

Imobilização de vidros fosfatos em pastilhas porosas de vidros silicatos

Immobilization of phosphate glasses on sintered silicate glasses

RESUMO

Este trabalho visa o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos a partir de vidro borofosfato dopado com cobre, suportado em pastilhas porosas de vidro silicato (resíduo de vidros de janela), para catálise de redução do *p*-nitrofenol com NaBH₄. A síntese do vidro borofosfato consistiu na pesagem dos reagentes de partida, NaH₂PO₄-H₃BO₃-Al₂O₃ e 10% de Al₂O₃. Após a síntese, o vidro foi dividido em 4 faixas granulométricas diferentes. Em seguida, o vidro borofosfato foi homogeneizado com vidro silicato, de mesma granulometria e depositado em um molde para sinterização. O processo de resfriamento ocorreu naturalmente dentro do forno. A partir dos testes catalíticos das 4 pastilhas com granulometrias diferentes, foi possível realizar correlações entre o tempo de indução (*t*₀), constante cinética aparente de reação (*K*_{app}) e granulometria do vidro. Além disso, observou-se melhores parâmetros cinéticos para a pastilha de menor grão, *K*_{app} igual a 0,803 min⁻¹, tempo de indução igual a 4,27 min. Portanto, foi possível mostrar a eficiência catalítica dos vidros borofosfatos, bem como uma aplicação para resíduos vítreos.

PALAVRAS-CHAVE: Catálise Heterogênea. Nanopartículas. Resíduos.

ABSTRACT

This work aims the development of heterogeneous catalysts from copper-doped borophosphate glass supported on porous silicate glasses (window glass residue) for catalytic reduction of *p*-nitrophenol by NaBH₄. The synthesis of the borophosphate glass consists in weighing the starting reagents, NaH₂PO₄-H₃BO₃-Al₂O₃ and 10% Al₂O₃. The raw chemicals were melted in a platinum crucible in a preheated oven at 1050 °C for one hour followed by quenching the melt in a graphite mold. After synthesis, the glass was divided into 4 different particles size ranges. Afterward, the powdered borophosphate glass was homogenized with silicate glass of the same size and deposited in a sintering mold. The cooling process occurred naturally inside the oven. From the catalytic runs of the four sintered glasses with different granulometry, it was possible correlate the induction time (*t*₀), apparent reaction kinetic constant (*K*_{app}) and glass granulometry. Furthermore, better kinetic parameters were observed for the smaller grain of sintered glass, *K*_{app} equal to 0.803 min⁻¹, induction time equal to 4.27 min. Thus, it was possible to show the catalytic efficiency of borophosphate glasses as well an application for vitreous residue.

KEYWORDS: Heterogeneous Catalysts. Nanoparticles. Waste.

Pedro Guilherme Costacurta da Silva
pcostacurta14@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

Ricardo Schneider
rschneider@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Em 1836, Berzelius definiu catálise como sendo o processo em que pequenas quantias de uma determinada substância resultam em produtos sem serem consumidas durante a reação. Para isso, o catalisador é responsável por diminuir a energia de ativação (energia mínima necessária para que uma reação ocorra) de uma determinada reação, conseqüentemente diminuindo o tempo de formação de um determinado produto (SILVA, 2009). Dessa forma, tratando-se de produtos que partem de reações químicas ou bioquímicas que possuam interesse industrial, é interessante que se reduza o tempo de formação, ou seja, de reação destes produtos. Além disso, conforme passam-se os anos, a demanda por novos produtos de importância social e industrial aumenta significativamente, devido avanço da tecnologia e novas necessidades. Para isso, se faz necessária a realização de processos mais rápidos, eficientes e rentáveis, sendo aqui onde a utilização de catalisadores se faz vantajosa devido a diminuição no tempo de reação, possibilitando uma maior demanda de produto em um menor tempo com uma maior economia energética.

