Universidade de Brasília – UnB
Instituto de Química – IQ
Curso de Bacharelado em Química Tecnológica

DESENVOLVIMENTO DE ROTA SINTÉTICA PARA CATALISADOR HETEROGÊNEO HÍBRIDO

Autora: Joyce Pinheiro Santos Farias
Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo

Brasília, DF
2025

Joyce Pinheiro Santos Farias

DESENVOLVIMENTO DE ROTA SINTÉTICA PARA CATALISADOR HETEROGÊNEO HÍBRIDO

Trabalho de conclusão de curso submetido ao curso de graduação em química tecnológica da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo

BRASÍLIA, DF

2025

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me abençoar com saúde e força para buscar meus objetivos. Sou grata pelos momentos de alegria, que me trouxeram memórias valiosas, e pelas dificuldades, que me ensinaram resiliência e me transformaram em alguém mais forte e determinada. À minha família, minha base e maior apoio, expresso meu amor e gratidão. À minha mãe, Valdenice, pela paciência e amor incondicional; à minha irmã, que sempre acreditou em mim; e ao meu pai, José Carlos, por estar ao meu lado, apoiando todas as minhas escolhas.

Minha gratidão se estende a todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para que eu chegasse até aqui. Em especial, agradeço a um amigo querido que, em diversos momentos, esteve presente, me ajudando em atividades importantes, incluindo o apoio em um projeto decisivo para minha aprovação em uma disciplina específica.

Deixo meus mais sinceros agradecimentos, ao meu orientador, Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo. Sua paciência, dedicação e sabedoria foram essenciais durante este trabalho, assim como sua generosidade em compartilhar conhecimentos e me guiar nesta trajetória. Sou grata a todos os professores que contribuíram para a minha formação, compartilhando seus conhecimentos e me ajudando a crescer tanto na minha trajetória profissional quanto pessoal. À Universidade de Brasília, meu agradecimento pela oportunidade de viver um período tão especial e pela estrutura e apoio que me permitiram alcançar este marco.

Por fim, dedico este trabalho aos meus amados animais de estimação, tanto aos que ainda me acompanham quanto aos que já partiram: minha querida Nina, meu fiel Pitoco, minha doce Amora e meu eterno Nick. Vocês fazem parte da minha história e sempre terão um lugar especial no meu coração.

"Nunca deixe que nenhum limite tire de você a ambição da autossuperação."
Ayrton Senna

RESUMO

A catálise desempenha um papel fundamental na economia global, sendo amplamente aplicada na indústria química para processos produtivos. Dentre os diferentes tipos, a catálise heterogênea se destaca por sua relevância em refinamento de petróleo, tratamento de efluentes, separação de gases e síntese de compostos de alto valor agregado. Nesse contexto, a oxidação seletiva do álcool benzílico a benzaldeído representa uma abordagem promissora, uma vez que este composto é amplamente utilizado nas indústrias farmacêutica, cosmética e agropecuária. Os polioxometalatos (POMs) têm sido estudados como catalisadores para reações de oxidação e ácido-base. No entanto, sua elevada solubilidade em solventes polares restringe sua aplicação em catálise heterogênea, tornando necessária sua heterogeneização. Este trabalho propôs o desenvolvimento de duas rotas sintéticas para a obtenção de um catalisador heterogêneo híbrido, baseado na interação entre o $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) e um cátion da 2,2’-bipiridina (2,2'-bpy). A primeira rota proposta ocorreu em duas etapas: (i) síntese do íon 2,2’-bipiridínio; e (ii) síntese do material híbrido. A caracterização do material obtido por DRX e TG/DTA revelou a presença de 2,2'-bpy como impureza, sendo posteriormente eliminada por tratamento térmico a 200 ºC. A análise dos dados de TG/DTG permitiu determinar a fórmula química $[Hbpy]_3[PW_{12}O_{40}]$, onde que a 2,2’-bpy está monoprotonada.

Palavras-chave: polioxometalatos; material híbrido; orgânico; inorgânico; 2,2’-bipiridina.

ABSTRACT

Catalysis plays a fundamental role in the global economy and is widely applied in the chemical industry in production processes. Among the different types, heterogeneous catalysis stands out for its relevance in petroleum refining, wastewater treatment, gas separation, and the synthesis of high-value compounds. In this context, the selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde represents a promising approach, as this compound is widely used in the pharmaceutical, cosmetic, and agricultural industries. Polyoxometalates (POMs) have been studied as catalysts for oxidation and acid-base reactions. However, their high solubility in polar solvents limits their application in heterogeneous catalysis, making their heterogenization necessary. This work proposed the development of two synthetic routes to obtain a hybrid heterogeneous catalyst based on the interaction between the $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) and a 2,2’-bipyridine cation (2,2'-bpy). The first route proposal occurred in two stages: (i) synthesis of the 2,2’-bipyridinium ion; and (ii) synthesis of the hybrid material. The characterization of the obtained material by XRD and TGA/DTA showed the presence of 2,2'-bpy as impurity, which was subsequently eliminated by heat treatment at 200 ºC. The analysis by TGA/DTG allowed the determination of the material formula, $[Hbpy]_3[PW_{12}O_{40}]$, where 2,2’-bpy is monoprotonated.

Keywords: polyoxometalates; hybrid material; organic; inorganic; 2,2’-bipyridine.

LISTA DE ABREVIATURAS

POMs	Polioxometalatos.
DRX	Difração de Raios X.
FRX/EDX	Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva.
HPW	Ácido Fosfotúngstico.
MOFs	Estruturas Metalorgânicas.
TG	Termogravimetria.
DTA	Análise Térmica Diferencial.
HPAs	*Heteropoliácidos*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação química com e sem catalisador: com catalisador, ocorre de forma mais rápida e eficiente; sem catalisador, é mais lenta e menos eficiente.[2] 11
Figura 2 – Linha do tempo das principais contribuições científicas para a catálise, destacando os avanços desde sua descoberta até as pesquisas contemporâneas na área.[1].....12
Figura 3 - Representação gráfica do número de citações desde 1950 até 2024 usando a palavra-chave "*catalysis*" no Lens.org.[24] 13
Figura 4 - Representação esquemática do processo de hidrogenação do C_2H_4 com H_2 catalisada por Ni.[19].....17
Figura 5 - Representação gráfica do número de citações desde 1950 até 2024, usando as palavras-chave "*heterogeneous and catalyst*" no Lens.org.[25].....19
Figura 6 - Estrutura química de um híbrido orgânico-inorgânico.[30] 20
Figura 7 - Representações poliédricas de estruturas clássicas de POMs.[39] 23
Figura 8 - Estrutura de Keggin do polioxometalato $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$, destacando um grupo tri-octaédrico.[37].....23
Figura 9 - Oxidação seletiva do álcool benzílico para benzaldeído utilizando diferentes catalisadores POM@MOF, as barras marrons representam a conversão e as vermelhas a seletividade.[40] 24
Figura 10 - Representação 2D (esquerda) e 3D (direita) da estrutura molecular da 2,2'-bipiridina.[50] 26
Figura 11 - Formação do precipitado após adição da solução 1 à solução de HPW (a) e precipitado obtido após o processo de filtração, lavagem e secagem (b).....29
Figura 12 - Solução contendo o precitado, após a etapa de reação. 30
Figura 13 – DRX da 2,2'-bpy. 33
Figura 14 - DRX da amostra 22BPPW-S1.....33
Figura 15 - TG (linha vermelha) e DTA (linha azul) da 2,2'-bpy. 34
Figura 16 - TG (linha vermelha) e DTA (linha azul) da 22BPPW-S1.....35
Figura 17 - TG (linha vermelha) e DTA (linha azul) da 22BPPW-S1-200.....36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Comparação entre catalisadores homogêneos e heterogêneos, destacando suas principais características.[10] 14

Tabela 2 - Comparação das principais técnicas de síntese de híbridos orgânico-inorgânicos.[31,32] 21

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS ..... **III**
RESUMO ..... **V**
ABSTRACT ..... **VI**
LISTA DE ABREVIATURAS ..... **VII**
LISTA DE FIGURAS ..... **VIII**
LISTA DE TABELAS ..... **IX**
1. INTRODUÇÃO **11**
2. ESTADO DA ARTE **16**
2.1 CATÁLISE HETEROGÊNEA 16
2.2 HÍBRIDOS ORGÂNICOS-INORGÂNICOS 20
2.3 POLIOXOMELATOS (POMS) 22
2.3.1 MATERIAIS HÍBRIDOS COM OS POLIOXOMELATOS (POMS) 25
3. OBJETIVOS **27**
3.1. OBJETIVO GERAL 27
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 27
4. EXPERIMENTAL **28**
4.1. MATERIAIS 28
4.1.1. Reagentes (Ordem Alfabética) *28*
4.1.2. Equipamentos e Vidrarias *28*
4.2. BUSCA TECNOLÓGICA 28
4.3. SÍNTESE DOS MATERIAIS HÍBRIDOS 29
4.3.1. Preparação da Rota 1 ..... *29*
4.3.2. Preparação da Rota 2 ..... *30*
4.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 30
4.4.1. Análises Térmicas (TG/DTG) *30*
4.4.2. Difração de Raios X (DRX) *31*
4.4.3. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX) *31*
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO **32**
5.2. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL OBTIDO PELA ROTA 1 32
5.2.1. Difração de Raios X (DRX) *33*
5.2.2. Análises Térmicas (TG/DTG) *34*
5.3. CARACTERIZAÇÃO DA ROTA 2 37
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS **38**
7. REFERÊNCIAS **39**

1. INTRODUÇÃO

Para enfrentar os desafios advindos da Revolução Industrial, a ciência química desenvolveu estratégias capazes de aumentar a eficiência dos processos produtivos e, simultaneamente, reduzir os impactos ambientais associados ao desenvolvimento industrial.[1] Dentre essas estratégias, destaca-se a catálise, um fenômeno químico que ganhou importância nos processos industriais, impulsionando crescimento e inovação.[2,3]

O termo "catálise" foi introduzido em 1835 pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius para descrever substâncias que aceleravam reações químicas sem serem consumidas no processo.[4] No entanto, a química escocesa Elizabeth Fulhame já havia sugerido a participação de moléculas de água com catalisador em reações de combustão, quase 40 anos antes.[5-7] Wilhelm Ostwald, em 1894, estabeleceu os fundamentos científicos da catálise, explicando a função dos catalisadores na redução da energia de ativação e formalizando os princípios cinéticos desse processo, vide Figura 1.[2] Ostwald demonstrou que os catalisadores não alteram o equilíbrio das reações, mas apenas aumentam a taxa com que esse equilíbrio é alcançado. Por suas contribuições essenciais à cinética química e à catálise, ele foi agraciado com o Prêmio Nobel de Química em 1909.[2]

