

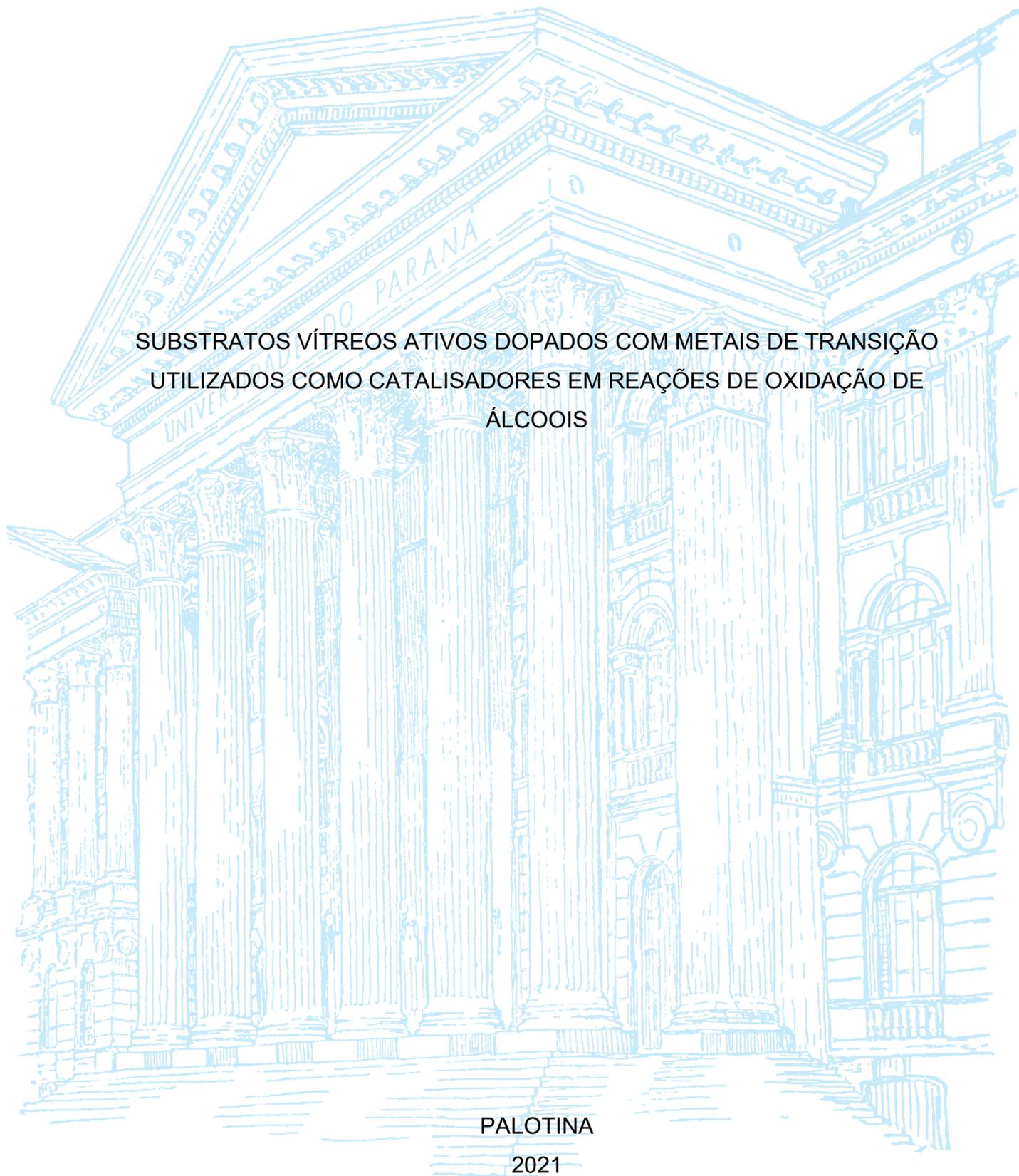
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

BRUNO HENRIQUE SELINGER

SUBSTRATOS VÍTREOS ATIVOS DOPADOS COM METAIS DE TRANSIÇÃO
UTILIZADOS COMO CATALISADORES EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE
ÁLCOOIS

PALOTINA

2021



BRUNO HENRIQUE SELINGER

SUBSTRATOS VÍTREOS ATIVOS DOPADOS COM METAIS DE TRANSIÇÃO
UTILIZADOS COMO CATALISADORES EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE
ÁLCOOIS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Licenciatura em Ciências Exatas, habilitação em Química, Setor Palotina, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Licenciado em Ciências Exatas - Química.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Sequinel.

PALOTINA

2021

TERMO DE APROVAÇÃO

BRUNO HENRIQUE SELINGER

SUBSTRATOS VÍTREOS ATIVOS DOPADOS COM METAIS DE TRANSIÇÃO
UTILIZADOS COMO CATALISADORES EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE
ÁLCOOIS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Licenciatura em Ciências Exatas, habilitação em Química, Setor Palotina, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Licenciado em Ciências Exatas - Química.

Prof. Dr. Rodrigo Sequinel

Orientador – Departamento de Engenharias e Exatas, UFPR

Prof(a). Dr(a)/Msc. _____

Departamento _____, UFPR

Prof(a). Dr(a)/Msc. _____

Departamento _____, UFPR

Palotina, __ de dezembro de 2021.

Mantenha essa página em branco para inclusão do termo/folha de aprovação assinado e digitalizado.

Aos meus pais, familiares e amigos, que sempre estiveram presentes com incentivos e apoio necessários.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que me deu a vida e possibilitou a realização deste trabalho.

Aos meus familiares, que me deram apoio e suporte na caminhada durante os trabalhos no curso.

À minha namorada, Caroline, pessoa especial que conheci no curso e que permanecerá comigo até o fim dos tempos.

Aos meus colegas de turma, em especial os melhores amigos, Ana Maria, Daiane, Igor e Patrícia, que sempre se fizeram presentes nos dias bons e ruins.

A todos os professores que fizeram seu papel para a minha formação profissional, em especial o orientador deste trabalho, professor Rodrigo Sequinel.

Ao técnico do Laboratório de Análise Instrumental, Guilherme, cujo trabalho de mestrado e conhecimento possibilitaram a realização deste trabalho.

Aos técnicos e técnicas responsáveis pelos laboratórios de química da UFPR, sempre disponíveis para o que fosse necessário.

A todos que de alguma forma cooperaram na elaboração deste trabalho.

*“Nunca se esqueça de quem você é, porque é certo que o mundo não se lembrará.
Faça disso sua força. Assim, não poderá ser nunca a sua fraqueza. Arme-se com
esta lembrança, e ela nunca poderá ser usada para lhe magoar.”*

(George R. R. Martin)

RESUMO

O presente trabalho estuda a utilização de composições de vidros borofosfato dopados com diferentes metais de transição como possíveis catalisadores de reações de oxidação dos álcoois 1-feniletanol (BnEtOH) e benzílico (BnOH). O emprego do vidro borofosfato permite que sua confecção seja mais viável, com uma fusão feita a uma temperatura menor. A incorporação de alumínio ao vidro também diminui a sua absorção de água, reduzindo a corrosão que o material pode sofrer com a exposição ao líquido no meio reacional. O trabalho com essa composição vítrea visa também estudar a redução do custo dos catalisadores, já que muitos trabalhos utilizam nanopartículas de metais nobres, como o ouro, a prata e o paládio, como catalisadores altamente seletivos e efetivos. A oxidação do BnOH produz benzaldeído e ácido benzóico, e a do 1-feniletanol a acetofenona. As reações apresentaram um melhor rendimento quando realizadas em meio de acetonitrila na temperatura de $50,0\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os resultados obtidos com os testes das reações foram analisados pela conversão dos álcoois e formação dos produtos através de análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - CLAE. Os resultados obtidos foram diversos, sendo o ferro o metal dopante com melhor atividade catalítica, chegando a 79,0 mol% na conversão do BnEtOH. Contudo, o vidro borofosfato sozinho obteve resultados melhores na catálise do que o vidro dopado, desencadeando novos ensaios realizados.

