–2098, 2010.

KRESGE, C. T. et al. **Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism.** Nature, v. 359, p. 710–712, 1992.

LEITNER, Walter. **Carbon dioxide as a raw material: the synthesis of formic acid and its derivatives from CO₂.** Angewandte Chemie International Edition in English, v. 34, n. 20, p. 2207-2221, 1995.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. DA; GONÇALVES, V. 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.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. **Principles of instrumental analysis.** Cengage learning, 2017.

SURESH, M.; JAWAHAR, C. P.; RICHARD, Arun. **A review on biodiesel production, combustion, performance, and emission characteristics of non-edible oils in variable compression ratio diesel engine using biodiesel and its blends.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 92, p. 38-49, 2018.

TANABE, Kozo. **Catalytic application of niobium compounds.** Catalysis Today, v. 78, n. 1-4, p. 65-77, 2003.

VAN GERPEN, Jon. **Biodiesel processing and production.** Fuel processing technology, v. 86, n. 10, p. 1097-1107, 2005.

WEST, Ryan M. et al. **Production of alkanes from biomass derived carbohydrates on bi-functional catalysts employing niobium-based supports.** Catalysis Communications, v. 10, n. 13, p. 1743-1746, 2009.

YANG, G.; DENG, Y.; WANG, J. **Non-hydrothermal synthesis and characterization of MCM-41 mesoporous materials from iron ore tailing.** Ceramics International, v. 40, n. 5, p. 7401–7406, 2014.

YAZDANI, Syed Shams; GONZALEZ, Ramon. **Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry.** Current opinion in biotechnology, v. 18, n. 3, p. 213-219, 2007.

ZHENG, Y.; CHEN, X.; SHEN, Y. **Commodity Chemicals Derived from Glycerol , an Important Biorefinery Feedstock.** Chem. Rev., v. 108, p. 5253–5277, 2008.

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