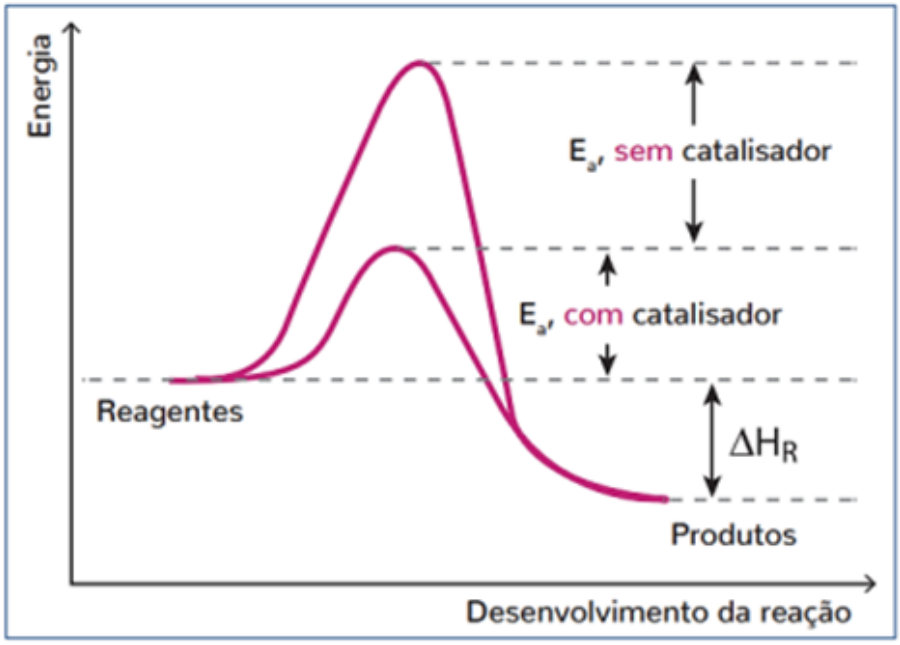


Figura 1 - Reação química com e sem catalisador: com catalisador, ocorre de forma mais rápida e eficiente; sem catalisador, é mais lenta e menos eficiente.[2]

Ao longo do século XX, avanços tecnológicos impulsionaram o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes, que passaram a ter aplicações estratégicas em diversos setores da indústria química, além de desempenharem um papel crucial nas pesquisas acadêmicas. Dessa forma, reconhece-se atualmente que os catalisadores são substâncias que permitem a realização de reações com maior eficiência, controle e economia de recursos.[6] A Figura 2 mostra a linha do tempo das principais contribuições para catálise.

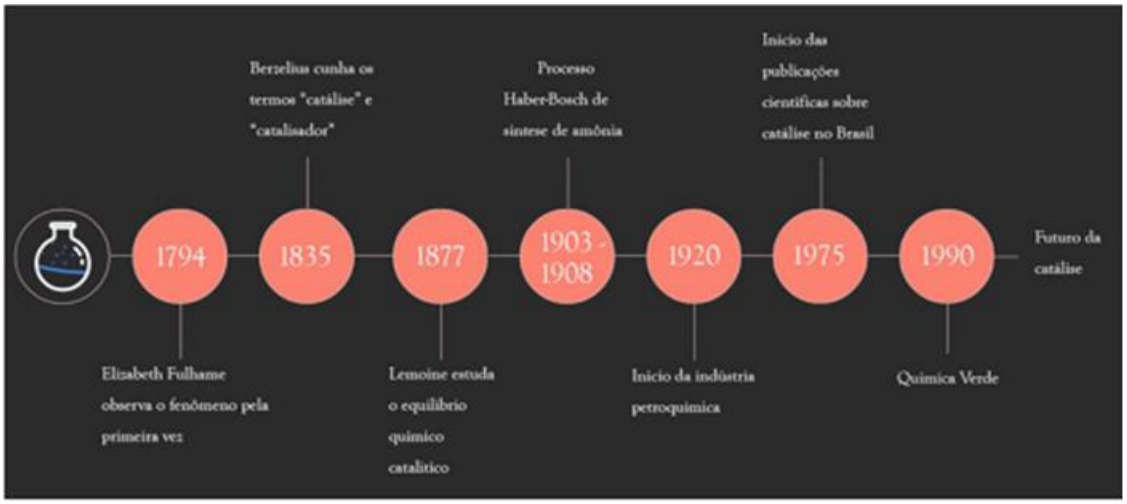


Figura 2 – Linha do tempo das principais contribuições científicas para a catálise, destacando os avanços desde sua descoberta até as pesquisas contemporâneas na área.[1]

A catálise é amplamente utilizada em processos produtivos, como a produção de combustíveis, fármacos, polímeros e agroquímicos, sendo indispensável para o avanço da química moderna.[6] O refinamento de petróleo, por exemplo, beneficiou-se amplamente da catálise heterogênea, permitindo a conversão de frações pesadas em combustíveis leves de alto valor agregado. Da mesma forma, a indústria farmacêutica emprega catalisadores para síntese de princípios ativos com alta seletividade, garantindo processos produtivos mais sustentáveis e econômicos. [3]

O estudo de catalisadores no meio acadêmico tem sido crucial para o progresso da ciência e da tecnologia. Os grupos de pesquisa exploram uma variedade de áreas, desde catalisadores heterogêneos, amplamente empregados na indústria, até catalisadores homogêneos e biológicos, como enzimas, que oferecem alta seletividade e eficiência. A Figura 3 exibe o número de citações de 1950 até 2024 relacionados à palavra-chave “*catalysis*”.

Como pode ser visto, o gráfico apresenta um crescimento exponencial com cerca de 70000 citações/ano entre 2020 e 2024. A pesquisa de novos materiais, como nanopartículas e híbridos orgânicos/inorgânicos, tem possibilitado soluções inovadoras para reações químicas complexas. Além disso, a Química Verde, que prioriza processos sustentáveis e com baixo impacto ambiental, tem se tornado um foco crescente, contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias mais ecológicas. Esse campo multidisciplinar não apenas amplia o conhecimento científico, mas também impulsiona a criação de processos industriais mais eficientes e ambientalmente responsáveis.[8-11]

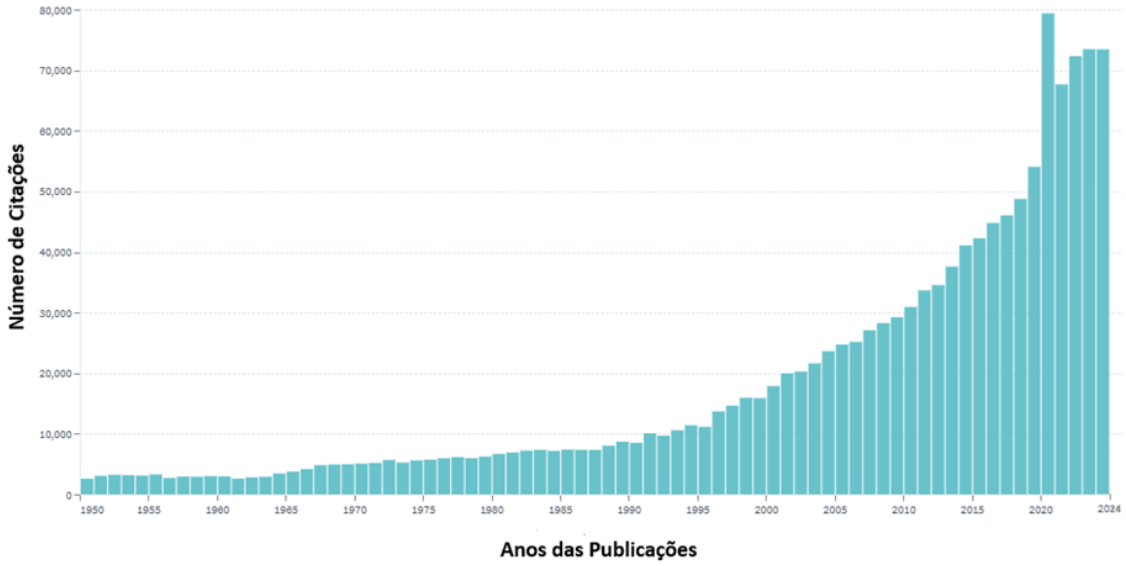


Figura 3 - Representação gráfica do número de citações desde 1950 até 2024 usando a palavra-chave "*catalysis*" no Lens.org.[24]

Dentro das diferentes classificações de catalisadores, é essencial destacar os catalisadores homogêneos e heterogêneos, pois essas categorias desempenham papéis distintos e cruciais em diversas reações químicas. Os catalisadores homogêneos são aqueles que estão na mesma fase que os reagentes, geralmente dissolvidos em solução. Esse tipo de catálise é altamente seletiva, proporcionando um controle preciso sobre as condições reacionais e permitindo uma maior eficiência nas transformações químicas. Entretanto, apresenta desafios na separação e reutilização do catalisador, tornando o processo mais trabalhoso. Aguns exemplos de catalisadores homogêneos incluem os ácidos de Lewis e complexos metálicos solúveis,

amplamente utilizados em reações de oxidação e hidroformilação.[2] Por outro lado, os catalisadores heterogêneos estão em uma fase distinta dos reagentes, geralmente na forma sólida, o que facilita sua separação e reutilização, tornando-os economicamente mais viáveis. Dentre os principais exemplos de catalisadores heterogêneos, destacam-se os metais suportados, óxidos metálicos e zeólitas. Esses materiais desempenham um papel essencial em diversos processos industriais, como hidrogenação, craqueamento catalítico e oxidação seletiva.[2] A Tabela 1 fornece uma comparação geral entre as propriedades de catalisadores homogêneos e heterogêneos.

Tabela 1 -Comparação entre catalisadores homogêneos e heterogêneos, destacando suas principais características.[10]

Característica	Catalisadores Homogêneos	Catalisadores Heterogêneos
Fase	Mesma fase que os reagentes	Fase diferente dos reagentes
Centros Ativos	Todos os átomos do catalisador estão disponíveis para a reação	Apenas os átomos na superfície do catalisador estão disponíveis para a reação
Concentração	Geralmente baixa, devido à alta eficiência catalítica	Geralmente mais alta, para compensar a menor eficiência catalítica
Seletividade	Alta seletividade, permitindo controle preciso sobre o produto desejado	Variável, dependendo da natureza do catalisador e das condições de reação
Problemas de Difusão	Menos significativos, devido à mistura homogênea dos reagentes e do catalisador	Mais pronunciados, pois os reagentes precisam se difundir até a superfície do catalisador
Condições de Reação	Tipicamente suaves (temperaturas e pressões mais baixas)	Frequentemente requerem condições mais severas (temperaturas e pressões mais altas)
Sensibilidade ao Envenenamento	Menor sensibilidade a impurezas que podem desativar o catalisador	Maior sensibilidade a impurezas, exigindo maior pureza dos reagentes
Estrutura/Estequiometria	Bem definida, permitindo estudos detalhados do mecanismo de reação	Menos definida, dificultando a elucidação dos mecanismos de reação
Determinação do Mecanismo	Mais fácil, devido à natureza homogênea do sistema	Mais difícil, devido à complexidade das interações na superfície do catalisador

Dentre os catalisadores mais estudados, os heteropoliácidos (HPAs) vêm se destacando devido às suas propriedades catalíticas singulares, que têm atraído atenção significativa em diversas áreas de pesquisa. Esses compostos inorgânicos são altamente solúveis em solventes polares, atuando principalmente como catalisadores homogêneos. No entanto, a heterogeneização dos HPAs tem sido uma estratégia eficaz para ampliar seu uso como catalisador, garantindo maior estabilidade térmica e reusabilidade. Diferentes abordagens vêm sendo exploradas na literatura, incluindo a troca iônica por cátions inorgânicos volumosos (como K^+, Cs^+, NH_4^+), a impregnação em suportes sólidos de alta área superficial (como sílica, carvão ativado e materiais mesoporosos) e a formação de híbridos orgânico-inorgânicos.[12]

