

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JOSÉ DANIEL SOUZA

**MATERIAIS HÍBRIDOS À BASE DE ZINCO SINTETIZADOS A PARTIR DE
LÍQUIDOS IÔNICOS: FOTOCATALISADORES PARA ATIVAÇÃO DE PEQUENAS
MOLÉCULAS**

Orientador: Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten

Porto Alegre, março de 2018.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JOSÉ DANIEL SOUZA

**MATERIAIS HÍBRIDOS À BASE DE ZINCO SINTETIZADOS A PARTIR DE
LÍQUIDOS IÔNICOS: FOTOCATALISADORES PARA ATIVAÇÃO DE PEQUENAS
MOLÉCULAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten

Orientador

Porto Alegre, março de 2018.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre 03/2016 e 03/2018, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Jackson Damiani Scholten. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Gilber Ricardo Rosa

Prof. Dra. Silva Inês Wolke

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos

Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten

José Daniel Souza

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Isabel e Valdemar por todo o suporte e confiança em mim depositados durante esta formação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e pelas oportunidades oferecidas. Aos meus pais por tudo o que tem feito por mim. Ao meu orientador, Prof. Jackson, pela confiança depositada, pela oportunidade oferecida e pela paciência de sempre. À Virgínia Souza por ter me auxiliado com as primeiras reações no início deste trabalho. À Iago de Sá, pela ajuda com as imagens das estruturas cristalinas. À todos os amigos e colegas do Laboratório de Catálise Molecular pelo companheirismo destes dois anos. Ao PPGQ pela oportunidade de trabalho e à CAPES pela bolsa de mestrado.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 HISTÓRICO.....	3
2.3 REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS.....	4
2.2 PRINCÍPIOS DE FOTOCATÁLISE	4
2.4 REAÇÕES DE <i>WATER SPLITTING</i>	7
2.5 METANO.....	9
2.6 ÓXIDO DE ZINCO.....	11
2.7 SIMONKOLLEITA	12
2.8 LÍQUIDOS IÔNICOS.....	13
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	15
3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	15
3.2 SÍNTESE DOS SEMICONDUTORES.....	16
3.2.1 Síntese dos adutos.....	16
3.2.2 Síntese dos óxidos de zinco.....	17
3.2.3 Síntese do mineral simonkolleita.....	17
3.3 REATOR, LÂMPADA E QUANTIFICAÇÃO	18
3.4 REAÇÕES DE <i>WATER-SPLITTING</i>	18
3.5 REAÇÕES DE ATIVAÇÃO DE METANO.....	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	20
4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES	20
4.2 REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS.....	40
4.2.1 Reações de <i>water splitting</i>	40
4.2.2 Reações de acoplamento de metano.....	45
5. CONCLUSÃO	50
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52
ANEXOS	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. <i>Band gap</i> de diferentes semicondutores.....	5
Figura 2. Formação do par elétron-buraco em um semicondutor e os diferentes caminhos para reagir ou se recombinar.....	6
Figura 3. Estrutura do mineral simonkolleita.....	13
Figura 4. Estrutura do sal baseado no cátion 1-alkil-3-metil-imidazólio.....	14
Figura 5. Estrutura dos adutos de BMI.ZnCl ₃ e DMI.ZnCl ₃	17
Figura 6. Esquema da síntese do aduto iônico e dos materiais híbridos baseados em zinco.....	20
Figura 7. Espectros de RMN- ¹³ C para os adutos iônicos formados.....	21
Figura 8. Determinação de <i>band-gap</i> para as amostras de ZnO e simonkolleita preparadas em diferentes condições.....	24
Figura 9. Difrátogramas dos materiais sintetizados com NaOH 10 mol.L ⁻¹	26
Figura 10. Difrátogramas obtidos para os materiais sintetizados com NaOH 1 mol.L ⁻¹	28
Figura 11. Imagem de MET do material ZnO (BMI, 5 h, 1:1) com a respectiva distribuição de tamanho.....	30
Figura 12. Imagem de MET do material ZnO (BMI, 5 h, 2:1) com a respectiva distribuição de tamanho (largura e diâmetro).....	31
Figura 13. Imagem de MET do material ZnO (BMI, 5 h, 4:1) com a respectiva distribuição de tamanho (largura e diâmetro).....	32
Figura 14. Imagem de MET do material SKT (5 h) com a respectiva distribuição de tamanho.....	33
Figura 15. Imagem de MEV do material ZnO (BMI, 5 h, 1:1).....	34
Figura 16. Imagem de MEV do material ZnO (BMI, 5 h, 2:1).....	34
Figura 17. Imagem de MEV do material SKT (5 h).....	34
Figura 18. Imagem de MEV do material ZnO (BMI, 5 h, 4:1).....	35

Figura 19. Imagem de MEV do material ZnO (DMI, 5 h, 1:1).....	35
Figura 20. Espectro de EDS para uma das amostras sintetizadas.....	36
Figura 21. Espectros de IV-ATR para os ZnO sintetizados.....	37
Figura 22. Espectros de IV-ATR para simonkolleita.....	38
Figura 23. Produção de hidrogênio utilizando concentrações de ZnO.....	40
Figura 24. Produção de hidrogênio nas reações de <i>water splitting</i>	41
Figura 25. Produtos obtidos com a reação de ativação de metano utilizando ZnO e simonkolleita.....	46
Figura 26. Produtos obtidos em diferentes proporções de CH ₄ e O ₂	47
Figura 27. Mecanismo proposto para OCM.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Atribuição dos deslocamentos químicos de RMN para os líquidos iônicos.....	22
Tabela 2. Condições experimentais e rendimentos dos materiais sintetizados.....	23
Tabela 3. Diâmetros e larguras obtidos para as amostras sintetizadas.....	29
Tabela 4. Quantidade de LI nos materiais determinado por TGA.....	39
Tabela 5. Resultados obtidos para área, volume e tamanho do poro das amostras.....	39
Tabela 6. Comparação das atividades fotocatalíticas de ZnO e simonkolleita	49

LISTA DE ABREVIACOES

ATR	Reflexão total atenuada
BET	Método de Brunauer-Emmett-Teller
BMI.Cl	Cloreto de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
BMI.ZnCl ₃	Triclorozincato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
CG	Cromatografia gasosa
DMI.Cl	Cloreto de 1- <i>n</i> -decil-3-metilimidazólio
DMI.ZnCl ₃	Triclorozincato de 1- <i>n</i> -decil-3-metilimidazólio
DRX	Difraco de raios X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
LIs	Líquidos iônicos
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NOCM	Acoplamento não-oxidativo de metano
NPs	Nanoprculas
OCM	Acoplamento oxidativo de metano
POCM	Acoplamento oxidativo parcial de metano
RMI.Cl	Cloreto de alquilimidazólio
RMN	Ressonância magnética nuclear
RMN- ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN- ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono
rpm	Rotaoes por minuto

RESUMO

Neste trabalho foi proposto uma nova rota para a síntese de materiais híbridos à base zinco a partir de líquidos iônicos. Os materiais obtidos foram nanoestruturas de ZnO e o mineral simonkolleita ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$) microestruturado, os quais podem ser preparados pela hidrólise de adutos iônicos do tipo RMI. $ZnCl_3$ (RMI = alquilimidazólio) a partir da adição de uma solução de NaOH. Foi constatado que a obtenção de ZnO ou de simonkolleita dependeu unicamente da concentração de NaOH utilizada. Obtiveram-se diferentes morfologias de ZnO (desde nanoestruturas irregulares até nanobastões) e tamanhos de partícula (45-120 nm) apenas mudando a relação entre líquido iônico e material precursor de zinco. Conforme esta relação era maior, obtiveram-se nanobastões mais definidos e de maior comprimento. O mineral simonkolleita microestruturado foi obtido em morfologia hexagonal. Os materiais foram caracterizados por UV-Vis, IV, DRX, MEV, MET, TGA e BET, onde foi possível saber que todos os materiais obtidos pela rota sintética proposta eram cristalinos, de morfologia definida, que havia líquido iônico remanescente após isolamento, que eram semicondutores (3,25 eV para ZnO e 5,94 eV para simonkolleita) e possuem baixa área superficial (3-12 m²/g). Utilizou-se estes semicondutores como fotocatalisadores para as reações de *water splitting* e acoplamento oxidativo de metano. As reações de acoplamento de metano foram estudadas na presença de diferentes proporções de metano e oxigênio, e ficou evidenciado que nas reações efetuadas com traços de oxigênio, o produto majoritário foi CO₂ e quando as proporções CH₄:O₂ eram conhecidas o produto majoritário foi C₂H₆. Os resultados mostram que na presença de ZnO obteve-se a produção de até 1417 μmolH₂.g⁻¹.h⁻¹ para a reação de *water splitting* e de até 67 μmolCO₂.g⁻¹.h⁻¹, 43 μmolCO.g⁻¹.h⁻¹ e 787 μmolC₂H₆.g⁻¹.h⁻¹ para as reações de acoplamento de metano, enquanto que para o mineral simonkolleita obteve-se até 972 μmolH₂.g⁻¹.h⁻¹ para a reação de *water splitting* e de até 13 μmolCO₂.g⁻¹.h⁻¹ para a reação de acoplamento de metano. Estes resultados mostram a grande eficiência destes materiais para as reações que foram investigadas, o que evidencia a eficácia da rota proposta para a produção de semicondutores eficientes para reações fotocatalíticas.

ABSTRACT

In this work, a new route was proposed of hybrid Zn-based materials from ionic liquids. The obtained materials were nanostructured ZnO and the microstructured mineral simonkolleite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$), which can be prepared from the hydrolysis of ionic adducts of the type $\text{RMI}\cdot\text{ZnCl}_3$ (RMI = alkylimidazolium) from the addition of a solution of NaOH. It was found that obtained ZnO or simonkolleite depended solely on the NaOH concentration used. Different ZnO morphologies (from irregular nanostructures to nanorods) and particles sizes (45-120 nm) were obtained by only changing the ratio of ionic liquid to zinc precursor material. As this ratio was higher, more defined and longer nanorods were obtained. The microstructured simonkolleite mineral in hexagonal morphology. The materials were characterized by UV-Vis, IR, XRD, SEM, TEM, TGA and BET, where it was possible to know that all materials obtained by the proposed synthetic route were crystalline, of defined morphology, that had ionic liquid remaining after isolation, were semiconductors (3.25 eV for ZnO and 5.94 eV for simonkolleite) and had a low surface area (3-12 m^2/g). These semiconductors were used as photocatalysts for the water splitting and methane coupling reactions. The methane coupling reactions were studied in the presence of different proportions of methane and oxygen, and it was evidenced that in reactions carried out with traces of oxygen, the major product was CO_2 and when the $\text{CH}_4:\text{O}_2$ ratio were know the major product was C_2H_6 . The results show that in the presence of ZnO, the production of up to $1417 \mu\text{molH}_2\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ for water splitting reaction and up to $67 \mu\text{molCO}_2\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, $43 \mu\text{molCO}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ and $787 \mu\text{molC}_2\text{H}_6\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ for methane coupling reactions, while for mineral simonkolleite the production of up to $972 \mu\text{molH}_2\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ for water splitting reaction and $13 \mu\text{molCO}_2\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ for methane coupling reactions. These results show the high efficiency of these materials for the reactions that were investigated, which evidences the effectiveness of the proposed route for the production of efficient semiconductors for photocatalytic reactions.

1. INTRODUÇÃO

O fenômeno do aquecimento global é um assunto que tem sido amplamente discutido já há alguns anos e a preocupação com a questão ambiental tem aumentado significativamente. A sustentabilidade se tornou um conceito bastante atual e importante para a sociedade contemporânea. Como não poderia deixar de ser, o aumento da pesquisa em torno desta temática só tem crescido com o passar dos anos. Um dos focos principais das diversas pesquisas tem sido o efeito estufa.¹

O efeito estufa possui muitas definições², mas pode-se dizer que é um fenômeno natural que permite a existência de vida na Terra como a conhecemos, já que ele é responsável pela manutenção de uma temperatura viável ao surgimento e manutenção da vida neste planeta. O grande problema que surgiu é quando, principalmente após a Revolução Industrial, houve um aumento intenso na emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa, em especial CO₂ (em aproximadamente 43%)³ o que fez com que o fenômeno tivesse sua intensidade aumentada também. O que tem causado o aumento do fenômeno do efeito estufa tem sido, principalmente, a queima de combustíveis fósseis,⁴ o uso de determinados fertilizantes,⁵ queimadas,⁶ desmatamento,⁷ entre outros, principalmente por que emitem grande quantidade de dióxido de carbono (CO₂).

Destas causas, a que está fortemente vinculada à emissão de CO₂ é o uso dos combustíveis fósseis. Na tentativa de se obterem combustíveis ambientalmente corretos, muitas propostas tem sido efetuadas e, dentre elas, uma que vem se destacando é a utilização de gás hidrogênio⁸. Logo, a pesquisa na obtenção de métodos reacionais rápidos, simples e baratos para a produção de hidrogênio como fonte limpa de energia é um processo de grande interesse. O hidrogênio é particularmente interessante porque pode ser construído um ciclo sustentável, sem causar prejuízos ambientais, aplicável à sua utilização como combustível.⁹

Por outro lado, não somente há preocupação com o aumento da emissão de CO₂, pois existem outros gases que também intensificam o fenômeno do aquecimento global e, entre estes, encontra-se o metano. A preocupação com este último gás também vem crescendo, especialmente com o aumento da sua emissão.¹⁰ O foco, neste caso, tem sido procurar reações que sejam viáveis quimicamente, pois o metano é um gás muito estável e que se tem mostrado de difícil conversão em produtos de interesse.

Dentre as possibilidades de meios viáveis para reações ditas verdes se encontra a fotocatalise. Reações fotocatalíticas são aquelas em que se utiliza a luz como fonte de energia para uma reação catalítica ao invés de se empregar aquecimento, utilizando semicondutores e possuindo um mecanismo próprio para acelerar a reação¹¹. O interesse no estudo destas reações tem crescido cada vez mais tanto pelo custo reacional quanto por ser considerada uma reação limpa.

A reação conhecida como *water-splitting* tem sido largamente estudada desde o primeiro trabalho¹² que chamou a atenção da comunidade científica, com a finalidade de se construir um melhor sistema possível para a geração de hidrogênio. Reações de acoplamento de metano também têm sido investigadas por meio fotocatalíticos, visando contornar a problemática das altas temperaturas empregadas em reações de acoplamento de metano.

Portanto, decidiu-se neste trabalho estudar a produção fotocatalítica de hidrogênio a partir da decomposição da molécula de água utilizando como catalisador óxido de zinco híbrido sintetizado a partir de líquidos iônicos. Devido à dificuldade existente para promover reações com metano que sejam interessantes quimicamente, também se decidiu utilizar o mesmo fotocatalisador para avaliar a possibilidade deste ativar o metano para que ele se converta em produtos que sejam interessantes quimicamente. Desta forma, espera-se fornecer uma contribuição à problemática do aquecimento global e também criar fontes alternativas de energia que sejam consideradas limpas.

Nos objetivos específicos deste trabalho estão a proposta de uma nova síntese de semicondutores de óxido de zinco a partir de líquidos iônicos, a otimização das condições reacionais (tipo de líquido iônico, tempo, quantidade de reagentes, etc.), a caracterização deste material sintetizado por esta nova rota e a sua utilização para reações fotocatalíticas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

É interessante que se obtenham reações químicas que sejam rápidas, de baixo custo, alto rendimento e que sejam ecologicamente sustentáveis. Neste ponto de vista, os investimentos e estudos em catálise têm crescido nos últimos anos. No entanto, enfrenta-se alguns obstáculos que encarecem seu processo: alto custo dos catalisadores, rendimentos baixos e o uso de temperaturas elevadas para as reações.

O problema da temperatura é um dos desafios atuais, já que é um dos principais responsáveis pelo encarecimento de determinados processos catalíticos. Portanto, uma forma alternativa é a utilização de processos fotocatalíticos empregando a luz como fonte de energia para as reações.

2.1 HISTÓRICO

Foi em 1908 que surgiram as primeiras reações orgânicas promovidas por luz, realizadas pelo químico italiano Giacomo Ciamician¹³, que havia estudado com Canizzaro, um dos pioneiros da fotoquímica^{13,14}. Ciamician havia observado que as plantas são capazes de realizar reações químicas usando a luz ao invés da temperatura, assim, resolveu tentar mimetizar isto em laboratório. Embora em suas reações não sejam utilizados fotocatalisadores, ele é considerado pioneiro na área de fotoquímica. Seu trabalho mostrou que era pela ação da luz que as reações ocorriam. Entre as reações em que logrou êxito ao empregar a luz, encontram-se aberturas e fechamentos de anéis orgânicos.

Entretanto, os estudos que resultariam no surgimento da fotocatalise vieram muito mais tarde. Na década de 60, surgiram trabalhos sobre o fenômeno fotoinduzido em sólidos sob radiação de luz ultravioleta¹⁵. É, no entanto, na década seguinte, precisamente em 1972, que a fotocatalise começou a ser uma área de pesquisa e seus estudos passaram a interessar o mundo inteiro. Fujishima e Honda propuseram um meio fotoeletrocatalítico para a reação de *water splitting*, empregando como catalisador dióxido de titânio¹⁶. O motivo que levou a um aprofundamento nesta área de pesquisa foi uma crise petrolífera na época, o que levou a um interesse por utilizar a energia solar para a geração de combustíveis, bem como o problema da poluição¹⁷. Em 1977 é que surge o primeiro artigo ao utilizar TiO₂ com pequenas quantidades de metal (Pt ou Rh) impregnado¹⁸ e é a partir de então que surgem as primeiras propostas do

mecanismo elétron/buraco, um conceito importante em fotocatalise. O uso de TiO_2 como fotocatalisador foi largamente estudado na década de 80¹⁹ e posteriormente começou-se a estudar a eficiência de outros fotocatalisadores.

Desde então, a pesquisa em fotocatalise tem aumentado com o passar dos anos, principalmente pelo crescente interesse em encontrar novos meios reacionais mais baratos e ecologicamente corretos. Avanços em fotocatalise envolvem, principalmente, investigação sobre os caminhos reacionais fotocatalíticos, para que através do entendimento dos mecanismos possa-se melhorar o desempenho das reações¹⁹.

2.3 REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS

A fotocatalise tem sido empregada abundantemente na geração de hidrogênio pela reação de *water-splitting*²⁰. Este é um meio sustentável de produção de hidrogênio como fonte de energia, pois utiliza matérias-primas baratas e ecologicamente corretas (no caso, água e etanol, sendo este último utilizado como agente de sacrifício). Muitos materiais têm sido empregados neste tipo de reação a fim de se descobrir qual apresenta mais eficiência na produção de hidrogênio²¹.

A fotocatalise também tem sido empregada no estudo da degradação de poluentes^{22,23}. Mimetizam-se, em laboratório, as condições de um poluente em água e se emprega fotocatalise para que a degradação ocorra de modo eficiente, rápido e ecologicamente correto.

2.2 PRINCÍPIOS DE FOTOCATALISE

Para se entender o mecanismo de uma reação fotocatalítica são necessários os conceitos oriundos da Teoria de Bandas²⁴. De acordo com a Teoria do Orbital Molecular, as ligações químicas se formam através da sobreposição eficiente de orbitais atômicos em orbitais moleculares. Decorre disto, que existirão orbitais preenchidos e não-preenchidos. Os orbitais que estão na fronteira desta divisão são denominados HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Low Unoccupied Molecular Orbital). Em um sólido, a quantidade de orbitais moleculares é muito grande acarretando na formação bandas, respectivamente, a banda de condução (orbitais moleculares antiligantes) e a banda de valência (orbitais moleculares

ligantes). Por consequência, pode haver ou não um “espaço” (denominado *band-gap*) entre a banda de condução e a banda de valência. Não havendo *band-gap*, o sólido será um condutor. Caso haja um *band-gap* grande, o sólido é um isolante, pois é muito difícil a transferência eletrônica da banda de valência para a banda de condução. A situação intermediária – a existência de um *band-gap* pequeno – resulta em um semiconductor, onde a transferência de um elétron da banda de valência para a banda de condução é possível caso o elétron receba energia suficiente para isso. Como os isolantes requerem muita energia para realizarem a transferência eletrônica, eles praticamente não são usados em catálise. Assim sendo, os semicondutores são materiais adequados para reações catalíticas, inclusive o tamanho do *band-gap* irá determinar qual tipo de semiconductor será viável para determinada reação.

Entre os semicondutores mais estudados até então estão os óxidos, como TiO₂, Ta₂O₅, ZnO, CeO₂, entre outros, mas existem também outros semicondutores que tem chamado a atenção da comunidade científica, por exemplo CdS, MoS₂, C₃N₄, grafeno oxidado, etc. Os óxidos tem sido reportados em reações de *water-splitting*²⁵, redução de CO₂²⁶, produção de metanol²⁷, degradação de corantes²⁸, entre outros. Diferentes semicondutores têm sido sintetizados e empregados visando sua aplicação em reações fotocatalíticas. A Figura 1 mostra diferentes condutores e seus respectivos valores de *band-gap*.

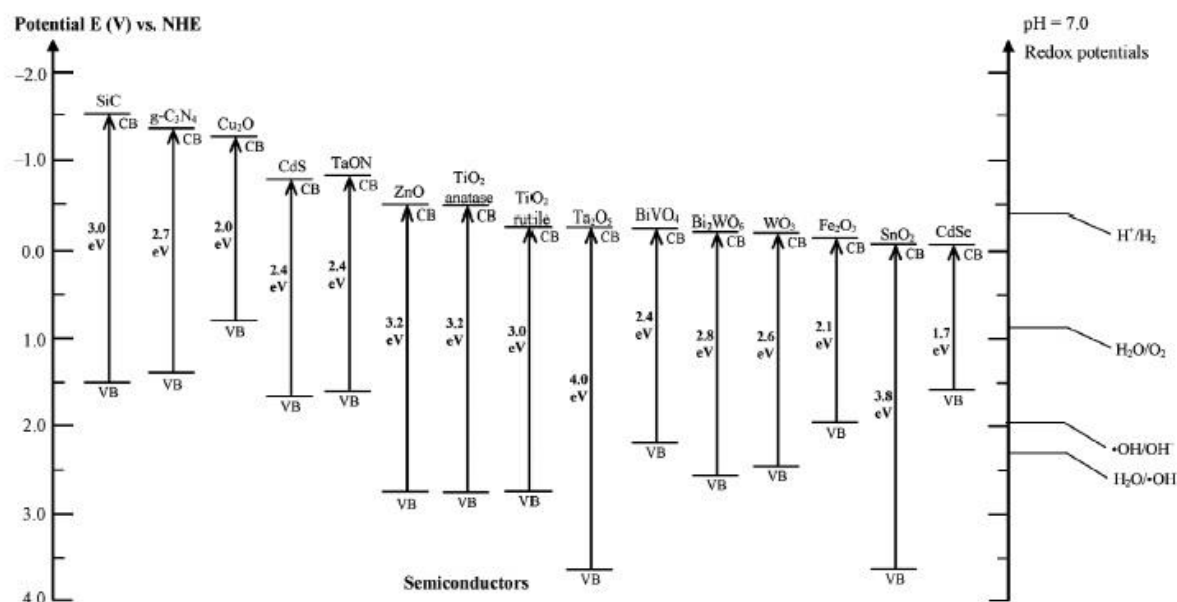


Figura 1. *Band gap* de diferentes semicondutores²⁹.

Um princípio fundamental da fotocatalise é o mecanismo da transferência eletrônica. Este mecanismo é compreendido em quatro etapas¹⁹: absorção de luz, separação de cargas,

migração de elétrons e buracos e utilização das cargas para a reação. Para que ocorra a absorção de luz pelo semiconductor e um elétron seja promovido da banda de valência à banda de condução, a energia dos fótons deve ser igual ou maior que o *band-gap* do semiconductor³⁰. Como consequência da promoção eletrônica, gera-se um *buraco* positivo na banda de valência, entendendo-se buraco aqui por um estado vazio que constitui uma quase-partícula³¹. Ao ocorrer a separação das populações de elétrons e buracos (respectivamente, na banda de condução e na banda de valência), estes migram para os sítios catalíticos na superfície do semiconductor. Não havendo recombinação, haverá transferência eletrônica para moléculas adsorvidas, iniciando o processo de oxidação e redução^{17,30,31}. Portanto, na banda de valência ocorrerá uma oxidação mediante a presença de um doador, regenerando a banda de valência. O mesmo ocorrerá na banda de condução, onde ocorrerá uma redução. A promoção do elétron da banda de valência para a banda de condução é feita com absorção de fótons de uma fonte de luz externa. O mecanismo da fotocatalise pode ser visualizado na Figura 2, onde se vê os percursos para a oxidação e redução em (1) e (2) e as possibilidades de recombinação na superfície (3) e no *bulk* (4).

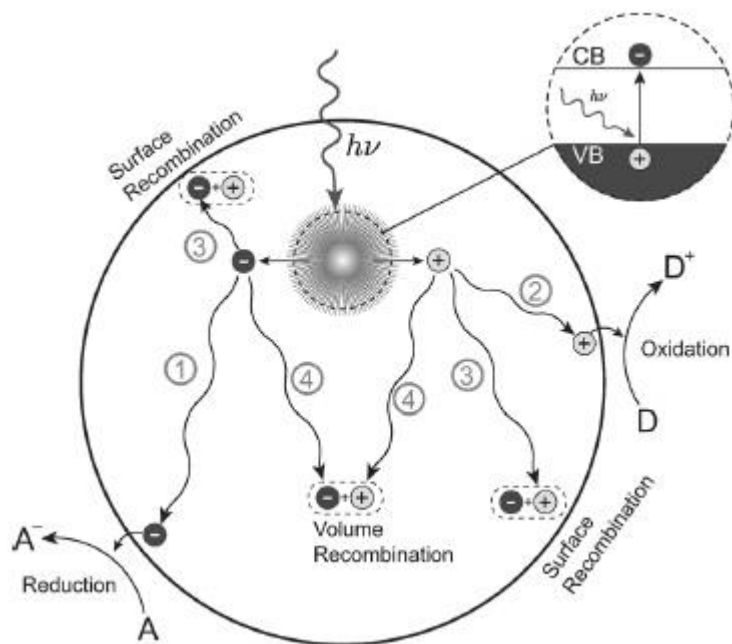


Figura 2. Formação do par elétron-buraco em um semiconductor e os diferentes caminhos para reagir ou se recombinar³¹.

As propriedades que são interessantes em um semiconductor para a fotocatalise são: morfologia, área específica, tamanho de partícula e a estrutura eletrônica. A morfologia é importante devido aos sítios que serão ativos fotocataliticamente e que se encontram

disponíveis, pois determinadas morfologias podem ter poucos sítios que tornem a fotocatalise inviável ou não tê-los disponíveis. Um exemplo clássico disto é que a fase anatase do TiO_2 é mais ativa fotocataliticamente do que a fase rutilo³². A cristalinidade e a superfície do semicondutor interferem no processo de separação elétron-buraco, onde uma maior cristalinidade previne o processo de recombinação elétron-buraco³³. O tamanho da partícula influi devido aos efeitos quânticos obtidos quando as partículas estão em dimensão nanométrica e mudança na abundância de sítios cataliticamente ativos³⁴. A estrutura eletrônica refere-se ao *band-gap* do semicondutor: este deve ser adequado para a reação, se for consideravelmente alto acabará por não realizar a reação ou realizá-la com baixos rendimentos e eficiência.

Um dos fenômenos que ocorrem com nanopartículas metálicas é o chamado Ressonância Plasmon de Superfície Localizada (RPSL). Este efeito pode ser descrito da seguinte forma³⁵: a oscilação de elétrons livres induzidos pelo campo elétrico por luz incidente em nanopartículas metálicas depende da frequência da luz incidida. Se esta for a mesma frequência dos elétrons livres oscilantes, a amplitude da oscilação atinge um máximo. Isto potencializa o processo de separação elétron-buraco, evitando recombinação, através de um mecanismo específico³⁶. Este fenômeno é mais visível em nanopartículas de metais nobres, mas depende também do tamanho e da forma da nanopartícula^{35,37}.

Outro princípio importante é o da barreira de Schottky.³⁵ Em um metal, há uma diferença de energia entre o nível de Fermi e energia de vácuo, que se denomina θ_M . Em um semicondutor, o nível de Fermi se encontra abaixo da energia da banda de condução, portanto, a diferença entre a energia de vácuo e a energia da banda de condução é denominada X_{SM} . Quando há a interação metal/semicondutor, há uma diminuição nas energias das bandas e níveis do semicondutor. A resultante deste processo é que, quando o elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução ao invés de voltar para a banda de valência, ficará no nível de Fermi do semicondutor, onde não retornará para a banda de valência. Isso facilita o processo fotocatalítico, pois evita a recombinação do par elétron-buraco.