Palavras-chave: Vidro borofosfato. Oxidação de álcoois. Teste de novos catalisadores.

ABSTRACT

The present work studies the use of compositions of borophosphate glasses doped with different transition metals as possible catalysts for oxidation reactions of 1-phenylethanol (BnEtOH) and benzyl alcohol (BnOH). The use of borophosphate glass allows its manufacture to be more viable, with a fusion made at a lower temperature. An incorporation of aluminum to the glass also almost completely eliminates its absorption of water, preventing the corrosion that the material can suffer from exposure to the liquid in the reaction medium. The work with this glass composition also aims to study the cost reduction of catalysts, since many works use nanoparticles of noble metals, such as gold, silver and palladium, as highly selective and effective catalysts. The oxidation of BnOH produces benzaldehyde and benzoic acid, and that of 1-phenylethanol produces acetophenone. The reactions had a better yield when aggregated in acetonitrile medium at a temperature of $50.0\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1.0\text{ }^{\circ}\text{C}$. The results obtained with the reaction tests were analyzed by the conversion of alcohols and formation of the products through analysis by High Performance Liquid Chromatography - HPLC. The results obtained were diverse, with iron being the doping metal with the best catalytic activity, reaching 79.0 mol% in the conversion of BnEtOH. However, borophosphate glass alone obtained better results in catalysis than doped glass, triggering new tests carried out.

Keywords: Borophosphate glass. Oxidation of alcohols. New catalyst test.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	REVISÃO DE LITERATURA	11
2.1	VIDROS	11
2.2	CATÁLISE	13
2.3	OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS	15
3	OBJETIVOS	17
3.1	OBJETIVO GERAL	17
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
4	METODOLOGIA	18
4.1	PREPARO DOS CATALISADORES	18
4.1.1	Vidros borofosfato.....	18
4.1.2	Vidros comerciais e pastilhas	18
4.2	TESTES DE OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS	19
4.3	MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO POR CROMATOGRAFIA A LÍQUIDO	20
4.4	SUSTENTABILIDADE: RECUPERAÇÃO DE ACETONITRILA.....	21
5	RESULTADOS	22
5.1	VIDRO EM PASTILHAS	23
5.2	VIDROS EM PÓ	23
5.3	REAGENTES CONSTITUINTES DA MATRIZ VÍTREA.....	25
5.4	MECANISMO SUGERIDO	27
5.5	QUÍMICA VERDE	28
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	30
6.1	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	30
	REFERÊNCIAS	32

1 INTRODUÇÃO

Materiais como o vidro já existiam na Terra há milhares de anos, antes mesmo do surgimento da vida no planeta, através de substâncias como a obsidiana, um tipo de vidro vulcânico com alto teor de sílica (SiO_2). Os vidros tais quais como conhecemos hoje, preparados de forma sintética pelo ser humano, foram descobertos por volta de 6.000 anos atrás, e foram, mais atualmente, peças chave em diversas descobertas e avanços científicos (ZANOTTO, MAURO, 2017).

A formação de materiais vítreos ganhou lugar de destaque nos estudos científicos devido a sua versatilidade e capacidade de inúmeras combinações em suas composições. Essa capacidade infere aos variados tipos de compostos vítreos uma ampla gama de aplicações nas mais diversas áreas da ciência moderna, bem como em melhorias na qualidade de vida do cidadão comum (MAURO, 2014). Alguns autores ainda acreditam que hoje estamos inseridos na Era/Idade do Vidro, em alusão às nomeações das eras com base nas transformações pelas quais a humanidade passou ao se alcançar um certo domínio sobre materiais específicos, tais como as Idades da Pedra, do Bronze e do Ferro (MORSE, EVENSON, 2016).

Comumente utilizado apenas como suporte reacional (béqueres, balões, erlenmeyers, entre outros), atualmente surgem cada vez mais novas aplicações para os vidros das mais diferentes composições. Aplicações em contenções de lixo nuclear, materiais farmacêuticos, vidros bioativos, entre outros, estão entre as mais novas pesquisas envolvendo vidros, devido às características interessantes presentes nesse material (MAURO, 2014).

Uma aplicação que vem ganhando bastante destaque no estudo do vidro é o aproveitamento de sua versatilidade em formar combinações com os demais elementos da tabela periódica para obtenção de catalisadores com ampla faixa de aplicação. Quando se estuda novas composições para vidros, tem-se quase que a tabela periódica inteira como possíveis constituintes que podem ser agregados (MAURO, 2014).

A atividade catalítica desses vidros produzidos pode ser testada, por exemplo, em reações de oxidação de álcoois simples, como o álcool benzílico e o 1-feniletanol, tendo como produtos principais o benzaldeído e a acetofenona, respectivamente. O benzaldeído é frequentemente utilizado como precursor sintético ou reagente em algumas indústrias, como na alimentícia e farmacêutica (LEITE,

2020), enquanto que a acetofenona é empregada principalmente como intermediário em reações de produção de perfumes, resinas, ésteres, entre outros (LUO *et al.*, 2013).

Deste modo, este trabalho se concentra no estudo de substratos vítreos ativos dopados com metais de transição como possíveis catalisadores nas reações de oxidação dos álcoois citados, de modo a tentar desenvolver opções mais acessíveis e sustentáveis para a obtenção destes produtos presentes em diversas cadeias de produção na área da química.

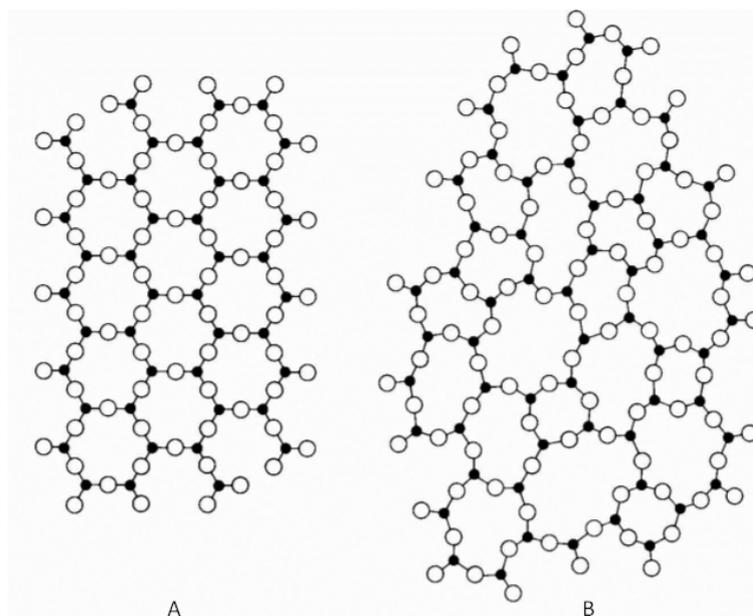
2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 VIDROS

Uma definição exata do que seja vidro é palco de grandes discussões que já permeiam décadas, pautadas nos mais diferentes estudos realizados por vários pesquisadores. Uma das descrições mais recentes é expressa com o vidro sendo um estado da matéria não cristalino e fora de equilíbrio, cuja aparência se assemelha a um sólido em uma escala curta de tempo, mas que se relaxa de forma contínua ao estado líquido dada uma escala de tempo maior (ZANOTTO, MAURO, 2017).