Neste trabalho, a formação de híbridos orgânico-inorgânicos será explorada por meio do estudo da interação entre íons 2,2'-bipiridínio e o heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW). A síntese deste material envolverá o desenvolvimento de duas rotas sintéticas, assim como sua caracterização por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e análises térmicas (TG/DTA). O trabalho está organizado da seguinte forma: (i) na introdução será abordado uma revisão do estado da arte atual relacionado à catálise, catálise heterogênea, híbridos orgânicos/inorgânicos e polioxometalatos; (ii) em seguida serão relatados os objetivos do trabalho; (iii) as metodologias de síntese e técnicas de caracterização serão detalhadas na parte experimental; (iv) os dados obtidos serão convertidos em gráficos e tabelas para uma efetiva comparação entre as rotas desenvolvidas na seção resultados e discussão; (v) as conclusões e perspectivas destacarão as potenciais aplicações dos materiais sintetizados e os desdobramentos futuros deste estudo; e por fim (vi) as referências utilizadas na fundamentação do texto e discussão dos resultados serão organizadas.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 Catálise Heterogênea

Os catalisadores heterogêneos são geralmente definidos como sólidos que aceleram reações químicas sem serem consumidos, mas essa definição é limitada, pois suas propriedades podem se alterar com o uso, variando sua vida útil de minutos a anos. Além disso, o conceito de sólido pode abranger sistemas impregnados com ácidos líquidos ou materiais contendo fases móveis. Historicamente, o desenvolvimento desses catalisadores foi realizado por tentativa e erro, sem embasamento científico, o que resultava em processos caros e demorados. A partir da década de 1970 teve início a construção das bases científicas para preparação desses materiais, integrando conhecimentos de química do estado sólido, espectroscopia e outras áreas. Atualmente, o estudo dos catalisadores envolve diversas etapas fundamentais, desde o projeto inicial até a otimização do processo, considerando a escalabilidade para aplicações industriais. Mesmo que a ampliação do processo não seja essencial para instituições acadêmicas, sua avaliação permite antecipar desafios, evitar rotas inviáveis e contribuir para o desenvolvimento científico.[18]

Diferentemente dos catalisadores homogêneos, os catalisadores heterogêneos operam em uma interface distinta, geralmente um sólido interagindo com reagentes gasosos ou líquidos. Essa distinção confere a eles vantagens significativas, especialmente em processos industriais, pois facilita a separação do catalisador dos produtos da reação. Dessa forma, o catalisador heterogêneo pode ser recuperado e reutilizado em múltiplos ciclos catalíticos, o que reduz significativamente os custos operacionais e minimiza o desperdício de matéria-prima.[17] Além disso, os catalisadores heterogêneos são altamente versáteis, permitindo aplicações em diversas reações químicas, como hidrogenação, oxidação, reforma de hidrocarbonetos e craqueamento catalítico. Por exemplo, na indústria petroquímica, catalisadores zeolíticos são amplamente utilizados no processo de craqueamento catalítico do petróleo, transformando frações pesadas em hidrocarbonetos leves, como gasolina e diesel de alta qualidade.[14] Já na indústria farmacêutica, catalisadores

metálicos, como paládio suportado, são usados para hidrogenação seletiva de compostos orgânicos na produção de fármacos essenciais.[15] A Figura 4 mostra como exemplo uma representação da hidrogenação do eteno (C_2H_4) com hidrogênio (H_2) utilizando níquel metálico como catalisador. Esse processo catalítico heterogêneo é utilizado na remoção de impurezas e em etapas específicas do refino de hidrocarbonetos.

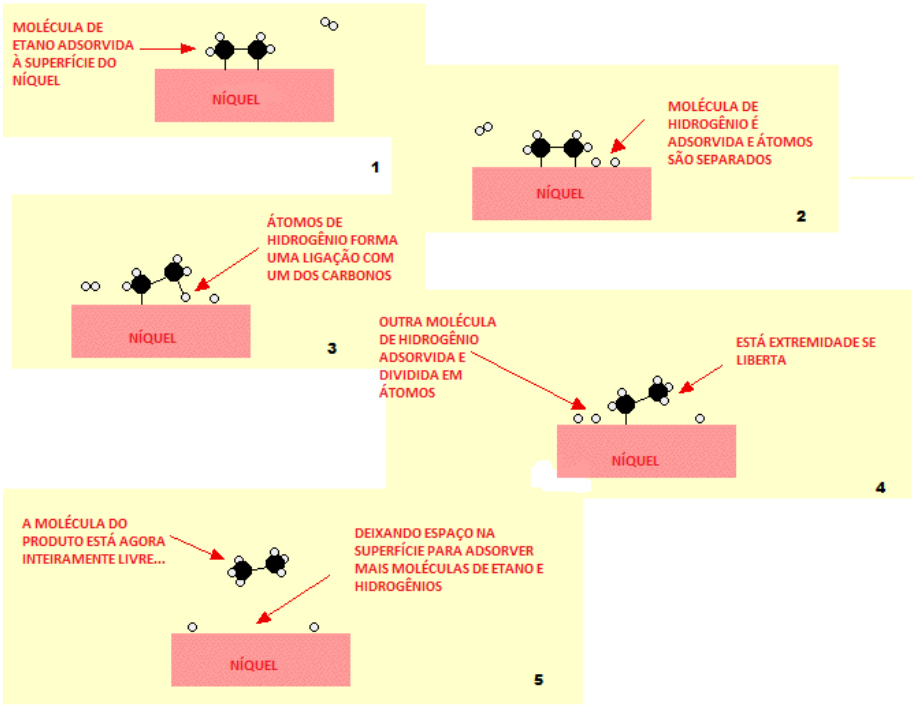


Figura 4 - Representação esquemática do processo de hidrogenação do C_2H_4 com H_2 catalisada por Ni.[19]

Diversos materiais heterogêneos apresentam em sua estrutura um sistema contendo poros e/ou cavidades (por exemplo, sílica, alumina, zeólitas, materiais mesoporosos, *etc.*) que desempenham um papel essencial em catálise. Esses poros e cavidades proporcionam uma maior área superficial de contato entre os reagentes e os sítios ativos, aumentando a conversão química e melhorando a seletividade da reação.[14] A natureza desses materiais também influencia diretamente suas propriedades como suporte e/ou catalisador, permitindo ajustes específicos de acidez, basicidade e hidrofobicidade para atender às exigências de diferentes reações industriais.

No caso de processos de oxidação, catalisadores à base de óxidos metálicos, como os de vanádio e molibdênio, são empregados para melhorar a

eficiência e minimizar a formação de resíduos prejudiciais ao meio ambiente.[15-17] Um exemplo prático dessa aplicação é a produção industrial de ácido sulfúrico utilizando pentóxido de vanádio (V_2O_5) como catalisador heterogêneo. Nessa aplicação, o V_2O_5 catalisa a oxidação do dióxido de enxofre (SO_2) a trióxido de enxofre (SO_3), etapa crucial na síntese do H_2SO_4.[20-23]

Outro aspecto crucial dos catalisadores heterogêneos é sua alta estabilidade térmica e possibilidade de modificação da superfície para aumentar a resistência ao envenenamento químico. Esses materiais são projetados para operar sob condições extremas de temperatura e pressão, como as encontradas no refino de petróleo, na produção de produtos químicos finos e na conversão de biomassa em biocombustíveis sustentáveis.[16] A resistência ao envenenamento, que ocorre devido à adsorção irreversível de substâncias inibidoras nos sítios ativos do catalisador, pode ser aprimorada por meio da engenharia de superfície, dopagem com promotores e uso de ligas metálicas, aumentando a durabilidade e a vida útil do material.[17]

Nos últimos anos, avanços tecnológicos têm impulsionado o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e sustentáveis. O uso de nanopartículas catalíticas, suportes modificados e catalisadores híbridos tem demonstrado um grande potencial para melhorar a seletividade e a atividade catalítica em diversas reações industriais.[15] Técnicas computacionais avançadas, como simulações de estrutura eletrônica e modelagem molecular, têm permitido uma compreensão mais profunda dos mecanismos catalíticos e facilitado a otimização de suas propriedades.[16] O *design* de catalisadores multifuncionais tem sido explorado para combinar diferentes sítios ativos dentro da mesma estrutura, permitindo a realização de reações em cascata com menor geração de resíduos.[17] Além disso, estratégias inovadoras baseadas em inteligência artificial e aprendizado de máquina estão sendo implementadas para prever a atividade catalítica e projetar novos materiais catalíticos com alta eficiência e durabilidade.[14]

A catálise heterogênea também desempenha um papel crucial na transição para uma economia mais sustentável. Catalisadores avançados estão sendo projetados para processos de captura e utilização de CO_2, conversão de

biomassa e produção de hidrogênio verde, tornando-se uma peça-chave para a mitigação dos impactos ambientais causados pela indústria química.[14] O desenvolvimento de catalisadores livres de metais nobres tem sido uma prioridade para reduzir custos e aumentar a acessibilidade dessas tecnologias em larga escala. O uso de materiais à base de carbono, como grafeno e nanotubos, tem sido amplamente investigado para substituir metais raros, oferecendo novas perspectivas para processos mais sustentáveis.[17] Além disso, novas abordagens, como catálise foto-eletroquímica e processos eletrocatalíticos, estão sendo exploradas para promover a conversão de recursos renováveis em produtos químicos valiosos, reduzindo ainda mais o impacto ambiental.[16]

Os catalisadores heterogêneos continuam sendo um pilar essencial da química moderna, impulsionando inovações na indústria e contribuindo significativamente para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis.[14] À medida que novas técnicas experimentais e modelos teóricos avançam, espera-se que a próxima geração de catalisadores apresente maior eficiência, seletividade e sustentabilidade para uma ampla gama de aplicações industriais e ambientais.[17] A Figura 5 mostra uma representação gráfica do número de citações de 1950 até 2024, usando as palavras-chave "*heterogeneous and catalyst*", sendo possível observar um crescimento exponencial com aumento significativo nas últimas décadas.