2.4 REAÇÕES DE WATER SPLITTING

A água é um recurso natural e o mais abundante na Terra, cobrindo mais de 90% da superfície terrestre. A água se encontra nos oceanos, lagos, rios, aquíferos e em muitas outras fontes e é uma das principais exigências para que a vida no planeta possa existir.³⁸ Portanto, a

utilização de água para a produção de moléculas com potencial aplicação em sistemas sustentáveis é de grande interesse atualmente.

Reações de *water splitting* são aquelas em que se utiliza a água para gerar H_2 e O_2 , através de um processo fotocatalítico. O interesse por essa reação está na produção de hidrogênio, que é uma fonte de energia limpa e tem atraído grande interesse para substituir fontes de energias fósseis²⁰. As vantagens de produzir H_2 por uma reação de *water splitting* são²⁹: reação simples, de conversão direta, em condições brandas, utilizando poucos reagentes e materiais simples, além de não produzir CO_2 . Importante mencionar que a reação é promovida por catalisadores heterogêneos, o que traz as vantagens de a reação ocorrer em fase diferente do meio, separação e reutilização do catalisador mais baratas, em relação à catálise homogênea³³. Para que uma reação de *water splitting* ocorra é necessário que a reação de produção de H_2 tenha um potencial mais negativo que 0 V e que a reação de produção de O_2 tenha um potencial mais positivo do que 1,23 V (ambos ante o eletrodo padrão de hidrogênio)²⁹. Portanto, a escolha do fotocatalisador é uma etapa importante, porque a reação só será termodinamicamente favorável quando os potenciais redox estiverem contemplados no valor de *band gap* do fotocatalisador.

O mecanismo da reação de *water splitting* segue os princípios fotocatalíticos descritos anteriormente e pode ser visualizado na Figura 3.

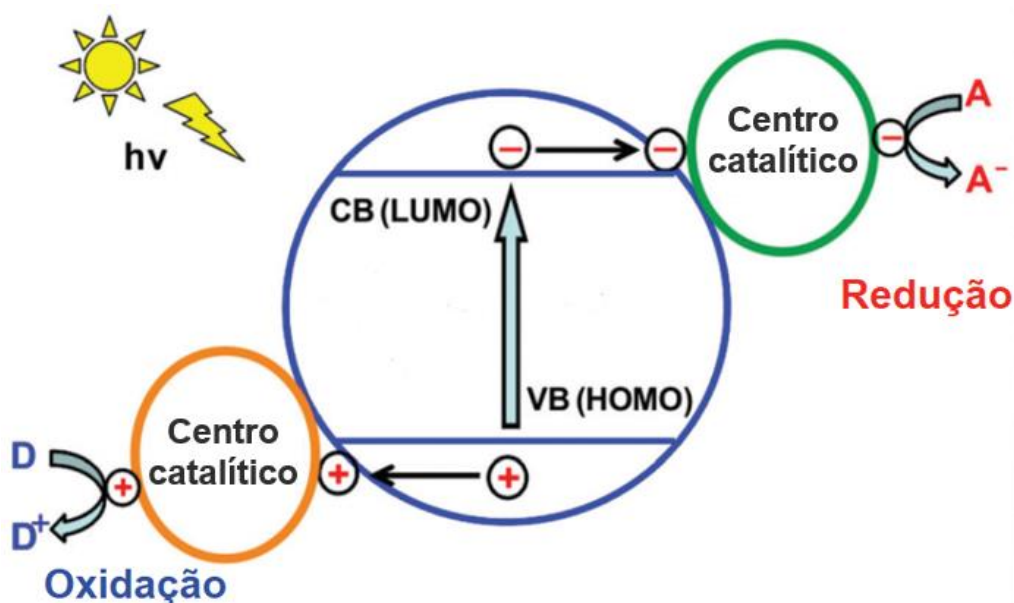


Figura 3. Mecanismo para a reação de *water splitting* (figura adaptada).³⁰

Dentre os principais semicondutores utilizados em reações de *water splitting* encontram-se TiO_2 ³⁹, perovskitas⁴⁰, BiVO_4 ⁴¹, CdS ⁴², heteroestruturas⁴³, Ta_2O_5 ²⁵, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ⁴⁴, ZnO ⁴⁵, entre outros. Note-se que os óxidos são ainda os semicondutores mais estudados para esta reação.

Os desafios encontrados⁴⁶ para as reações de *water splitting* envolvem sintetizar fotocatalisadores com estrutura de banda adequada para a reação, baixa eficiência da semi-reação de produção de O_2 (o que pode levar a recombinação na superfície), baixa eficiência e aplicabilidade dos semicondutores mais estudados e fotocorrosão do catalisador. Têm-se feito a síntese de semicondutores com estrutura de banda adequada principalmente através de modificações (dopagem com metal, por exemplo) nos materiais mais comumente encontrados e síntese de novos materiais (heteroestruturas, por exemplo). Isto também é uma saída para a baixa eficiência e fotocorrosão de sistemas estudados até agora, para que se possa chegar a uma ampla aplicação desse tipo de reação como alternativa na produção de energia limpa. A baixa produção de O_2 tem sido contornada utilizando-se de agentes de sacrifício (álcoois, ácidos carboxílicos, aminas, carboidratos, entre outros), já que o principal interesse nessa reação é a produção de H_2 .

2.5 METANO

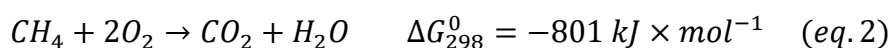
O metano é o hidrocarboneto mais simples. É um gás incolor, apolar e altamente inflamável e contribui para o aumento dos efeitos do aquecimento global. Uma das suas características mais conhecidas é o seu alto valor de energia de ligação: $434 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; este alto valor, quando comparado a outros hidrocarbonetos^{47,48}, é a razão pela qual ainda é um desafio encontrar meios para que esta molécula seja ativada, juntando-se ainda o fato de ser apolar e não ter nenhum grupo funcional. Seu potencial de ionização é de $12,6 \text{ eV}$ ⁴⁹, afinidade eletrônica $-1,9 \text{ eV}$ ⁵⁰ e também é um ácido fraco (pK_a 48)⁵¹. Por não ter grupo funcional, torna-se muito resistente a ataques nucleofílicos, já que a doação de elétrons para o orbital σ^* da ligação C-H é energeticamente difícil⁵². Como componente majoritário do gás natural, metano é usado como combustível através da sua queima ao ar, obtendo-se, assim, energia^{47,48}. Atualmente, tem-se procurado utilizar metano como uma fonte de carbono e como fonte de hidrogênio, e para isso busca-se alternativas para que se possa ativar a ligação C-H. As reações que mais têm sido

estudadas nesse sentido são as de conversão de metano a etano e a etileno, oxidação do metano e reforma do metano.

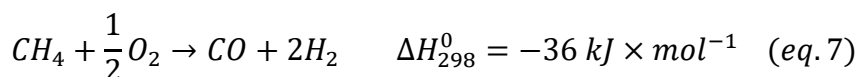
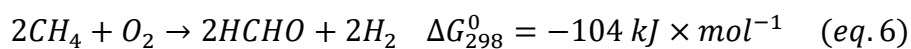
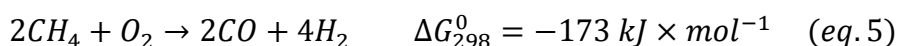
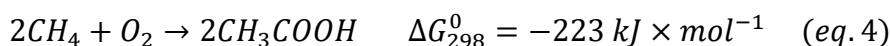
O acoplamento oxidativo de metano (OCM) pode ser descrita como uma reação do metano frente a oxigênio a qual é iniciada por catálise heterogênea^{53,54}. A ativação do catalisador ocorre pela quimiossorção de oxigênio que resulta em espécies ativas na superfície do catalisador que podem formar o radical metil por abstração de hidrogênio, produzindo hidrocarbonetos C₂ (como etano e eteno) e espécies CO_x⁵³. Em 1982⁵⁵ é proposto pela primeira vez uma reação de OCM, obtendo-se hidrocarbonetos de baixo peso molecular (eteno, etano, além de CO₂), utilizando-se diversos óxidos como catalisadores e altas temperaturas (500-1000°C). A partir deste trabalho, a pesquisa em torno desta reação tem crescido. A reação que se tem mais interesse na OCM é a seguinte⁵⁶:



No entanto, existem outras reações competitivas em sistemas OCM, listadas abaixo⁴⁷:



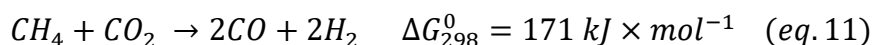
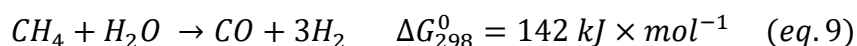
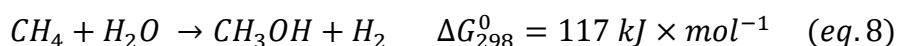
Como visto, por ter o menor valor de ΔG_{298}^0 a reação que leva a CO₂ é preferencial, tanto que esta reação é conhecida como oxidação total de metano. Além disso, também podem ocorrer reações denominadas Oxidação Parcial de Metano (POCM), como consta abaixo:^{47,52}



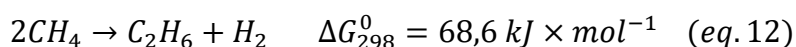
Além destas reações paralelas, também podem ocorrer reação entre os reagentes e os produtos formados, o que aumenta ainda mais a complexidade desta reação. Como visto, um dos maiores desafios para as reações de OCM é a seletividade, devido à abundância de reações possíveis.

O processo conhecido como reforma do metano é a reação do metano frente a moléculas oxigenadas, excluindo-se O₂, processo este altamente endotérmico favorecido

termodinamicamente a temperaturas altas^{47,57} e que tem sido pesquisado no âmbito da fotocatalise para realizar as reações em condições brandas⁵⁸. As principais reações estudadas são com H₂O e CO₂. Quando CH₄ reage com H₂O a reação é chamada reforma a vapor de metano (SRM, do inglês: *steam reforming of methane*) e quando CH₄ reage com CO₂ a reação é chamada de reforma seca do metano (DRM, do inglês: *dry reforming of methane*). As reações que ocorrem são as seguintes⁴⁷:



Finalmente, há o acoplamento não-oxidativo de metano (NOCM), onde se acopla duas moléculas de metano. O interesse nesse tipo de reação é justificado, pois é um processo mais econômico e que ocorre em uma única etapa e não tem reações paralelas que levem a produtos indesejados, ao passo que sua desvantagem está na dificuldade de ativar metano por causa da força da ligação C-H⁵⁹. Portanto, a fotocatalise é uma saída bastante interessante para a realização deste tipo de reação. Em 1998 surge um dos primeiros trabalhos relevantes de NOCM utilizando fotocatalise⁶⁰, o que mostra que é um campo de pesquisa ainda bastante recente. Trabalhos nesta área de pesquisa mostram a importância do radical metil para que a reação ocorra e seja seletiva para produtos tipo C₂^{47,59}, o que também indica que o catalisador escolhido para este tipo de reação deve conseguir funcionar em condições não-oxidativas. A reação de NOCM é a seguinte⁴⁷:



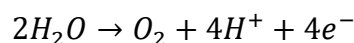
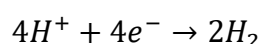
2.6 ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco (ZnO) é um composto sólido, de coloração branca, estável e de baixo custo. Possui *band-gap* direto de 3,37 eV, grande energia de excitação de ligação (60 meV) e intensa absorção no ultravioleta a temperatura ambiente^{61,62}. ZnO apresenta diversas vantagens, tais como⁶³: baixo custo relativo, numerosas vacâncias de oxigênio, alta produção de íons hidroxila, é também biodegradável, não-tóxico e biocompatível para muitas aplicações. Este

semicondutor pode ser aplicado como⁶⁴: cristal fotônico, diodos emissores de luz, fotodetector, células solares e tem ampla pesquisa na aplicação de degradação de corantes⁶⁵.

São três as possíveis estruturas cristalinas de ZnO conhecidas: wurtzita, blenda de zinco e *rocksalt*. A estrutura cristalina mais comum é a wurtzita⁶³, que é um sistema cristalino hexagonal de grupo espacial P6₃mc, com parâmetros $a = 3,2495 \text{ \AA}$ e $c = 5,2069 \text{ \AA}$, onde a ligação covalente possui um forte caráter iônico. A estrutura do ZnO wurtzita pode ser descrita da seguinte forma⁶⁶: planos alternados compostos de O²⁻ e Zn²⁺ coordenados tetraedricamente ao longo do eixo c, o seu plano polar mais comum é o (0001), mas possui também duas faces (2 $\bar{1}\bar{1}0$) e (01 $\bar{1}0$) que são não-polares, mas que possuem energia menor que a face (0001).

Em fotocatalise, ZnO atua pelo mecanismo já descrito pelos princípios anteriormente mencionados. É conhecido o mecanismo de atuação do ZnO para a degradação de poluentes⁶¹, onde a formação de radicais promovem a degradação de corantes. Em reações do tipo *water splitting*, um procedimento semelhante ocorre, com a diferença que os elétrons da banda de condução reduzem H⁺ para H₂ e a água é oxidada pelos buracos na banda de valência para gerar O₂²⁹. As reações são as seguintes:



Para evitar que a reação entre H₂ e O₂ produza H₂O, um agente de sacrifício é utilizado. O agente de sacrifício atua como um agente redutor, formando produtos que não irão reagir com o H₂ formado, evitando assim a reação reversa (O₂ + H₂ → H₂O)²⁰. Dentre os agentes de sacrifícios mais utilizados, pode-se destacar os álcoois⁶⁷.

2.7 SIMONKOLLEITA

Simonkolleita é um mineral de fórmula estrutural Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O que foi reportado na literatura pela primeira vez em 1985⁶⁸. O nome é uma homenagem aos mineralogistas Werner Simon e Kurt Kolle e a maioria dos trabalhos sobre este mineral está na área de corrosão^{69,70}. Ele é facilmente reconhecido pela sua forma⁶⁹: cristais hexagonais perfeitos, coloração branca e possui um plano de clivagem na direção (001). As camadas hexagonais de simonkolleita são formados por octaedros de ZnO₆ interconectados com tetraedros de ZnO₃Cl que se alinham ao longo do eixo c na estrutura 3D^{71,72}. Simonkolleita possui vacâncias de

oxigênios ativos elétrica e quimicamente⁶⁹ o que faz aumentar a condutividade do material. A simonkolleita tem as seguintes propriedades de sólido⁷³: sistema cristalino trigonal, sistema de rede hexagonal, grupo espacial $R\bar{3}m$, $a = b = 6,34 \text{ \AA}$ e $c = 23,66 \text{ \AA}$. A Figura 3 mostra a estrutura da simonkolleita, em visão lateral e de topo.

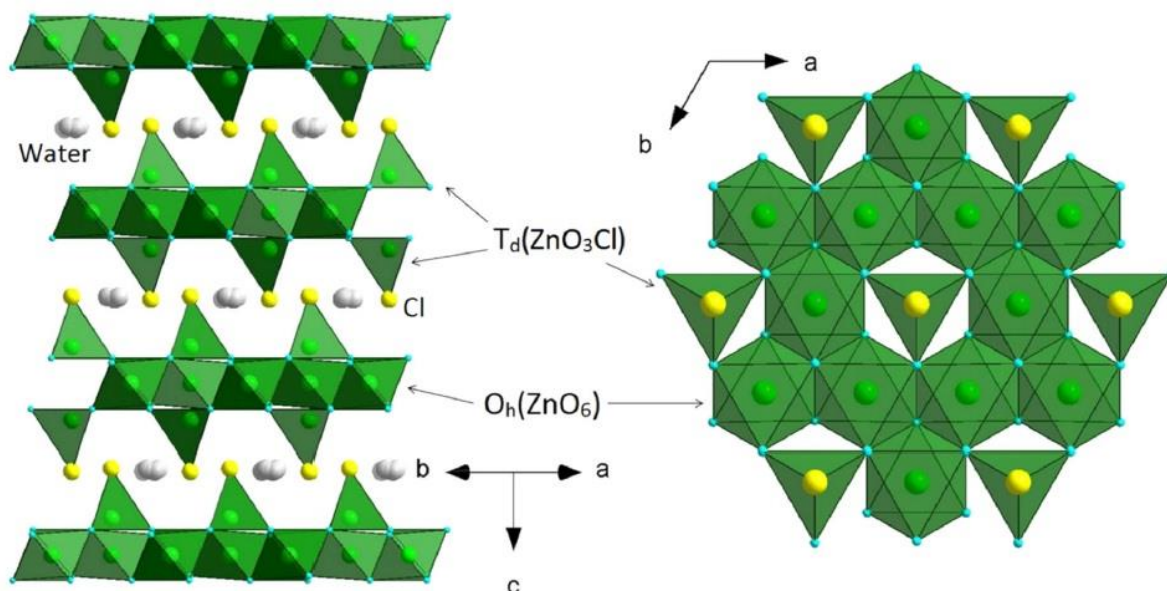


Figura 3. Estrutura do mineral simonkolleita⁷¹.

2.8 LÍQUIDOS IÔNICOS

Líquidos iônicos (LIs) podem ser definidos como sais que são líquidos a temperaturas baixas (menores que 100 °C) e tem baixa viscosidade relativa.⁷⁴ Estas estruturas têm propriedades bastante interessantes, tais como⁷⁵: baixa pressão de vapor, não-inflamabilidade, miscibilidade com íons orgânicos e inorgânicos, hidrofobicidade, entre outros.

Sabe-se que nanopartículas metálicas não são estáveis em solução, pois é mais termodinamicamente favorável a formação de aglomerados (*bulks* metálicos).⁷⁶ Assim, os LIs surgem como uma alternativa bastante viável para a síntese e a estabilização de nanopartículas metálicas. Particularmente, os LIs baseados no íon alquilimidazólio tem chamado a atenção devido a um aspecto importante: possuem estruturas pré-organizadas por ligações de hidrogênio que induzem direcionalidade estrutural.⁷⁷ Esta propriedade pode ser utilizada como um modelo (*template*) para a síntese de nanoestruturas bem definidas, espontâneas e ordenadas. Vários trabalhos têm utilizado este tipo de líquido iônico com grande eficácia, sintetizando diversas

nanopartículas com morfologias variadas.⁷⁸⁻⁸³ A estrutura do sal 1-alkil-3-metil-imidazólio pode ser visualizada na Figura 4.

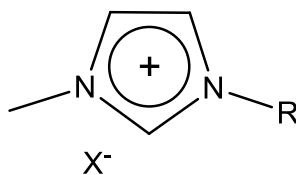


Figura 4. Estrutura do sal baseado no cátion 1-alkil-3-metil-imidazólio.

ZnO já tem sido sintetizado a partir de líquidos iônicos. No entanto, as principais sínteses obtidas envolvem processos em muitas etapas e usam precursores de zinco de estrutura mais complexa para reagirem com o líquido iônico, por exemplo, bromoacetato de zinco com o líquido iônico $\text{LiN}(\text{Tf})_2$.⁸⁴ ZnO sintetizado a partir de líquido iônico baseado no cátion imidazólio também foi obtido ao se utilizar um precursor de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e sal de imidazólio contendo um ácido carboxílico na estrutura do cátion.⁸⁵ Encontra-se síntese de ZnO utilizando sais de alquilimidazólio, mas com precursor de acetato de zinco, obtendo-se nanoestruturas e microestruturas.⁸⁶ Também utilizando sal de alquilimidazólio, mas um precursor de nitrato de zinco, foi possível obter nanoestruturas (mas de tamanho maior que 200 nm) de ZnO com morfologia de flor e agulha.⁸⁷ Ainda é reportado o uso de sais de 1-alkil-dimetilimidazólio com precursor de acetato de zinco, obtendo-se diferentes morfologias.⁸⁸ Interessante, todos os artigos aqui citados tinham o pico (101) de DRX como o mais intenso.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os líquidos iônicos (LIs) utilizados foram cloreto de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio e cloreto de 1-*n*-decil-3-metil-imidazólio, sintetizados no grupo. O cloreto de zinco (97% P.A.) foi obtido da Neon, o óxido de zinco comercial foi obtido da Merck e o hidróxido de sódio (97%) foi obtido da Neon. Os solventes de grau analítico utilizados nas reações de síntese foram obtidos da Vetec e usados como recebidos.

Os materiais sintetizados foram caracterizados por espectroscopia de ultravioleta, espectroscopia de infravermelho, difração de raios X, análise de área, microscopia eletrônica, espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e análise termogravimétrica (TGA). Espectros de reflectância foram obtidos em um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV-2450, os espectros de infravermelho foram obtidos em um equipamento Bruker Alpha-P (64 scans, 4 cm⁻¹ de resolução) em modo de reflexão atenuada. A análise de difração de raios X (DRX) foi efetuada em um difratômetro D-5000 Siemens-Bruker-AXS (40 kV, 25 mA, radiação CuK α), foi utilizado um passo de 0,05°, uma varredura de 10° a 100° e tempo de contagem de 1 segundo por passo.

A análise de área foi realizada em um equipamento TriStar AAA utilizando a técnica de Brunauer-Emmett-Teller (BET). A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada em um equipamento JEOL JEM1200 EXII (operado a 80 kV). As condições de pré-tratamento para as amostras foram as seguintes: 100 mg de amostra foram colocados em recipiente apropriado e ficaram sob vácuo e temperatura (120 °C) até que se obtivesse massa constante.

O preparo da amostra da seguinte forma: poucos miligramas do material sintetizado foram colocados em um eppendorf e adicionou-se acetona como solvente; então a dispersão foi sonicada em ultrassom por trinta minutos. Cinco gotas desta dispersão foram depositadas sobre uma tela de cobre de 400 mesh revestida com filme de carbono.

Além da MET, foi realizado microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento Zeiss EVO MA10 operando a 20 kV (utilizou-se 5 mg de amostra); junto ao equipamento de MEV estava acoplado o detector EDS.

Finalmente, o TGA foi realizado em um instrumento SDT Q600 da TA Instruments, em cadinho de alumina, sob atmosfera oxidante com fluxo de 100 mL.min⁻¹, sendo que as amostras foram aquecidas até 800 °C numa velocidade de 20 °C.min⁻¹.

Os líquidos iônicos sintetizados e os adutos iônicos alquilimidazólios formados foram analisados por Ressonância magnética nuclear (RMN), sendo feitas análises de Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H) e Ressonância magnética nuclear de carbono (RMN-¹³C). Os RMNs foram realizados em um equipamento Varian 400MHz (padrão interno: TMS) e as amostras foram dissolvidas em acetonitrila deuterada.

3.2 SÍNTESE DOS SEMICONDUTORES

3.2.1 Síntese dos adutos

Em um frasco Schlenk foram colocados o cloreto 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl) e o cloreto de zinco (ZnCl₂), em diferentes proporções, a saber: 1:1 (5 mmol LI/5 mmol ZnCl₂), 2:1 (10 mmol LI/5 mmol ZnCl₂) e 4:1 (20 mmol LI/5 mmol ZnCl₂). O ZnCl₂ foi previamente macerado com gral e pistilo de ágata até que o sólido adquirisse a aparência de um sólido em pó fino. O sistema foi colocado em um banho já pré-aquecido (80 °C) e sob agitação magnética durante o tempo de 1 hora. ZnCl₂ dissolveu-se no líquido iônico, formando uma solução homogênea levemente acinzentada. O aduto formado é o triclorozincato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.ZnCl₃) e a sua estrutura é mostrada na Figura 4.

O mesmo procedimento foi efetuado utilizando-se o cloreto de 1-*n*-decil-3-metilimidazólio (DMI.Cl), exceto na variação das proporções LI/ZnCl₂, sendo que, para este LI, foi sintetizado apenas 1:1 (5 mmol LI/5 mmol ZnCl₂). O aduto formado é o triclorozincato de 1-*n*-decil-3-metilimidazólio (DMI.ZnCl₃) e a sua estrutura é mostrada na Figura 5.

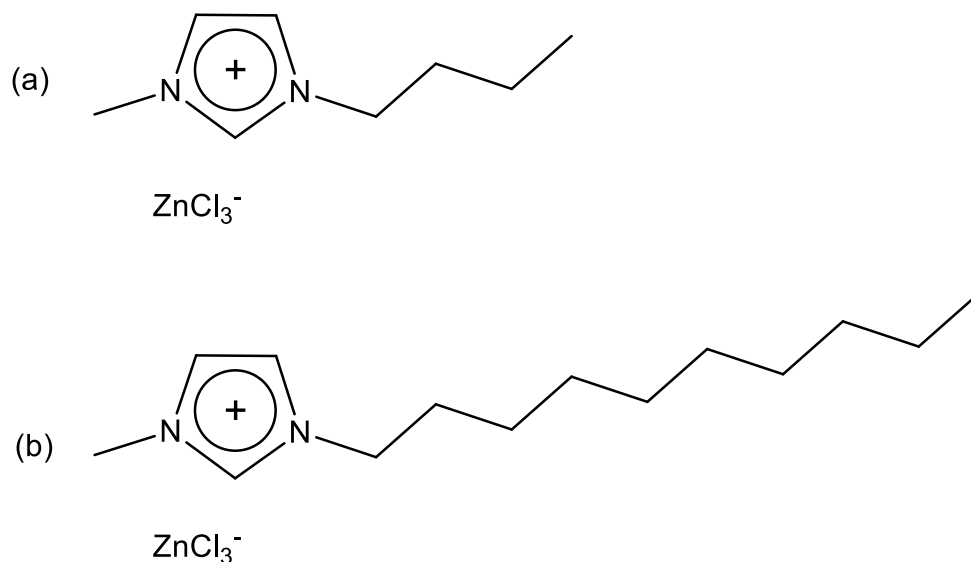


Figura 5. Estrutura dos adutos de (a) BMI.ZnCl₃ e (b) DMI.ZnCl₃.

3.2.2 Síntese dos óxidos de zinco

Após decorrido o tempo reacional, adicionou-se lentamente, gota a gota, 1 mL de uma solução de NaOH 10 mol/L, previamente preparada. Observou-se que, em menos de 5 minutos, houve formação de sólido dentro do frasco Schlenk. Deixou-se a reação ocorrer em dois tempos diferentes: em 5 h e 20 h, a fim de se avaliar o efeito do tempo no rendimento da reação.

Com o término da reação, foi realizado o processo de isolamento das nanopartículas (NPs) de ZnO. Portanto, adicionou-se acetonitrila e centrifugou-se o sistema a 3500 rpm por 20 minutos. Repetiu-se a operação com acetonitrila, mas reduzindo o tempo de centrifugação para 10 minutos. Na sequência, fez-se lavagem e centrifugação do sistema com água deionizada (duas vezes) também por 10 minutos a 3500 rpm e, finalmente, repetiu-se o último passo utilizando acetona. Os sólidos isolados foram deixados secando à atmosfera ambiente durante a noite e, no dia seguinte, foram secos sob vácuo, em um aparato de vidro, durante 3 horas.

3.2.3 Síntese do mineral simonkolleita

Durante o processo de síntese, além de se variar as proporções entre o líquido iônico e o cloreto de zinco, também variou-se a concentração da solução de NaOH. Utilizando o processo já descrito acima, foi adicionado para algumas reações 1 mL de uma solução de NaOH

1 mol.L⁻¹. Imediatamente, é possível observar, visualmente, diferenças notáveis: a coloração da solução fica branca, mantendo-se totalmente branca após o fim da reação. Esperava-se, com esta reação, também chegar ao produto desejado (ZnO), mas através da caracterização (ver Resultados e Discussão), descobriu-se tratar-se do mineral simmonkolleita, de fórmula molecular Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O.

3.3 REATOR, LÂMPADA E QUANTIFICAÇÃO

O reator utilizado para as reações fotocatalíticas foi de quartzo, de 57 mL de volume, possuindo entrada e saída de água, ranhuras para introdução de placa (que contém o catalisador) e cabeça de aço inoxidável com válvula do tipo esfera (utilizada para purgação do sistema quando fechado) e septo para retirada de alíquotas com seringa de cromatografia.

Foi utilizada como fonte de luz uma lâmpada de Xe (Cermax, PE300BUV) de 300W (operando a 15,0 A) com fonte de alimentação (Perkin Elmer, PS300-12). Os produtos das reações foram quantificados por Cromatografia Gasosa, utilizando um equipamento Agilent Technologies 6820 CG System.

3.4 REAÇÕES DE *WATER-SPLITTING*

No reator foi adicionado 6 mL de água deionizada e o catalisador (1-8 mg). Em seguida, o sistema foi sonificado em ultrassom por 30 minutos. Após o término, o catalisador se encontrava bem disperso no solvente. Então, adicionou-se 2 mL de etanol e fechou-se o sistema. Foi realizado uma purga de 10 minutos com argônio e depois de 5 minutos com vácuo (o mínimo possível para remover somente o oxigênio). Uma alíquota de 50 µL foi injetado no CG, a fim de se confirmar que havia baixa quantidade de oxigênio presente. Repetiu-se a operação, quando necessário, de purgar o reator até que a quantidade oxigênio presente fosse desprezível.