Catalisadores heterogêneos podem ser obtidos a partir do suporte de nanopartículas (NPs) em diferentes materiais, dentre eles, e não tão comum, o vidro (SCHNEIDER, FELIX, *et al.*, 2014; BELUSSO, LENZ, *et al.*, 2019). Vidros são materiais caracterizados pela sua desordem, entretanto, possuindo ordem local em pequenas distâncias. Devido a essa característica, um comportamento, de certo modo curioso, a respeito deste material é o caso dele possuir características macroscópicas de um sólido, contudo, ao realizar a análise por difração de raios-X o vidro assemelha-se muito com líquido de alta viscosidade (SCHNEIDER, 2008). Uma outra característica interessante dos vidros que os tornam bons suportes para NPs, é a possibilidade de alterar, ou apenas ajustar, algumas propriedades físicas e químicas deste material de acordo com alguma determinada necessidade. Isso pode ocorrer modificando as espécies dopantes da matriz. Devido a todas essas propriedades, vidros óxidos de metais pesados e nobres (Ag, Au, Pt e Cu) têm sido utilizados em diferentes aplicações. (KABI e GHOSH, 2011; VALLE, MONTESSO, *et al.*, 2013).

Este trabalho visa o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos a partir de vidro borofosfato dopado com cobre, suportado em pastilhas porosas de vidro silicato. Além disso, outra vantagem da utilização deste tipo de catalisador é que, com a utilização do vidro silicato para a formação das pastilhas, uma finalidade amigavelmente ecológica para os resíduos de vidros é estabelecida, bem como a economia na síntese do vidro borofosfato, uma vez que não se faz necessária a produção de uma pastilha feita somente com este vidro. Com a formação de pastilhas catalisadoras, uma etapa no processo de recuperação, normalmente a centrifugação, é poupada, já que, em escala laboratorial basta uma pinça para a remoção do catalisador. Além disso, acredita-se que, em escalas consideravelmente maiores, a utilização desta combinação em reatores de leito fixo possa ser possível.

MATERIAL E MÉTODOS

A matriz vítrea foi produzida utilizando os reagentes de partida $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ com razão molar $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{BO}_3 = 2$ e 10 % de Al_2O_3 . A matriz foi dopada

com 9 % de íons cobre. A síntese típica de vidro consiste na pesagem de 5 g dos reagentes de partida em que a homogeneização destes reagentes é realizada em um almofariz de ágata por 15 minutos (tempo total). A mistura foi transferida para um cadinho de platina, com tampa, e colocado no forno tipo mufla (EDG 1800 5P), pré-aquecido à 1050 °C, por 1 h. Por fim, o material fundido, após sua retirada do forno, foi submetido à um choque térmico ao ser vertido em um molde de grafite à temperatura ambiente, aproximadamente 25 °C. O pó de vidro silicato obtido de resíduos foi preparado a partir da maceração em almofariz de ágata, peneirado e distribuído em quatro faixas granulométricas: [200,250); [250,325); [325,400); [400,>).

O vidro silicato e o vidro borofosfato foram misturados em uma proporção de 20% em massa de vidro borofosfato e 80% vidro silicato. Com isso, misturou-se os dois vidros, contendo a mesma granulometria, e homogeneizou-se por 5 minutos. Em seguida, o pó foi transferido para um molde de aço com poços em formatos de pastilhas, colocado no forno tipo mufla (EDG 1800 5P), pré-aquecido à 680 °C. por 2 horas com uma taxa de aquecimento de 15 °C/min, para a sinterização das pastilhas. O resfriamento ocorreu naturalmente dentro do forno, quando a temperatura atingiu aproximadamente 200 °C retirou-se o molde com as pastilhas e o término do resfriamento ocorreu em temperatura ambiente.

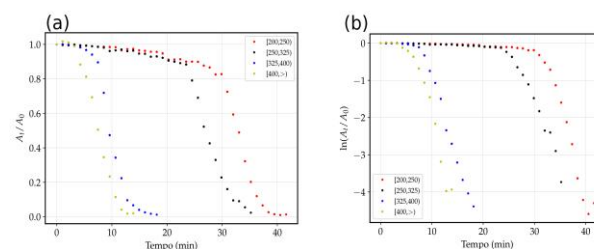
Para a redução catalítica do *p*-nitrofenol inseriu-se em uma cubeta de quartzo, 2 mL da solução formada com 2 mL de *p*-nitrofenol 0,12 mM mais 2 mL da solução NaBH₄ 30 mM, preparada aproximadamente 25 minutos antes de dar início aos testes, com uma pipeta automática. Em seguida 1 mL de água destilada foi adicionada e a pastilha do catalisador em sequência. As reações ocorreram em temperatura ambiente, na faixa de 27 °C a 30 °C.