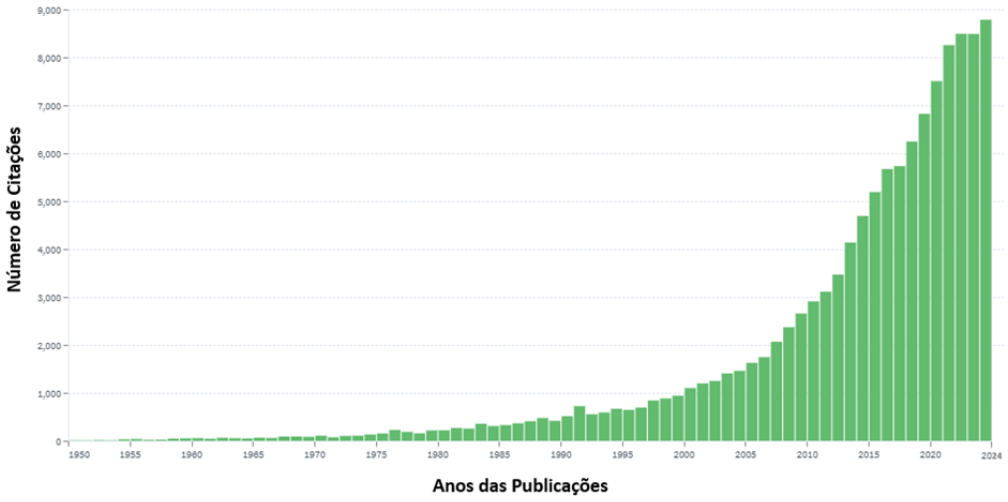


Figura 5 - Representação gráfica do número de citações desde 1950 até 2024, usando as palavras-chave "*heterogeneous and catalyst*" no Lens.org.[25]

2.2 Híbridos Orgânicos-Inorgânicos

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos representam uma classe avançada de compostos multifuncionais que combinam a resistência térmica e estrutural de componentes inorgânicos com a versatilidade química dos compostos orgânicos. Essa sinergia permite o desenvolvimento de novas propriedades físico-químicas, tornando esses materiais altamente adaptáveis para aplicações em catálise heterogênea, armazenamento de energia, sensores e dispositivos ópticos.[26] A Figura 6 apresenta a estrutura química de um material híbrido orgânico-inorgânico, onde a porção orgânica contém um grupo aromático funcionalizado com grupos metoxi (-OCH_3) e amida (-NHCO-). Esses grupos contribuem para a interação do material com substratos específicos, influenciando assim as propriedades catalíticas do material. Já a porção inorgânica é composta por uma rede de átomos de silício e oxigênio, característica de materiais siloxanos. Essa estrutura híbrida confere ao material propriedades combinadas das fases orgânica e inorgânica, favorecendo sua aplicação como catalisador heterogêneo em reações químicas específicas.[29,30]

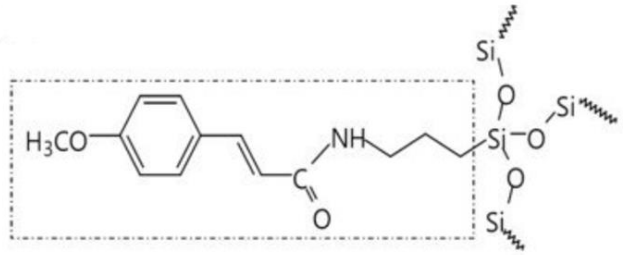


Figura 6 - Estrutura química de um híbrido orgânico-inorgânico.[30]

A interação entre as fases orgânica e inorgânica pode ocorrer de diferentes formas, sendo classificadas em duas categorias principais: (i) nos híbridos de Classe I os componentes mantêm suas propriedades individuais e são caracterizados por interações fracas (como forças de Van der Waals, interações eletrostáticas e ligações hidrogênio); e (ii) os híbridos de Classe II são amplamente explorados em sistemas catalíticos avançados por apresentarem interações químicas fortes (como ligações covalentes) entre as fases orgânica e inorgânica, conferindo maior estabilidade térmica e mecânica.[28]

A síntese de híbridos orgânico-inorgânicos pode ser realizada por diversas abordagens, como *grafting* (imobilização de grupos orgânicos na superfície de suportes inorgânicos), co-condensação de precursores inorgânicos e orgânicos, e impregnação de polímeros ou nanopartículas em matrizes inorgânicas.[26] Dentre as metodologias mais empregadas, destaca-se a técnica sol-gel, que proporciona uma melhor dispersão dos componentes, garantindo a formação de materiais homogêneos e otimizando a interação entre os sítios ativos e os reagentes. Esse método tem sido amplamente utilizado na catálise heterogênea devido à sua capacidade de modular seletividade e estabilidade, além de possibilitar a obtenção de materiais com alta área superficial e porosidade controlada.[28] A Tabela 2 exibe uma comparação entres as principais técnicas utilizadas na preparação de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos.

Tabela 2 - Comparação das principais técnicas de síntese de híbridos orgânico-inorgânicos.[31,32]

Técnica	Vantagens	Limitações	Exemplos de Aplicação
Sol-Gel	Processo simples, de baixo custo, permite controle da estrutura e porosidade com fácil adaptação a diferentes substratos	Tempo de secagem longo, dificuldade no controle da homogeneidade e cristalinidade	Aerogéis, revestimentos, nanocompósitos, filmes finos e materiais para sensores e catálise.
Grafting	Modificação de superfícies através da funcionalização com incorporação de diferentes grupos funcionais	processo longo, incompatibilidade entre materiais	Materiais híbridos com propriedades específicas, como fotocatalisadores, biomateriais e materiais para adsorção
Co-condensação	Boa integração entre os componentes, controle de estrutura e morfologia eficiente	requer um controle rigoroso da síntese, dificuldade no controle da homogeneidade	Materiais porosos, suportes catalíticos, filmes, materiais para liberação controlada de fármacos

Estudos recentes demonstraram que a funcionalização de superfícies inorgânicas com grupos orgânicos pode ser utilizada para ajustar a acidez e a hidrofobicidade, tornando os catalisadores híbridos mais eficientes em reações químicas.[26] Além disso, a combinação de metais em estruturas híbridas melhora a seletividade e a conversão nas reações. Catalisadores contendo metais de transição, como Pd, Pt e Ru, são amplamente empregados em

reações de hidrogenação e oxidação seletiva, enquanto óxidos metálicos (TiO_2, Fe_2O_3 e WO_3) demonstram excelente desempenho em fotocatálise e processos de oxirredução.[27] Em adição, a exploração de estratégias como a auto-organização molecular e a funcionalização de superfícies em nanoescala promete expandir suas aplicações em biotecnologia, catálise e dispositivos de energia renovável.[28] A integração de híbridos orgânico-inorgânicos com tecnologias emergentes, como materiais responsivos a luz ou campo elétrico e engenharia molecular, pode abrir novas possibilidades para a criação de catalisadores mais sustentáveis e economicamente viáveis.[27,28]

2.3 Polioxomelatos (POMs)

Os polioxometalatos (POMs) são uma classe de óxidos metálicos, compostos principalmente por metais de transição em seus estados de oxidação mais altos, como molibdênio, tungstênio e vanádio, ligados por átomos de oxigênio em redes organizadas.[36] Esses compostos possuem alta estabilidade térmica, permitindo sua aplicação em diversas áreas da química e engenharia.[34] Além disso, os polioxometalatos apresentam grande versatilidade estrutural, podendo ser classificados em isopolioxometalatos (IPOMs), compostos apenas por átomos metálicos e oxigênio, e heteropolioxometalatos (HPOMs), que incorporam elementos adicionais como fósforo, silício ou enxofre.[33]

Os POMs exibem estruturas bem definidas, sendo a de Keggin, de Dawson e de Anderson (Figura 7) são mais estudadas devido à sua elevada estabilidade química e flexibilidade para modificações estruturais.[36] Essa variação estrutural permite ajustes na acidez, basicidade e propriedades de oxirredução, tornando esses materiais ideais para aplicações catalíticas, eletroquímicas e biomédicas.[34]

A estrutura Keggin é formada por um núcleo central composto por átomos como fósforo ou silício, cercado por 12 átomos metálicos, como tungstênio ou molibdênio, ligados a átomos de oxigênios (Figura 8). A fórmula geral desse arranjo é $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, onde X representa o heteroátomo central e M os átomos periféricos. Essa arquitetura permite ajustes específicos, como a substituição

do átomo central ou periférico, alterando propriedades como acidez e capacidade de oxirredução.[37]

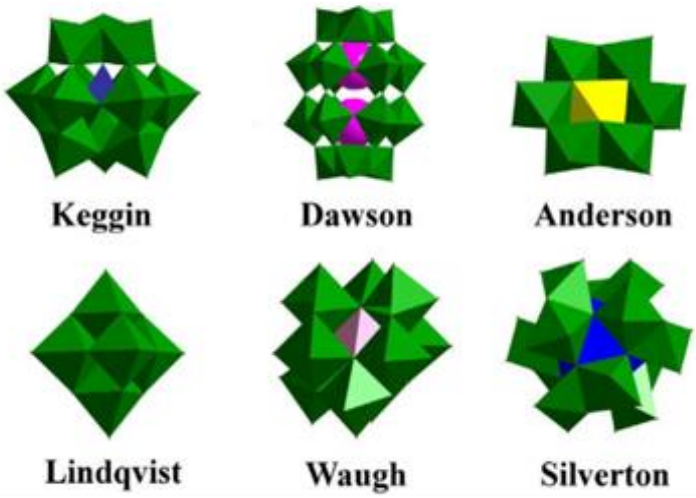


Figura 5 - Representações poliédricas de estruturas clássicas de POMs.[39]

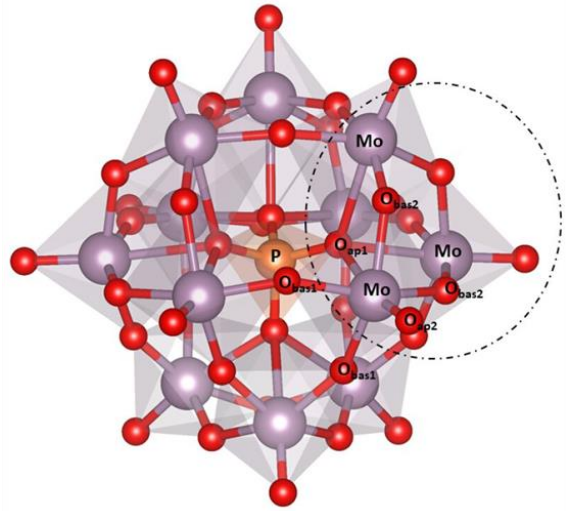


Figura 8 - Estrutura de Keggin do polioxometalato $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$, destacando um grupo tri-octaédrico.[37]

As propriedades singulares dos POMs os tornam excelentes catalisadores, por exemplo, seu estado de oxidação ajustável permite a transferência de elétrons sem degradação estrutural significativa, possibilitando seu uso em reações de oxirredução. Além disso, sua estrutura permite que atuem como reservatórios de elétrons e prótons, facilitando a ativação de pequenas moléculas, como oxigênio e peróxidos. Essa característica os torna ideais para processos de oxidação seletiva, onde o controle da transferência eletrônica é essencial para evitar a formação de subprodutos indesejados.[34,36] A capacidade de modular sua acidez também desempenha um papel

fundamental na seletividade das reações catalíticas, permitindo o ajuste fino das condições reacionais para aplicações específicas.[33]

A impregnação de POMs em suportes estruturais, como óxidos metálicos, polímeros e estruturas metalorgânicas (MOFs), tem sido amplamente estudada, pois permite sua dispersão homogênea, aumentando a disponibilidade de sítios ativos, e melhora a estabilidade térmica e química, tornando-os ideais para aplicações em catálise heterogênea.[35] Esses compostos são amplamente utilizados em reações como a oxidação seletiva de hidrocarbonetos, oxidação de álcoois a aldeídos e cetonas, epoxidação de olefinas e a conversão de biomassa em biocombustíveis.[34] Por exemplo, a Figura 9 mostra os resultados de conversão e seletividade de diferentes POMs suportados em MOFs na reação de oxidação do álcool benzílico para produção de benzaldeído.