Após isso, o reator foi colocado em frente à lâmpada de Xe a 25,0 °C e retirou-se alíquotas de 50 µL de trinta em trinta minutos durante 3 horas. A partir disto, montou-se um gráfico da produção de hidrogênio a partir da água utilizando os catalisadores de ZnO e simmonkolleita.

3.5 REAÇÕES DE ATIVAÇÃO DE METANO

As reações de ativação de metano foram realizadas no reator já descrito acima e também na mesma lâmpada de Xe. Inicialmente, fez-se uma suspensão do catalisador (50 mg) em metanol, que foi depositada em uma placa de vidro sob aquecimento. Com a evaporação do solvente, o catalisador ficou aderido à superfície da placa. Então, introduziu-se placa de vidro contendo o catalisador dentro do reator e fechou-se o sistema. Foi feita purga com Ar durante 10 minutos seguido de purga com vácuo por cinco minutos. O metano foi introduzido dentro do reator através de um balão de borracha acoplado com uma ponteira de seringa; deixou-se o gás entrar no reator durante 20 minutos para garantir que o mesmo ficasse saturado de gás. Após a saturação do reator, retirou-se uma alíquota de 50 μL e injetou-se no CG a fim de verificar a quantidade de metano contida no reator, bem como de outros gases.

Finalmente, o reator foi colocado em frente à lâmpada de Xe durante 3 horas. Após esse tempo, foi retirada uma alíquota de 50 μL e injetada no CG para quantificar os gases foram produzidos.

Esta reação também foi efetuada com os reagentes na proporção 1:1. Foi introduzido em um reator de aço inoxidável – após evacuação e purga da linha – CH_4 e O_2 em pressões iguais. A mistura gasosa foi transferida para o reator de quartzo da mesma forma descrita acima (com balão de borracha) e a reação fotocatalítica também seguiu o procedimento já descrito. Também foram realizados testes fotocatalíticos com proporções 5:1 e 10:1 de $\text{CH}_4:\text{O}_2$ nas mesmas condições descritas de introdução do gás, reação e análise.

Também foi realizado reação de ativação de metano na presença de água. Utilizou-se o mesmo procedimento já descrito para a reação de *water splitting*, com a diferença que ao final se introduziu metano da mesma forma descrita acima. Este sistema seguiu as mesmas condições reacionais e de análise descritas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

Inicialmente, foi feita a síntese dos adutos iônicos alquilimidazólio (BMI.ZnCl₃ e DMI.ZnCl₃) utilizando-se um LI (BMI.Cl ou DMI.Cl) e um precursor de zinco (ZnCl₂), seguindo metodologia similar já reportada.²⁵ Após a reação de formação do aduto, foi adicionado uma solução de NaOH (1 mol.L⁻¹ ou 10 mol.L⁻¹) para a formação dos produtos. Dois diferentes materiais híbridos baseados em zinco foram obtidos a depender da concentração da solução de NaOH utilizada e com diferentes morfologias a depender da proporção LI/ZnCl₂ empregada. Diferentes tempos reacionais foram estudados na síntese dos materiais obtidos para se avaliar a influência do tempo sobre a morfologia e o tamanho das partículas formadas. O esquema da síntese do aduto e dos materiais híbridos baseados em zinco encontra-se na Figura 6.

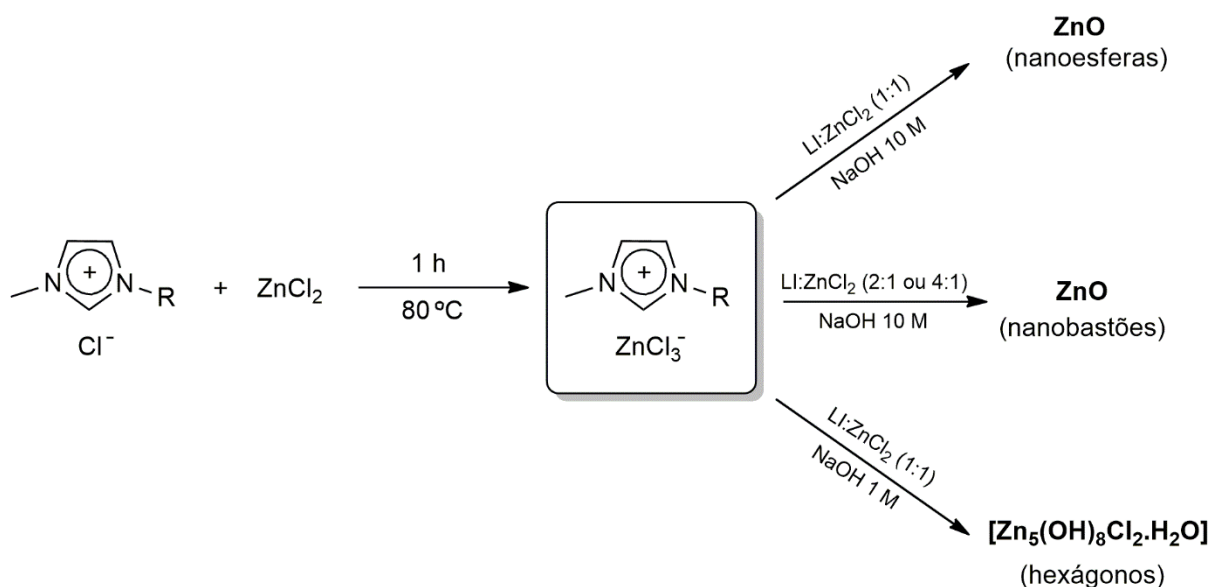


Figura 6. Esquema da síntese do aduto iônico e dos materiais híbridos baseados em zinco.

A confirmação da formação do aduto iônico alquilimidazólio formado foi feita por RMN. Os espectros obtidos encontram-se na Figura 7 e a Tabela 1 mostra a atribuição dos sinais para todos os espectros. Os espectros individuais de RMN dos líquidos iônicos e os espectros de RMN-¹H dos adutos podem ser conferidos nos anexos deste trabalho. Todos os espectros foram efetuados utilizando acetonitrila deuterada. Através das diferenças observadas

nos deslocamentos químicos de ^1H e ^{13}C dos LIs de partida (RMI.Cl) e dos adutos iônicos (RMI.ZnCl₃), pode-se constatar que a reação de formação dos produtos ocorreu de forma satisfatória.

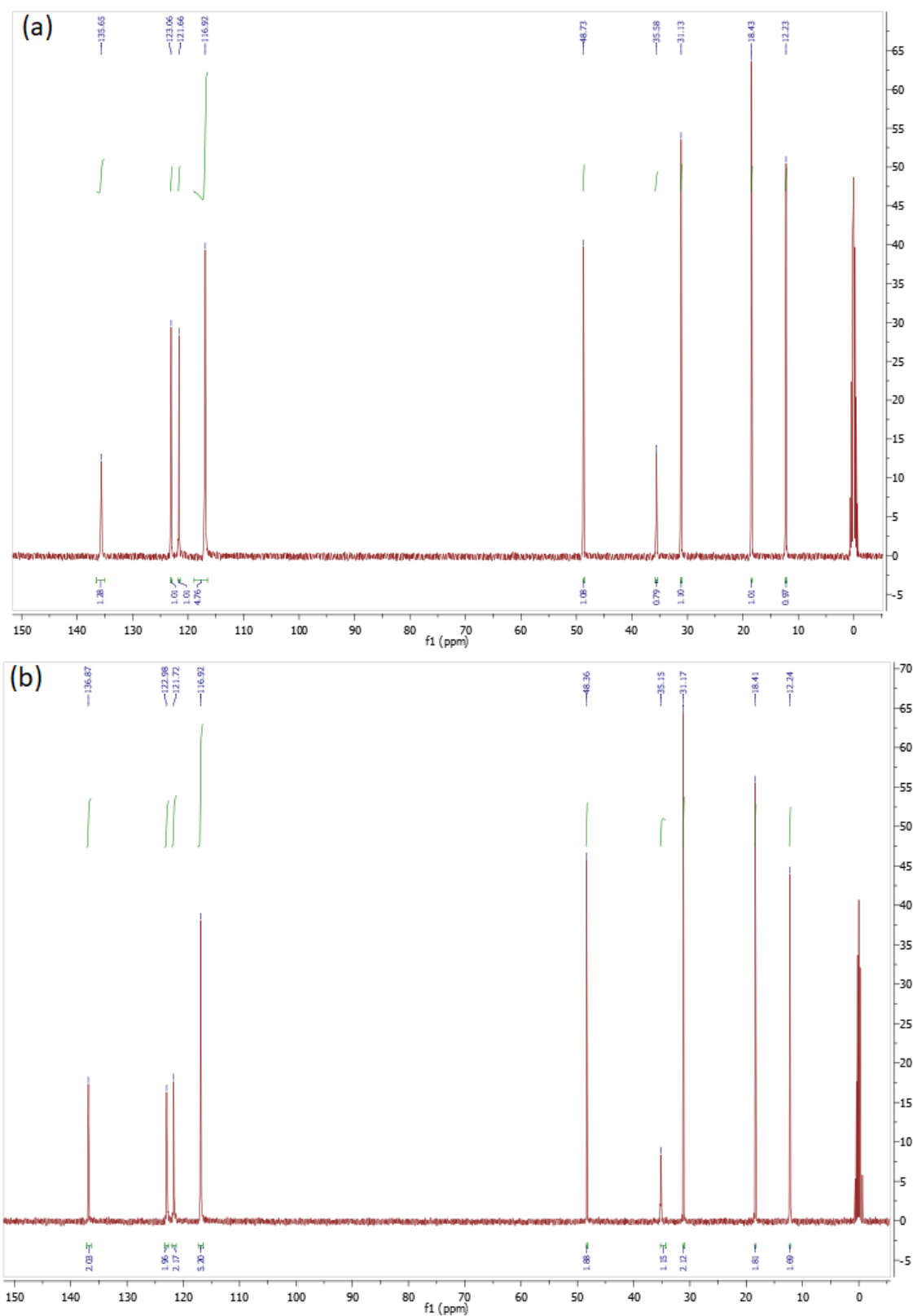
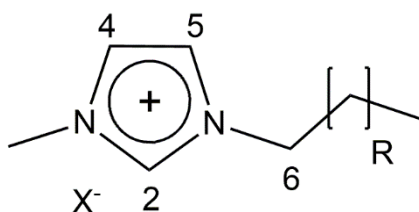


Figura 7. Espectros de RMN- ^{13}C para os adutos iônicos formados (a) BMI.ZnCl₃ e (b) DMI.ZnCl₃.

Tabela 1. Atribuição dos deslocamentos químicos de RMN para os líquidos iônicos.



X ⁻	R	δ (ppm)							
		C2	H2	C4	H4	C5	H5	C6	H6
Cl ⁻	2	136,9	7,79	122,9	6,56	121,7	6,51	48,4	3,86
ZnCl ₃ ⁻	2	135,6	7,83	123,1	6,54	122,7	6,51	48,7	3,29
Cl ⁻	8	136,9	8,71	122,9	6,60	121,7	6,58	48,4	3,32
ZnCl ₃ ⁻	8	135,5	7,86	123,1	6,59	121,7	6,56	49,0	3,32

Na reação de formação do aduto iônico (ver Figura 5) considerou-se que seu rendimento é de 100%, por ser a formação de um sal. A mudança de aspecto da reação é praticamente instantânea e constante durante todo o período reacional restante, sendo visualmente constatável que em no máximo cinco minutos toda a reação fica homogênea, límpida e com uma coloração levemente acinzentada.

Os produtos obtidos pelas sínteses realizadas foram isolados mediante lavagens com diferentes solventes seguidas de centrifugação e posterior secagem sob vácuo. Ao final do isolamento, a aparência dos materiais sintetizados era idêntica: sólido em pó, branco, estável ao ar, não-higroscópico.

Os rendimentos obtidos para as sínteses realizadas e as condições experimentais utilizadas encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Condições experimentais e rendimentos dos materiais sintetizados

Material	Tempo (h)	LI	LI:ZnCl ₂	NaOH (M)	Rendimento (%)
ZnO (BMI, 5 h, 1:1)	5	BMI.Cl	1:1	10	95
ZnO (BMI, 18 h, 1:1)	18	BMI.Cl	1:1	10	83
ZnO (BMI, 5 h, 2:1)	5	BMI.Cl	2:1	10	57
ZnO (BMI, 20 h, 2:1)	20	BMI.Cl	2:1	10	82
ZnO (BMI, 5 h, 4:1)	5	BMI.Cl	4:1	10	97
ZnO (BMI, 20 h, 4:1)	20	BMI.Cl	4:1	10	74
SKT (5 h)	5	BMI.Cl	1:1	1	23
SKT (20 h)	20	BMI.Cl	1:1	1	28
ZnO (DMI, 5 h, 1:1)	5	DMI.Cl	1:1	10	90
ZnO (DMI, 20 h, 1:1)	20	DMI.Cl	1:1	10	88

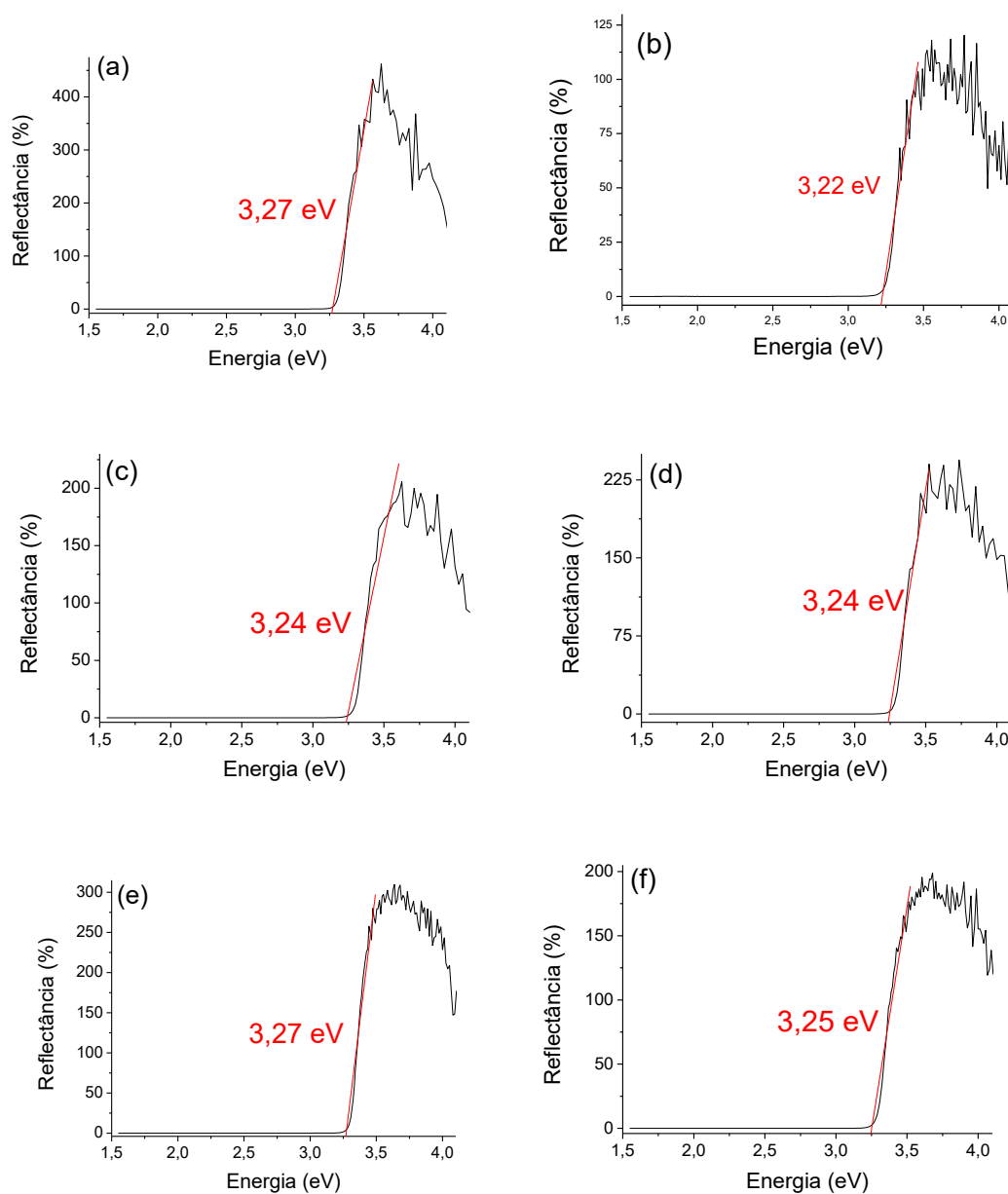
Dos resultados obtidos para os produtos desejados nota-se que, de uma forma geral, o rendimento é próximo em qualquer tempo reacional. Devido a este fator e somado às imagens obtidos por microscopia (veja-se adiante), concluiu-se que o tempo ótimo para a reação de síntese dos materiais é de 5 h. Para ambos os LIs utilizados os rendimentos apresentaram variação desprezível. Reações efetuadas com maior proporção de LI também apresentaram variação desprezível no rendimento.

O que se conclui dos dados presentes é que o principal fator para esta reação que determina qual material híbrido baseado em zinco será formado é a concentração da solução de NaOH. A proporção de LI/ZnCl₂ interfere apenas na morfologia do material conforme as imagens de microscopia (veja-se adiante).

Eventuais variações de rendimento podem ser devidas ao isolamento dos materiais, pois são necessárias três lavagens com diferentes solventes, o que vem a constituir fonte de perda de material. As reações de síntese da simonkolleita apresentaram um baixo rendimento mesmo quando o tempo reacional era maior. Cousy et al.⁷¹ estudaram a influência da razão OH:Zn na reação de formação da simonkolleita, concluindo que ele é levemente favorecido em meio ácido, enquanto que alta razão OH:Zn favorece a formação de ZnO. O que se pode inferir é que possivelmente a formação do mineral simonkolleita é uma etapa intermediária para a síntese de ZnO por este processo. Quando há quantidade suficiente de NaOH (10 mol.L⁻¹), o produto

formado é ZnO, pois a formação desse mineral é favorecido em meio básico⁷¹; quando a quantidade é baixa (1 mol.L⁻¹), o produto é a simonkolleita.

Foi calculado o valor de *band-gap* para ZnO e simonkolleita sintetizados, a partir da obtenção do espectro de reflectância do UV-Vis, onde o comprimento de onda foi convertido para elétrons-volts (eV). Traçou-se uma reta sobreposta ao espectro onde o valor de reflectância fosse zero para se encontrar o valor de *band-gap*. A Figura 8 mostra os espectros obtidos e os valores calculados para o *band-gap* de cada amostra.



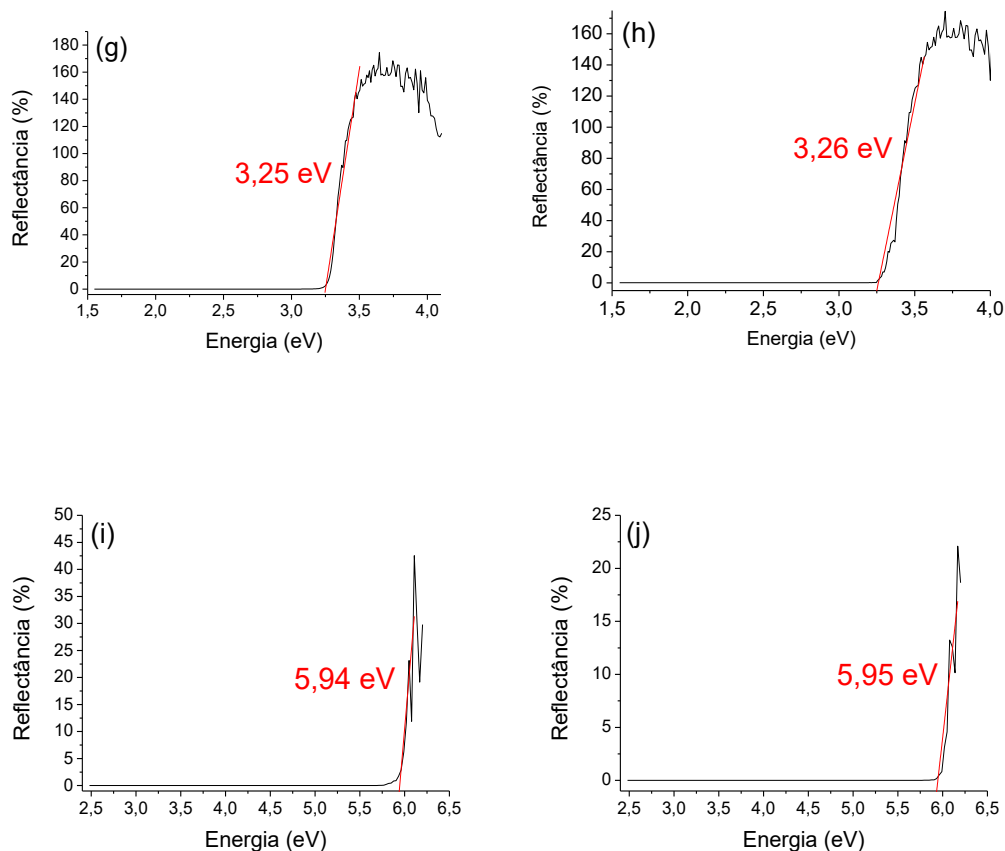


Figura 8. Determinação de *band-gap* para as amostras de ZnO e simonkolleita preparadas em diferentes condições. As reflectâncias se referem (a) ZnO (BMI, 5 h, 1:1), (b) ZnO (BMI, 18 h, 1:1), (c) ZnO (BMI, 5 h, 2:1), (d) ZnO (BMI, 20 h, 2:1), (e) ZnO (BMI, 5 h, 4:1), (f) ZnO (BMI, 20 h, 4:1), (g) ZnO (DMI, 5 h, 1:1), (h) ZnO (DMI, 20 h, 1:1), (i) SKT (5 h), (j) SKT (20 h).

O ZnO comercial tem *band-gap* de 3,37 eV. Observa-se pelos resultados que os ZnO obtidos pelo método proposto neste trabalho possuem valor ligeiramente menor que o valor conhecido, sendo a média destes 3,25 eV. Constata-se que o valor obtido praticamente não muda quando há variação de LI, nem do tempo reacional e nem da proporção LI/ZnCl₂. Em um estudo anterior²⁵ que empregou o mesmo LI desta dissertação também foi observado diminuição do valor de *band-gap* do semiconductor Ta₂O₅ sintetizado em relação ao comercial o que se atribui ao tamanho das nanopartículas e a aglomeração das mesmas. No caso presente, como o *band-gap* praticamente não se alterou com o aumento do tamanho das nanopartículas, a aglomeração do material – como é possível observar nas imagens de microscopia eletrônica (veja-se adiante) – é um dos fatores que podem contribuir para a explicação desse fenômeno, mas não se pode descartar a presença do LI na superfície do material (fortemente adsorvido ou

ligado quimicamente), já que o mesmo LI trouxe o mesmo efeito para diferentes semicondutores sintetizados.

O mineral simonkolleita possui um valor de *band-gap* maior que ZnO. De igual modo para o ZnO, o valor obtido não muda com a variação de tempo reacional. Não foi encontrado na literatura algum trabalho que contivesse o valor do *band-gap* para o mineral simonkolleita. Isto se deve, provavelmente, aos estudos feitos até o presente visarem sobre corrosão.

A confirmação de que as estruturas obtidas foram ZnO e simmonkoleita foi obtida por difração de raios X (DRX). A Figura 9 mostra os difratogramas obtidos e a atribuição dos picos para as amostras sintetizadas com NaOH 10 mol.L⁻¹.

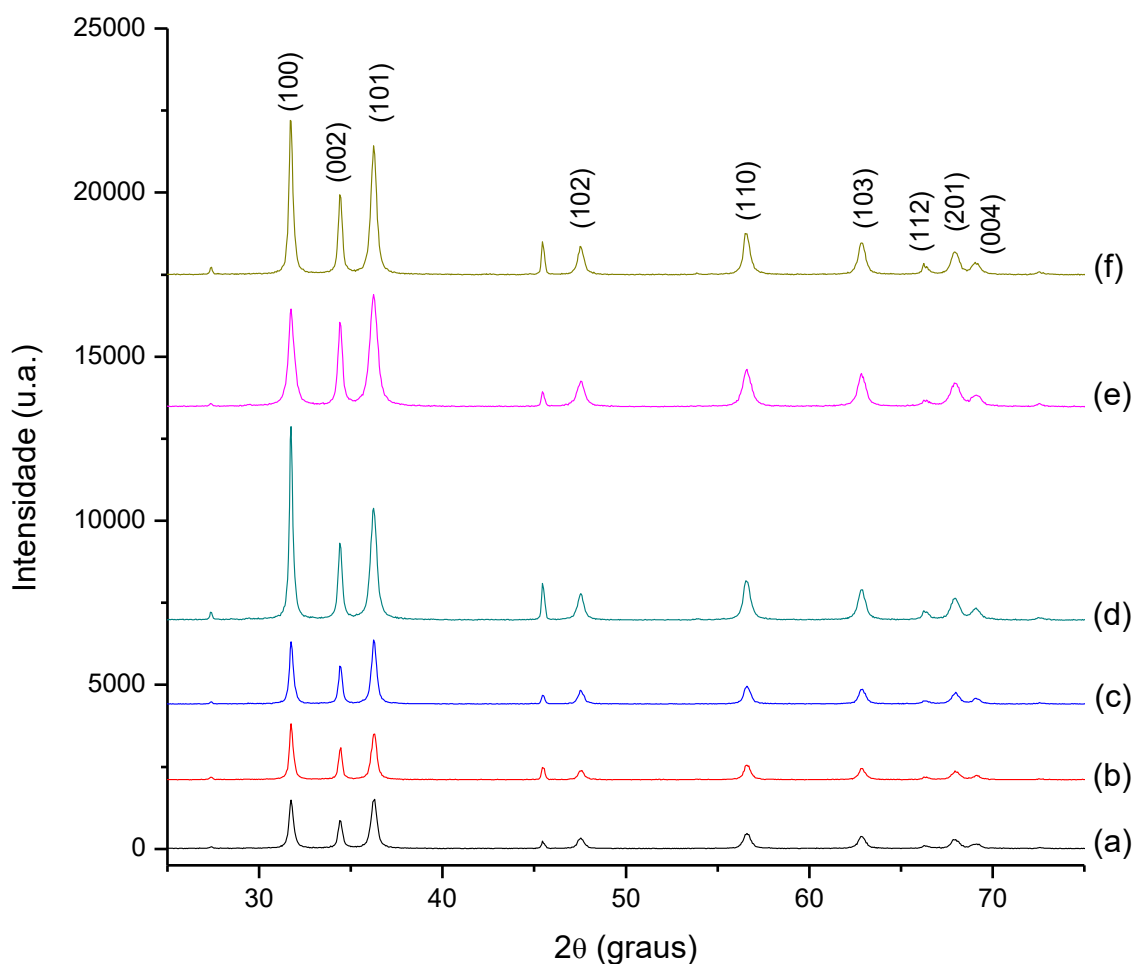


Figura 9. Difratogramas dos materiais sintetizados com NaOH 10 mol.L⁻¹. (a) ZnO (BMI, 5 h, 1:1), (b) ZnO (BMI, 5 h, 2:1), (c) ZnO (BMI, 20 h, 2:1), (d) ZnO (BMI, 5 h, 4:1), (e) ZnO (BMI, 20 h, 4:1) e (f) ZnO (DMI, 5 h, 1:1).

A primeira constatação feita com a obtenção dos difratogramas é que o material sintetizado é cristalino. Os picos (100), (002) e (101) são bem característicos de ZnO hexagonal, estrutura cristalina wurtzita, grupo espacial $P6_3mc$. A comparação foi feita utilizando-se o Programa Crystallographica e foi possível observar que entre os difratogramas das amostras e o difratograma padrão havia uma excelente sobreposição. Observa-se também que, diferentemente do ZnO comercial, a face de maior intensidade é (100) o que mostra um crescimento preferencial nesta face devido ao efeito do LI presente. Este crescimento preferencial é muito interessante, visto que é reportado na literatura que esta face é a mais favorável energeticamente e que a energia de interação por unidade de área entre a água e a superfície do ZnO é 55,1% maior quando há vacâncias na face (100) do que quando não há.⁸⁹ Um estudo dos defeitos em ZnO⁹⁰ mostrou que vacâncias de oxigênios são doadores profundos e possuem alta energia de formação em semicondutores tipo-n. Como a presença de doadores interfere na estrutura eletrônica, isto corrobora o resultado obtido por UV-Vis, onde se observou uma diminuição do valor de *band-gap* dos materiais obtidos em relação ao comercial. Assim, fica evidenciado de que além de induzir um crescimento preferencial da face (100), o LI também induz à formação de vacâncias de oxigênio.