A diferença entre um sólido cristalino e um não cristalino se dá pelo seu arranjo em nível atômico, como evidenciado na FIGURA 1. Em um cristal, as moléculas de óxido de silício (SiO_2) se arranjam lentamente, de modo a formar uma estrutura organizada e estável. Já nos vidros, o rápido resfriamento faz com que as moléculas não tenham tempo de se arranjar ordenadamente, formando um sistema não cristalino (ZACHARIASEN, 1932).

FIGURA 1 - Esquema de (A) um cristal de SiO_2 (o = Si, • = O) e (B) sua forma vítrea.



FONTE: Adaptado de ZACHARIASEN (1932).

O vidro começou a ser produzido pelo homem por volta de 6.000 anos atrás, estando hoje profundamente inserido no dia a dia da civilização, permitindo grandes

avanços nas áreas das ciências. Em termos químicos, o vidro é um material bastante resistente e duradouro, podendo perdurar por séculos no ambiente sem alterar suas características. Isso se deve ao fato das fortes ligações contínuas silício-oxigênio formadas que garantem a alta estabilidade do material (ZANOTTO, MAURO, 2017).

Contudo, essa grande estabilidade dos vidros acarretam em um imenso problema: a disposição dos resíduos vítreos gerados pela população. Devido à sua durabilidade, seu armazenamento em locais como aterros e, incorretamente, em lixões, pode saturar o ambiente por um longo período de tempo. De acordo com a Associação Nacional de Vidraçarias (ANAVIDRO, 2020), o vidro pode levar até 1 milhão de anos para se decompor, o que depende das condições às quais o material estaria exposto no ambiente.

Apesar de ser um material que pode ser 100% reciclado, o vidro no Brasil apresenta dados nada precisos quanto a sua reciclagem, que variam entre 45% a 49% a cada ano (AMARAL, RODRIGUES, 2018). Isso pode ser influenciado pelo pouco incentivo que se dá à reciclagem no país, bem como pelo baixo preço de mercado para a compra do resíduo de vidro, o que gera pouco lucro às empresas coletoras.

Em média, no estado de São Paulo no ano de 2016, a tonelada de vidro foi comprada pelas indústrias de reciclagem por R\$130,00, cujo valor de transporte da carga pode chegar a até 60% do lucro. A fins comparativos, o PET e o alumínio foram comercializados por R\$1.550,00 e R\$3.300,00, respectivamente (TORRES, GONÇALVES-DIAS, 2018).

Tendo em vista este cenário, pesquisas envolvendo os vidros ganham cada vez mais espaço, a fim de se encontrar novos meios de se reutilizar o material. Um exemplo é a utilização do material reciclado e incorporado com outros elementos químicos para o isolamento de resíduos radioativos. A alta estabilidade dos materiais vítreos somada a uma formulação química específica permite uma excelente proteção ao material radioativo, bem como a redução do volume a ser estocado, ao contrário das tumbas de concreto comumente usadas (BINGHAM *et al.*, 2012).

Outro uso investigado para materiais vítreos é como catalisadores heterogêneos, ou como suporte para eles (nanopartículas metálicas suportadas em vidros, por exemplo), em diversos tipos de reações que dependem da composição

do vidro. Um exemplo clássico no desenvolvimento e estudo de novos catalisadores é a oxidação de álcoois (CARDONA, PARMEGGIANI, 2015). A possibilidade de formar inúmeras combinações com praticamente toda a tabela periódica demonstra uma grande versatilidade nos materiais vítreos, proporcionando uma ampla gama de usos em diferentes reações (MAURO, 2014).

Essa versatilidade dos vidros para formar ligações pode também alterar algumas de suas características físicas, de acordo com a substância que incorpora a rede vítrea. A adição de óxido de alumínio (Al_2O_3) na confecção do vidro fosfato, por exemplo, fornece ao vidro produzido uma grande resistência química contra a corrosão aquosa (BROW, 1993). A maior durabilidade do material é importante em reações cujo vidro permanece em soluções com a presença de água.

O alumínio pode ser incorporado também em matrizes de vidro borofosfato, cujo material produzido pode até mesmo ter uma absorção praticamente nula de umidade do ar, com base na proporção de Al^{3+} inserida na estrutura da rede vítrea (MATZKEIT *et al.*, 2018). Entretanto, essa característica de resistência também se verifica com outros elementos. A adição de óxido de zinco (ZnO) propicia um efeito semelhante quanto à resistência à água, e as já conhecidas atividades fotocatalíticas do ZnO abrem espaço para o desenvolvimento de novas aplicações para vidros dopados com a substância (TUPBERG *et al.*, 2016).

2.2 CATÁLISE

A catálise, apesar de parecer um processo moderno, já é utilizada há séculos por métodos de fermentação alcoólica, fabricação de sabão, entre outros, embora seu real impacto nessas ações seja pouco observado. Contudo, o termo catálise foi utilizado pela primeira vez pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) apenas em 1835. Berzelius descreveu então, após seus variados estudos sobre o tema, uma definição sobre o fenômeno da catálise, que consistia em um tipo de propriedade ou força que agia sobre outros corpos, mas que diferia da afinidade química. Essa ação, como ponto fundamental da sua tese, formava novas substâncias sem que a substância catalisadora sofresse alteração (LINDSTRÖM, PETTERSSON, 2003).

Com a descoberta “oficial” da catálise, diversos estudos começaram a tomar forma e, com o passar do tempo, percebeu-se a importância que o fenômeno possui

nos processos industriais. A catálise hoje possui um resultado extremamente valorizado e almejado nos processos industriais de produção de insumos químicos. Atualmente, a grande maioria dos processos químicos utilizam algum tipo de processo catalítico pelo menos em uma das etapas de produção (ARMOR, 2011).

Hoje, após os grandes avanços do estudo sobre catálise, estima-se que mais de 90% de todos os químicos industriais são de algum modo produzidos com o auxílio de materiais catalisadores. As cifras que envolvem o mercado de catalisadores também aumentam a cada ano (ARMOR, 2011). Em 2014, o mercado mundial de catalisadores chegou a bater a marca de 25 bilhões de dólares movimentados, com estimativas para crescer cerca de 4% ao ano até o ano de 2024 (BERNARDO-GUSMÃO *et al.*, 2017).

A importância tecnológica do tema é acompanhada de vários reconhecimentos pelos avanços alcançados nas últimas décadas. Nos primeiros anos do século XXI presenciou-se quatro prêmios Nobel na área da Química referentes a catálise. Essa importância também é constatada pela qualidade e quantidade de periódicos que podem ser encontrados se tratando dos processos de catálise (BERNARDO-GUSMÃO *et al.*, 2017).

Além dos benefícios que o uso dos catalisadores traz em relação a eficiência de processos químicos industriais e também sobre a economia, outro ponto bastante prestigiado é o ambiental. A química verde possui princípios que direcionam os processos químicos a buscarem uma maior eficiência, utilizando-se menos reagentes, bem como a utilização de reagentes menos danosos ao meio ambiente. Isso pode e é alcançado com o desenvolvimento de catalisadores cada vez mais seletivos, que são capazes de deixar a produção mais rápida, além de aumentá-la sem trabalhar com a questão de reagentes estequiométricos (BATISTA, 2019).