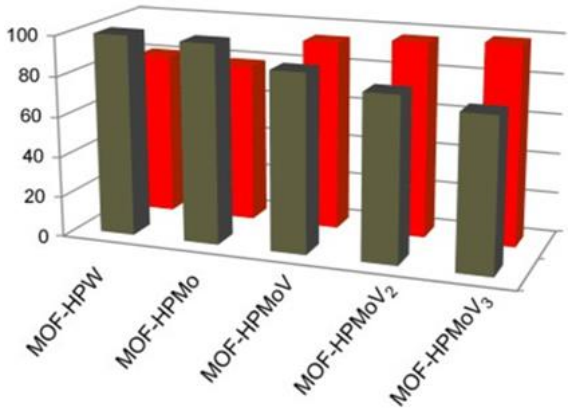


Figura 6 - Oxidação seletiva do álcool benzílico para benzaldeído utilizando diferentes catalisadores POM@MOF, as barras marrons representam a conversão e as vermelhas a seletividade.[40]

Na indústria química, os POMs são empregados na síntese de produtos químicos finos, atuando como catalisadores em processos sustentáveis e de alta eficiência.[33-33] Sua capacidade de atuar em catálise homogênea e heterogênea amplia ainda mais seu escopo de aplicação, permitindo sua utilização em sistemas reacionais contínuos e em reatores leito fixo.[36] Em adição, a aplicação biomédica dos POMs também vem ganhando destaque, incluindo seu potencial como agentes anticancerígenos, antimicrobianos e no desenvolvimento de medicamentos para liberação controlada de fármacos.[33] Apesar disso, os POMs apresentam limitações que ainda precisam ser

superadas para ampliar sua aplicação em larga escala, como sua alta solubilidade em meios polares e sua degradação estrutural sob certas condições reacionais, o que pode limitar sua adoção em indústrias de grande escala.[33] As estratégias para minimizar esses problemas incluem a funcionalização dos POMs e sua ancoragem em suportes sólidos.[35-38] O avanço dos POMs híbridos tem ampliado seu desempenho e estabilidade, tornando-os promissores para catálise heterogênea.[39-42]

2.3.1 Materiais Híbridos com os Polioxomelatos (POMs)

A formação de híbridos orgânico-inorgânicos com POMs pode ocorrer por interações eletrostáticas, coordenação covalente ou ligações hidrogênio. Essas combinações resultam em materiais que unem a estabilidade estrutural e alta densidade eletrônica dos POMs à seletividade e funcionalidade química dos compostos orgânicos, permitindo a modulação precisa das propriedades catalíticas ou fotocatalíticas.[45,48]

Os POMs híbridos são empregados em reações de oxidação seletiva, hidrogenação e remoção de poluentes ambientais. Por exemplo, estruturas híbridas contendo POMs apresentaram alta eficiência na degradação fotocatalítica de corantes orgânicos, como alaranjado de metila e azul de metileno, promovendo a descontaminação de águas residuais. Além disso, esses materiais têm sido estudados na conversão de CO_2 em produtos de alto valor agregado e na evolução de hidrogênio, fornecendo alternativas promissoras para a produção de combustíveis limpos.[44,46]

A síntese desses híbridos pode ser realizada por diferentes abordagens, incluindo cristalização hidrotérmica, método sol-gel, interação com suportes orgânicos, auto-organização supramolecular e funcionalização com ligantes orgânicos. Este último permite a criação de redes tridimensionais mais estáveis, favorecendo sua aplicação em dispositivos de armazenamento de energia e sensores químicos avançados. A incorporação de metais de transição, como Cu(II) e Fe(III), nesses sistemas híbridos também tem sido explorada para aumentar a seletividade.[43,44,46] Parâmetros experimentais como temperatura, pH, tempo de reação e razão molar dos reagentes influenciam diretamente na formação e estabilidade dos compostos híbridos.[43,46,49]

Neste trabalho, pretende-se desenvolver rotas sintéticas de POMs híbridos a partir do ligante 2,2'-bipiridina (2,2'-bpy), que apresenta dois anéis de piridina conectados pelos carbonos C-2 e C-2', vide Figura 10. Essa estrutura facilita a formação de interações químicas importantes, como ligações hidrogênio e empilhamento entre moléculas (interações π-π). Desta forma, a 2,2'-bpy é amplamente utilizada por sua capacidade de se ligar a metais de forma eficiente, possibilitando a criação de sistemas híbridos versáteis. O presente projeto de pesquisa propõe a modificação 2,2'-bpy para gerar o íon 2,2'-bipiridínio (H_2bpy^{2+}) e, em seguida, interagir com o ânion do heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) para sintetizar um material híbrido, ainda inédito na literatura, que possa ser utilizado como catalisador heterogêneo em reações de oxidação seletiva.

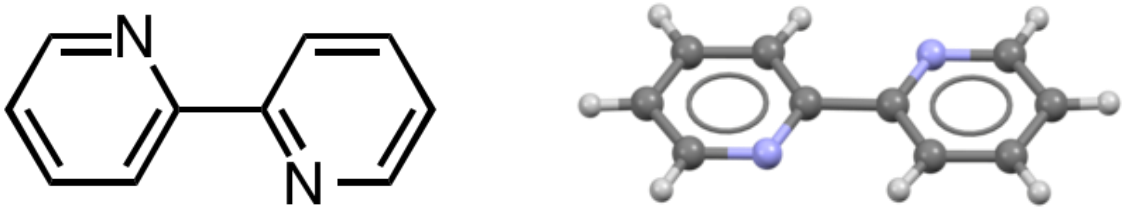


Figura 7 - Representação 2D (esquerda) e 3D (direita) da estrutura molecular da 2,2'-bipiridina.[50]

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Desenvolvimento de rotas sintéticas de materiais híbridos baseados na interação entre um composto inorgânico, o heteropoliácido HPW, e o cátion de um composto orgânico.

3.2. Objetivos Específicos

- Síntese do cátion cloreto de 2,2-bipiridínio ($[C_{10}H_8N_2H_2]Cl_2$).
- Preparação de um material híbrido entre HPW e $[C_{10}H_8N_2H_2]Cl_2$.
- Caracterização do material híbrido obtido pela rota 1 através das técnicas de DRX, FRX e TG/DTA.
- Preparação do material híbrido entre HPW e 2,2-bpy .
- Caracterização do material híbrido obtido pela rota 2 através das técnicas de DRX e TG/DTG.

4. EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

Para a realização das sínteses dos materiais híbridos, foram utilizados reagentes e equipamentos laboratoriais selecionados para garantir a precisão experimental e a qualidade dos materiais obtidos.

4.1.1. Reagentes (Ordem Alfabética)

- 2,2'-bipiridina, $C_{10}H_8N_2$ ou 2,2’-bpy, pureza ≥ 99%, Sigma-Aldrich;
- Ácido clorídrico concentrado, HCl, pureza de 36,5%-38%, Dinâmica;
- Ácido fosfotúngstico, $H_3PW_{12}O_{40}$ ou HPW, pureza 99,9%, Dinâmica;
- Água Milli-Q, H_2O, pureza tipo 1, Merck-Millipore;
- Etanol, C_2H_5OH ou EtOH, pureza de 99,5%, Dinâmica.

4.1.2. Equipamentos e Vidrarias

- Agitador magnético com aquecimento, IKA (modelo C-MAG HS 7);
- Balança analítica, Metler-Toledo (modelo AB135-S/FACT);
- Balão volumétrico de 1 L;
- Béqueres de 50, 250 e 500 mL;
- Funil de Büchner;
- Kitassato;
- Micropipeta monocanal ajustável, Kasvi (100-1000 µL);
- Mufla, EDG (modelo W-Three);
- Papel de filtro qualitativo;
- Barras magnética;
- Provetas graduadas de 100 e 500 mL;
- Tubos de ensaio;
- Suporte.

4.2. Busca Tecnológica

A busca tecnológica foi realizada com o objetivo de criar representações gráficas do número de citações entre 1950 e 2024 usando palavras-chave

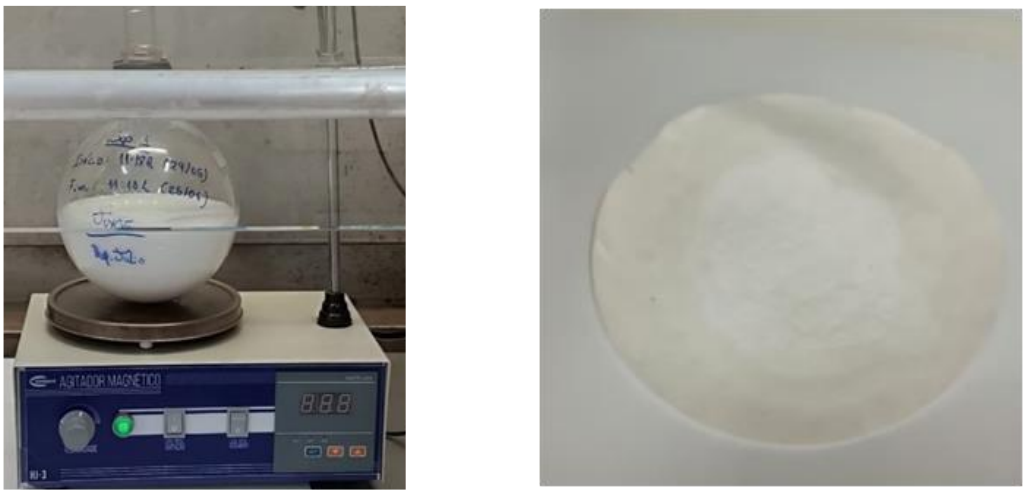
adequadas, vide Figuras 3 e 6. O site escolhido para fazer as buscas foi o *The Lens*.

4.3. Síntese dos Materiais Híbridos

4.3.1. Preparação da Rota 1

A rota sintética 1, desenvolvida para a obtenção de um material híbrido, foi realizada em duas etapas sequenciais: (i) na primeira realizou-se a protonação da 2,2'-bpy; e (ii) na segunda, realizou-se a interação com o HPW.

Inicialmente, 5,001 g de 2,2'-bpy foram dissolvidas em 250 mL de etanol sob agitação constante à temperatura ambiente. Em seguida, a solução foi acidificada com a adição gradual de 85 mL de HCl concentrado e mantido sob agitação por 30 min, resultando em uma solução homogênea e transparente (solução 1). A solução 1 foi transferida para um recipiente hermético e armazenada sob refrigeração a 4 °C. Na segunda etapa, 52,125 g de HPW foram dissolvidos em 30 mL de etanol sob agitação constante à temperatura ambiente. Parte da solução 1 (424 mL) foi então adicionada gota a gota à solução HPW com agitação contínua, resultando na formação imediata de precipitado (Figura 11a). Por fim, o produto foi filtrado a vácuo, lavado sucessivamente com etanol, seco em dessecador (Figura 11b) e identificado como 22BPPW-S1.



(a) (b)

Figura 8 - Formação do precipitado após adição da solução 1 à solução de HPW (a) e precipitado obtido após o processo de filtração, lavagem e secagem (b).

4.3.2. Preparação da Rota 2

Nesta metodologia realizou-se a síntese do material híbrido em uma única etapa: interação direta entre soluções de HPW e 2,2'-bpy.