O resultado dos difratogramas das amostras sintetizadas com NaOH 1 mol.L⁻¹ levaram a conclusão – mediante comparação também utilizando o Programa Crystallographica – que o produto obtido é o mineral simonkolleita, que possui fórmula molecular Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O. O sistema cristalino deste mineral é o Trigonal, classe Hexagonal Escalenohedral, grupo espacial $R\bar{3}m$ (PDF 7-155). A forma hexagonal (veja-se imagens de microscopia) obtida na síntese desse produto é característica deste material. A Figura 10 mostra o difratograma obtido para este material. É visível um crescimento preferencial na direção (003), o que está de acordo com resultado encontrado na literatura⁹¹. Sithole *et al*⁶⁹ propõem que este crescimento preferencial está relacionado a planos reticulares altamente ordenados e que se pode concluir por uma estrutura lamelar, o que coincide com as imagens de MEV obtidas (veja-se adiante). Também é reportado⁷¹ que uma baixa razão OH/Zn (entre 0,5 e 1,5) leva à formação de simonkolleita.

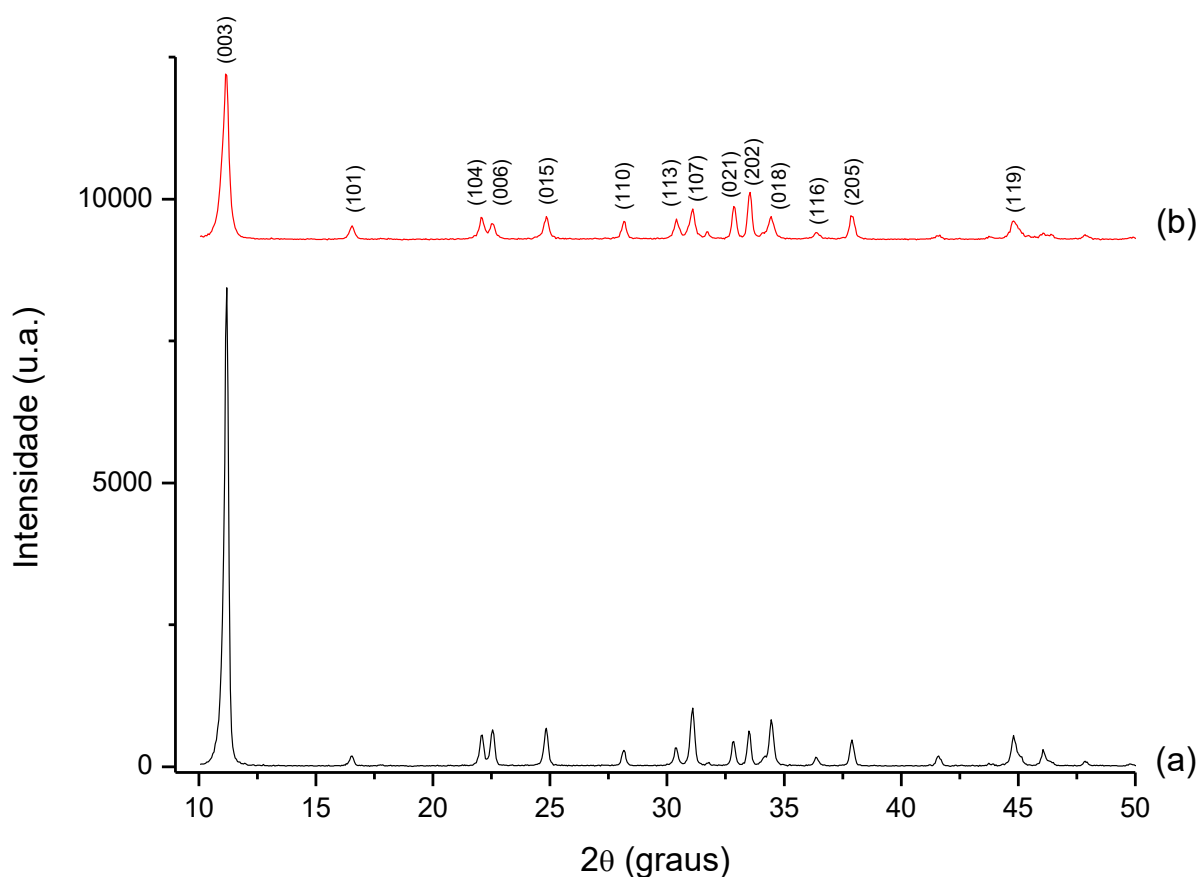


Figura 10. Difratogramas obtidos para os materiais sintetizados com NaOH 1 mol.L⁻¹ (a) SKT (5 h) e (b) SKT (20 h).

Para os materiais sintetizados foram feitas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), esta última juntamente com EDS. Observa-se facilmente que, para as amostras sintetizadas com NaOH 10 mol.L⁻¹, o tipo de morfologia depende da proporção LI/ZnCl₂. Já é reportado que as condições de reação interferem fortemente na morfologia e no tamanho das nanopartículas⁹². Observa-se que com o aumento da relação LI/ZnCl₂ ocorre a formação dos nanobastões de ZnO. Esta constatação pode ser explicada por um efeito direcionador do LI no ZnO. Em todos os casos, os materiais mostram-se bastante aglomerados, apesar do processo de dispersão em ultrassom efetuado. Os diâmetros obtidos são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Diâmetros e larguras obtidos para as amostras sintetizadas

Amostra	Tamanho médio
ZnO (BMI, 5 h, 1:1)	40 ± 18 nm
ZnO (BMI, 18 h, 1:1)	45 ± 22 nm
ZnO (BMI, 5 h, 2:1)	30 ± 10 nm (largura) 94 ± 38 nm (comprimento)
ZnO (BMI, 20 h, 2:1)	19 ± 17 nm
ZnO (BMI, 5 h, 4:1)	24 ± 9 nm (largura) 115 ± 80 nm (comprimento)
ZnO (BMI, 20 h, 4:1)	19 ± 6 nm (largura) 85 ± 60 nm (diâmetro)
SKT (5 h)	609 ± 429 nm

Interessantemente, observa-se que apesar de um crescimento muito visível na largura, o diâmetro das partículas diminui conforme a proporção $LI/ZnCl_2$ aumenta. Isto pode ser atribuído a um efeito do LI no material que induz um crescimento preferencial nesta direção o que é indicado pelos picos (100) e (101) no difratograma. As diferenças de tamanho de partícula entre as amostras sintetizadas com 5 h e 20 h são praticamente desprezíveis e a morfologia se manteve igual para os dois tempos reacionais. As amostras de ZnO (2:1) mostraram um comportamento e morfologia diferente dos demais casos. O tamanho de partícula diminui quando a reação ocorreu em 20 h e a morfologia do material deixou de ser nanobastão para ser nanoesfera. Este comportamento indica que as partículas se dissolvem no meio iônico e se reorganizam em pequenas esferas; um comportamento similar já foi observado para nanocubos de Co^{93} .

Os minerais simonkolleita obtidos revelaram-se ter uma forma hexagonal perfeita, o que é característico deste tipo de material^{69,94}. Como foi reportado⁶⁹ que em 2 h as partículas possuem entre 270-410 nm de tamanho, o LI deve ter desempenhado um papel de direcionador de crescimento da partícula, pois em menor tempo atingiu um tamanho micrométrico. Nas amostras sintetizadas com maior tempo de reação houve a formação de hexágonos imperfeitos. O material obtido também se mostrou bastante rugoso, embora sua área superficial seja muito baixa. As imagens de MET e MEV do material sintetizado com 20 h pode ser conferida nos anexos deste trabalho.

Em todos os casos, a contagem das partículas foi feita utilizando o programa ImageJ. As Figuras 11-14 mostram imagens obtidas e sua respectiva distribuição de tamanho.

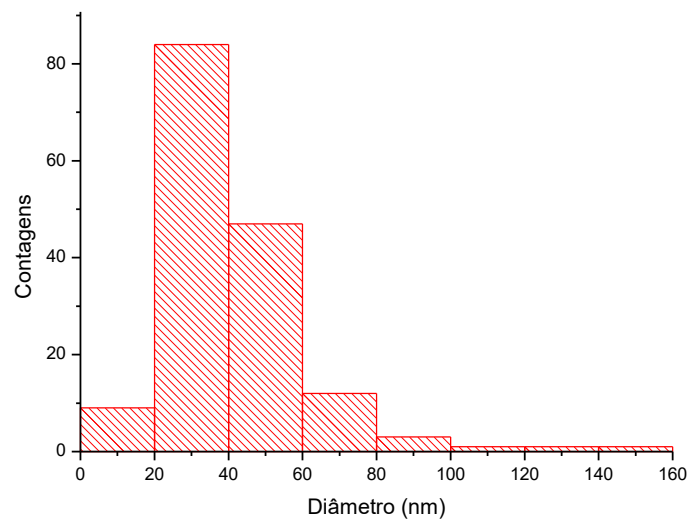
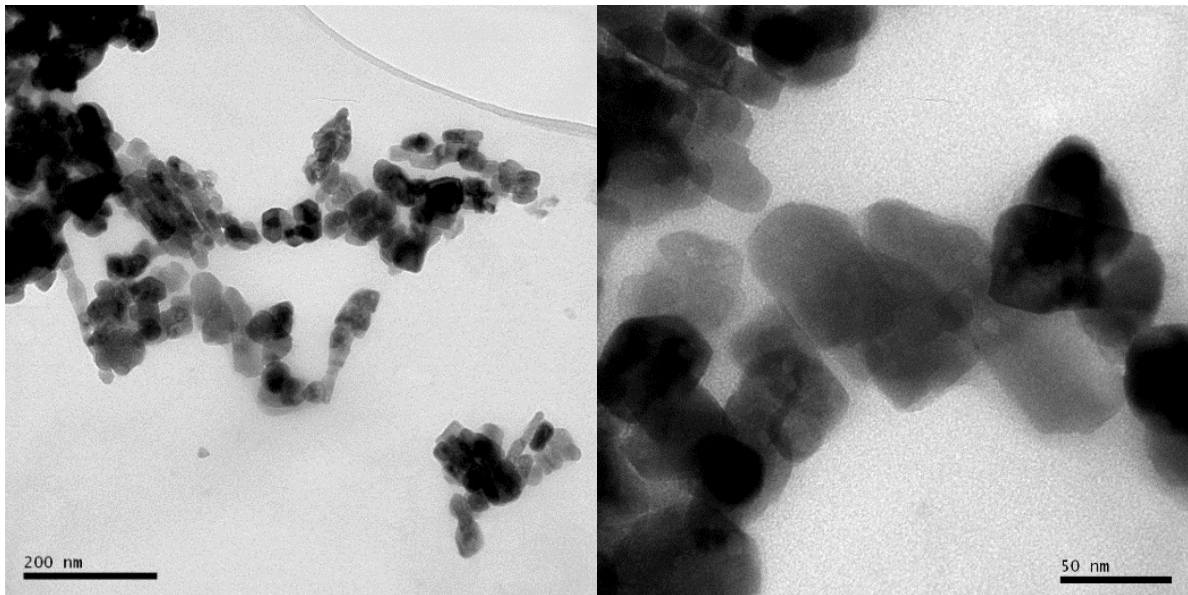


Figura 11. Imagens de MET do material ZnO (BMI, 5 h, 1:1) com a respectiva distribuição de tamanho.

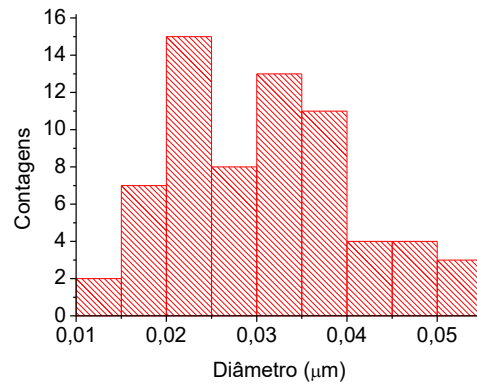
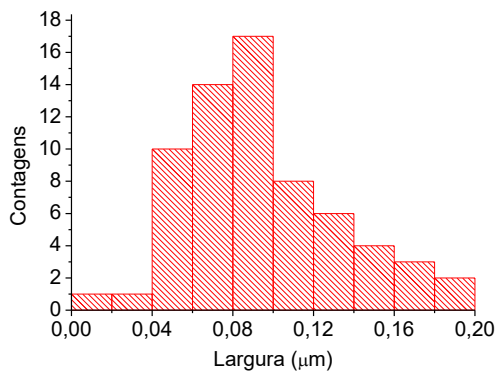
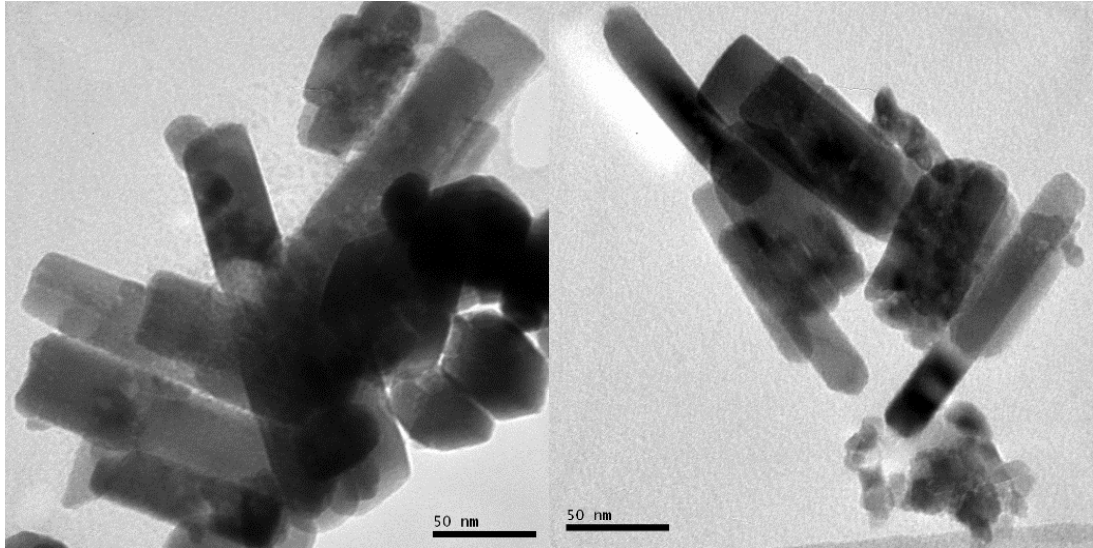


Figura 12. Imagens de MET do material ZnO (BMI, 5 h, 2:1) com a respectiva distribuição de tamanho (largura e comprimento).

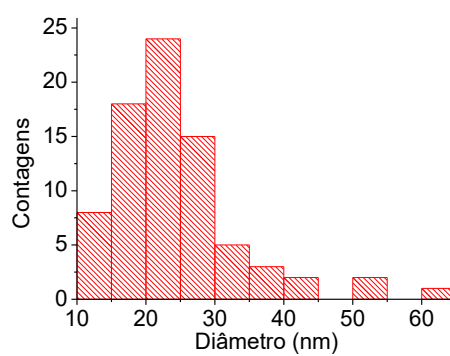
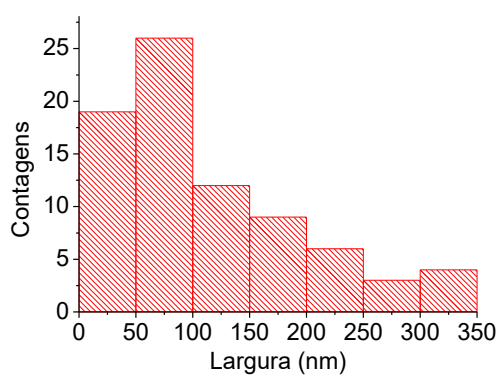
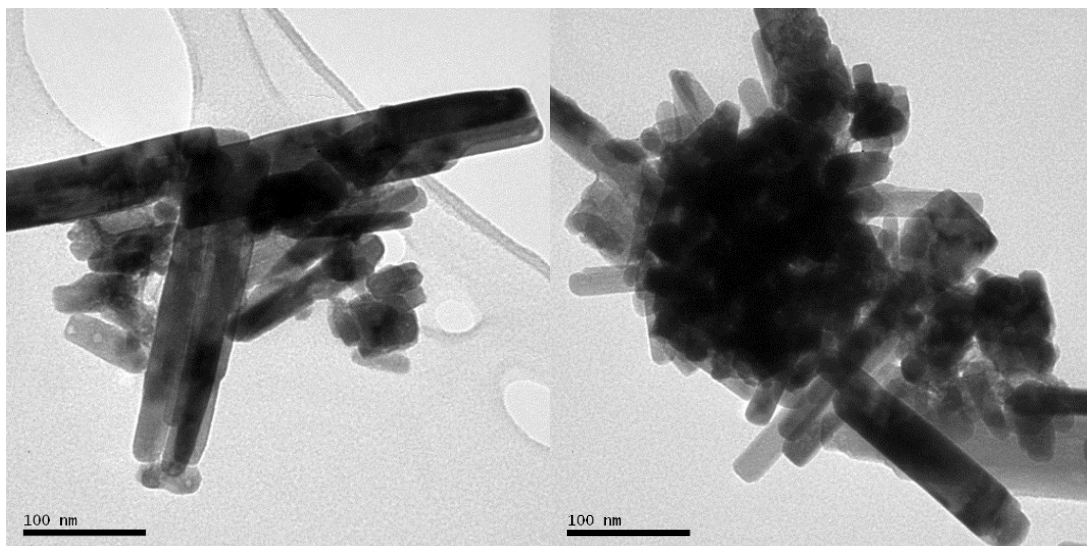


Figura 13. Imagens de MET do material ZnO (BMI, 5 h, 4:1) com a respectiva distribuição de tamanho (largura e comprimento).

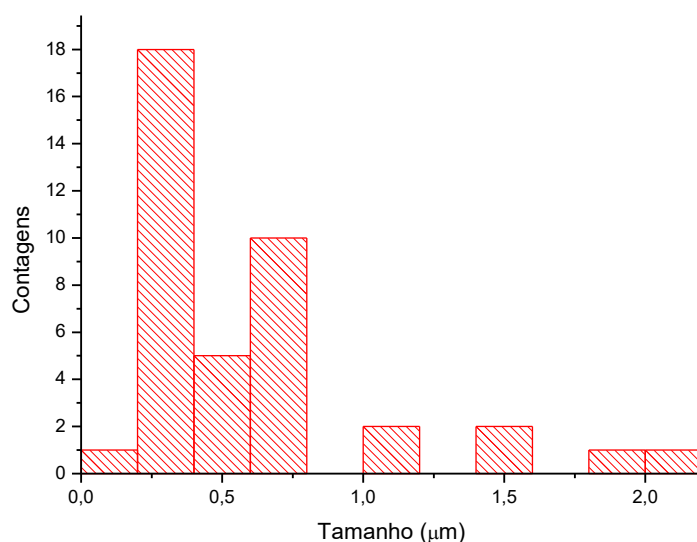
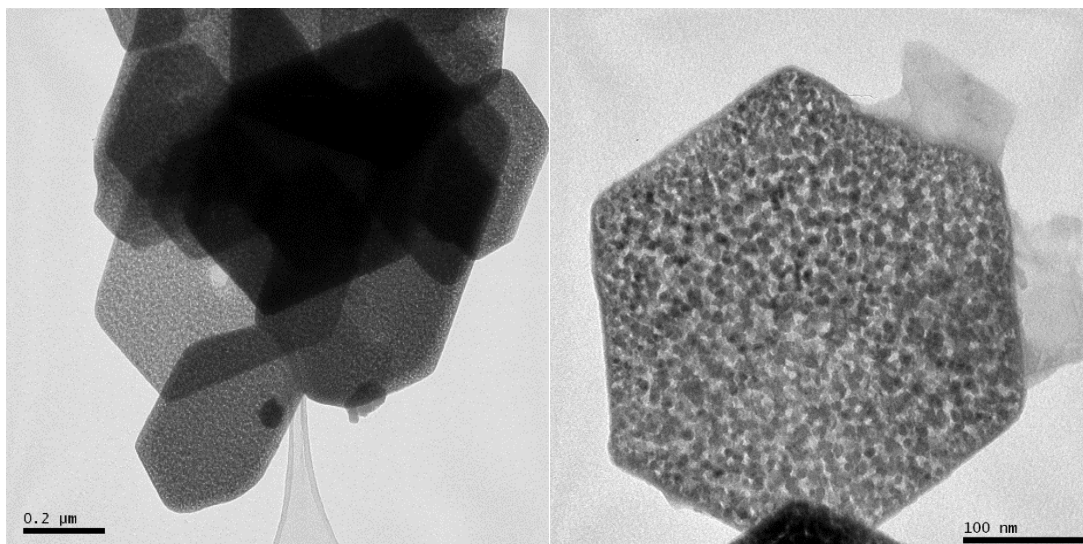


Figura 14. Imagens de MET do material SKT (5 h) com a respectiva distribuição de tamanho.

As Figuras 15-19 mostram as imagens obtidas por MEV para os materiais sintetizados. Como esperado pelas imagens obtidas por MEV, as amostras de ZnO apresentaram superfície bastante similar entre si e as de simonkolleita também, sendo que é visualmente claro que a espessura dos hexágonos da simonkolleita são bastante finos, o que é reportado na literatura^{73,94}. A aglomeração observada nas imagens de TEM também é observada nas imagens de MEV.

Juntamente com a obtenção das imagens de MEV foram obtidos os espectros de EDS para confirmação da composição dos materiais. Em todos os casos, os espectros se

apresentaram perfeitamente sobreponíveis. A Figura 20 mostra os espectros de EDS obtidos. Os elementos presentes são aqueles que compõe o LI ou os materiais sintetizados.

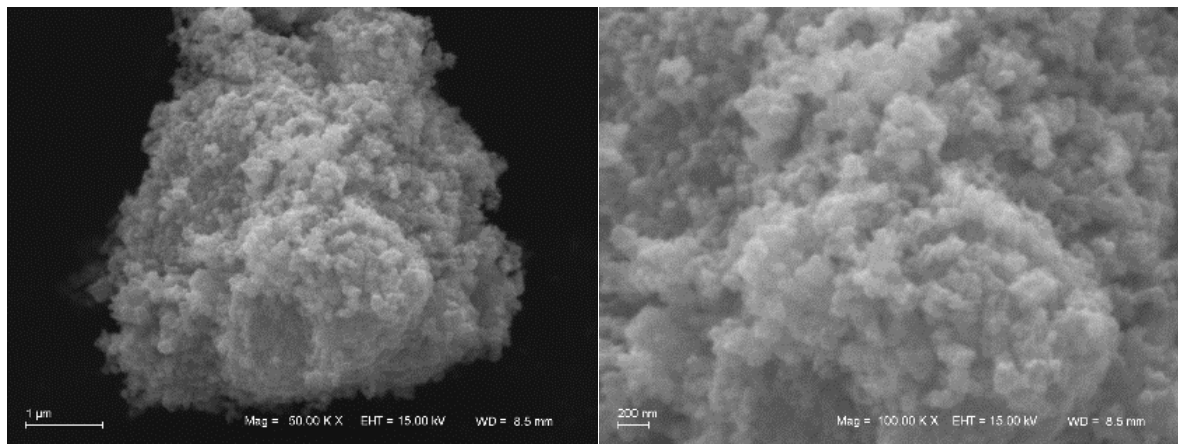


Figura 15. Imagens de MEV do material ZnO (BMI, 5 h, 1:1).

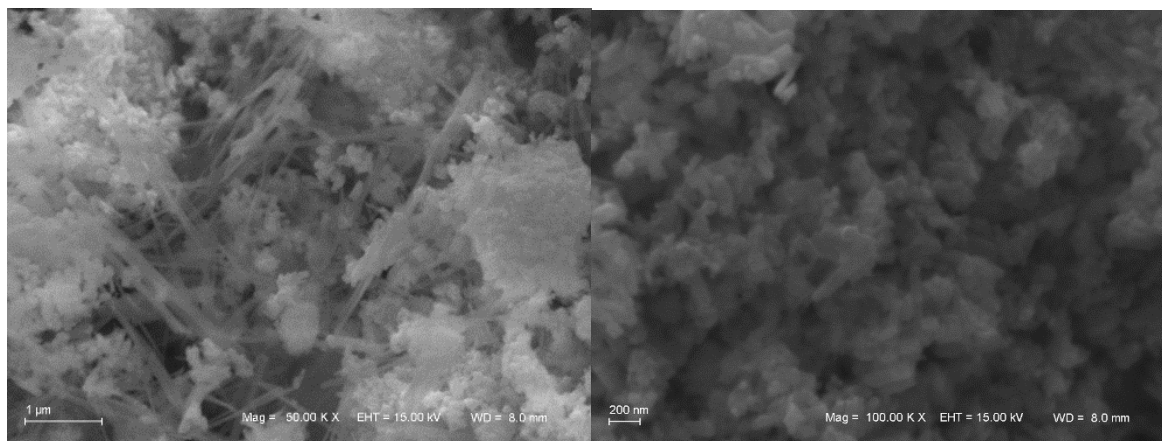


Figura 16. Imagens de MEV do material ZnO (BMI, 5 h, 2:1).

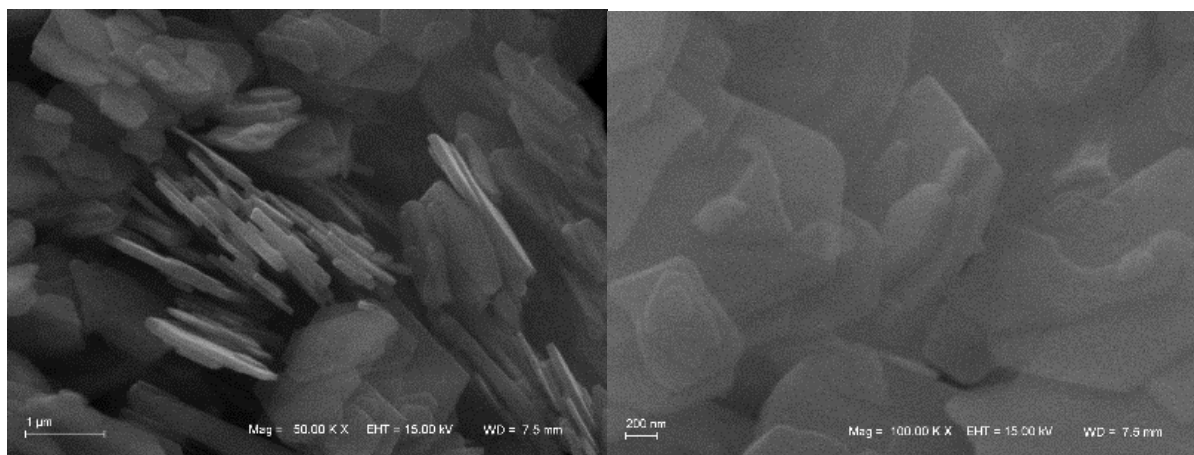


Figura 17. Imagens de MEV do material SKT (5 h).

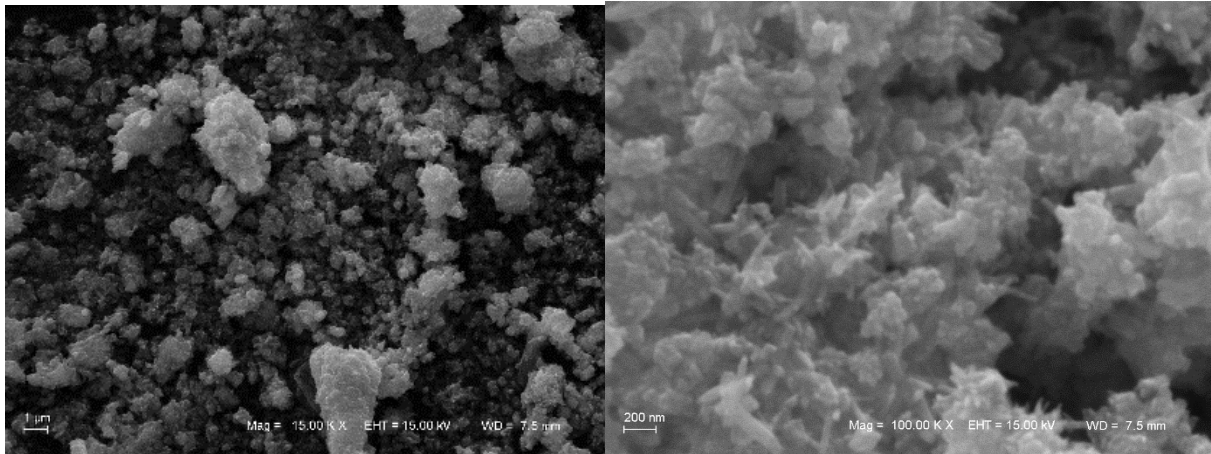


Figura 18. Imagens de MEV do material ZnO (BMI, 5 h, 4:1).