Dos dois tipos de catálise que existem, a homogênea e a heterogênea, essa última é uma das mais utilizadas no meio industrial, tendo em vista algumas vantagens que um catalisador heterogêneo possui em relação ao homogêneo. A maior facilidade em casos de separação e reutilização dos catalisadores heterogêneos são os que mais chamam a atenção nos processos industriais. Outro fator relevante é a menor ou ocorrência nula de corrosão do recipiente em que a reação ocorre, bem como um menor risco de contaminação do produto final cujos catalisadores ácidos e básicos homogêneos podem causar, ao contrário dos heterogêneos (BATISTA, 2019).

Todas essas características dos catalisadores heterogêneos os tornam um grande foco de pesquisas sobre o tema. Muitos artigos e teses trabalham com a catálise heterogênea utilizando-se de, por exemplo, nanopartículas de metais nobres, como o ouro, prata e platina, pelo fato de os materiais possuírem propriedades muito impressionantes, com grande reatividade e seletividade para o produto desejado (BATISTA, 2019; GUALTEROS, 2018; MOURA *et al.*, 2015; OLIVEIRA, 2011).

O desenvolvimento de novos catalisadores é um processo ininterrupto e, de hoje em diante, se torna indispensável na criação de novas tecnologias muito menos danosas ao meio ambiente. Esse aspecto se reflete no estudo da redução da emissão de Gases do Efeito Estufa, melhorias na eficiência de processos industriais, busca por combustíveis alternativos, entre outros (ARMOR, 2011).

2.3 OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS

Por definição, álcool é uma substância cujas moléculas possuem um grupo hidroxila (-OH) fazendo ligação com um átomo de carbono saturado. Os álcoois são um grupo de compostos amplamente encontrados na natureza, responsáveis por vários aromas e sabores perceptíveis pelo ser humano (SOLOMONS, FRYHLE, 2012).

Na química os álcoois possuem grande importância, desde seu uso direto como reagentes ou solventes até sua utilização para a obtenção de intermediários para as indústrias. Esses intermediários geralmente são produzidos pela oxidação desses álcoois, o que se mostra ser um processo bastante utilizado nos dias de hoje (BATISTA, 2019).

A oxidação é um fenômeno químico que está diretamente ligado ao processo de redução, de modo que enquanto uma substância é oxidada, outra é reduzida. O processo de oxidação se dá pela remoção de elétrons da substância em questão por meio de agentes oxidantes presentes no meio reacional (ATKINS, DE PAULA, 2015).

A oxidação de álcoois é um dos processos de oxidação mais comuns utilizados atualmente, desempenhando um papel importante nos processos de produção da química fina (BATISTA, 2019). A própria natureza química desses compostos orgânicos é responsável por torná-los uma das fontes fundamentais de

obtenção de compostos economicamente rentáveis, através da produção tanto de produtos carbonílicos quanto carboxílicos (GUALTEROS, 2018).

O estudo da catálise da oxidação de álcoois já é bem conhecido no meio acadêmico. Esse tipo de reação é amplamente utilizado para a realização de ensaios químicos devido a sua simplicidade. Isso permite que os pesquisadores consigam realizar facilmente diversos experimentos com diferentes composições e métodos de preparo dos catalisadores, bem como trabalhar na otimização de um sistema reacional (MOURA *et al.*, 2015).

O avanço das pesquisas sobre essa área da catálise caminha de acordo com alguns princípios da química verde. Muitos processos de produção de intermediários a partir dos álcoois se baseiam em oxidantes estequiométricos, comumente com a utilização de alguma substância em que há a presença de metais pesados, como o manganês e o cromo, que dificultam os processos de descontaminação e descarte (GUALTEROS, 2018). Observando-se essa situação, o desenvolvimento de novos catalisadores para otimizar as reações de oxidação de álcoois é vital para o futuro dos processos químicos.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a atividade catalítica de substratos vítreos ativos dopados com diferentes metais de transição de baixo custo na oxidação dos álcoois 1-feniletanol e benzílico.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a atividade catalítica e seletividade dos substratos vítreos dopados com diferentes metais de transição;
- Identificar e quantificar os produtos obtidos nas reações de oxidação;
- Estudar a reutilização do solvente orgânico acetonitrila e/ou dos catalisadores produzidos;
- Caracterizar os catalisadores para melhor entender a sua atividade catalítica.

4 METODOLOGIA

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Análise Instrumental do bloco de química da Universidade Federal do Paraná (UFPR) Setor Palotina, com o intuito de investigar a atividade catalítica e a seletividade das reações de oxidação dos álcoois 1-feniletanol (BnEtOH) e benzílico (BnOH).

4.1 PREPARO DOS CATALISADORES

4.1.1 Vidros borofosfato

Os vidros borofosfato utilizados como catalisadores foram produzidos pelo método clássico de fusão-resfriamento (*melting-quenching*) baseado no procedimento proposto por Lenz (2017). Foi preparada uma composição matriz do vidro borofosfato pela mistura de NaH_2PO_4 e H_3BO_3 com razão molar igual a 2 com a adição de 10 mol% Al_2O_3 (20 mol% de íons Al^{3+}). Para testes adicionais, a composição matriz do vidro borofosfato foi dopada pela adição de 1,5 mol% de Fe_2O_3 (3 mol% íons Fe^{3+}), ou 20 mol% de ZnO (20 mol% íons Zn^{2+}), ou 20 mol% de SrO (20 mol% de íons Sr^{2+}), ou 3 mol% de Cu_2O (6 mol% íons Cu^+).

Para a síntese do vidro, cerca de 5 g dos reagentes acima foi misturada em um almofariz de ágata e posteriormente transferida para um cadinho de platina coberto. A mistura foi fundida durante 60 minutos a 1050 °C em um forno mufla e depois despejada em um molde de grafite a temperatura ambiente. O vidro resultante foi triturado em um almofariz de ágata e tamisado em peneira de 325 *mesh* para os testes de catálise.

4.1.2 Vidros comerciais e pastilhas

Para os testes de sustentabilidade ambiental, foram coletados vidros comerciais (garrafas) coloridos - azul, verde e vermelho - descartados como resíduos. Os resíduos vítreos foram quebrados manualmente, macerados em almofariz de ágata e em seguida tamisados em peneira de 325 *mesh* para os testes de catálise.

Para a produção de pastilhas, foram quebrados manualmente vidros comerciais de janelas (vidro silicato), macerados em almofariz e pistilo e depois tamisados em peneira de 325 *mesh*. As pastilhas foram produzidas pesando-se uma massa de 2 g desse vidro reciclado, ao qual misturou-se os respectivos dopantes: 10% m/m ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$); 10% m/m óxido de zircônio (ZrO_2), 20% m/m tetraborato de sódio ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$); e 10% m/m de vidro borofosfato dopado com 12 mol% Cu^{2+} . O resultado da produção das pastilhas pode ser observado na FIGURA 2.

FIGURA 2 - Pastilhas produzidas para uso como catalisadores. Pastilha: 1 - não dopada; 2 - dopada com tungstato; 3 - dopada com zircônio; 4 - dopadas com 20% bórax (acima), 10% ZrO_2 (abaixo); 5 - pastilhas dopadas com cobre (acima) e não dopada (abaixo).



FONTE: O autor (2019).