Inicialmente, foram preparadas soluções de HPW, 3,071 g em 12,5 mL de etanol, e 2,2'-bpy, 0,251 g em 12,5 mL de etanol. Após completa solubilização, as soluções foram transferidas para um balão volumétrico de 100 mL e mantidos sob agitação constante por 30 min à temperatura ambiente, sendo observada a formação imediata de um precipitado branco (Figura 12). O precipitado foi filtrado a vácuo, lavado sucessivamente com etanol, seco em um dessecador e identificado como 22BPPW-S2.



Figura 9 - Solução contendo o precitado, após a etapa de reação.

4.4. Técnicas de Caracterização

Os equipamentos utilizados neste trabalho fazem parte da infraestrutura da Central Analítica (CAIQ) do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB).

4.4.1. Análises Térmicas (TG/DTG)

As curvas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas em um equipamento da Shimadzu (modelo DTG60H). As análises foram conduzidas sob ar sintético (50 mL min^{-1}) da temperatura ambiente até 1000 °C (10 ºC min^{-1}). O software utilizado para ler os dados e gerar as curvas foi o Origin (versão 8.0724 da OriginLab Corporation).

4.4.2. Difração de Raios X (DRX)

Os diafratogramas das amostras foram coletados em um equipamento D8 FOCUS da Brüker, com radiação CuKα (1,5418 Å) a 40 kV e 30 mA. A varredura foi realizada a 1º min^{-1}, com incremento de 0,05 e os valores de 2θ foram analisados na região entre 5 e 50º.

4.4.3. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX)

Os dados de FRX/EDX foram obtidos utilizando-se um espectrômetro Shimadzu, modelo EDX-720, com tubo de raios X de Rh. As medidas foram realizadas sob vácuo em um porta-amostra coberto com polipropileno e a quantificação foi feita pela comparação com curvas de calibração de padrões fundamentais (modelo quali-quantitativo) disponíveis no software do equipamento (DXP-700E, versão 1.00, Shimadzu).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2. Caracterização do Material Obtido Pela Rota 1

As moléculas de 2,2'-bpy são planas e na conformação de menor energia os átomos de nitrogênio estão na posição *trans*, vide Figura 10. A 2,2'-bpy pode formar os cátions [Hbpy^{+}] e [H_2bpy^{2+}],[51] sendo que cálculos teóricos revelaram que a espécie monoprotonada também é planar, mas apresenta uma conformação *cis*.[52] Já a espécie diprotonada não é planar, pois exibe uma rotação em torno da ligação C–C entre os anéis para minimizar a repulsão de cargas.[52] A Equação 1 exibe a reação estequiométrica da síntese do íon 2,2'-bipiridínio, onde pode ser observada a razão molar de 1:2 (bpy:HCl). Experimentalmente, foi utilizada a proporção de 1:31 (bpy:HCl), a mesma utilizada por Dolling e colaboradores[53] na síntese do [4,4'-H_2bpy]Cl_2.

$$bpy(et) + 2HCl(et) \rightleftharpoons [H_2bpy]Cl_2(et) \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Um dos objetivos do presente trabalho, logo no início desta pesquisa, era isolar o composto [2,2'-H_2bpy]Cl_2. Por essa razão, a solução 1 preparada na seção experimental foi dividida em duas: a primeira foi utilizada na segunda etapa da síntese; e a segunda foi utilizada para obter cristais [2,2'-H_2bpy]Cl_2 via evaporação lenta do solvente. No entanto, o procedimento utilizado não foi eficiente na obtenção de cristais de [2,2'-H_2bpy]Cl_2, provavelmente devido à alta concentração de ácido em solução. Um pó contendo partes brancas e rosas foi obtido após a evaporação total do solvente, sendo ainda necessário um procedimento de recristalização para retirar moléculas de 2,2'-bpy não protonadas e o excesso de HCl.

A Equação 2 exibe a reação pretendida na segunda etapa de síntese da rota 1, isto é, a substituição total dos prótons do HPW por cátions [H_2bpy^{2+}]. Experimentalmente utilizou-se a proporção estequiométrica da reação para que todo o produto desejado fosse obtido.

$$3[H_2bpy]Cl_2(et) + 2H_3PW_{12}O_{40}(et) \rightleftharpoons [H_2bpy]_3[PW_{12}O_{40}]_2(s) + 6HCl(et) \qquad \text{(Eq. 2)}$$

Para saber se a rota 1 foi efetiva na obtenção o produto $[H_2bipy]_3[PW_{12}O_{40}]_2(s)$, o material obtido da síntese (identificado como 22BPPW-S1) foi caracterizada por DRX e análises térmicas.

5.2.1. Difração de Raios X (DRX)

As Figuras 13 e 14 exibem os difratogramas da 2,2'-bpy e da amostra sintetizada 22BPPW-S1, respectivamente.

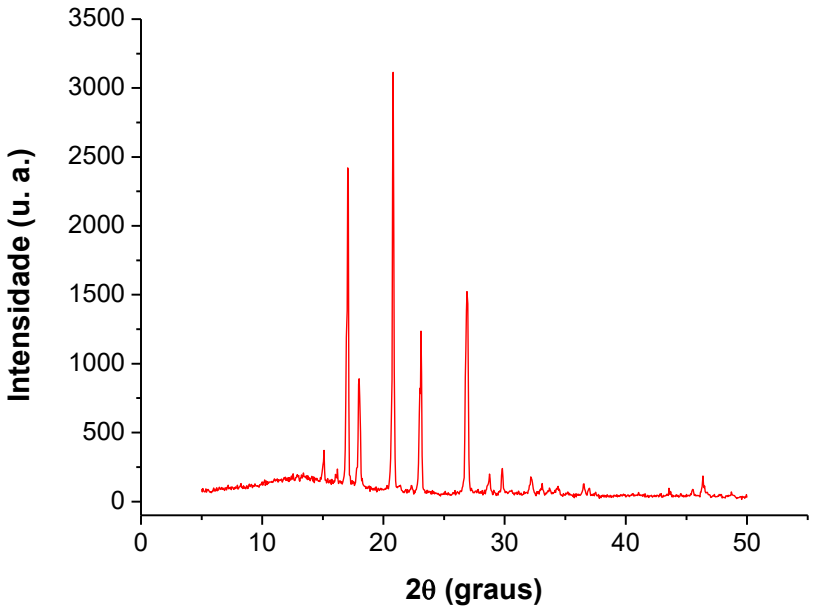


Figura 10 – DRX da 2,2'-bpy.

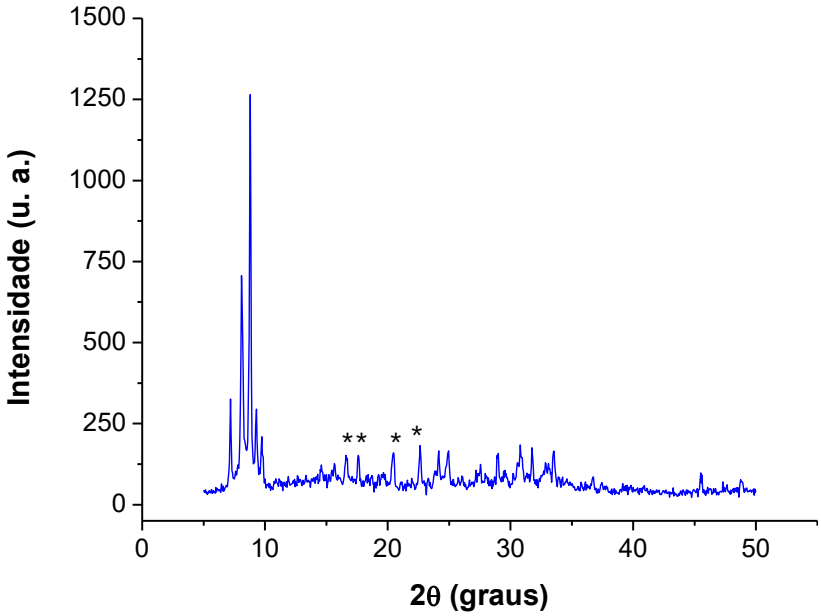


Figura 11 - DRX da amostra 22BPPW-S1.

Os HPAs apresentam estruturas cristalinas que dependem do grau de hidratação e, para a amostra 22BPPW-S1, foi possível identificar picos relacionados a diferentes fases do HPW (cúbica[54] e triclínica[55]). Além disso, alguns picos (marcados com asterisco na Figura 14) podem estar associados à presença de 2,2'-bpy como impureza. Para confirmar a presença de impurezas, a amostra 22BPPW-S1 e o reagente 2,2'-bpy foram analisados por análises térmicas. Vale ressaltar aqui que a amostra 22BPPW-S1 também foi analisada por FRX/EDX para verificar a presença de íons cloreto como impureza. Como os átomos de C, H e N não podem ser quantificados por FRX/EDX, o resultado da análise evidenciou apenas os átomos de tungstênio e fósforo, não sendo identificado impureza à presença de ânions cloreto.

5.2.2. Análises Térmicas (TG/DTG)

A Figura 15 exibe as curvas de TG/DTA da 2,2'-bpy, onde foram identificados dois processos: (i) o primeiro, com máximo em 75 °C, ocorre sem perda de massa e pode ser associado à fusão da 2,2'-bpy (processo endotérmico); e (ii) o segundo, com máximo em 161 °C, ocorre com perda de massa total e pode ser associado à ebulição da 2,2'-bpy (processo endotérmico).

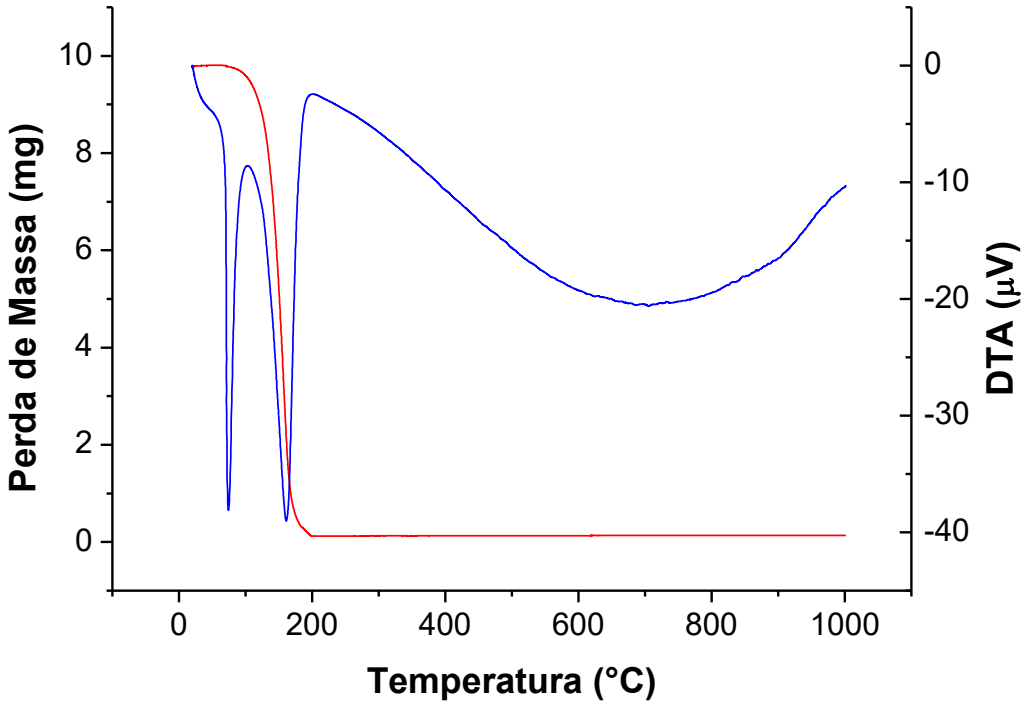


Figura 12 - TG (linha vermelha) e DTA (linha azul) da 2,2'-bpy.