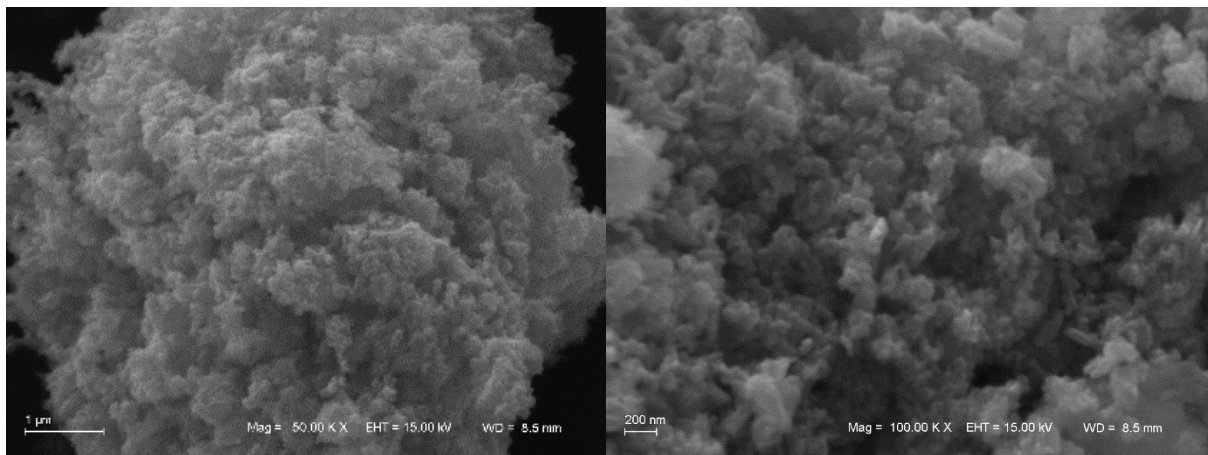


Figura 19. Imagem de MEV do material ZnO (DMI, 5 h, 1:1).

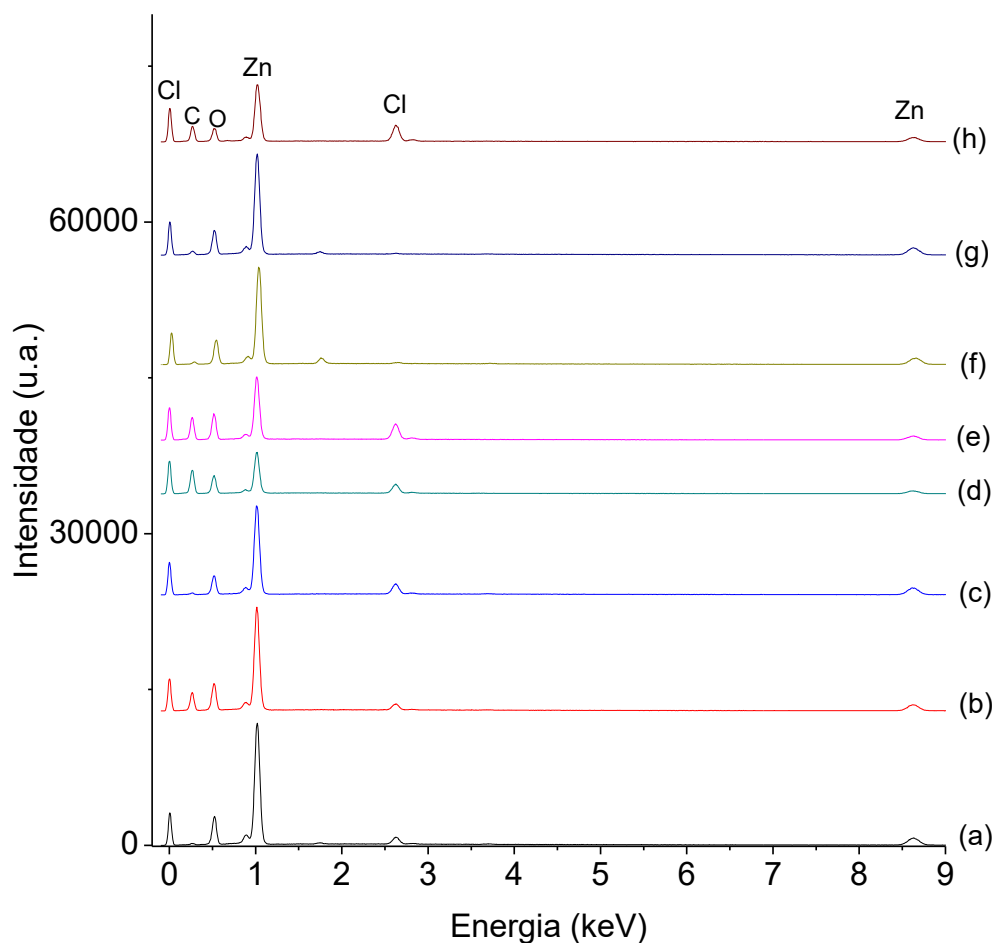


Figura 20. Espectro de EDS para as amostras sintetizadas (a) ZnO (BMI, 5 h, 1:1), (b) ZnO (BMI, 5 h, 2:1), (c) ZnO (BMI, 20 h, 2:1), (d) SKT (5 h), (e) SKT (20 h), (f) ZnO (BMI, 5 h, 4:1), (g) ZnO (BMI, 20 h, 4:1), (h) ZnO (DMI, 5 h, 1:1).

Os espectros de infravermelho obtidos para os ZnO se encontram na Figura 21. Para o óxido de zinco comercial, o espectro apresentará apenas a banda da ligação Zn-O abaixo de 500 cm^{-1} , o que foi facilmente detectado (417 cm^{-1}). As demais bandas são devido à presença de LI no material sintetizado, o que mostra que há a presença de LI no material mesmo após o processo de isolamento dos materiais sintetizados. Em 3458 cm^{-1} tem-se bandas de OH (aparece devido à presença de água, porque o LI é higroscópico), em 2958 cm^{-1} estão visíveis as bandas $=\text{C-H}$ e C-H . Os estiramentos C=N e C-N aparecem, respectivamente, em 1551 cm^{-1} e 1256 cm^{-1} . O espectro é bastante similar ao que se encontra na literatura²⁵. Para o material sintetizado com DMI.Cl há um deslocamento devido a maior cadeia carbônica deste LI.

Os espectros de IV-ATR para a simonkolleita encontram-se na Figura 22. Para a amostra de simonkolleita verifica-se claramente uma banda em 3471 cm^{-1} relativa ao estiramento da ligação O-H. As bandas em 896 cm^{-1} e 716 cm^{-1} são estiramentos da ligação Zn-Cl⁹⁵. Em 465 cm^{-1} aparece a banda relativa ao estiramento Zn-O. A banda de OH de ZnO e simonkolleita são diferentes devido ao modo como a água está presença no material. Em ZnO, ela aparece devido a LI ser higroscópico, já na simonkolleita ele está coordenado ao zinco (ver Figura 3). Note-se ainda que não são visíveis por IV-ATR as bandas referentes ao LI em simonkolleita. Isto pode ser explicado devido à molécula de água fazer parte da estrutura (ficando entre as camadas, ver a Figura 3), portanto, o LI prefere ficar entre as camadas do que na superfície do mineral.

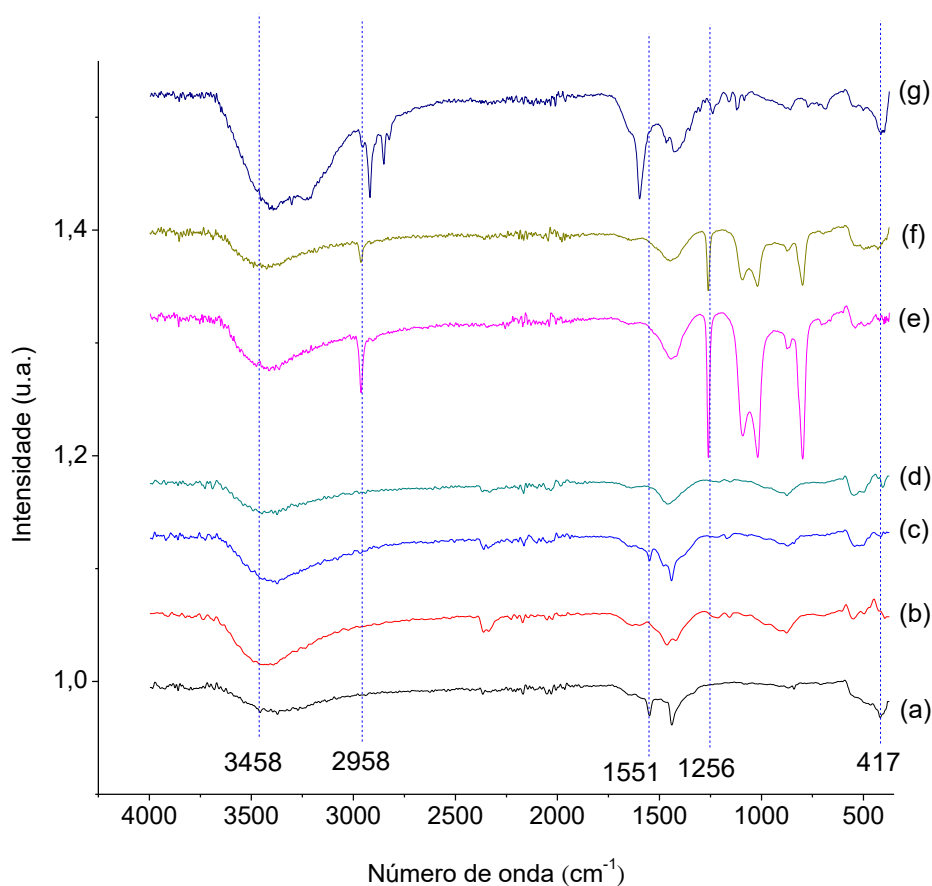


Figura 21. Espectros de IV-ATR para os ZnO sintetizados. (a) ZnO (BMI, 5 h, 1:1), (b) ZnO (BMI, 18 h, 1:1), (c) ZnO (BMI, 5 h, 2:1), (d) ZnO (BMI, 20 h, 2:1), (e) ZnO (BMI, 5 h, 4:1), (f) ZnO (BMI, 20 h, 4:1) e (g) ZnO (DMI, 5 h, 1:1).

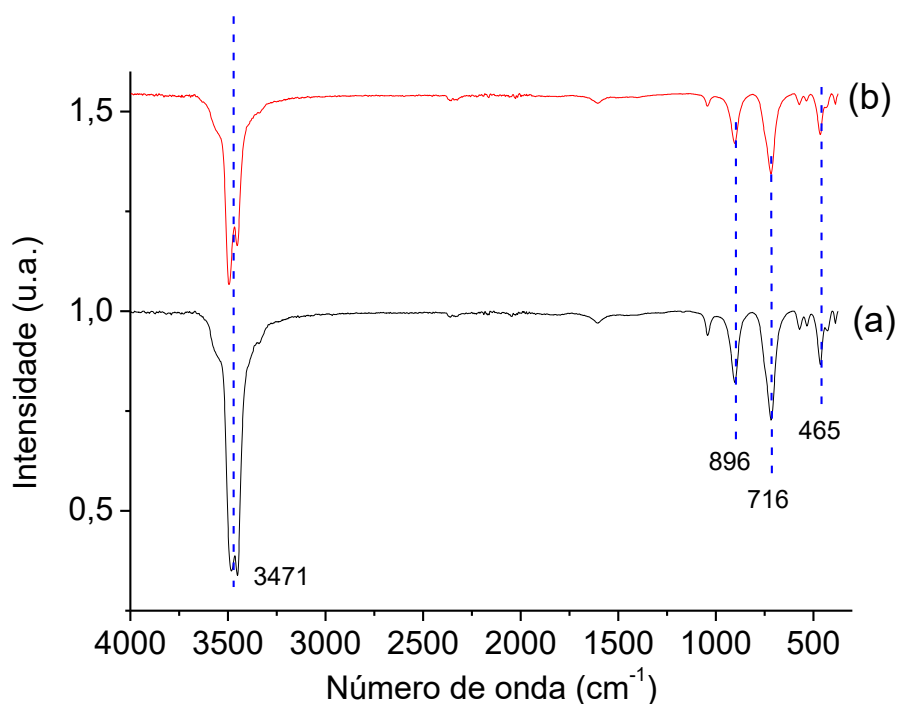


Figura 22. Espectros de IV-ATR para simonkolleita (a) SKT (5 h) e (b) SKT (20 h).

As análises de TGA foram realizadas para determinar a quantidade de LI remanescente nos materiais sintetizados. Observa-se pelos resultados apresentados na Tabela 4 que a simonkolleita é o material que mais contém LI remanescente, o que pode ser explicado pelo seu tamanho de partícula e por conter mais sítios onde o LI pode ficar adsorvido ou ligado. O perfil do termograma da simonkolleita é diferente dos demais, pois em altas temperaturas ela se decompõe para formar ZnO⁷². Todos os materiais ZnO mostraram-se com menor quantidade de LI remanescente em relação à simonkolleita, sendo que para as amostras sintetizadas na proporção 1:1 (BMI.Cl e DMI.Cl), mostraram ter maior quantidade de LI no material com maior tempo reacional. Nota-se, inclusive, a similaridade nos valores obtidos de LI remanescentes para os ZnO sintetizado na proporção 1:1. Nas de proporção 4:1, a quantidade de LI remanescente presente permaneceu praticamente inalterada em ambos os tempos reacionais. Os tamanhos de partícula obtidos na proporção 4:1 podem ser a justificativa para que praticamente a mesma quantidade de LI seja observada em diferentes tempos reacionais. Para o caso de ZnO (2:1), a mesma explicação anterior se aplica: há dissolução no meio iônico para os materiais sintetizados com 20 h, o que explica a menor quantidade de LI remanescente no maior tempo reacional.

Tabela 4. Quantidade de LI nos materiais determinado por TGA

Material	LI (massa %)
ZnO (BMI, 5 h, 1:1)	3,15
ZnO (BMI, 18 h, 1:1)	16,4
ZnO (BMI, 5 h, 2:1)	12,05
ZnO (BMI, 20 h, 2:1)	2,21
ZnO (BMI, 5 h, 4:1)	6,63
ZnO (BMI, 20 h, 4:1)	4,21
SKT (5 h)	32,18
ZnO (DMI, 5 h, 1:1)	2,78
ZnO (DMI, 20 h, 1:1)	10,54

A análise da área superficial dos materiais sintetizados foi feita utilizando-se o método BET. Em todos os casos, os materiais mostraram-se uma baixa área superficial. Para ZnO sintetizado a partir de BMI a área era maior quanto maior era o tempo reacional, enquanto que o LI de partida era DMI a área obtida foi praticamente constante nos dois tempos reacionais, o mesmo acontecendo para simonkolleita. Novamente, a amostra ZnO (BMI, 20 h, 2:1) apresentou comportamento diferente pelo mesmo motivo já relatado anteriormente. Observando-se as amostras sintetizadas com 5 h de reação, nota-se que a área é maior quanto menor é a relação LI/ZnCl₂ e, de acordo com os tamanhos obtidos, que tamanhos de partículas menores possuem área superficial maior. Os dados de área, volume e tamanho do poro se encontram listadas na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados obtidos para área, volume e tamanho do poro das amostras

Amostra	Área superficial (m²/g)	Volume poro (cm³/g)	Tamanho poro (nm)
ZnO (BMI, 5 h, 1:1)	8,5120 ± 0,2	0,046971	21,3489
ZnO (BMI, 5 h, 2:1)	4,8766 ± 0,1	0,0201	18,0996
ZnO (BMI, 20 h, 2:1)	21,0483 ± 0,8	0,050425	7,90615
ZnO (BMI, 5 h, 4:1)	3,6402 ± 0,1	0,02198	25,6808

ZnO (BMI, 20 h, 4:1)	8,2475 ± 0,3	0,090192	34,3240
ZnO (DMI, 5 h, 1:1)	11,1611 ± 0,2	0,063324	22,67925
ZnO (DMI, 20 h, 1:1)	12,6083 ± 0,3	0,026523	8,1567
SKT (5 h)	3,0118 ± 0,2	0,0074705	25,6267
SKT (20 h)	5,9063 ± 0,2	0,015408	12,6395

4.2 REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS

4.2.1 Reações de *water splitting*

Inicialmente foram efetuadas reações de *water splitting* para obter as condições otimizadas com relação à concentração de ZnO na dispersão. Portanto, iniciou-se com uma concentração de 1 mg.mL⁻¹ (8 mg ZnO) e foi-se diminuindo a concentração até alcançar um máximo de produção de hidrogênio. Todo este processo de otimização foi feito utilizando-se a amostra ZnO (BMI, 5 h, 1:1). A Figura 23 mostra os resultados obtidos.

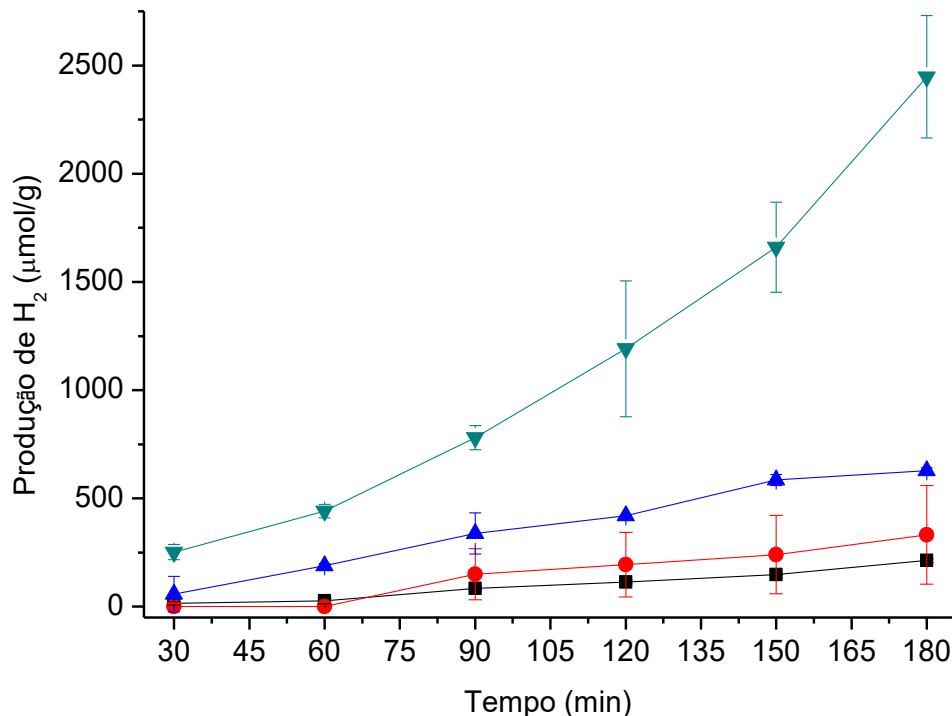
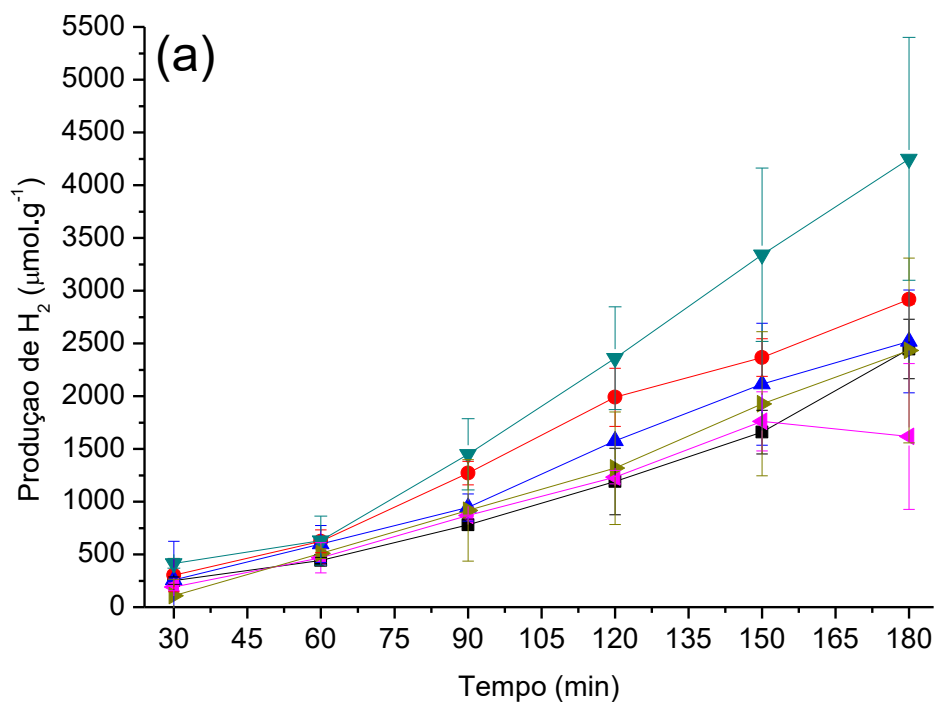


Figura 23. Produção de hidrogênio utilizando concentrações de ZnO. As concentrações utilizadas foram (■) 1 mg.mL⁻¹, (●) 0,5 mg.mL⁻¹, (▲) 0,25 mg.mL⁻¹ e (▼) 0,125 mg.mL⁻¹.

Como visto, a condição ótima se dá com a menor concentração de ZnO. Não foram realizados outros testes fotocatalíticos com concentrações menores que $0,125 \text{ mg.mL}^{-1}$ por dificuldades de pesagem (a quantidade pesada teria que ser inferior a 1 mg). Estes dados já mostram a eficiência deste material nas condições em que foi sintetizado, pois apresenta uma alta eficiência mesmo em pequenas quantidades. É sabido que além do processo de absorção de fótons, um semicondutor pode também espalhar ou refletir a luz incidida⁹⁶. Nota-se pelos resultados obtidos que a concentração de $0,125 \text{ mg.mL}^{-1}$ é a que proporciona maior absorção de luz e menor espalhamento ou reflexão, sendo, por isso, a melhor condição medida para esta reação. Curiosamente, para o óxido em estudo existe a grande possibilidade de ocorrer fotocorrosão²¹, o que implica em uma baixa aplicação para reações de *water splitting*. A excelência dos resultados obtidos nas condições descritas pode ser explicada pela presença de LI na superfície do semicondutor que gera zonas hidrofílicas e facilita a aproximação de moléculas polares²⁵, o que também pode evitar a ocorrência da reação de fotocorrosão; bem como a alta cristalinidade obtida (o que favorece a reação de *water splitting*)^{97,98}.

A partir disto, fez-se testes fotocatalíticos, nas mesmas condições, com os outros materiais sintetizados, buscando descobrir quais deles apresentariam as maiores produções de hidrogênio. Os resultados destes testes se encontram na Figura 24.



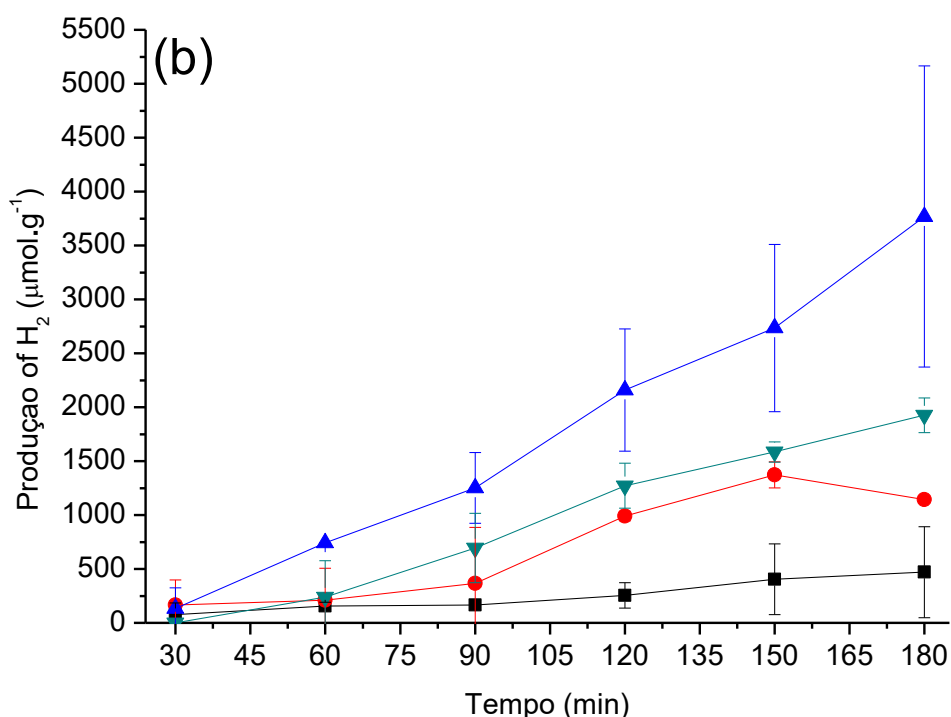


Figura 24. Produção de hidrogênio nas reações de *water splitting*: (a) (■) ZnO (BMI, 5 h, 1:1), (●) SKT (5 h); (▼) ZnO (BMI, 5 h, 4:1); (▲) ZnO (BMI, 5 h, 2:1); (◀) ZnO (DMI, 5 h, 1:1); (▶) ZnO comercial; (b) ZnO produzido após a calcinação de (■) SKT (5 h); (●) ZnO (BMI, 5 h, 2:1); (▲) ZnO (BMI, 5 h, 4:1); (▼) ZnO (BMI, 5 h, 1:1).

Os melhores materiais para a produção de hidrogênio mediante reação de *water-splitting* foram, portanto, ZnO (BMI, 5 h, 4:1), SKT (5 h) e ZnO (BMI, 5 h, 2:1), respectivamente. Como esperado, conforme a proporção LI:ZnCl₂ aumentava, aumentava também a produção de hidrogênio, devido à maior quantidade de LI presente, o que indica a importância deste para a eficácia do semicondutor e que também ele deve atuar como inibidor da reação de fotocorrosão, como já referido anteriormente. Além disso, não se deve esquecer que há a influência da morfologia em questão, pois os óxidos que formaram os nanobastões apresentaram melhores resultados. Ressalta-se novamente que a presença do LI no semicondutor facilita a aproximação de moléculas polares por gerar zonas hidrofílicas, como já referido. É reportado que o crescimento de defeitos em cristais é mais observado, no caso do ZnO, em nanobastões, pois a tensão em nanobastões pode ser aliviada mediante relaxação elástica e plástica⁹⁹. Além disso, a alta exposição da face (0001) evita o processo de recombinação⁶⁵ e os resultados de difração de raios X apontam um crescimento preferencial desta face. Importante também colocar que a superfície de recombinação (elétron/buraco) é fortemente dependente do tempo de decaimento

e este depende fortemente do tamanho dos nanobastões de ZnO¹⁰⁰. Estas características aliadas à presença do LI no semiconductor fornecem evidências da melhor eficácia do material sintetizado com maior proporção de LI/ZnCl₂.

Ressalta-se os excelentes resultados obtidos com as amostras sintetizadas, pois a melhor amostra teve uma produção de 1417 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (4251 $\mu\text{mol.h}^{-1}$). Curiosamente, na literatura o que é mais comum é utilizar ZnO juntamente com outro semiconductor, normalmente GaN, mas os resultados encontrados mostram-se bastante inferiores comparados com este trabalho¹⁰¹⁻¹⁰³, uma vez que a formação de H₂ é 42,8 $\mu\text{mol.h}^{-1}$ e o material estava dopado com outros metais¹⁰². Apenas quando GaN:ZnO estava impregnado com RuO₂ é que resultados superiores aos aqui reportados foram encontrados¹⁰⁴.

Wang *et al*¹⁰⁵ reportou produção de H₂ por *water splitting* utilizando heteroestruturas de ZnO:CdS, onde entre as proporções propostas por este autor apenas uma teve produção superior a este trabalho (aproximadamente 1800 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$), enquanto que apenas na presença de ZnO a atividade deste era praticamente zero. Igualmente, Son *et al*¹⁰⁶ também reportaram atividade fotocatalítica de ZnO praticamente zero e suas heteroestruturas propostas alcançaram resultados bastante inferiores aos aqui apresentados. Do mesmo modo, Wang *et al*¹⁰⁷ mostraram que ZnO praticamente não teve atividade fotocatalítica e suas heteroestruturas de ZnO:CdS tiveram resultados próximos ao deste trabalho e em apenas uma condição (quase 3 $\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$), superior ao aqui apresentado. Outro trabalho com heteroestruturas de ZnO:CdS¹⁰⁸ mostrou uma produção de 88,6 $\mu\text{mol.h}^{-1}$ para a melhor condição e o autor testou também a atividade somente de nanobastões e nanodiscos de ZnO, apresentando estes 11,2 $\mu\text{mol.h}^{-1}$ e 15,6 $\mu\text{mol.h}^{-1}$, respectivamente.