O monitoramento das reações ocorreu por sucessivas leituras de absorbância, no intervalo de 500 a 250 nm com passo de 1 nm, onde cada leitura demorava em média 64 segundos, até a completa redução do *p*-nitrofenol.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as curvas cinéticas da redução do *p*-nitrofenol para as quatro faixas separadas. Entretanto, nota-se que a reação não acontece imediatamente após a adição do catalisador. Segundo Kästern & Thürnemann (2016), este tempo até o início propriamente dito da redução do *p*-nitrofenol é chamado de tempo de indução (t_0), onde ocorre o preparo da superfície do catalisador, no caso de catálises heterogêneas, para o início da reação.

Figura 1 – (a) Cinética de redução do *p*-nitrofenol para as quatro pastilhas dopadas com 9% de íons Cu. (b) Linearização das curvas para obter o K_{app} .



Fonte: Autoria própria (2019).

Os resultados obtidos podem ser justificados pelo fato de que quanto maior a granulometria, ou seja, menor o grão, maior a superfície de contato ou interação fluido-sólido por tratar-se de uma reação com catálise heterogênea, com isso, observa-se que a pastilha com granulometria [400, >) obteve o menor tempo de catálise, juntamente com o menor t_0 ou tempo de indução, enquanto que com a pastilha [200-250) ocorre exatamente o oposto. Isso pode ser explicado a partir do princípio tamanho/área superficial. Fogler (2002) explica que, uma reação catalítica heterogênea ocorre na interface sólido-líquido, a partir disto, uma área de superfície maior pode levar a maiores velocidades de reação. Com esses dados construiu-se a Tabela 1, onde é possível visualizar lado a lado a influência da granulometria do vidro no t_0 e no K_{app} .

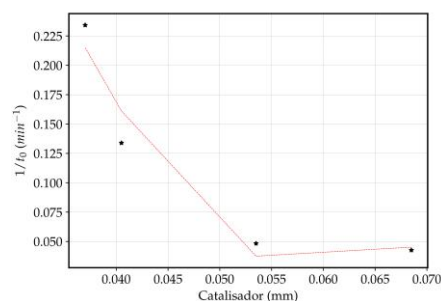
Tabela 1 – Tempo de indução e constante cinética aparente de reação em relação a granulometria das pastilhas.

Catalisador (granulometria)	Catalisador (mm)	t_0 (min)	K_{app} (min^{-1})
[200,250)	0,0685	23,5	0,550
[250,325)	0,0535	20,7	0,308
[325,400)	0,0405	7,47	0,463
[400,>)	0,0370	4,27	0,803

Fonte: Autoria própria (2019).

Ao analisar a Tabela 1 e possível perceber claramente a influência da granulometria nas reações, não somente pelo fato da reação ocorrer mais rápido de acordo com a diminuição do grão, mas também devido a outro fator importante, o tempo de indução. O t_0 diminui consideravelmente com a diminuição do grão, com isso é possível afirmar que essas duas propriedades podem possuir uma determinada proporcionalidade, como indicado pela Figura 2. Além disso, a coluna "Catalisador (mm)" foi obtida a partir da relação mesh/milímetro oferecida pela própria fabricante das peneiras utilizadas para a separação das faixas granulométricas.

Figura 2 - Relação do tempo de indução e a granulometria do grão.



Fonte: Autoria própria (2019).

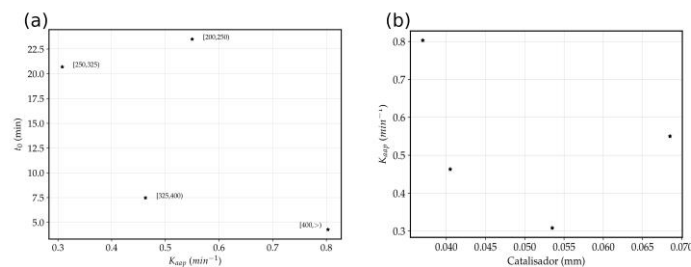
De acordo com a Figura 2, obteve-se um valor para r^2 igual a 0,95 e a seguinte

equação:

$$\frac{1}{t_0} = 1,32177 - 43,1523 \cdot Cat + 357,898 \cdot Cat^2 \quad (1)$$

A partir da regressão polinomial de ordem dois, é possível afirmar que o t_0 é uma propriedade dependente do tamanho do grão, bem como a obtenção de informações de t_0 nesta faixa granulométrica. Kästern & Thürnemann, (2016), utilizam a hipótese de que o t_0 se trata do tempo de reestruturação e ou preparo da superfície do catalisador para a ocorrência da catálise, entretanto, a hipótese dos autores é criada a partir do trabalho de Gu, S. (2015) que realizou o estudo utilizando nanopartículas de ouro/paládio em seus estudos, enquanto que, Kästern & Thürnemann (2016), utilizaram nanopartículas de Ag. Dessa forma, acredita-se que o mesmo caso também pode ocorrer utilizando nanopartículas de Cu. Além disso, Kästern & Thürnemann (2016), faz a análise de dependência do t_0 com a concentração de prata no complexo catalítico, enquanto aqui utilizou-se a granulometria, uma vez que a concentração de íons Cu na matriz é constante (9 mol%), do vidro e um resultado similar, ou seja, uma dependência não linear, também foi obtida.

Figura 3 – Relações entre K_{app} , t_0 e granulometria das pastilhas.



Fonte: Autoria própria (2019).

A partir da Figura 4 (a), é possível perceber que há uma influência não linear entre o tempo de indução com o K_{app} de cada pastilha, ou seja, quanto maior a constante aparente de velocidade menor o tempo de indução da reação. Isto posto, analisando a Figura 4 (b) é possível perceber também a influência do tamanho do grão no valor do K_{app} . Quanto menor o grão, ou seja, maior o mesh, maior é a tendência do K_{app} aumentar, resultado evidenciado pelas pastilhas [250,325], [325,400], [400,>].

CONCLUSÃO

A partir disso, os resultados obtidos mostraram que a síntese das pastilhas contendo vidro borofosfato dopado com íons cobre e silicato como suporte é uma alternativa eficaz para a síntese de um vidro ativo. Onde, o objetivo é produzir nanopartículas de cobre de forma simples e econômica, visando a aplicação em catálise heterogênea, sem precisar realizar tratamentos em elevadas temperaturas e em atmosferas modificadas. Além disso, os ensaios catalíticos para a redução do *p*-nitrofenol mostraram-se favoráveis quando realizado com a pastilha (400,>], mostrando a redução total do *p*-nitrofenol, utilizando $NaBH_4$, com um menor t_0 , tempo total de catálise e um maior K_{app} . Corroborando com Fogler

(2002), onde o aumento da área superficial do catalisador é diretamente proporcional à velocidade de reação.

REFERÊNCIAS

BELUSSO, L. C. S. et al. Synthesis of silver nanoparticles from bottom up approach on borophosphate glass and their applications as (SERS), antibacterial and glass-based catalyst. **Applied Surface Science, Elsevier (BV)**, v. 473, p. 303-312, April 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016%2Fj.apsusc.2018.12.155>.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 3. ed. [S.l.]: LTC, 2002.

GU, S. et al. Kinetic analysis of the reduction of 4-nitrophenol catalyzed by Au/Pd nanoalloys immobilized in spherical polyelectrolyte brushes. **Physical Chemistry Chemical Physics, Royal Society of Chemistry (RSC)**, v. 17, n. 42, p. 28137-28143, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039%2Fc5cp00519a>.

KABI, S.; GHOSH, A. Correlation of Structure and Electrical Conductivity of Cd12 Doped Silver Borophosphate Glass and Nanocomposite. **The Journal of Physical Chemistry C, American Chemical Society (ACS)**, v. 115, n. 19, p. 9760-9766, April 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021%2Fjp2018296>.

KÄSTNER, C.; THÜNEMANN, A. F. Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol Using Silver Nanoparticles with Adjustable Activity. **Langmuir**, v. 32, n. 29, p. 7383-7391, July 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021%2Facs.langmuir.6b01477>.

SCHNEIDER, R. **Materiais híbridos formados por nanofilmes moleculares depositados**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2008. (<https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/8205>).

SCHNEIDER, R. et al. One step fabrication of glass–silver@core–shell fibers: silver-doped phosphate glasses as precursors of SERS substrates. **J. Mater. Chem. C, Royal Society of Chemistry (RSC)**, v. 2, n. 42, p. 9021-9027, August 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039%2Fc4tc01569j>.

VALLE, P. S. et al. Influência dos precursores de prata no crescimento de nanopartículas metálicas em vidros óxidos de metais pesados. **Química Nova, FapUNIFESP (SciELO)**, v. 36, n. 7, p. 967-971, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590%2Fs0100-40422013000700008>.