As curvas TG/DTA (Figura 16) da amostra 22BPPW-S1 evidenciaram perdas de massa associadas a: (i) provável ebulição do reagente 2,2'-bpy em 164 °C (endotérmico), indicando presença de impurezas na amostra; e (ii) decomposição simultânea do cátion $[H_2bpy^{2+}]$ e do ânion $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ em várias etapas, indicando processos endotérmicos entre 250 e 450 °C e processos exotérmicos entre 450 e 615 °C, sendo este último relacionado à combustão da matéria orgânica do cátion.

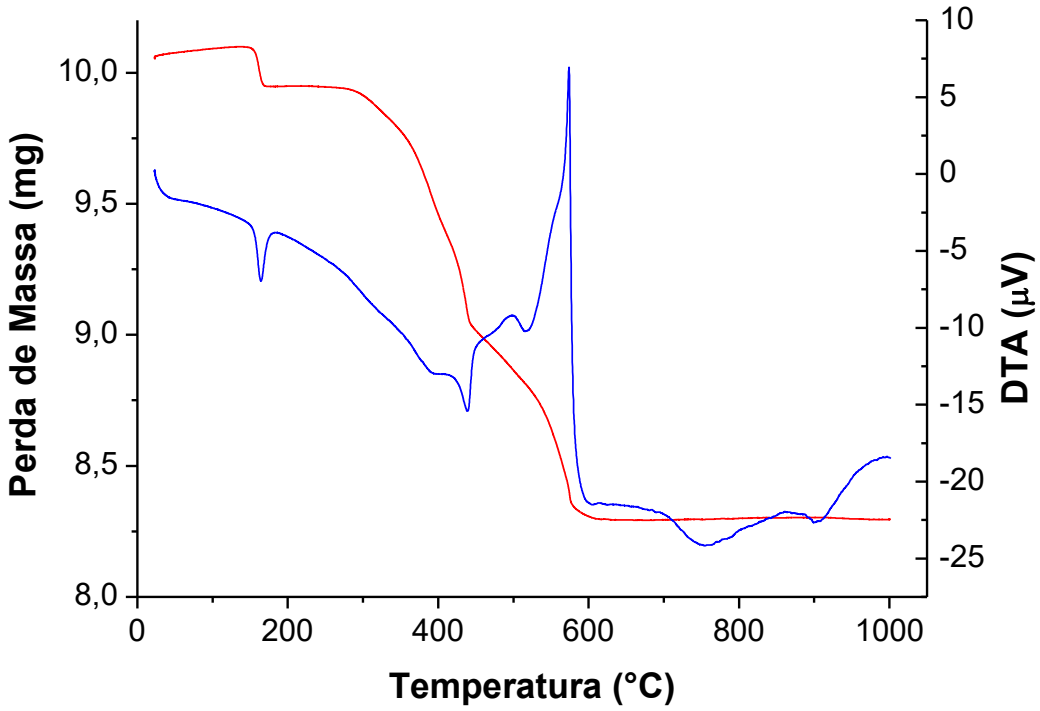


Figura 13 - TG (linha vermelha) e DTA (linha azul) da 22BPPW-S1.

Inicialmente, foi realizada uma tentativa de purificação do material via recristalização em diferentes solventes (água, etanol, acetona e ciclohexano), porém o 22BPPW-S1 foi insolúvel em todos eles. Esse resultado indica que o processo proposto neste trabalho para heterogeneização do HPW através da preparação de um material híbrido parece ter funcionado. No entanto, testes utilizando UV-Vis serão necessários para confirmar a insolubilidade do composto. Na ausência de um solvente que pudesse solubilizar o material para recristalização, utilizou-se um tratamento térmico a 200 °C por 1 h em mufla para remover as impurezas de 2,2'-bpy, visto que sua temperatura de ebulição fica abaixo desta temperatura e que a amostra 22BPPW-S1 apresentou estabilidade térmica até 250 °C. O material resultante do tratamento térmico foi

identificado como 22BPPW-S1-200. A Figura 17 exibe as curvas TG/DTG da amostra após o tratamento térmico, evidenciando a eliminação da perda de massa observada anteriormente e associada à 2,2'-bpy. Como pode ser visto, as curvas TG/DTA da amostra 22BPPW-S1-200 exibem apenas duas perdas de massa entre 280 e 615 °C que podem ser associadas à decomposição simultânea do cátion $[H_2bpy^{2+}]$ e do ânion $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$.

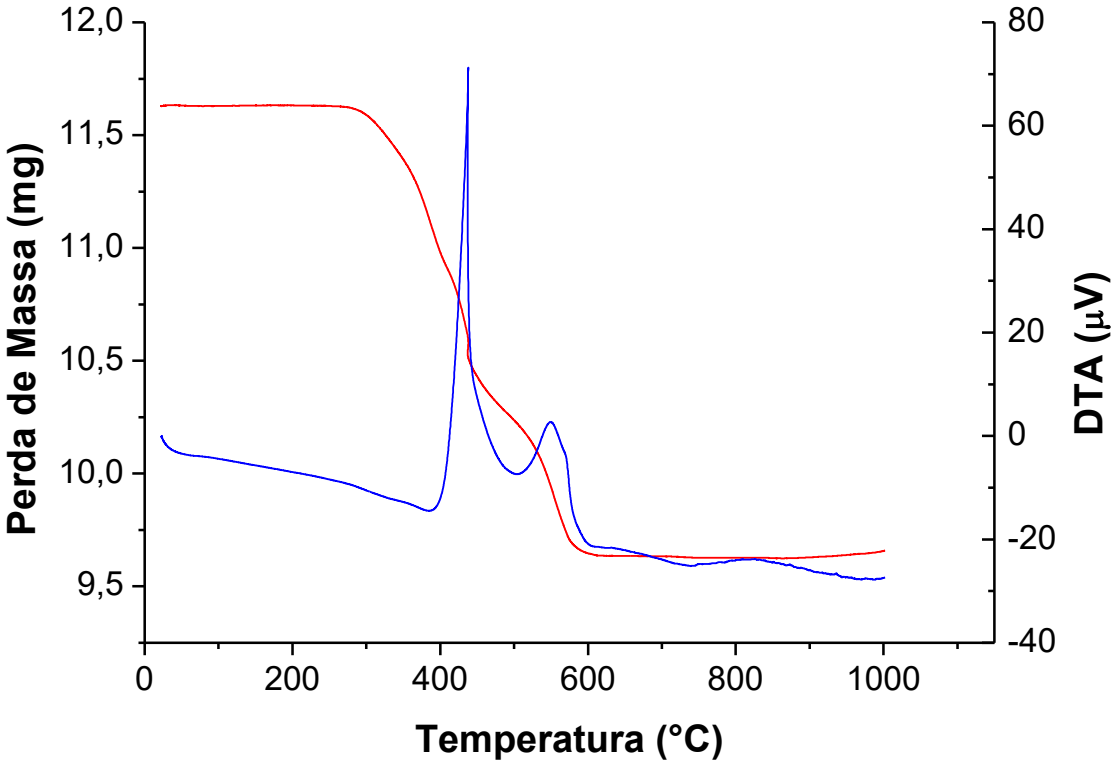


Figura 14 - TG (linha vermelha) e DTA (linha azul) da 22BPPW-S1-200.

A partir dos dados da Figura 17 realizou-se um cálculo para determinar a fórmula química do composto preparado. Para realizar esse cálculo utilizou-se a massa inicial de 22BPPW-S1-200 da análise de TG/DTA (11,628 g) e a massa de resíduo após 1000 °C (9,624 g). Como o cátion $[H_2bpy^{2+}]$ é totalmente decomposto por combustão, assumiu-se que o resíduo encontrado está relacionado à decomposição do ânion $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ em P_2O_5 e WO_3.[56] Como o ponto de ebulição do pentóxido de fósforo é em 605 °C,[57] o resíduo formado após análise de TG/DTA é WO_3. A partir deste dado calculou-se o quanto de ânion $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ estava presente na amostra antes da decomposição (9,953 mg) e subtraiu-se esse valor da massa inicial para determinar a quantidade de $[H_2bpy^{2+}]$ (1,675 mg). Ao dividir estas massas pelas respectivas massas molares do $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ e $[H_2bpy^{2+}]$ encontrou-se uma

relação molar entre os compostos de 1:3 (ânion:cátion). Esse resultado mostra que os prótons do HPW foram totalmente substituídos e que a única possibilidade de neutralização de cargas é se a 2,2'-bpy estiver na forma monoprotonada ([$Hbpy^+$]). Desta forma, a fórmula do composto obtido é $[Hbpy]_3[PW_{12}O_{40}]$. Para confirmar a fórmula proposta será necessário análise elementar por CHN, além de caracterização do pó obtido na primeira etapa.

Embora o produto inicialmente planejado não tenha sido obtido, a rota 1 de síntese foi eficaz na síntese de um material híbrido com potencial para uso em catálise heterogênea.

5.3. Caracterização da Rota 2

A segunda rota sintética foi planejada como uma alternativa para a obtenção de material híbrido proposto na Equação 2, mas utilizando a acidez do próprio HPW para protonar a 2,2'-bpy. Essa rota ocorre em apenas uma etapa (Equação 3), tendo como objetivo a simplificação do processo e avaliação da influência das condições experimentais na síntese do produto final.

$$3[2,2'bpy](et) + 2H_3PW_{12}O_{40}(et) \rightleftharpoons [H_2bpy]_3[PW_{12}O_{40}]_2(s) \qquad \text{(Eq. 3)}$$

Infelizmente, os dados de caracterização por DRX e TG/DTA não puderam ser analisados a tempo para serem incluídos neste trabalho. Apesar disso, a formação de precipitado indica que a rota pode ser mais eficiente na formação do material híbrido.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O avanço na síntese de materiais híbridos é essencial para o desenvolvimento de processos catalíticos mais eficientes e sustentáveis. A síntese pela rota 1 foi bem-sucedida na obtenção de material híbrido insolúvel em diversos solventes. A análise por DRX e TG/DTA revelou a presença de uma impureza que foi atribuída à 2,2'-bpy. A purificação por tratamento térmico a 200 ºC mostrou-se eficaz na eliminação dessa impureza. A análise dos dados de TG/DTG permitiu determinar que a 2,2’-bpy formou o cátion monoprotonado na primeira etapa da rota 1, levando a uma fórmula química onde todos os prótons do HPW foram substituídos para formar o $[Hbipy]_3[PW_{12}O_{40}]$. Embora a caracterização do material híbrido da rota 2 não tenha sido concluída, a obtenção de um precipitado indica que um material híbrido foi formado e que a síntese em uma etapa pode ser uma alternativa viável. Dessa forma, este trabalho contribuiu para a expansão do conhecimento sobre híbridos de POMs, trazendo novas perspectivas para a ciência dos materiais.