Heteroestruturas de TiO₂:ZnO¹⁰⁹ também apresentaram resultados inferiores aos aqui apresentados e apenas em uma condição resultado próximo (aproximadamente 1300 $\mu\text{mol.g}^{-1}$). Uma produção de H₂ de 0,069 $\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ por ZnO foi reportada¹¹⁰ e, no mesmo trabalho, nem mesmo quando ZnO foi impregnado com prata a eficiência não se mostrou superior a desta dissertação (o autor reportou 0,49 $\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ para Ag/ZnO). Esta última proposta só supera a deste trabalho com uma heteroestrutura bastante complexa (Ag/ZnO/grafeno-TBSCI, com 3,12 $\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

Um artigo recente¹¹¹ estudou a atividade fotocatalítica para reações de *water splitting* utilizando ZnO e Au:ZnO em diferentes comprimentos de onda (utilizando-se filtros). Em todas as condições estudadas pelo autor, os resultados também ficaram abaixo dos que aqui foram

relatados, sendo que seu melhor resultado foi de 559 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ com 10% de Au em massa. Os autores reportam que a baixa produção que ocorre ao se utilizar somente ZnO como fotocatalisador é devida à recombinação elétron/buraco. Apenas o trabalho de Lu et al¹¹² que utilizou ZnO que passou por um processo de hidrogenação teve resultados muito superiores ($44000 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) aos que foram aqui apresentados. Fica assim bastante claro que o ZnO sintetizado neste trabalho é um dos melhores sistemas encontrados na literatura.

Nota-se que o mineral simonkolleita apresentou inesperada produção de hidrogênio, considerando-se seu grande valor de *band gap* e seu tamanho micrométrico. A eficácia deste material como fotocatalisador pode ser compreendida pela maior quantidade de sítios de oxigênio ativos e disponíveis para reagir⁶⁹. Não se encontraram na literatura trabalhos que tenham utilizado *somente* o mineral simonkolleita para reações de *water splitting*. Há um trabalho que utiliza TiO₂ dopado com simonkolleita (10% em massa)¹¹³ e que produziu 0,825 mmol.g⁻¹.h⁻¹, enquanto que neste trabalho a produção de H₂ pela simonkolleita foi de 2916 $\mu\text{mol.h}^{-1}$, o que mostra uma grande eficiência promissora deste material e que tem sido pouco investigado na literatura. A Tabela 6 mostra a comparação dos resultados obtido neste trabalho com aqueles reportados na literatura.

Tabela 6. Comparação das atividades fotocatalíticas de ZnO e simonkolleita

Material	Produção de H ₂ ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$)
ZnO (este trabalho)	1417
RhO _x /NiO/IrO ₂ -GaN:ZnO	856
ZnO:CdS	1000-1200
ZnO:CdS (1:0,2)	1805
ZnO:CdS (bastões)	312
ZnO:CdS (discos)	886
ZnO (bastões)	112
TiO ₂ :ZnO	130
Ag:ZnO	490
Ag/ZnO/grafeno-TBSCI	3120
Au:ZnO	559
ZnO hidrogenado	44000
SKT (este trabalho)	2916
TiO ₂ :SKT	825

As amostras também foram calcinadas para avaliar a influência do LI na produção de hidrogênio e em todos os casos a produção de hidrogênio das amostras calcinadas foi inferior à da respectiva amostra não calcinada. Simonkolleita calcinada (formação de ZnO) foi a que mostrou menor eficiência dentre todas por ser justamente a que mais tinha LI e também por perder sítios ativos com a calcinação, sem contar a mudança de morfologia. A perda de eficiência após a calcinação mostra o papel muito relevante do LI para a atividade fotocatalítica dos semicondutores testados.

Fica bastante evidente que as propriedades dos semicondutores utilizados foram potencializadas pela presença de LI. Como já referido anteriormente, LI evita o processo de recombinação e gera zonas hidrofílicas que facilitam a aproximação de moléculas polares. Qi *et al*¹⁴ mostraram que, para TiO₂ com LI, há também um papel importante do cátion imidazólio (BMI) ao se adsorver na superfície do semicondutor, melhorando o processo de *trapeamento* do elétron e que também facilita a adsorção por atração eletrostática. Considera-se que um processo similar a este também ocorre com o LI nos materiais sintetizados.

4.2.2 Reações de acoplamento de metano

Após os testes dos semicondutores sintetizados em reações de *water splitting*, escolheu-se algumas amostras para se realizar reações de acoplamento de metano em fase gasosa por catálise heterogênea. As amostras escolhidas foram: ZnO (BMI, 5 h, 4:1), SKT (5 h) e ZnO (BMI, 5 h, 1:1) que daqui em diante serão denominadas ZnO (4:1), SKT e ZnO (1:1), respectivamente. Compreende-se que a amostra ZnO (4:1) foi escolhida por ter apresentado a melhor produção de hidrogênio, a simonkolleita foi escolhida também pela grande eficácia na produção de hidrogênio e também para testar este material pouco investigado em outras reações. ZnO (1:1) foi escolhido após os testes com os outros dois materiais escolhidos inicialmente, porque era o semicondutor sintetizado que apresenta menor tamanho de partícula. Os resultados destas reações se encontram na Figura 25.

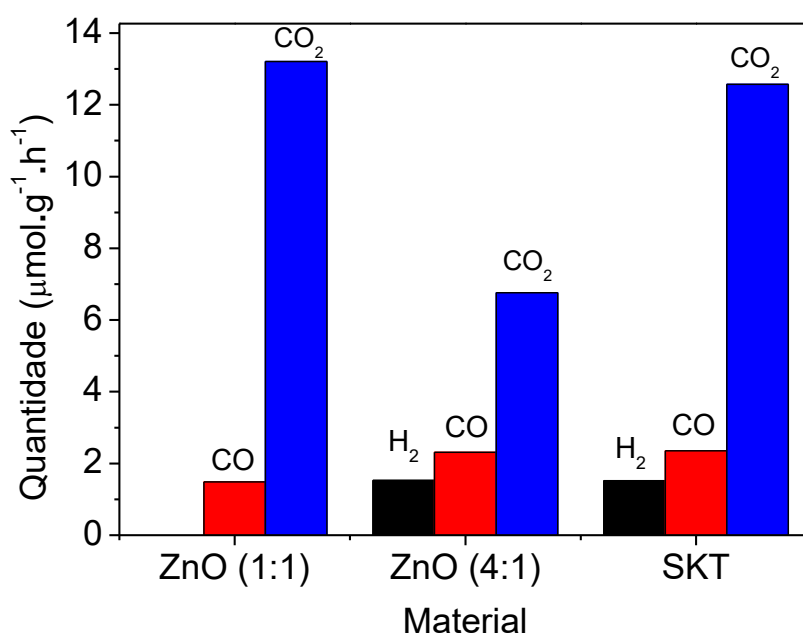


Figura 25. Produtos obtidos com a reação de ativação de metano utilizando ZnO e simonkolleita.

Ao contrário do que ocorreu nas reações de *water splitting*, o material sintetizado com maior proporção LI/ZnCl₂ foi o que apresentou menor eficácia, enquanto que os materiais sintetizados com a menor proporção de LI/ZnCl₂ apresentaram resultados superiores, destacando-se a eficácia do mineral simonkolleita que se mostrou ativo para ambas as reações. Pode parecer surpreendente que esta reação tenha resultado em produtos oxigenados, sendo que se utilizou vácuo no reator como descrito na parte experimental. Entretanto, por mais tempo que se deixasse o sistema no vácuo, sempre permanecia algum traço de oxigênio no reator, portanto, esta reação ocorreu frente a traços de oxigênio e isto foi suficiente para levar a reação a produtos oxigenados.

O que também pode ser inesperado é que os materiais com a menor proporção LI/ZnCl₂ tenha sido os mais eficazes. Aqui, cabe lembrar que o LI gera zonas hidrofílicas que facilitam a aproximação de moleculares polares²⁵, porém, como metano é uma molécula apolar isto deve dificultar a aproximação do gás metano na superfície do fotocatalisador e cabe lembrar que o cátion imidazólio tem papel importante por facilitar o *trapeamento* do elétron por atração eletrostática¹¹⁴, mas como o metano também é uma molécula sem grupo funcional e onde a diferença de eletronegatividade entre C e H é desprezível, isto se torna outro fator dificultador.

Por causa destes fatores, a maior proporção LI/ZnCl_2 é que produz os menores resultados fotocatalíticos.

Nota-se que houve formação de hidrogênio em quantidades sempre próximas a da formação de CO. Esta formação de H_2 ocorre pela reação de oxidação parcial de metano (ver revisão bibliográfica) e para o caso da reação utilizando ZnO (1:1) também deve ter ocorrido formação de H_2 , porém em quantidades que não foram possíveis detectar em análise. Para os outros dois fotocatalisadores apresentaram a mesma produção de H_2 ($1,5 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$). Para todos os casos, a produção de CO praticamente não se altera ($1,5 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ para ZnO (1:1); $2,3 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ para ZnO (4:1) e $2 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ para SKT).

Finalmente, foram realizadas reações em fase gasosa com proporções conhecidas de CH_4 e O_2 . Foram escolhidas as seguintes proporções ($\text{CH}_4:\text{O}_2$): 1:1, 5:1 e 10:1. As reações com proporção 1:1 não levaram a nenhum produto detectado. A Figura 26 mostra os resultados obtidos para as reações de acoplamento em diferentes proporções $\text{CH}_4:\text{O}_2$.

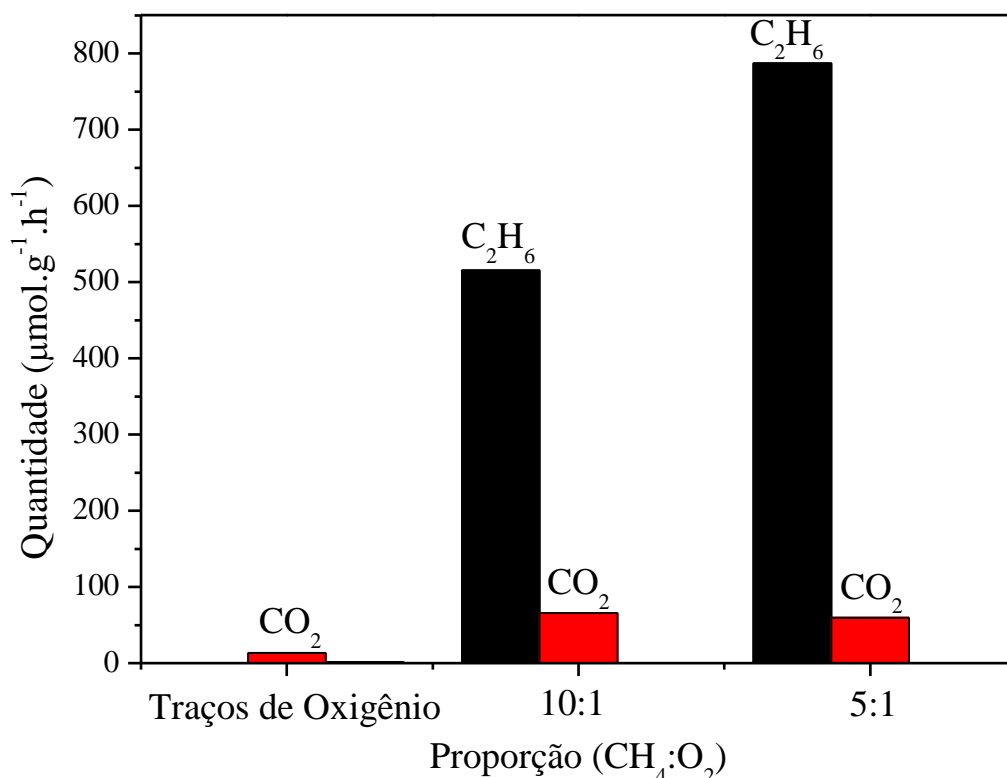


Figura 26. Produtos obtidos em diferentes proporções de CH_4 e O_2 .

Como observado, a maior produção de etano ocorreu na proporção 5:1 ($787,3 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$). Com traços de oxigênio não se observou formação de etano, mas somente de CO e CO₂, indicando a ocorrência da reação de oxidação parcial de metano (POCM) e da reação de oxidação total. CO₂ continuou a ser formado nas proporções 5:1 e 10:1, mas CO não foi produzido nestas últimas reações. Infere-se que traços de oxigênio frente a metano favorecem a formação de produtos CO_x. CO₂, em todos os casos, ocorreu pela reação de oxidação total de metano, que é uma reação muito competitiva para o acoplamento oxidativo de metano. CO é formado através da oxidação parcial de metano e só ocorre quando há traços de oxigênio, mas a reação principal nestas condições é a reação de oxidação total por que o produto majoritário é CO₂. Nas reações de proporção 5:1 e 10:1, por terem uma quantidade muito maior de O₂, a reação de oxidação parcial deixa de ocorrer, ocorrendo competição entre a reação de oxidação total (formação de CO₂) e o acoplamento oxidativo de metano (hidrocarbonetos de baixa massa molar), sendo preferencial a reação de OCM. Reações de reforma de metano (seca ou a vapor) não ocorreram nos experimentos realizados utilizando as relações CH₄:O₂ 10:1 e 5:1, porque não foi observada a formação de H₂. Um mecanismo já foi proposto para as reações de OCM, onde inicialmente se forma C₂H₆ para posteriormente formar CO₂, o que explica a maior produção de C₂H₆ nos sistemas estudados.¹¹⁵

De acordo com o proposto, o metano é ativado na presença de O₂, formando o radical metil (CH₃). Este radical pode ser imediatamente oxidado a CO₂ e CO, mas também pode se acoplar a outro radical metil, formando etano. Como visto pelos resultados apresentados anteriormente, pode-se inferir que o catalisador sintetizado é seletivo para a formação de etano. Etano pode ter um hidrogênio abstraído, formando o intermediário [C₂H₅], que também pode ter um hidrogênio abstraído formando etileno. Este produto não foi detectado no sistema proposto neste trabalho. Considera-se que ele possa ter sido formado, mas acabou sendo consumido (completou o ciclo até formar produtos CO_x). Etileno também pode ter um hidrogênio abstraído e formar o intermediário [C₂H₃] que finalmente será oxidado a CO ou CO₂. A formação de H₂ ocorre quando há formação de CO, conforme reação mostrada na Revisão Bibliográfica deste trabalho (eq. 5). O ciclo catalítico proposto para esta reação pode ser visualizado na Figura 27.

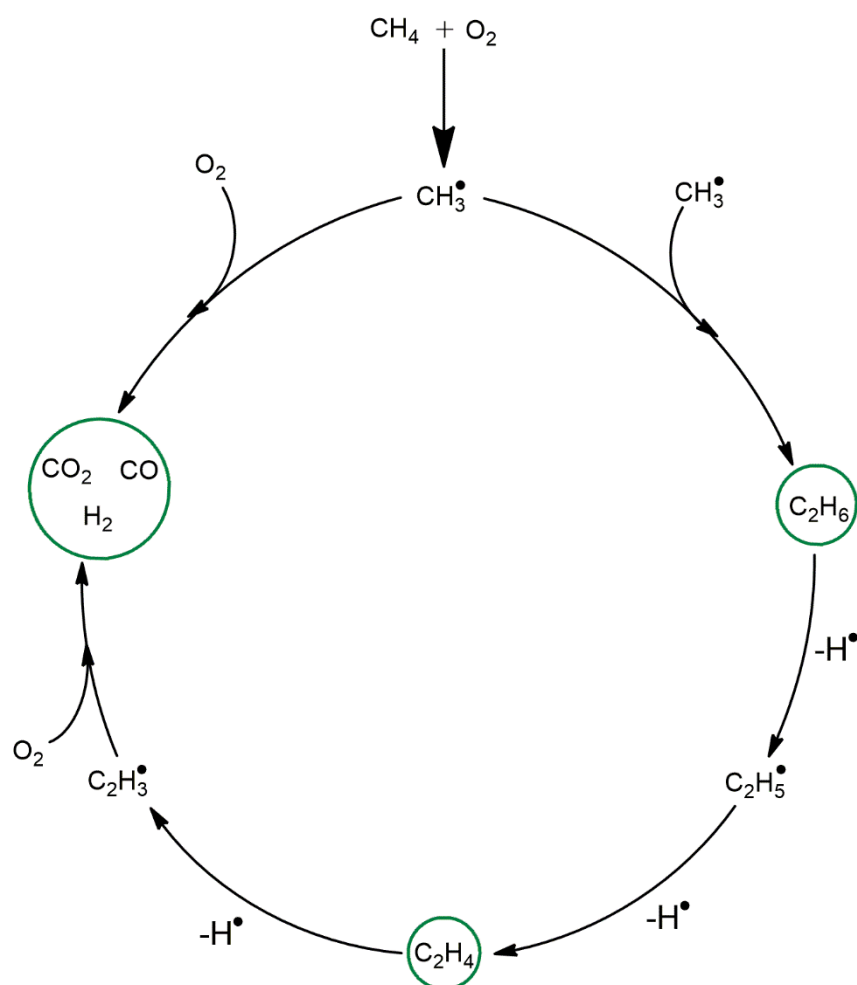


Figura 27. Mecanismo proposto para OCM.

A reação de ativação de metano em presença de água foi realizada utilizando-se ZnO (1:1) como fotocatalisador. A expectativa com relação a esta reação é que através do H_2 proveniente da reação de *water splitting* e do CO formado da ativação de metano pudesse ocorrer o processo Fischer-Tropsch produzindo hidrocarbonetos de baixa massa molecular. Este sistema proposto foi eficiente para produção de CO e CO_2 , uma vez que aumentou a produção destes gases em relação ao sistema utilizando apenas metano. Houve uma produção de $43,6 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ de CO e $66,9 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ de CO_2 . A produção de H_2 nesta reação ficou abaixo da produção de H_2 em *water splitting* ($517 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e $815 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, respectivamente), o que pode ser explicado pela competição com outras reações que ocorrem. Não foram detectados produtos na fase aquosa.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi desenvolvida uma nova rota para a síntese de materiais híbridos baseados em zinco a partir da hidrólise de LIs. Através desta metodologia, foi possível obter materiais híbridos com controle de morfologia e de tamanho de partícula. A proporção LI/ZnCl₂ se mostrou determinante na morfologia dos materiais ZnO sintetizados e na dimensão das NPs obtidas (40-127 nm). O mineral simonkolleita foi obtido sempre que se utilizou uma solução de NaOH 1 mol.L⁻¹ e manteve a forma descrita na literatura. Os dois materiais foram caracterizados por UV-Vis, IV, DRX, EDS, BET, MET e MEV. O *band-gap* do ZnO sintetizado ficou levemente abaixo do que consta na literatura. Os difratogramas confirmaram a estrutura cristalina dos dois materiais sintetizados, o espectro de EDS confirmou a composição dos materiais sintetizados e o método de BET mostrou a baixa área superficial dos materiais sintetizados; esta alta cristalinidade é um dos fatores que contribuem para a eficiência fotocatalítica verificada nas reações realizadas. IV e TGA mostraram que há LI remanescente nos materiais sintetizados mesmo após isolamento, o que é uma evidência de que o LI fica fortemente adsorvido na superfície do material ou mesmo efetua ligação química. As imagens de microscopia revelaram as diferentes morfologias encontradas, sendo que para o ZnO foram obtidos nanoesferas irregulares e nanobastões, dependendo da condição reacional. Na formação dos nanobastões, verificou-se um aumento de tamanho das partículas conforme se aumentava a proporção LI/ZnCl₂, o que mostra que é possível controlar a morfologia e o tamanho de partícula deste material de uma maneira bastante eficaz. A morfologia da simonkolleita obtida foi hexagonal, de escala micrométrica e bastante rugoso, conforme o esperado.

Além disso, os materiais mostraram uma alta atividade fotocatalítica em reações de *water splitting* e acoplamento de metano. Obteve-se uma produção de até 1417 $\mu\text{molH}_2\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ com ZnO e 972 $\mu\text{molH}_2\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ com simonkolleita na reação de *water splitting* utilizando-se uma baixa quantidade de catalisador (1 mg). Estes resultados obtidos estão entre os melhores resultados obtidos na literatura para ZnO e também revelaram uma excelente eficiência fotocatalítica para a simonkolleita, o que não era esperado inicialmente. Um estudo sobre o acoplamento de metano foi efetuado a diferentes proporções CH₄:O₂ e a condição ótima ocorreu na proporção 5:1, onde se obteve 787 $\mu\text{molC}_2\text{H}_6\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ (outros hidrocarbonetos não foram detectados) empregando-se o catalisador ZnO (BMI, 5 h, 1:1). Os experimentos realizados com traços de oxigênios favorecem produtos CO_x, pois nesse sistema ocorre a reação de acoplamento oxidativo parcial de metano (POCM), mas o produto principal é CO₂. Um

experimento de reação de metano na presença de água elevou a produção de CO e CO₂ (43,6 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e 66,9 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, respectivamente), além de ter produzido H₂ por *water splitting* (517 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

Portanto, espera-se que este trabalho possa contribuir para a síntese de fotocatalisadores mais eficientes e com grande potencial de aplicação visando o enfrentamento da problemática do aquecimento global e da produção de energia por meios sustentáveis.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

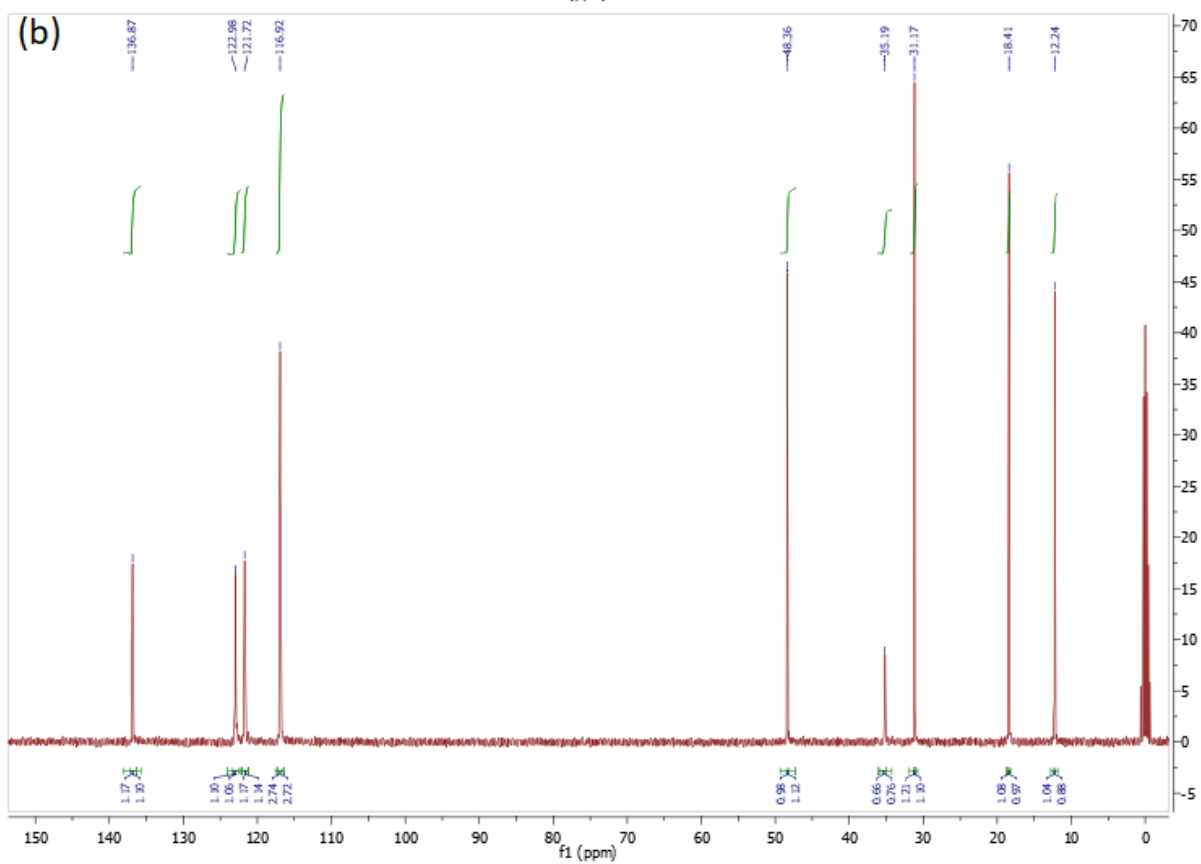
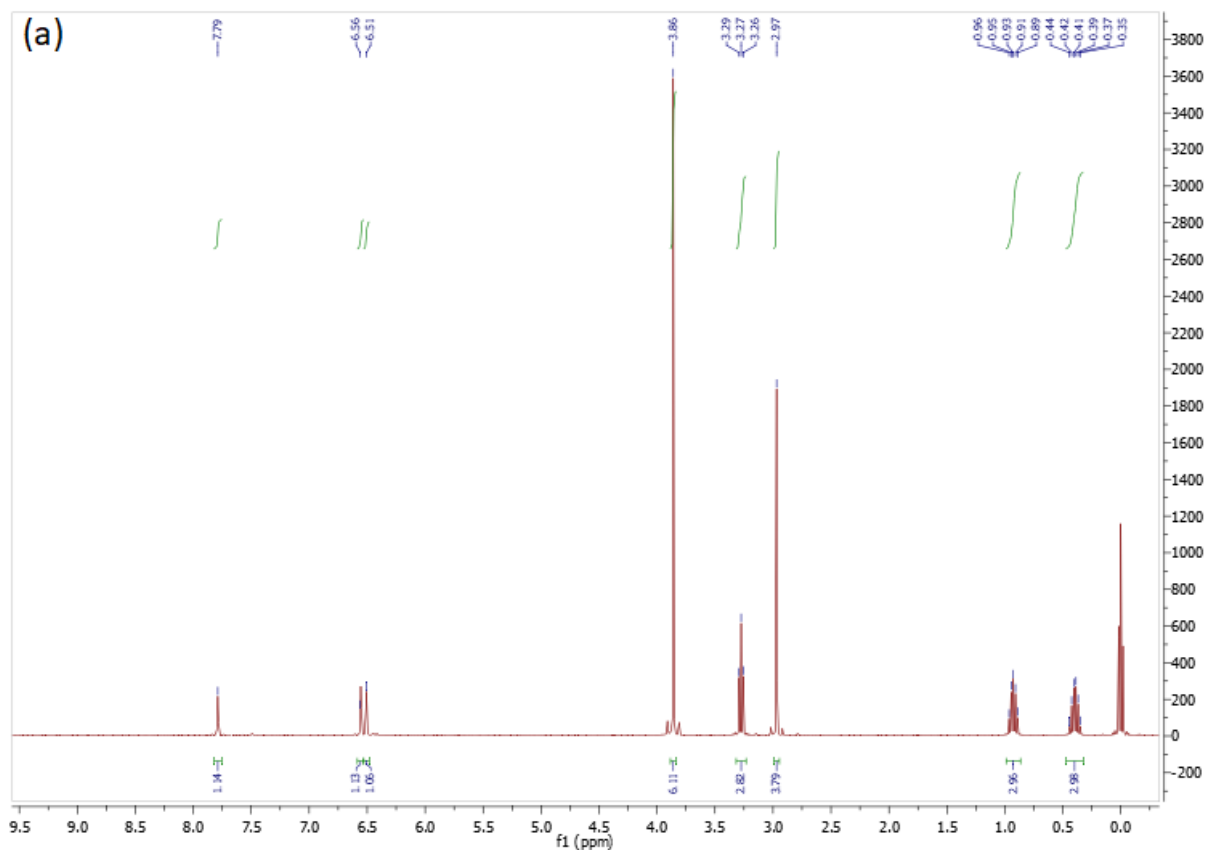
- (1) Guo, L. B.; Gifford, R. M. *Glob. Change Biol.* **2002**, *8*, 345.
- (2) Hertzberg, M.; Siddons, A.; Schreuder, H. *Energy Environ.* **2017**, *28*, 530.
- (3) Kumar, M.; Sundaram, S.; Gnansounou, E.; Larroche, C.; Thakur, I. S. *Biores. Technol.* **2018**, *247*, 1059.
- (4) Sathre, R. *Fuel* **2014**, *115*, 674.
- (5) Lal, R. *Environ. Int.* **2004**, *30*, 981.
- (6) Smith, P.; Martino, D.; Cai, Z. C.; Gwary, D.; Janzen, H.; Kumar, P.; McCarl, B.; Ogle, S.; O'Mara, F.; Rice, C.; Scholes, B.; Sirotenko, O.; Howden, M.; McAllister, T.; Pan, G. X.; Romanenkov, V.; Schneider, U.; Towprayoon, S. *Agric. Ecosyst. Environ.* **2007**, *118*, 6.
- (7) Lal, R. *Geoderma* **2004**, *123*, 1.
- (8) Kamat, P. V.; Bisquert, J. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 14873.
- (9) He, C. M.; Sun, H. R.; Xu, Y.; Lv, S. Y. *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, *42*, 16313.
- (10) Brandt, A. R.; Heath, G. A.; Kort, E. A.; Sullivan, F.; Pétron, G.; Jordaan, S. M.; Tans, P.; Wilcox, J.; Gopstein, A. M.; Arent, D.; Wofsy, S.; Brown, N. J.; Bradley, R.; Stucky, G. D.; Eardley, D.; Harriss, R. *Science* **2014**, *343*, 733.
- (11) Wang, X. J.; Feng, J.; Bai, Y. C.; Zhang, Q.; Yin, Y. D. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10983.
- (12) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, 37.
- (13) Albin, A.; Fagnoni, M. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 63.
- (14) Roth, H. D. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, *10*, 1849.
- (15) Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J. L.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9919.
- (16) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, 37.
- (17) Ravelli, D.; Dondi, D.; Fagnoni, M.; Albin, A. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1999.
- (18) Schrauzer, G. N.; Guth, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7189.
- (19) Zhu, S. S.; Wang, D. W. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 24.
- (20) Ahmad, H.; Kamarudin, S. K.; Minggu, L. J.; Kassim, M. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2015**, *43*, 599.
- (21) Kudo, A.; Miseki, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253.
- (22) Mohapatra, L.; Parida, K. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 10744.
- (23) Wang, C. C.; Li, J. R.; Lv, X. L.; Zhang, Y. Q.; Guo, G. S. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2831.
- (24) Housecroft, C. E. S., A. G. *Inorganic Chemistry*; 4th ed.; Pearson: England, 2012.
- (25) Souza, V. S.; Scholten, J. D.; Weibel, D. E.; Eberhardt, D.; Baptista, D. L.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *J. Mat. Chem. A* **2016**, *4*, 7469.
- (26) Zhang, T.; Low, J. X.; Koh, K.; Yu, J. G.; Asefa, T. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 531.
- (27) Gondal, M. A.; Lais, A.; Dastageer, M. A.; Yang, D.; Shen, K.; Chang, X. *Int. J. Energy Res.* **2017**, *41*, 2162.
- (28) Zhang, D.; Liu, X. H.; Wan, H.; Zhang, N.; Liang, S. Q.; Ma, R. Z.; Qiu, G. Z. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 5869.
- (29) Watanabe, M. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2017**, *18*, 705.
- (30) Gao, C.; Wang, J.; Xu, H. X.; Xiong, Y. J. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2799.
- (31) Habisreutinger, S. N.; Schmidt-Mende, L.; Stolarczyk, J. K. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2013**, *52*, 7372.
- (32) Odling, G.; Robertson, N. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1838.
- (33) Acar, C.; Dincer, I.; Zamfirescu, C. *Int. J. Energy Res.* **2014**, *38*, 1903.