A mistura vidro reciclado-dopante foi inserida em um molde circular e sinterizada em forno mufla à 720 °C por 30 min. Posteriormente, o molde com as amostras foi mantido dentro da mufla para gradual arrefecimento até a temperatura ambiente.

4.2 TESTES DE OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS

As reações foram conduzidas em balão de fundo de fundo redondo, sob aquecimento em banho maria, sendo mantida a agitação constante durante todo o período da reação por meio de agitador magnético. O sistema de instrumentos montados para que a reação fosse reproduzida consiste de um suporte universal, com garras para segurar um balão e termômetro digital para acompanhar e manter a temperatura constante durante o processo.

O tempo reacional foi fixado em 3 horas, a partir do acréscimo do agente oxidante hipoclorito de sódio (NaClO). Inicialmente, foi realizada a ambientação do sistema até a estabilização da temperatura em 50 °C, somente com acetonitrila (ACN). Em seguida, foi adicionado o catalisador vítreo em pó, dopado com o metal específico, em conjunto com o álcool a ser oxidado (BnEtOH ou BnOH). Durante o período reacional foram realizadas sucessivas adições de um quarto do total do agente oxidante a cada meia hora, pelo período de duas horas, visando manter a eficiência do andamento da reação. A agitação moderada permaneceu constante ao longo de toda a reação. Este modelo reacional foi utilizado com base na dissertação de mestrado de Lenz (2017).

As alíquotas para análise foram retiradas logo antes do acréscimo de NaClO, e logo após o término da reação, para observar ao final a conversão de cada álcool em seus devidos produtos. Durante as etapas de desenvolvimento, buscou-se sempre a maior seletividade da oxidação para obtenção de maiores quantidades do aldeído e da cetona. Os métodos e processos utilizados foram otimizados a partir da pesquisa de mestrado a qual dá-se sequência neste trabalho (LENZ, 2017).

4.3 MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

Os produtos das reações foram quantificados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) com o cromatógrafo marca Thermo Scientific modelo Ultimate 3000. As condições da análise foram:

- Fase móvel: acetonitrila (ACN): água acidificada com 0,01% H₃PO₄ pH 2,75 em eluição gradiente - inicial com 30% ACN, passando a 60% ACN em 10 min, mantendo nesta proporção até 15 min.
- Vazão da fase móvel: 1 mL/min.
- Coluna: octadecilsilano (C18), 25 cm comprimento x 4,5 mm diâmetro x 5,0 µm de tamanho de partícula.
- Detecção: arranjo de fotodiodos (DAD), com leitura em 210 nm.
- Volume de injeção: 10 µL.

A determinação das concentrações dos compostos álcool benzílico, benzaldeído, ácido benzóico, 1-feniletanol e acetofenona foi realizada por meio de calibração externa com soluções padrões de 1-feniletanol (BnEtOH); álcool benzílico

(BnOH); benzaldeído (BnCHO); acetofenona (BnCOCH₃); ácido benzóico (BnCOOH).

4.4 SUSTENTABILIDADE: RECUPERAÇÃO DE ACETONITRILA

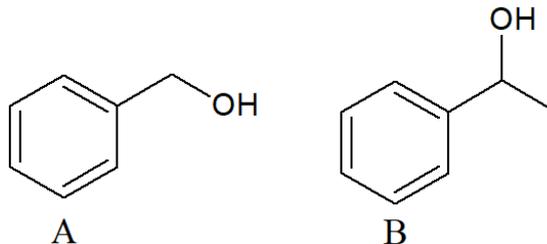
Ao final dos processos reacionais, a acetonitrila utilizada como solvente para as reações de oxidação foi coletada e recuperada por dois métodos clássicos: destilação fracionada utilizando uma coluna Vigreux de 50 cm e destilação sob vácuo (rotaevaporação) à -600 mmHg e 65°C. A acetonitrila recuperada foi utilizada como solvente em novas reações, seguindo o mesmo procedimento descrito na seção 4.2.

5 RESULTADOS

O estudo da oxidação de álcoois é amplamente utilizado em ensaios experimentais no desenvolvimento de novos catalisadores. Um dos motivos para tal preferência é evidenciado pela simplicidade que essas reações possuem. Além disso, há uma grande facilidade em também se observar as variações dos resultados com base na alteração dos métodos de preparação dos catalisadores, na diferença entre suas composições, na variação do método experimental, entre outros.

Após discussões e pesquisas preliminares realizadas, optou-se pela escolha de dois álcoois bastante utilizados como reagentes em testes catalíticos, o álcool benzílico e o 1-feniletanol, observados na FIGURA 3. Essa escolha foi realizada pelo fato da simplicidade já citada sobre o controle das reações em si, bem como pela relevância que os produtos formados possuem na indústria mundial. Assim, o estudo de novos catalisadores nessas reações é de grande interesse.

FIGURA 3 - Representação do (A) álcool benzílico e (B) 1-feniletanol.



FONTE: O autor (2021).

Alguns estudos, como os de Batista (2019), Gualteros (2018), Moura *et al.* (2015) e Oliveira (2011), utilizam de variados suportes para o crescimento de nanopartículas de metais nobres, geralmente sendo elas de ouro, prata ou paládio, nas quais a sua ação catalítica é altamente seletiva, com grandes conversões. Neste trabalho, como meio de se estudar alternativas mais baratas, foram utilizados os vidros borofosfato dopados com alguns metais de transição, como o zinco, ferro e estrôncio, para que suas atividades fossem observadas.

5.1 VIDRO EM PASTILHAS

Utilizou-se, primeiramente, o vidro prensado no formato de pastilhas, com aproximadamente 0,185 gramas de material cada, sem dopagem com metais. A intenção foi propor um catalisador que pudesse ser facilmente manipulado e reaproveitado. Com esse material em mãos, optou-se por realizar a reação dentro de um equipamento de ultrassom, a fim de possivelmente melhorar o rendimento da reação.

Contudo, a frequente vibração provocada pelo equipamento de ultrassom fez com que a pastilha catalisadora se fragmentasse. Isso se mostrou um grande problema, tendo em vista que a pastilha apresentou características de adesão e de compactação ruins, inviabilizando o seu uso, já que grande parte da massa total do material seria perdida em sucessivas utilizações.

Deste modo, descartou-se o uso subsequente de todas as demais pastilhas formuladas com as diferentes composições propostas na seção 4.1.2 deste trabalho.