Como perspectivas futuras, a caracterização complementar da rota 1 e caracterização da rota 2 serão essenciais para definir ajustes experimentais (proporções molares, uso de outros solventes, temperatura, tempo, *etc.*) e maximizar a eficiência dos procedimentos de síntese. Além disso, a aplicação dos materiais na oxidação seletiva do álcool benzílico será explorada, visando ampliar o entendimento do seu desempenho catalítico.

7. REFERÊNCIAS

1. ERTL, Gerhard. Reactions at solid surfaces. John Wiley & Sons, 2010.
2. SCHMAL, Martin. Catálise heterogênea. Synergia, 2018.
3. SOMORJAI, Gabor A.; LI, Yimin. Introduction to surface chemistry and catalysis. John Wiley & Sons, 2010.
4. THOMAS, John Meurig; THOMAS, W. John. Principles and practice of heterogeneous catalysis. John Wiley & Sons, 2014.
5. DE SÁ, Eduardo Lemos. Físico-Química I (CQ046).
6. Costa, Ana Cristina Figueiredo de Melo, et al., organizadores. Princípios e aplicações em catálise . Daferand Consultoria Ltda, 2024.
7. DA ROCHA, Murilo Gonçalves; NAKAGAKI, Shirley; MACHADOB, Guilherme Sippel. Revisitando a História da Catálise: as Contribuições de Elizabeth Fulhame e Outros Aspectos Históricos. 2023.
8. DOS SANTOS REIS, Ederson; MADUREIRA, Moisés Tales. DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES VERDES PARA REAÇÕES SUSTENTÁVEIS. Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação, v. 10, n. 12, p. 1956-1967, 2024.
9. PETRY, Flavia; BOTH, Tamires; SILVA, Michel Brasil. APLICAÇÕES DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS EM PROCESSOS INDUSTRIAIS. Anuário Pesquisa e Extensão Unoesc Videira, v. 3, p. e16911-e16911, 2018.
10. DENTI, Andressa Franco. Tecnologia enzimática: classificação, imobilização, suportes e aplicações. Revista Perspectiva, v. 45, n. 171, p. 97-110, 2021.
11. YATSUZUKA, Rebeca Evahides. Nanomateriais híbridos de porfirinas supramoleculares e nanoparticulas de ouro e suas aplicações em dispositivos amperométricos. 2007. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
12. MISONO, Makoto. Catálise de compostos heteropoli (polioxometalatos). Em: Estudos em ciência de superfície e catálise . Elsevier, 2013. p. 97-155.
13. HEVELING, Josef. Química catalítica heterogênea por exemplo de aplicações industriais. Journal of Chemical Education , v. 89, n. 12, p. 1530-1536, 2012.
14. DAVIES, Ian W. et al. Catalisadores heterogêneos são precursores de catalisadores homogêneos?. Journal of the American Chemical Society , v. 123, n. 41, p. 10139-10140, 2001.
15. CLERICI, Mario G.; KHOLDEEVA, Oxana A. Oxidação em fase líquida via catálise heterogênea: síntese orgânica e aplicações industriais . John Wiley & Sons, 2013.
16. Giovannetti, R. In *Macro To Nano Spectroscopy*; InTech, 2012.
17. CESARIO, Moisés Rômolos; DE MACEDO, Daniel Araújo (Ed.). Catálise Heterogênea: Materiais e Aplicações . Elsevier, 2022.
18. CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. Catalysis today, v. 77, n. 4, p. 299-314, 2003.
19. Disponível em: http://www.chemguide.co.uk/physical/catalysis/introduction.html#top>. Acesso em:08 de fevereiro de 2025.
20. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI (UFSJ). Dissertação de Mestrado UFSJ - versão final. Disponível em: https://www.ufsj.edu.br/portal2-repositorio/File/ppgmq/DISSERTACOES%20E%20TESES/Dissertacao%20Mestrado%20UFSJ%20versao%20final.pdf. Acesso em: 08 fev. 2025.
21. PUC-RIO. Relatório PIBIC - Propriedades catalíticas do pentóxido de vanádio. Disponível em: https://www.puc-rio.br/pibic/relatorio_resumo2013/relatorios_pdf/ctc/DEMA/DEMA-La%C3%ADs%20Groetares%20de%20Lima.pdf. Acesso em: 08 fev. 2025.
22. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP). Tese de Doutorado - Estrutura cristalina e propriedades catalíticas do V_2O_5. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-27082001-

160300/publico/tese.pdf. Acesso em: 08 fev. 2025.
23. Estrutura cristalina oxido de vanadio. Disponível: https://de-academic.com/dic.nsf/dewiki/1444507. Acesso:08 fev.2025
24. Representaçãográficadonúmerodecitações “catalysis” Disponível: https://www.lens.org/lens/search/scholar/analysis?q=catalysis. Acesso:08 fev.2025
25. Representaçãográficadonúmerodecitações “heterogeneous and catalyst” Disponível:https://www.lens.org/lens/search/scholar/analysis?q=heterogeneous%20catalyst.Acesso:08 fev.2025
26. WIGHT, A. P.; DAVIS, M. E. Design and preparation of organic− inorganic hybrid catalysts. Chemical reviews, v. 102, n. 10, p. 3589-3614, 2002.
27. *NICOLE, Lionel et al. Ciência de materiais híbridos: uma terra prometida para o design integrativo de materiais multifuncionais. Nanoscale , v. 6, n. 12, p. 6267-6292, 2014.*
28. MIR, Sajjad Husain et al. Organic-inorganic hybrid functional materials: An integrated platform for applied technologies. Journal of The Electrochemical Society, v. 165, n. 8, p. B3137-B3156, 2018.
29. JOSÉ, Nadia Mamede; PRADO, Luís Antônio Sanchez de Almeida. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. Química Nova, v. 28, p. 281-288, 2005.
30. Representação de material organico e inorganico Disponível: https://www.researchgate.net/figure/The-chemical-structure-and-physical-properties-of-the-organic-inorganic-hybridcompound_fig3_51091052.Acesso:08 fev.2025
31. FERREIRA, Marco José Lemos. Xerogéis de sílica funcionalizados como adsorventes não seletivos de metais pesados. 2018. Dissertação de Mestrado.
32. DE QUEIRÓS, Gabriela Pinto. Desenvolvimento de Nanopartículas Funcionais para Aplicação em Substratos Têxteis. 2018.
33. AMMAM, Malika. Polioxometalatos: formação, estruturas, principais propriedades, principais métodos de deposição e aplicação em sensoriamento. Journal of Materials Chemistry A , v. 1, n. 21, p. 6291-6312, 2013.
34. HEVELING, Josef. Heterogeneous catalytic chemistry by example of industrial applications. Journal of Chemical Education, v. 89, n. 12, p. 1530-1536, 2012.
35. SAMANIYAN, Maryam et al. Heterogeneous catalysis by polyoxometalates in metal–organic frameworks. ACS catalysis, v. 9, n. 11, p. 10174-10191, 2019.
36. WANG, Sa-Sa; YANG, Guo-Yu. Recent advances in polyoxometalate-catalyzed reactions. Chemical reviews, v. 115, n. 11, p. 4893-4962, 2015.
37. Researchgate. Revista de Física: Condensado Matéria. Disponível em: <https://www.researchgate.net/journal/Journal-of-Physics-Condensed-Matter-1361-648X>. Acesso em: 14 jan. 2025.
38. RAMOS, André Luis Dantas; TANASE, Stefania; ROTHENBERG, Gadi. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. Química Nova, v. 37, p. 123-133, 2014.
39. OMWOMA, Solomon et al. Materiais de polioxometalato ambientalmente benignos. Coordination Chemistry Reviews , v. 286, p. 17-29, 2015.
40. ZHU, Jie et al. Polyoxometalate-Based Metal–Organic Frameworks as Catalysts for the Selective Oxidation of Alcohols in Micellar Systems. ChemPlusChem, v. 79, n. 6, p. 872-878, 2014.
41. JOSÉ, Nadia Mamede; PRADO, Luís Antônio Sanchez de Almeida. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. Química Nova, v. 28, p. 281-288, 2005.
42. PINTO, Tânia Vanessa Oliveira. Nano-sílicas fotocrómicas: preparação, caracterização e incorporação em substratos têxteis. 2012.
43. LI, Xiao et al. POM-based inorganic–organic hybrid compounds: synthesis, structures, highly-connected topologies and photodegradation of organic dyes. RSC Advances, v. 5, n.

73, p. 59093-59098, 2015.
44. WANG, Dan et al. Polyoxometalate-based composite materials in electrochemistry: state-of-the-art progress and future outlook. Nanoscale, v. 12, n. 10, p. 5705-5718, 2020.
45. DOLBECQ, Anne et al. Compostos híbridos de polioxometalato orgânico-inorgânico: da diversidade estrutural às aplicações. Chemical reviews , v. 110, n. 10, p. 6009-6048, 2010.
46. SONG, Yu-Fei; TSUNASHIMA, Ryo. Avanços recentes em materiais moleculares e compósitos baseados em polioxometalato. Chemical Society Reviews , v. 41, n. 22, p. 7384-7402, 2012.
47. ZHAO, De-Chuan et al. Compostos híbridos orgânicos-inorgânicos baseados em polioxometalato contendo complexos de ligantes orgânicos mistos de metais de transição de ligantes contendo N e piridinacarboxilato. Dalton Transactions , v. 44, n. 19, p. 8971-8983, 2015.
48. LIU, Bo et al. Primeiro material híbrido inorgânico-orgânico tridimensional construído a partir de um polioxometalato “Keggin invertido” e um complexo de cobre (I)-orgânico. Química Inorgânica , v. 50, n. 18, p. 8967-8972, 2011.
49. ZHU, Y.; et al. Polyoxometalates in catalysis. Chemical Reviews, v. 115, p. 8550-8583, 2015.
50. Representação da 2,2’ bipiridina. Disponível: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2_2_-Bipyridine. Acessado:11 fev. 2025.
51. Constable, Edwin C., and Catherine E. Housecroft. 2019. "The Early Years of 2,2′-Bipyridine—A Ligand in Its Own Lifetime" Molecules 24, no. 21: 3951. https://doi.org/10.3390/molecules2421395.
52. Alkorta, I.; Elguero, J.; Roussel, C. A. Theoretical study of the conformation, basicity and NMR properties of 2,2′-, 3,3′- and 4,4′-bipyridines and their conjugated acids. Comput. Theor. Chem. 2011, 966, 334–339.
53. Dolling, B.; Gillon, A. L.; Orpen, A.G., Starbuck, J.; Wanga, X.-M. Homologous families of chloride-rich 4,4′-bipyridinium salt structures. Chem. Comm. 2001, 6, 567-568.
54. Brown, G. M.; Noe-Spirlet, M. R.; Busing, W. R.; Levy, H. A.; Acta Crystallogr. Sect. B 1977, 33, 1038.
55. Mioc, U. B.; Dimitrijevic, R. Z.; Davidovic, M.; Nedic, Z. P.; Mitrovic, M .M.; Colomban, P; J. Mater. 1994, 29, 3705.
56. B. W. L. Southward, J. S. Vaughan and C. T. Oconnor, J. Catal., 1995, 153, 293-303.
57. D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, 88th ed., 2008.