- (34) Kalidindi, S. B.; Jagirdar, B. R. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 65.
- (35) Ray, C.; Pal, T. *J. Mat. Chem. A* **2017**, *5*, 9465.
- (36) Khan, M. R.; Chuan, T. W.; Yousuf, A.; Chowdhury, M. N. K.; Cheng, C. K. *Cat. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 2522.
- (37) Petryayeva, E.; Krull, U. J. *Anal. Chim. Acta* **2011**, *706*, 8.
- (38) Pradeep, T.; Anshup *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 6441.
- (39) Zhan, Z. Y.; An, J. N.; Zhang, H. C.; Hansen, R. V.; Zheng, L. X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 1139.
- (40) Wang, J.; Gao, Y.; Chen, D. J.; Liu, J. P.; Zhang, Z. B.; Shao, Z. P.; Ciucci, F. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 364.
- (41) Parmar, K. P. S.; Kang, H. J.; Bist, A.; Dua, P.; Jang, J. S.; Lee, J. S. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1926.
- (42) Zhang, Y. Y.; Han, L. L.; Wang, C. H.; Wang, W. H.; Ling, T.; Yang, J.; Dong, C. K.; Lin, F.; Du, X. W. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1470.
- (43) Yuan, Y. J.; Chen, D. Q.; Yang, S. H.; Yang, L. X.; Wang, J. J.; Cao, D. P.; Tu, W. G.; Yu, Z. T.; Zou, Z. G. *J. Mat. Chem. A* **2017**, *5*, 21205.
- (44) Fu, J. W.; Yu, J. G.; Jiang, C. J.; Cheng, B. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 31.
- (45) Azarpira, A.; Pfrommer, J.; Olech, K.; Hohn, C.; Driess, M.; Stannowski, B.; Schedel-Niedrig, T.; Lublow, M. *J. Mat. Chem. A* **2016**, *4*, 3154.
- (46) Yuan, L.; Han, C.; Yang, M. Q.; Xu, Y. J. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2016**, *35*, 1.
- (47) Yuliati, L.; Yoshida, H. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1592.
- (48) Chen, X. X.; Li, Y. P.; Pan, X. Y.; Cortie, D.; Huang, X. T.; Yi, Z. G. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 8.
- (49) Berkowitz, J.; Greene, J. P.; Cho, H.; Ruscić, B. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 674.
- (50) Zhan, C. G.; Nichols, J. A.; Dixon, D. A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4184.
- (51) Paganini, M. C.; Chiesa, M.; Martino, P.; Giamello, E.; Garrone, E. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2575.
- (52) Horn, R.; Schlogl, R. *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 23.
- (53) Alexiadis, V. I.; Chaar, M.; van Veen, A.; Muhler, M.; Thybaut, J. W.; Marin, G. B. *Appl. Catal. B-Environ.* **2016**, *199*, 252.
- (54) Lunsford, J. H. *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1995**, *34*, 970.
- (55) Keller, G. E.; Bhasin, M. M. *J. Catal.* **1982**, *73*, 9.
- (56) Karakaya, C.; Kee, R. J. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2016**, *55*, 60.
- (57) Simakov, D. S. A.; Wright, M. M.; Ahmed, S.; Mokheimer, E. M. A.; Roman-Leshkov, Y. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1991.
- (58) Said, S. A. M.; Waseuddin, M.; Simakov, D. S. A. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2016**, *59*, 149.
- (59) Bae, J.; Lee, M.; Park, S.; Jeong, M. G.; Hong, D. Y.; Kim, Y. D.; Park, Y. K.; Hwang, Y. K. *Catal. Today* **2017**, *293*, 105.
- (60) Kato, Y.; Yoshida, H.; Hattori, T. *Chem. Commun.* **1998**, 2389.
- (61) Ong, C. B.; Ng, L. Y.; Mohammad, A. W. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2018**, *81*, 536.
- (62) Di Mauro, A.; Fragalà, M. E.; Privitera, V.; Impellizzeri, G. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2017**, *69*, 44.
- (63) Udom, I.; Ram, M. K.; Stefanakos, E. K.; Hepp, A. F.; Goswami, D. Y. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2013**, *16*, 2070.
- (64) Choi, K.; Kang, T.; Oh, S.-G. *Mater. Lett.* **2012**, *75*, 240.
- (65) Sun, Y. H.; Chen, L. M.; Bao, Y. F.; Zhang, Y. J.; Wang, J.; Fu, M. L.; Wu, J. L.; Ye, D. Q. *Catalysts* **2016**, *6*, 44.
- (66) Baruah, S.; Dutta, J. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 18.
- (67) Yasuda, M.; Matsumoto, T.; Yamashita, T. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2018**, *81*, 1627.

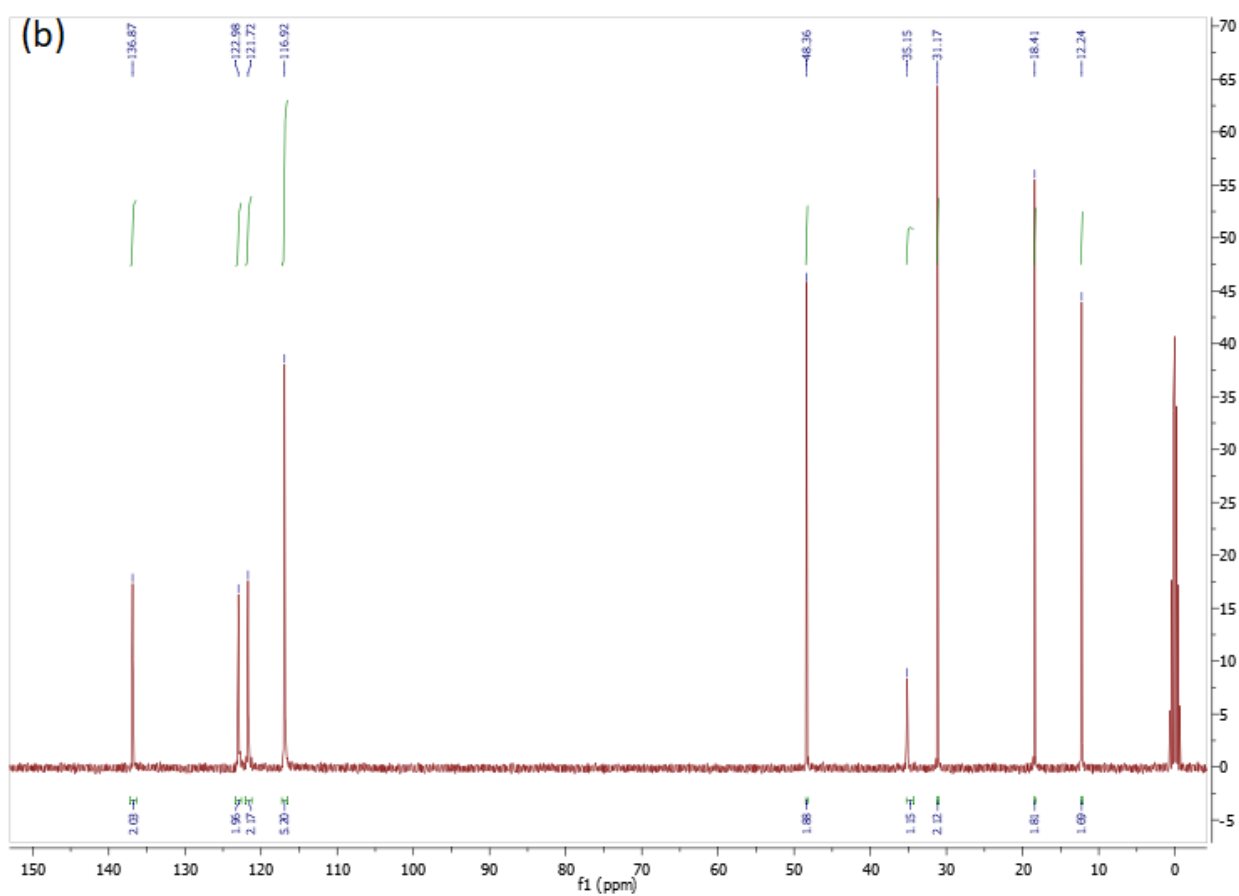
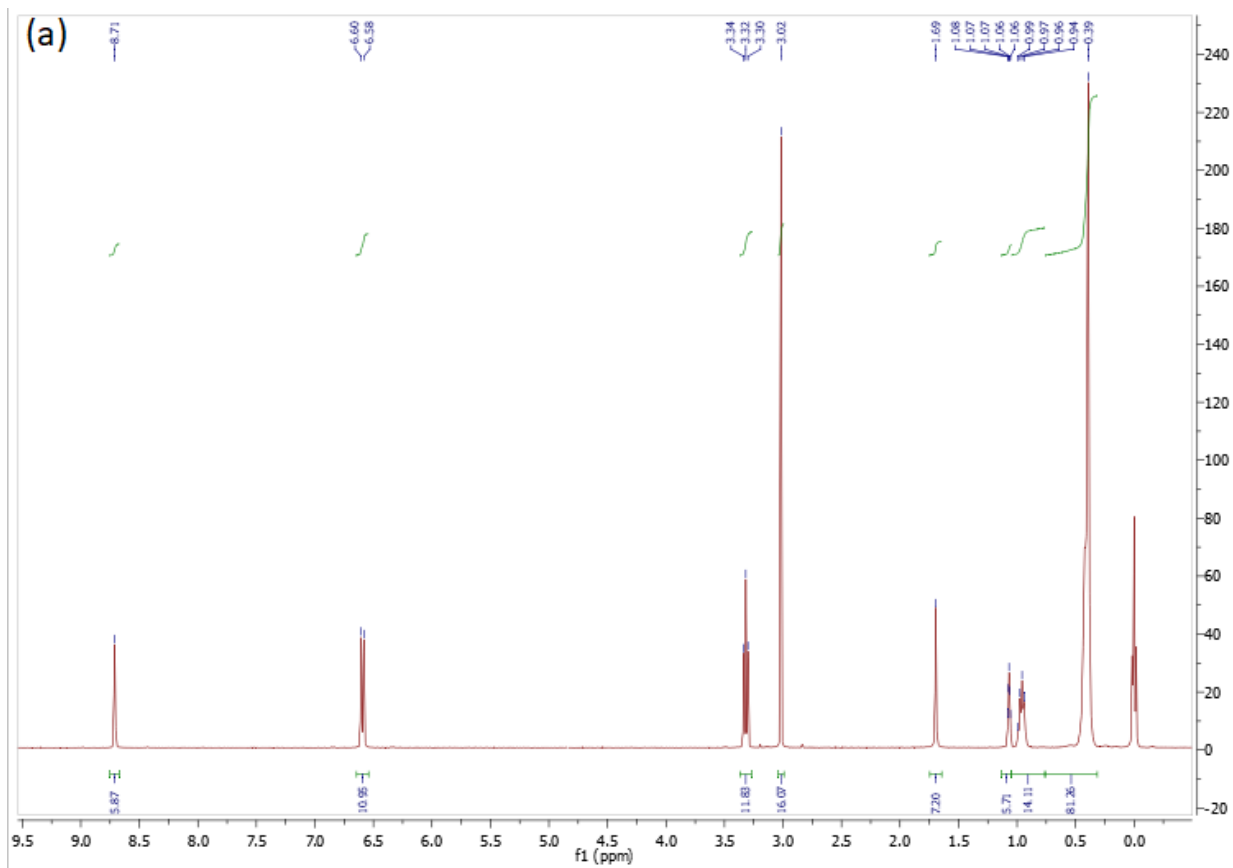
- (68) Schmetzer, K.; Schnorrerkohler, G.; Medenbach, O. *Neues Jahrb. Mineral.-Mon. hefte* **1985**, 145.
- (69) Sithole, J.; Ngom, B. D.; Khamlich, S.; Manikanadan, E.; Manyala, N.; Saboungi, M. L.; Knoessen, D.; Nemetudi, R.; Maaza, M. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, 258, 7839.
- (70) Yoo, J. D.; Volovitch, P.; Aal, A. A.; Allely, C.; Ogle, K. *Corrosion Sci.* **2013**, 70, 1.
- (71) Cousy, S.; Gorodylova, N.; Svoboda, L.; Zelenka, J. *Chem. Pap.* **2017**, 71, 2325.
- (72) Gorodylova, N.; Cousy, S.; Sulcova, P.; Svoboda, L. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, 127, 675.
- (73) Shinagawa, T.; Watanabe, M.; Tani, J.; Chigane, M. *Cryst. Growth Des.* **2017**, 17, 3826.
- (74) Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2000**, 39, 3772.
- (75) Scholten, J. D.; Leal, B. C.; Dupont, J. *ACS Catal.* **2012**, 2, 184.
- (76) Dupont, J.; Scholten, J. D. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1780.
- (77) Machado, G.; Scholten, J. D.; de Vargas, T.; Teixeira, S. R.; Ronchi, L. H.; Dupont, J. *Int. J. Nanotechnol.* **2007**, 4, 541.
- (78) Antonietti, M.; Kuang, D. B.; Smarsly, B.; Yong, Z. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2004**, 43, 4988.
- (79) Lu, J.; Yang, J. X.; Wang, J. Z.; Lim, A. L.; Wang, S.; Loh, K. P. *ACS Nano* **2009**, 3, 2367.
- (80) Pechtl, M. H. G.; Scariot, M.; Scholten, J. D.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8995.
- (81) Weilhard, A.; Abarca, G.; Viscardi, J.; Pechtl, M. H. G.; Scholten, J. D.; Bernardi, F.; Baptista, D. L.; Dupont, J. *ChemCatChem* **2017**, 9, 204.
- (82) Galdino, N. M.; Brehm, G. S.; Bussamara, R.; Goncalves, W. D. G.; Abarca, G.; Scholten, J. D. *J. Mat. Chem. B* **2017**, 5, 9482.
- (83) Claudino, T. S.; Scholten, J. D.; Monteiro, A. L. *Catal. Commun.* **2017**, 102, 53.
- (84) Liu, D. P.; Li, G. D.; Su, Y.; Chen, J. S. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2006**, 45, 7370.
- (85) Wang, Q. T.; Wang, X. B.; Lou, W. J.; Hao, J. C. *ChemPhysChem* **2009**, 10, 3201.
- (86) Wang, J.; Cao, J. M.; Fang, B. Q.; Lu, P.; Deng, S. G.; Wang, H. Y. *Mater. Lett.* **2005**, 59, 1405.
- (87) Wang, W. W.; Zhu, Y. J. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 1003.
- (88) Wang, L.; Chang, L. X.; Zhao, B.; Yuan, Z. Y.; Shao, G. S.; Zheng, W. J. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1443.
- (89) Hu, H.; Ji, H. F.; Sun, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 16557.
- (90) Janotti, A.; Van de Walle, C. G. *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 22.
- (91) Chen, H. N.; Zhu, L. Q.; Liu, H. C.; Li, W. P. *Electrochim. Acta* **2013**, 105, 289.
- (92) Shen, X. Y.; Liang, Y.; Zhai, Y. C.; Ning, Z. Q. *J. Mater. Sci. Technol.* **2013**, 29, 44.
- (93) Scariot, M.; Silva, D. O.; Scholten, J. D.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Novak, M. A.; Ebeling, G.; Dupont, J. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2008**, 47, 9075.
- (94) Song, B.; Cui, X.; Xie, Y.; Cheng, S. S.; Shao, Y. J.; Sun, Y. M. *Cryst. Growth Des.* **2017**, 17, 3548.
- (95) Momodu, D. Y.; Barzegar, F.; Bello, A.; Dangbegnon, J.; Masikhwa, T.; Madito, J.; Manyala, N. *Electrochim. Acta* **2015**, 151, 591.
- (96) Zheng, Y.; Pan, Z. M.; Wang, X. C. *Chin. J. Catal.* **2013**, 34, 524.
- (97) Kudo, A.; Kato, H.; Tsuji, I. *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1534.
- (98) Takanabe, K.; Domen, K. *ChemCatChem* **2012**, 4, 1485.
- (99) Willander, M.; Nur, O.; Zhao, Q. X.; Yang, L. L.; Lorenz, M.; Cao, B. Q.; Perez, J. Z.; Czekalla, C.; Zimmermann, G.; Grundmann, M.; Bakin, A.; Behrends, A.; Al-Suleiman, M.; El-Shaer, A.; Mofor, A. C.; Postels, B.; Waag, A.; Boukos, N.; Travlos, A.; Kwack, H. S.; Guinard, J.; Dang, D. L. *Nanotechnology* **2009**, 20, 40.

- (100) Zhao, Q. X.; Yang, L. L.; Willander, M.; Sernelius, B. E.; Holtz, P. O. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 6.
- (101) Hagiwara, H.; Kakigi, R.; Takechi, S.; Watanabe, M.; Hinokuma, S.; Ida, S.; Ishihara, T. *Surf. Coat. Technol.* **2017**, *324*, 601.
- (102) Hagiwara, H.; Nagatomo, M.; Seto, C.; Ida, S.; Ishihara, T. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2013**, *272*, 41.
- (103) Adeli, B.; Taghipour, F. *Chem. Eng. Technol.* **2016**, *39*, 142.
- (104) Maeda, K.; Takata, T.; Hara, M.; Saito, N.; Inoue, Y.; Kobayashi, H.; Domen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8286.
- (105) Wang, X. W.; Liu, G.; Chen, Z. G.; Li, F.; Wang, L. Z.; Lu, G. Q.; Cheng, H. M. *Chem. Commun.* **2009**, 3452.
- (106) Son, N.; Do, J. Y.; Kang, M. *Ceram. Int.* **2017**, *43*, 11250.
- (107) Wang, X. W.; Liu, G.; Lu, G. Q.; Cheng, H. M. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, *35*, 8199.
- (108) Wang, X. W.; Yin, L. C.; Liu, G.; Wang, L. Z.; Saito, R.; Lu, G. Q.; Cheng, H. M. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3976.
- (109) Perez-Larios, A.; Lopez, R.; Hernandez-Gordillo, A.; Tzompantzi, F.; Gomez, R.; Torres-Guerra, L. M. *Fuel* **2012**, *100*, 139.
- (110) Attia, Y. A. *Mater. Express* **2016**, *6*, 211.
- (111) Machin, A.; Cotto, M.; Duconge, J.; Arango, J. C.; Morant, C.; Pinilla, S.; Soto-Vazquez, L.; Resto, E.; Marquez, F. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2018**, *353*, 385.
- (112) Lu, X. H.; Wang, G. M.; Xie, S. L.; Shi, J. Y.; Li, W.; Tong, Y. X.; Li, Y. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7717.
- (113) Badawy, M. I.; Ali, M. E. M.; Ghaly, M. Y.; El-Missiry, M. A. *Process Saf. Environ. Protect.* **2015**, *94*, 11.
- (114) Qi, L. F.; Yu, J. G.; Jaroniec, M. *Adsorpt.-J. Int. Adsorpt. Soc.* **2013**, *19*, 557.
- (115) Alexiadis, V. I.; Thybaut, J. W.; Kechagiopoulos, P. N.; Chaar, M.; Van Veen, A. C.; Muhler, M.; Marin, G. B. *Appl. Catal. B-Environ.* **2014**, *150*, 496.

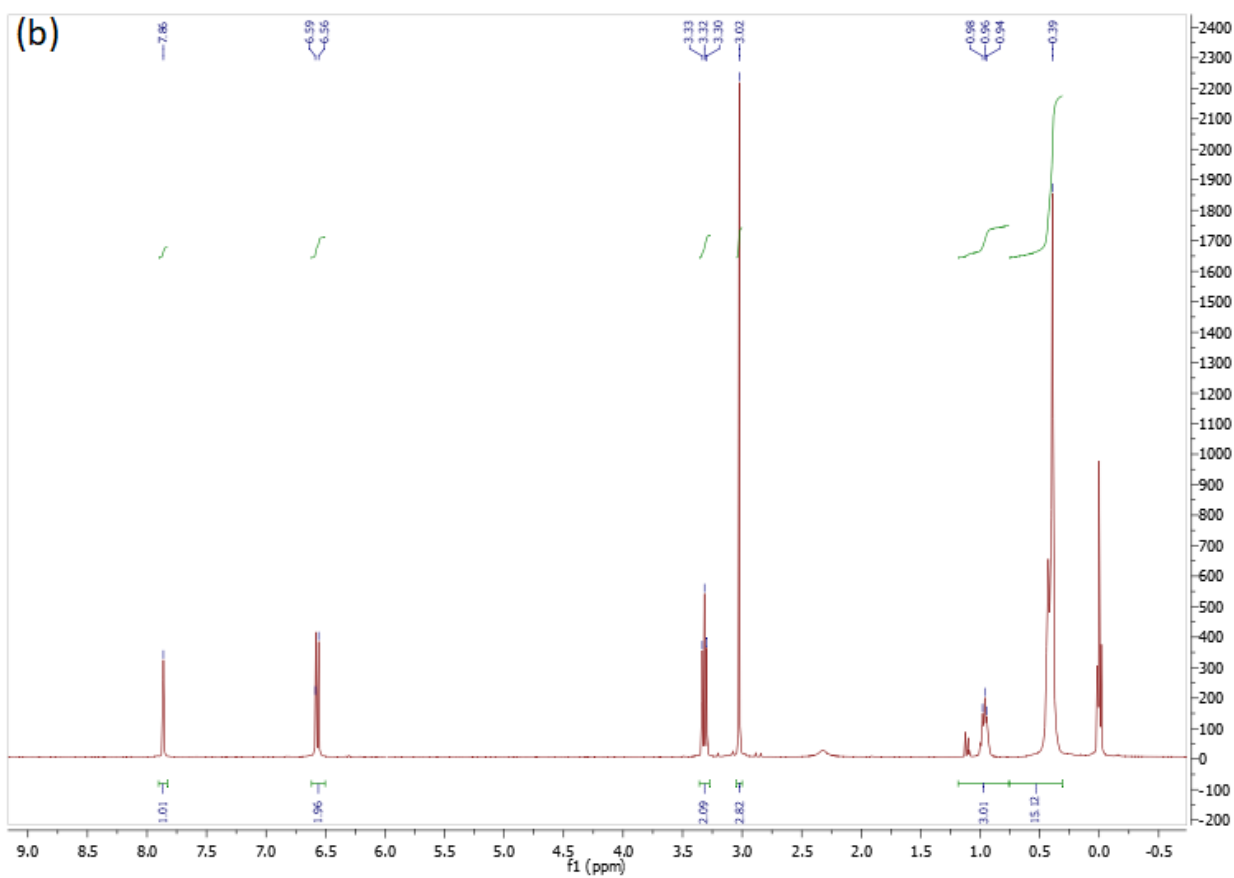
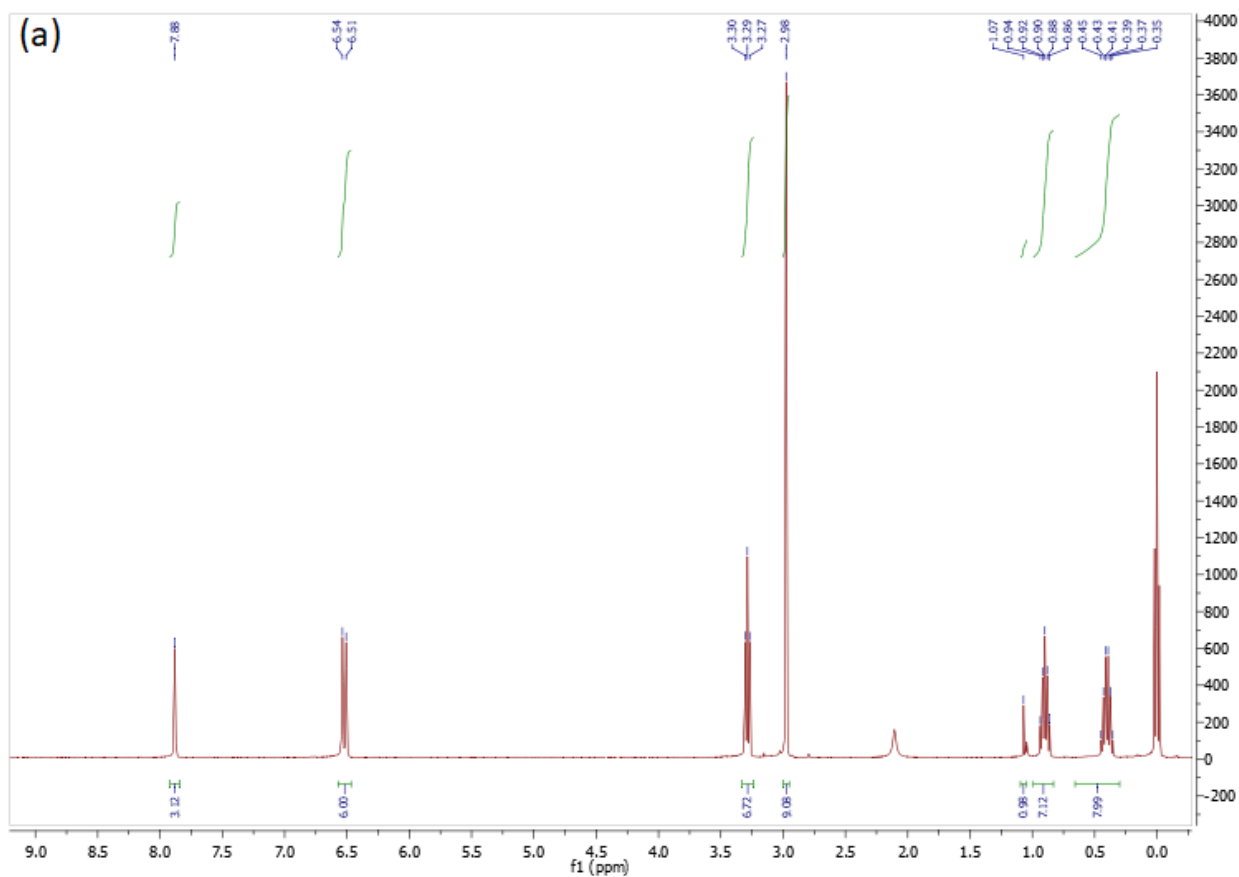
ANEXOS



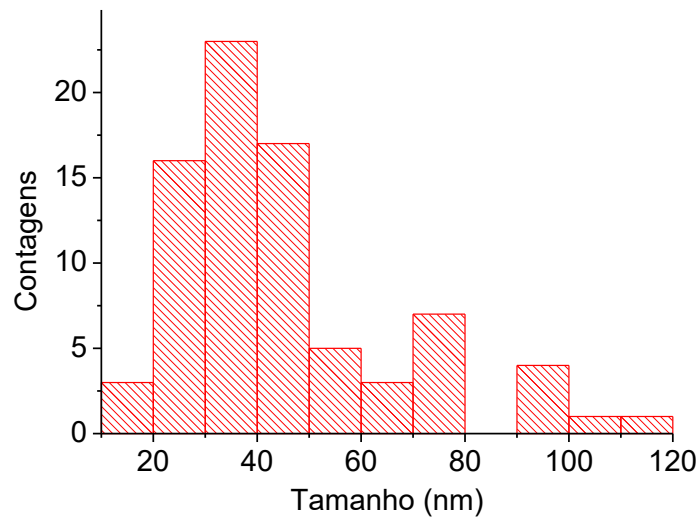
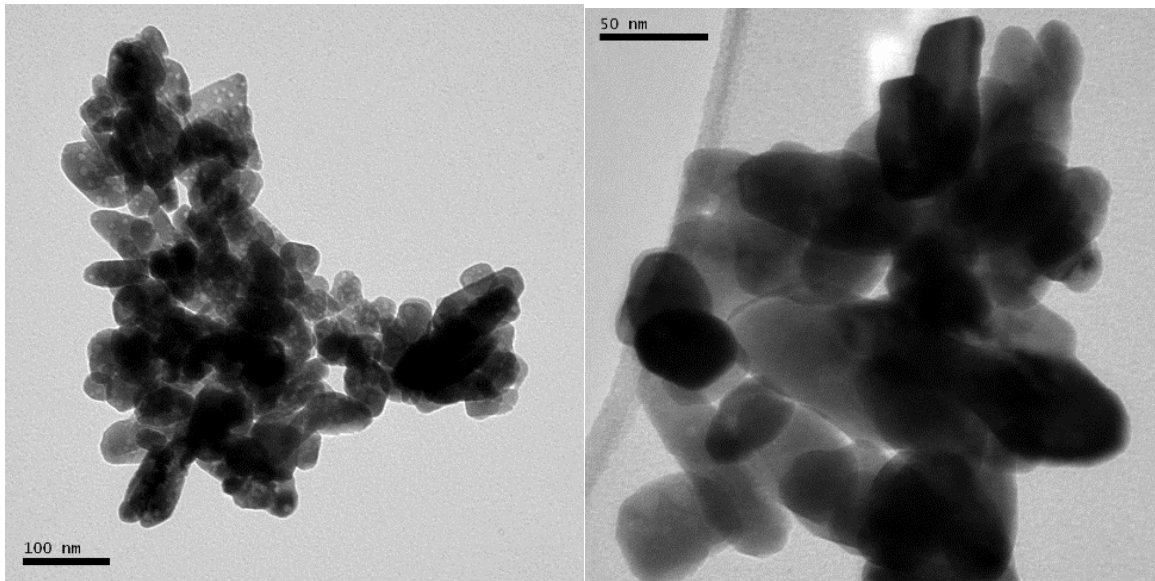
Anexo 1. Espectros de RMN para o LI BMI.Cl. (a) RMN-¹H e (b) RMN-¹³C.