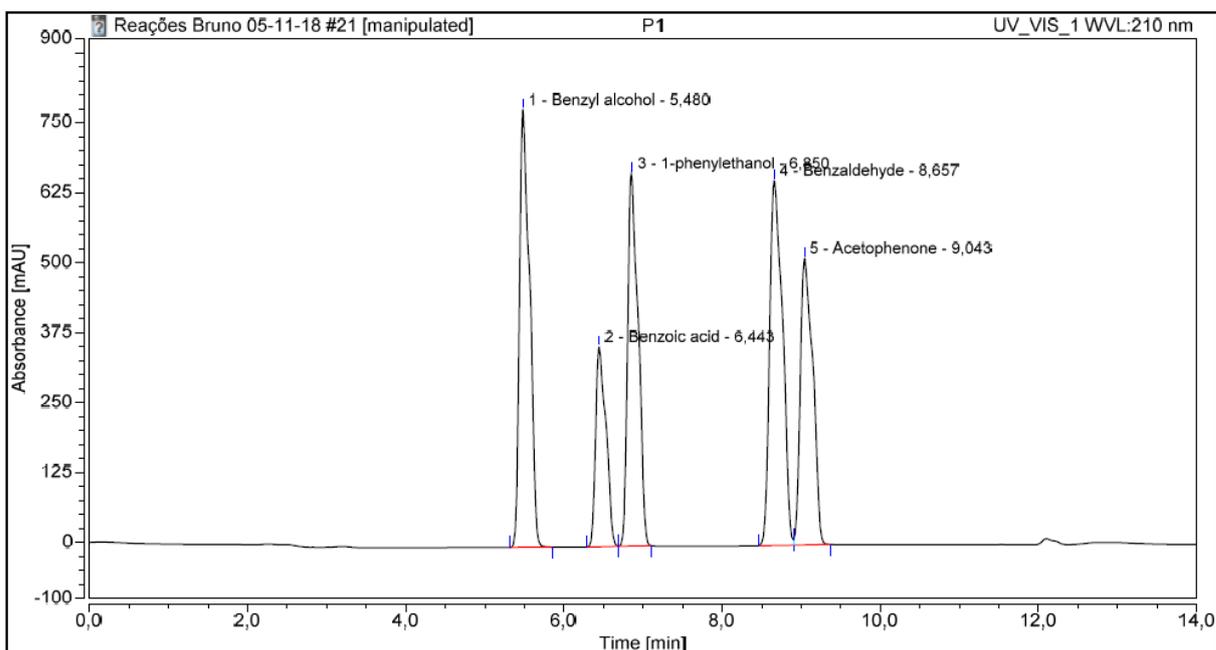
5.2 VIDROS EM PÓ

Os principais ensaios realizados tiveram como base o estudo dos catalisadores em pó. O aumento da área total do catalisador com sua maceração permite que a reação tenha uma maior área de contato com o material, propiciando que sua possível ação catalítica possa ser estudada da melhor forma possível.

Deste modo, os experimentos para a catálise da oxidação dos dois álcoois utilizando-se vidros borofosfato dopados com zinco, estrôncio e ferro foram realizados. Nesta etapa, utilizou-se o vidro na granulometria de 325 *mesh*, baseando-se no procedimento padrão descrito na seção 4.2 deste trabalho.

Para acompanhamento da reação, foram retiradas alíquotas do meio reacional antes da adição do agente oxidante e logo após o término do tempo estipulado para a reação, sendo posteriormente analisadas por cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE). Para tal análise, 3 amostras padrão contendo uma concentração conhecida de cada substância que poderia compor a alíquota final foram utilizadas. Um exemplo de espectro cromatográfico de uma das amostras padrão pode ser observado na FIGURA 4, apresentando os álcoois estudados e seus produtos de oxidação.

FIGURA 4 - Resultado da cromatografia da amostra padrão P1.



FONTE: O autor (2018).

Os dados obtidos pela cromatografia líquida foram tratados por meio do software do equipamento, sendo anotados logo em seguida. A partir disso, estes dados foram organizados e dispostos na TABELA 1, a fim de poderem ser devidamente comparados.

TABELA 1 - Conversão total (em mol %) da oxidação dos álcoois dos vidros dopados.

Catalisador	Conversão BnEtOH (mol%)	Conversão BnOH (mol%)
Vidro borofosfato	85,6	78,2
Vidro - Pastilha	1,2	7,6
Vidro - Zinco	16,6	40,2
Vidro - Ferro	79,0	59,8
Vidro - Estrôncio	59,4	59,9
Vidro - Al / ACN destilada	58,8	57,6
Vidro - Al / ACN rotaevaporador	55,7	45,4

FONTE: O autor (2021).

Mesmo não possuindo uma atividade catalítica eficiente, nota-se que a composição simples do vidro em forma de pastilha permitiu uma certa conversão do álcool benzílico, embora baixa. Isso pode ter acontecido devido ao fato de que a oxidação do BnOH é normalmente mais favorável que ocorra do que a do BnEtOH, mesmo estando em condições que não sejam tão propícias para tal.

Para os vidros dopados com zinco, ferro e estrôncio, observa-se que as reações ocorreram mais favoravelmente com a ação da dopagem com o óxido de ferro (Fe_2O_3). A conversão total do 1-feniletanol chegando a 79 mol% revela um grande potencial de que essa reação possa ser aprimorada ainda mais com base nos catalisadores com ferro. O vidro dopado com zinco apresentou uma grande discrepância, como observado, entre os dois valores de conversão obtidos, sendo mais efetivo na conversão do álcool benzílico. Por fim, a presença de estrôncio na matriz vítrea mostrou uma atividade praticamente igual em ambas as reações, apesar de que os valores mal chegam na casa dos 60% de conversão.

Ao final das reações, os vidros dopados com óxido de ferro apresentaram mudança da coloração, passando da coloração branca inicial para coloração levemente esverdeada, revelando que algo no meio reacional pode ter afetado o catalisador em si. A principal hipótese é que o ambiente em que se encontrava o material propiciou a ocorrência de algum tipo de reação na superfície do material e, possivelmente, a formação de algum composto com a presença do íon Fe^{2+} , que apresenta uma coloração esverdeada em solução. Apesar da hipótese, nenhum teste comprobatório foi realizado com o catalisador.

Ao observar os dados obtidos, notou-se também que o vidro borofosfato puro, sem a presença de algum outro metal, surpreendentemente obteve taxas de conversão bastante elevadas. A presença desse resultado inesperado ocasionou a realização de um estudo adicional, desta vez com os materiais que foram utilizados para compor a matriz vítrea. Deste modo, alguns ensaios foram realizados com os reagentes utilizados na confecção da matriz, bem como de outros sais adicionais, a fim de se estudar a atividade catalítica dos compostos frente a oxidação dos álcoois.

5.3 REAGENTES CONSTITUINTES DA MATRIZ VÍTREA

Os aparatos e procedimentos já citados na seção 4.2 foram utilizados, então, para a realização dos ensaios adicionais. Realizou-se a oxidação dos álcoois

utilizando-se dos seguintes compostos: óxido de alumínio (Al_2O_3), ácido bórico (H_3BO_3), tetraborato de sódio (ou bórax, NaB_4O_7), fosfato monossódico (NaH_2PO_4), fosfato dissódico (Na_2HPO_4), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3). Os resultados obtidos podem ser encontrados na Tabela 2.

TABELA 2 - Conversão total (em mol%) da oxidação dos álcoois dos componentes da matriz vítrea.

Catalisador	Conversão BnEtOH (mol%)	Conversão BnOH (mol%)
Al_2O_3	0,0	13,3
H_3BO_3	80,6	70,2
NaB_4O_7	51,3	53,5
NaH_2PO_4	84,7	62,9
Na_2HPO_4	22,5	51,2
Na_2CO_3	2,6	11,9
NaHCO_3	66,7	60,3

FONTE: O autor (2021).

Nota-se, pelos dados da tabela, que a grande maioria dos compostos apresentaram uma atividade catalítica em relação à reação de oxidação do álcool benzílico e do 1-feniletanol. Grande destaque se apresenta pela catálise realizada pelo fosfato monossódico em relação ao BnEtOH, chegando a 84,7 mol%, superando até mesmo a catálise pelo vidro dopado com ferro, que foi de 79,0 mol%. O composto apresentou resultado somente um pouco inferior ao vidro borofosfato, que foi de 85,6 mol%, de acordo com os dados da Tabela 1.

Já ao observar-se o processo reacional referente a oxidação do álcool benzílico, percebe-se que os compostos constituintes da matriz vítrea não foram tão efetivos na atividade catalítica quanto o próprio vidro borofosfato. O resultado mais promissor foi o da oxidação envolvendo o ácido bórico, com o valor de 70,2 mol%, chegando-se relativamente próximo ao valor obtido com o vidro borofosfato, de 78,2 mol%, de acordo com os valores dispostos na Tabela 1.

Os resultados obtidos pelos ensaios realizados demonstram que a necessidade de um metal de transição na matriz vítrea pode ser até mesmo um

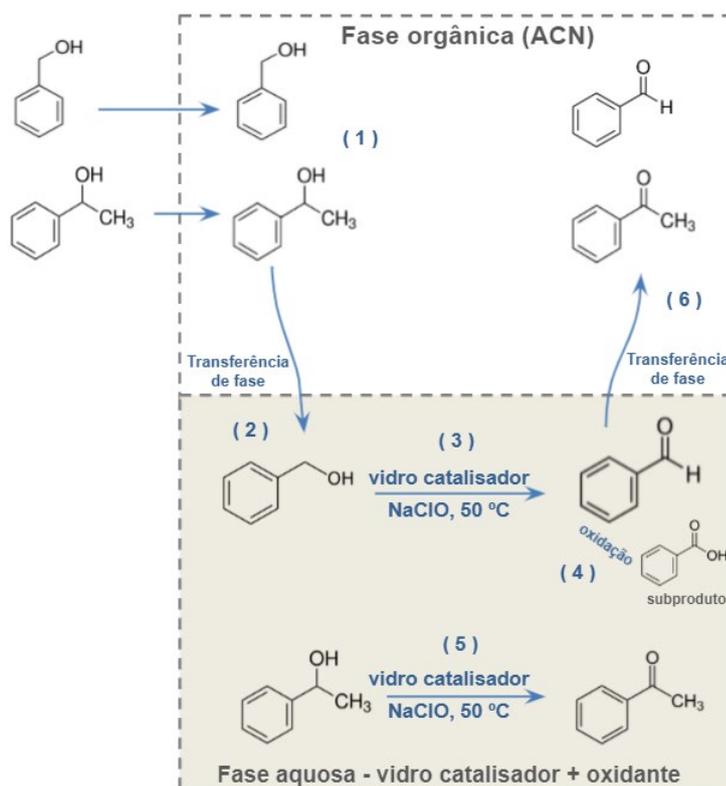
inibidor do processo oxidativo. Isso pode ser observado, por exemplo, pelos valores de conversão obtidos pelo vidro dopado com zinco, bastante inferiores aos da maioria dos compostos que constituem a matriz vítrea.

5.4 MECANISMO SUGERIDO

A partir do trabalho realizado por Lenz (2017), um mecanismo simples de como e onde a reação ocorre no meio reacional foi proposto, sendo descrito no decorrer desta seção. Inicialmente, a adição da solução de hipoclorito de sódio 10-12% ao meio reacional contendo acetonitrila fez com que ocorresse a formação de um sistema bifásico orgânico-aquoso.

Desta forma, a oxidação dos álcoois não ocorre na fase orgânica, e sim na aquosa. De acordo com Lenz (2017), os álcoois são transferidos para a fase contendo o agente oxidante (NaClO), na qual a reação de oxidação ocorre e, devido à baixa solubilidade em água dos produtos formados, eles voltam à fase orgânica. Este esquema pode ser melhor visualizado na FIGURA 5.

FIGURA 5 - Mecanismo proposto para a oxidação de álcool benzílico e de 1-feniletanol no sistema bifásico ACN - NaClO.



FONTE: Adaptado de LENZ (2017).

Pela FIGURA 5, observa-se a sequência sugerida pelo autor. Inicialmente, o álcool benzílico e o 1-feniletanol são dissolvidos em acetonitrila (1). Com a adição do oxidante hipoclorito de sódio e a formação de um sistema bifásico, as frações de álcool benzílico são transferidas para a fase aquosa (3), onde ele é oxidado para benzaldeído. Apenas traços de ácido benzóico são formados como um subproduto (4). O mesmo processo ocorre com o 1-feniletanol, que é oxidado em acetofenona (5). A menor solubilidade em água do benzaldeído e da acetofenona formados conduziu à difusão dessas espécies para a fase orgânica (6).

5.5 QUÍMICA VERDE

Algumas questões abordadas durante o desenvolvimento das atividades foram as possibilidades de reaproveitamento de materiais e até mesmo do solvente orgânico utilizado na reação. Como é de conhecimento, vidros comerciais são um grande problema quanto a sua disposição nos aterros, pois estes demoram milhões de anos para se decompor naturalmente no ambiente.

Com essa preocupação em discussão, utilizando-se do método experimental padrão descrito neste trabalho, realizaram-se alguns ensaios com alguns tipos de vidros comerciais coloridos. Estes vidros são provenientes de garrafas de bebidas comercializadas no país, sendo elas nas cores vermelha, azul e verde.

Apesar da hipótese de os vidros comerciais apresentarem algum tipo de atividade catalítica, eles não obtiveram êxito na catálise efetiva da reação, sendo que seu uso foi descartado posteriormente. Embora a catálise propriamente dita com esses vidros tenha sido descartada, pode-se esperar que o vidro, devido a sua versatilidade quanto a sua composição, possa ser utilizado como suporte para algum outro tipo de catalisador.

Uma discussão muito importante na química hoje é a redução da utilização de solventes orgânicos, por motivos muitas vezes relacionados a sua toxicidade, inflamabilidade e periculosidade frente ao descarte inadequado que às vezes pode ser realizado. Além disso, muitos solventes são capazes de evaporar, aumentando o risco de explosões, bem como se decompor e participar de reações que produzem substâncias orgânicas altamente tóxicas ao ser humano e ao meio ambiente.

Desse modo, apesar dos experimentos deste trabalho terem em seu meio reacional a presença da acetonitrila, alguns testes preliminares foram realizados em razão da tentativa de recuperação do solvente utilizado na reação. Isso reflete uma preocupação com, inicialmente, a redução da utilização de solventes orgânicos, trabalhando com a tentativa de sua reutilização em reações posteriores.

Para tal, duas técnicas diferentes se fizeram presentes nessa etapa de recuperação do solvente orgânico. Após a realização das reações de oxidação, parte da acetonitrila residual foi submetida a um processo de destilação fracionada, enquanto a outra foi destinada ao processo de rotaevaporação. A escolha de dois processos diferentes se mostra presente como meio de se estudar se um processo de purificação do solvente é mais eficiente do que o outro.

Como observado na TABELA 1, as reações envolvendo a acetonitrila recuperada alcançaram valores beirando a casa dos 50% e 60% para a ACN tratada pela destilação fracionada e pela rotaevaporação, respectivamente. Infelizmente, os ensaios realizados foram falhos em não serem comparados com reações já testadas, mas sim utilizadas em um vidro borofosfato apenas com a presença de alumínio, responsável por garantir a durabilidade frente à corrosão por parte da água do meio reacional.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os materiais vítreos desenvolvidos foram testados com sucesso, apresentando, como no exemplo do vidro dopado com ferro, uma grande atividade catalítica em relação ao processo de oxidação dos álcoois estudados. Contudo, materiais como o zinco caminharam na direção contrária, com uma baixa conversão dos álcoois.