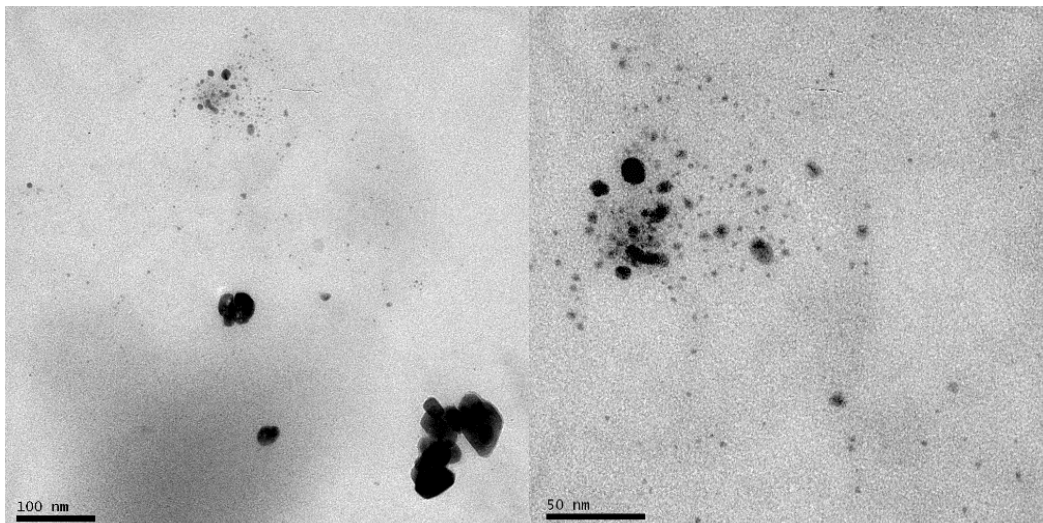
Anexo 2. Espectros de RMN para o LI DMI.Cl. (a) RMN- ^1H e (b) RMN- ^{13}C .

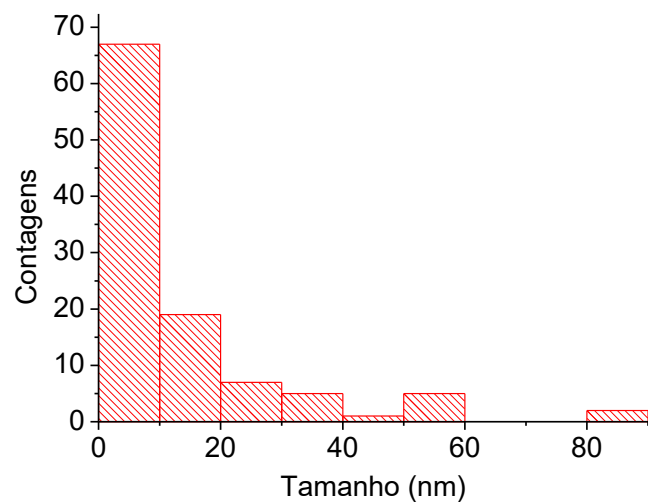


Anexo 3. Espectros de RMN- ^1H para (a) BMI.ZnCl₃ e (b) DMI.ZnCl₃.

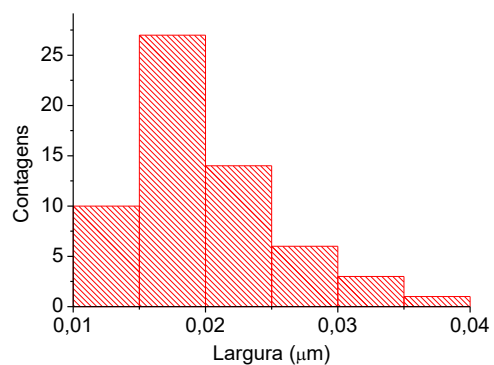
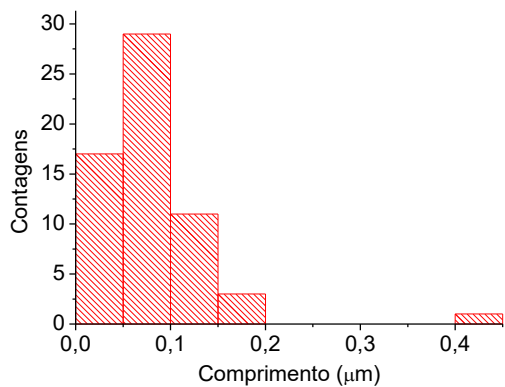
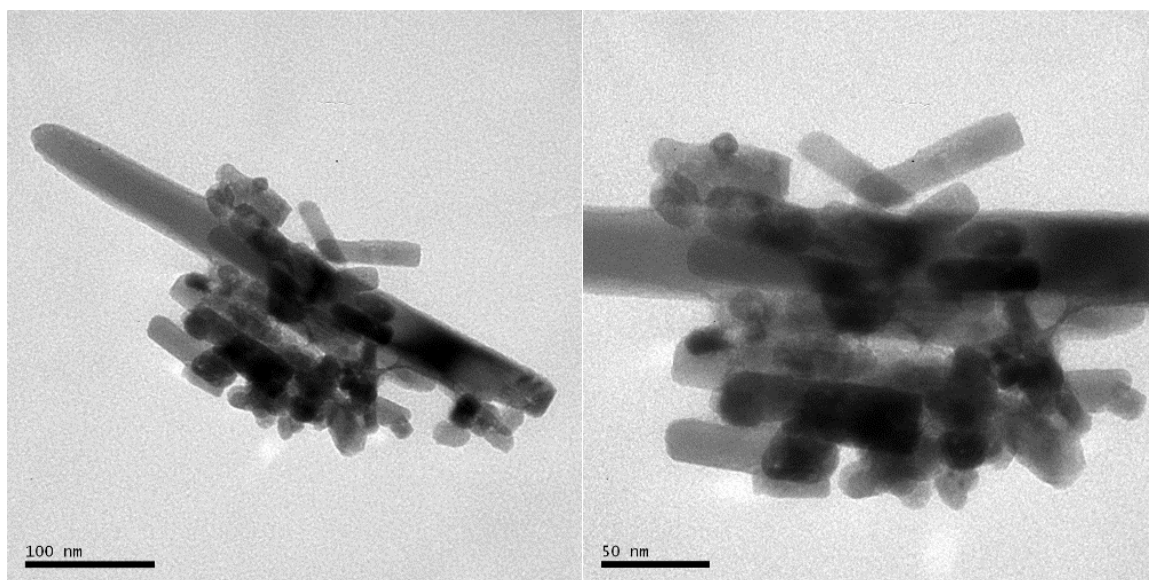


Anexo 4. Imagens de MET e distribuição de tamanho para o material ZnO (BMI, 18 h, 1:1).

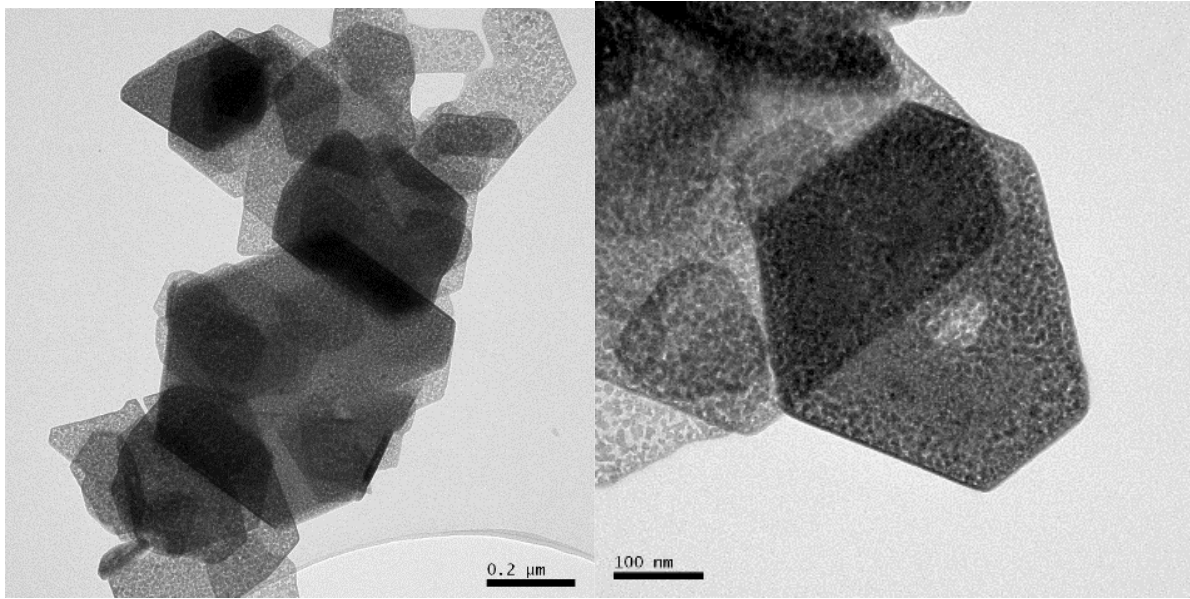




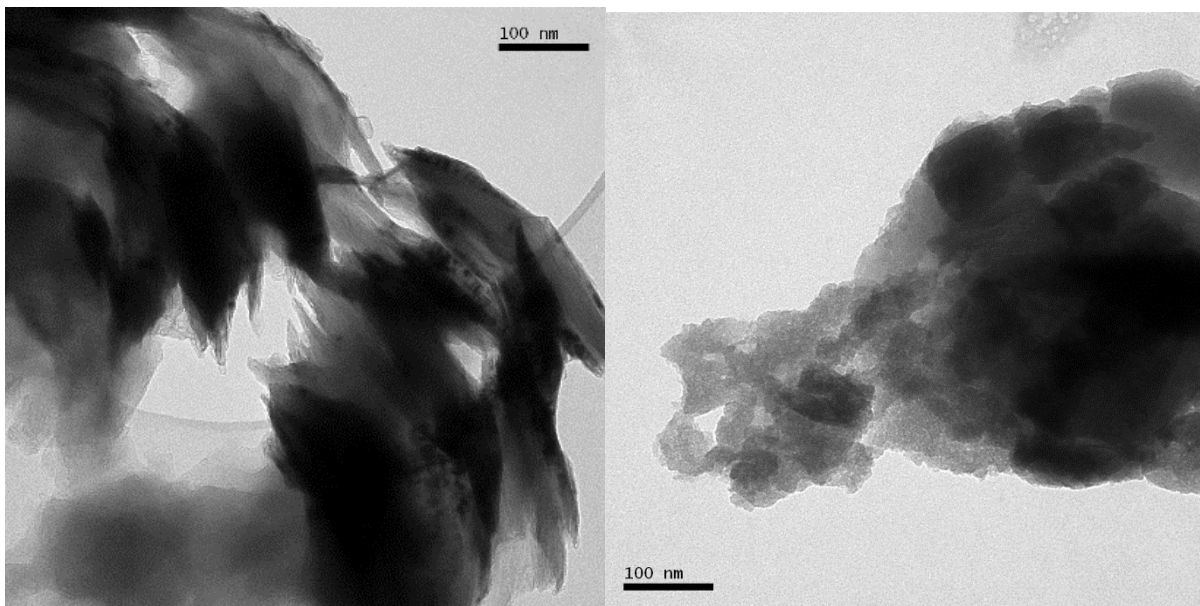
Anexo 5. Imagens de MET e distribuição de tamanho para o material ZnO (BMI, 20 h, 2:1).



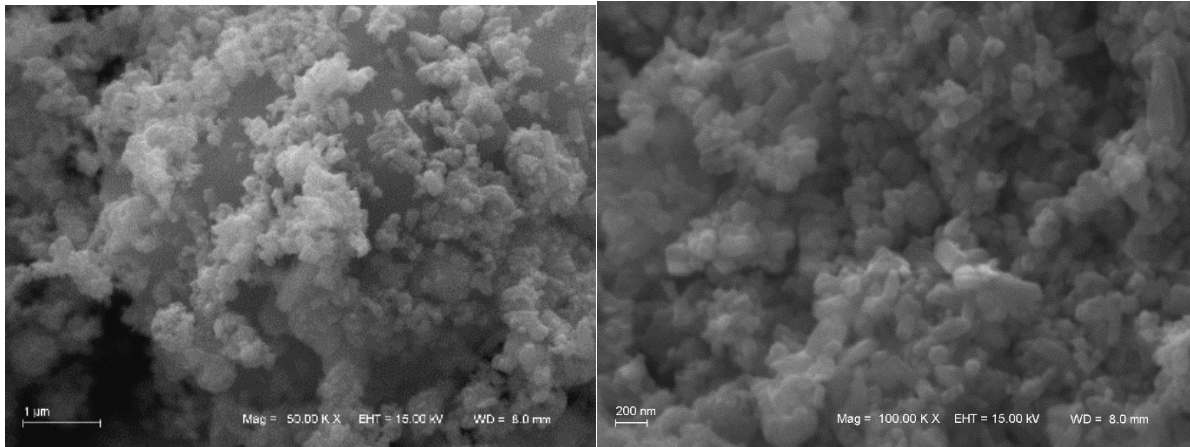
Anexo 6. Imagens de MET e distribuição de tamanho para o material ZnO (BMI, 20 h, 4:1).



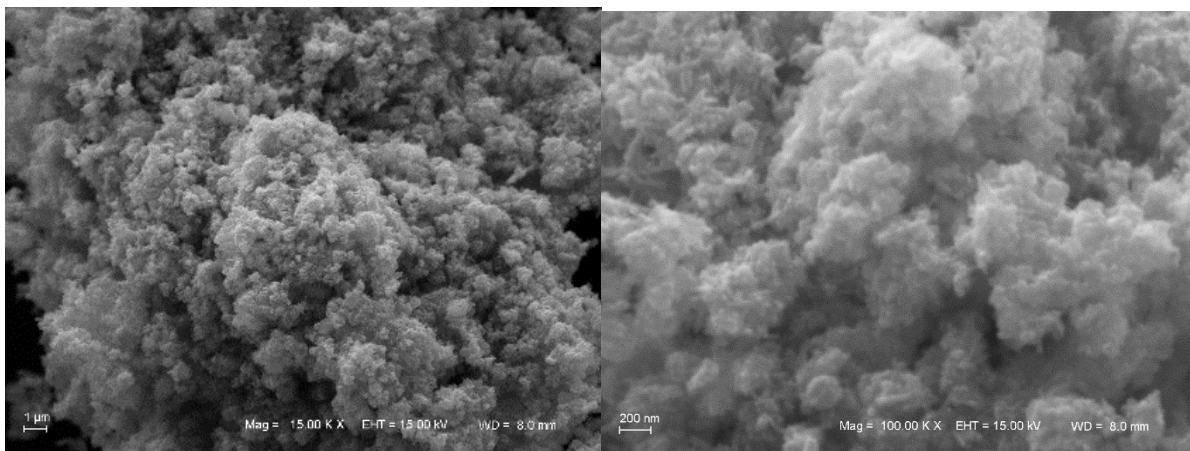
Anexo 7. Imagens de MET para o material SKT (20 h).



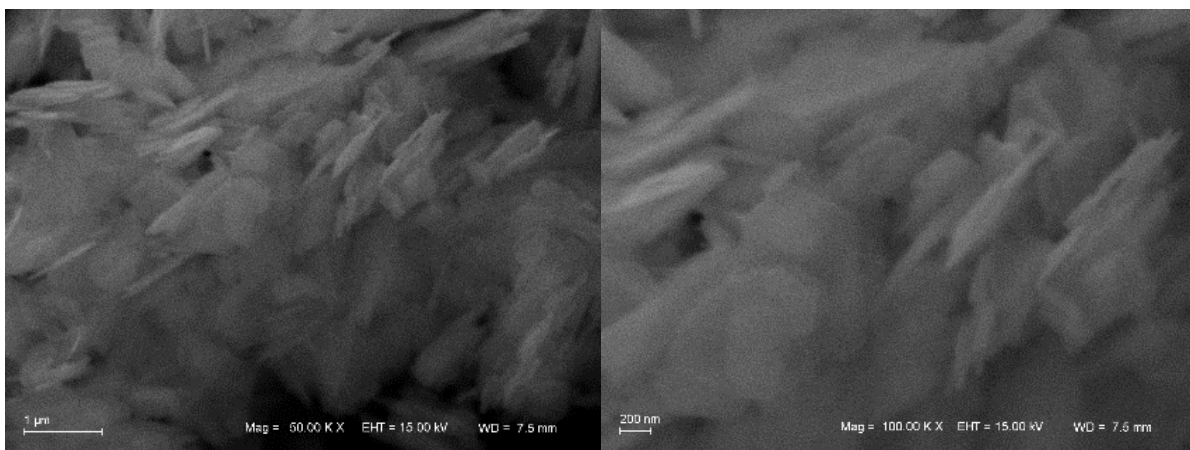
Anexo 8. Imagens de MET para o material ZnO (DMI, 20 h, 1:1).



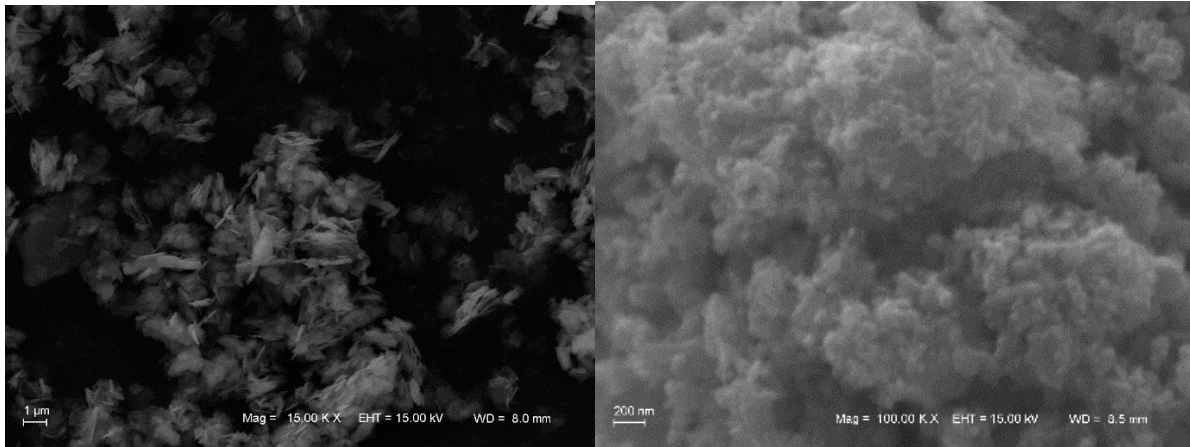
Anexo 9. Imagens de MEV para o material ZnO (BMI, 20 h, 2:1).



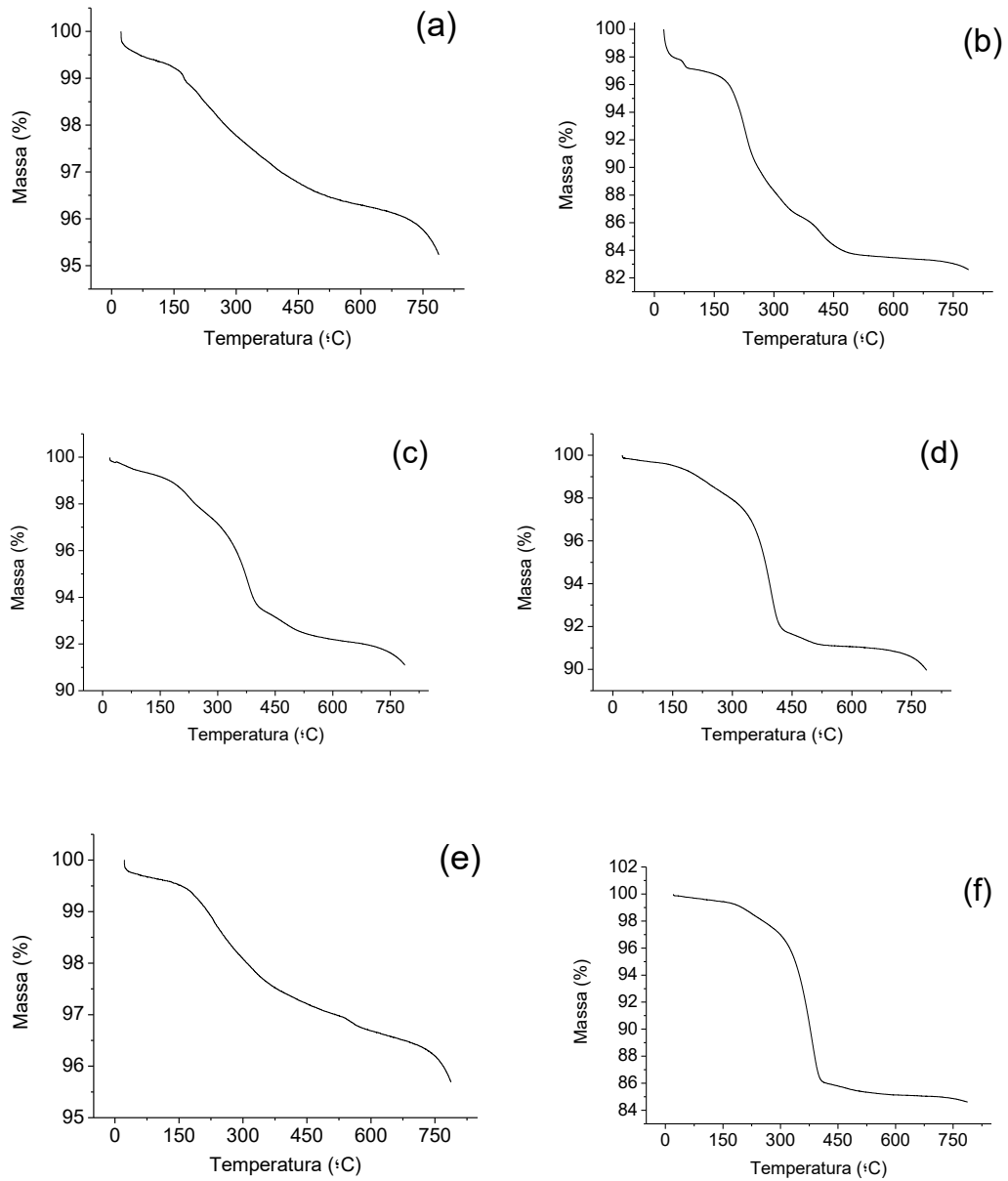
Anexo 10. Imagens de MEV para o material ZnO (BMI, 20 h, 4:1).

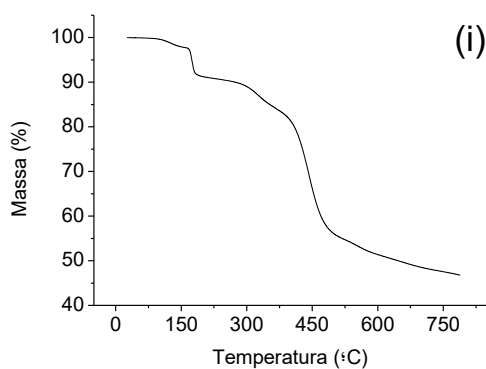
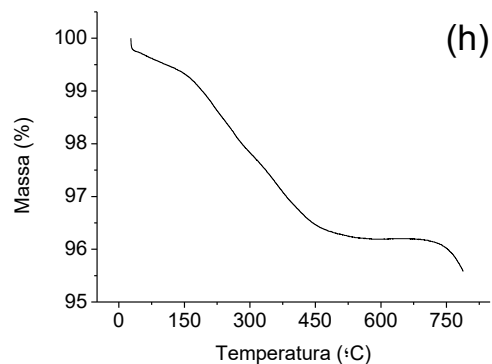
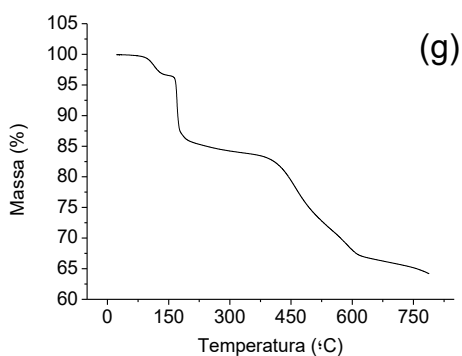


Anexo 11. Imagens de MEV para SKT (20 h).



Anexo 12. Imagens de MEV para ZnO (DMI, 20 h, 1:1).





Anexo 13. Análise de TGA para os materiais híbridos baseados em zinco: (a) ZnO (DMI, 5 h, 1:1); (b) ZnO (DMI, 20 h, 1:1); (c) ZnO (BMI, 20 h, 4:1); (d) ZnO (BMI, 5 h, 4:1); (e) ZnO (BMI, 20 h, 2:1); (f) ZnO (BMI, 5 h, 2:1); (g) ZnO (BMI, 18 h, 1:1); (h) ZnO (BMI, 5 h, 1:1) e (i) SKT (5 h).