Contudo, notou-se durante os ensaios a presença da catálise utilizando-se do vidro borofosfato, a matriz vítrea pura, sem nenhum metal de transição em sua composição. Isso desencadeou uma série de dúvidas, que levaram a experimentos utilizando-se como catalisadores os compostos que faziam parte da matriz vítrea. Os resultados obtidos foram inesperados, demonstrando que apenas a presença de alguns desses compostos foi responsável por uma conversão maior do que a dos vidros dopados. Destaque se deu para o fosfato monossódico, que obteve um dos maiores valores de conversão dos álcoois, ficando atrás apenas do vidro borofosfato propriamente dito, com seu valor máximo de conversão de 85,6 mol%.

Para entender melhor a atividade catalítica dos materiais e principalmente dos substratos vítreos dopados, entretanto, necessita-se que seja feita uma caracterização morfológica desses materiais. Esse objetivo não foi possível de ser alcançado, sendo deixado para estudos futuros.

De modo geral, a maioria dos objetivos propostos no início deste trabalho foram alcançados. A tentativa de desenvolvimento dos novos catalisadores dopados com metais de transição foi testada de acordo com métodos já otimizados, o que resultou em um trabalho melhor desenvolvido. As amostras foram analisadas pelo método de cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE), o que proporcionou uma abordagem bastante precisa dos valores obtidos em cada alíquota das reações realizadas.

6.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os estudos realizados e relatados neste Trabalho de Conclusão de Curso foram elaborados no período anterior à pandemia do Covid 19, sendo diretamente afetados pela paralisação das atividades presenciais em laboratório. Com isso, a quantidade de ensaios executados seguiu caminho contrário ao que se esperava,

sendo bastante reduzida. Deste modo, se faz necessário apontar algumas atividades que podem ser realizadas futuramente por outros trabalhos sobre este tema.

Um dos pontos de interesse é a realização da caracterização dos catalisadores formulados com os vidros borofosfato quanto a sua morfologia. Uma técnica importante é a utilização do MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) que, juntamente com as diferentes composições vítreas produzidas, deve fornecer informações para a otimização do processo, tanto em termos de conversão dos álcoois bem como na seletividade que o material possui para determinado produto.

Outro aspecto bastante relevante que pode causar diferentes comportamentos no material vítreo como catalisador é o metal de transição com que ele foi dopado. Realizar testes com outras misturas, ou até mesmo com combinações de diferentes metais, poderia fornecer resultados relevantes para o trabalho, para a otimização do processo e a verificação de sua eficiência.

REFERÊNCIAS

AMARAL, D. S.; RODRIGUES, E. R. Reciclagem No Brasil: Panorama Atual E Desafios Para O Futuro. Disponível em: <<http://twixar.me/sklm>>. Acesso em outubro de 2020.

ANAVIDRO. Quanto tempo o vidro leva para se decompor? Disponível em: <<http://twixar.me/Trlm>>. Acesso em outubro de 2020.

ARMOR, J. N. A history of industrial catalysis. **Catalysis Today**. Ed. 1, v.163, p. 3-9, abr. de 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.11.019>>.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-Química**, vol. 1, 9ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

BATISTA, F. S. C. L. **Síntese, caracterização e atividade catalítica de nanopartículas bimetálicas de ouro e platina suportadas em carbonato de estrôncio (AuPt/SrCO₃) aplicadas a reações de oxidação seletiva de álcool benzílico**. 72 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Piauí. Teresina, 2019.

BERNARDO-GUSMÃO, K.; PERGHER, S. B. C.; SANTOS, E. N. Um panorama da catálise no Brasil nos últimos 40 anos. **Quim. Nova**, v. 40, n. 6, p. 650-655, maio de 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170083>>.

BINGHAM, P. A.; HYATT, N. C.; HAND, R. J. Vitrification of UK intermediate level radioactive wastes arising from site decommissioning: property modelling and selection of candidate host glass compositions. **Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology**. Parte A, v. 53, n. 3, p. 83–100, jun. de 2012.

BROW, R. K. Nature of alumina in phosphate glass: I, properties of sodium aluminophosphate glass. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley-Blackwell Publishing Ltd, v. 76, n. 4, p. 913–918, abr. de 1993. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb05315.x>>.

CARDONA, F.; PARMEGGIANI, C. Overview: Representative Experimental Procedures, Comparative Tables and Conclusions. In: CARDONA, F.; PARMEGGIANI, C. (Ed.). **Transition Metal Catalysis in Aerobic Alcohol Oxidation**. Royal Society of Chemistry, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/9781782621652-00256>>.

GUALTEROS, J. A. D. **Síntese e caracterização de nanopartículas de ouro suportadas: alta dispersão e oxidação de álcool benzílico como reação modelo**. 72 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Piauí. Teresina, 2018.

LEITE, T. O. C. Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos - Benzaldeído (CAS 100-52-7). **Rev. Virtual Quim**, v. 12, n. 1, 183-195, 2020. Disponível em: <<http://rvq.s bq.org.br>>.

LENZ, G. F. **Substratos vítreos ativos baseados em vidros borofosfato para o crescimento de nanopartículas de metais de transição**. 142 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Biotecnológicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Toledo, 2017.

LINDSTRÖM, B.; PETTERSSON, L. J. A brief history of catalysis. **CATTECH**, v. 7, p. 130–138, ago. de 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1023/A:1025001809516>>.

LUO, J.; PENG, F.; YU, H.; WANG, H.; ZHENG, W. Aerobic Liquid-Phase Oxidation of Ethylbenzene to Acetophenone Catalyzed by Carbon Nanotubes. **ChemCatChem**, v. 5, n. 6, p. 1578–1586, jun. de 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201200603>>.

MATZKEIT, Y. H.; TORNQUISTA, B. L.; MANARINA, F.; BOTTESELLEA G. V.; RAFIQUEB, J.; SABAB, S.; BRAGAB, A. L.; FELIXC, J. F.; SCHNEIDER, R. Borophosphate glasses: Synthesis, characterization and application as catalyst for bis(indolyl)methanes synthesis under greener conditions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 498, p. 153-159, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.06.020>>.

MAURO, J. C. Grand challenges in glass science. **Frontiers in Materials**, v. 1, n. 20, out. de 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3389/fmats.2014.00020>>.

MORSE, D. L.; EVENSON, J. W. Welcome to the Glass Age. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 7, n. 4, p. 409–412, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/ijag.12242>>.

MOURA, E. M. de; GARCIA, M. A. S.; GONÇALVES, R. V.; KIYOHARAC, P. K.; JARDIM, R. F.; ROSSI, L. M. Gold Nanoparticles Supported on Magnesium Ferrite and Magnesium Oxide for the Selective Oxidation of Benzyl Alcohol. **RSC Advances**, v. 5, p. 15035-15041, jan. de 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C4RA16159A>>.

OLIVEIRA, L. C. F. **Síntese de nanopartículas de ouro suportadas em sílica mesoporosa e avaliação de suas propriedades catalíticas frente à reação de oxidação do álcool benzílico**. 102 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2011.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**, vol. 1, 10^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

TORRES, A. F. R.; GONÇALVES-DIAS, S. L. F. Entendendo a Estrutura da Cadeia Reversa das Garrafas de Vidro em São Paulo. **7th International Workshop: Advances in Cleaner Production**. Barranquilla, Colombia. 21-22 de jun. de 2018.

TUPBERG, C.; CHANDET, N.; WATTANAVICHAN, K; RANDORN, C. Catalytic and antibacterial activities of novel colored zinc borophosphate glasses. **RSC Advances**. v. 6, n.83, p. 79602–79611, ago. de 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C6RA17232F>>.

ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**. vol. 54, n. 10, p. 3841–3851, 1932. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja01349a006>>.

ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 471, p. 490–495, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019>>.