

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais

SÍNTESE E APLICAÇÃO CATALÍTICA DE ÓXIDOS MISTOS OBTIDOS PELA
HIDRÓLISE DE LÍQUIDOS IÔNICOS

Inayá Fernanda dos Santos Lopes Bussolo

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, outubro de 2023.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais

SÍNTESE E APLICAÇÃO CATALÍTICA DE ÓXIDOS MISTOS OBTIDOS PELA
HIDRÓLISE DE LÍQUIDOS IÔNICOS

Inayá Fernanda dos Santos Lopes Bussolo

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten e coorientação da Dra. Virgínia Serra de Souza, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais.

Porto Alegre, outubro de 2023.

*Dedico este trabalho à minha filha Francesca para que ela saiba que pode ser o
que quiser!*

E que a Ciência também é lugar de mulher!

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu marido Eduardo por ser meu amor, apoio e suporte, por estar ao meu lado em todos os momentos e por todos os abraços quando as coisas estavam difíceis. E à minha filha Francesca por, mesmo tão pequena, ter colaborado nas minhas ausências.

Agradeço à minha mãe, às minhas irmãs, à Cila e minha família por serem minha rede de apoio, por me ouvirem sempre, me aconselharem e por cuidarem tão bem da Francesca quando eu mais precisava. Sem vocês nada disto seria possível.

Agradeço ao meu orientador Jackson que confiou em mim depois de todos esses anos, por ser compreensivo, paciente e por ter sempre uma palavra de incentivo. À minha coorientadora Virgínia, por me trazer de volta à Ciência, por todo o conhecimento que me passa sempre, pela amizade e pelas nossas reuniões terapêuticas.

Agradeço aos meus amigos Roberto, Juliana e Joseana pela amizade, pelas opiniões e conselhos, pelas risadas, e por estarem sempre ao meu lado, mesmo quando as nossas rotinas estão corridas.

Agradeço à colega de laboratório Cecília que foi sempre meu braço direito, me auxiliou em todas as etapas deste trabalho desde os primeiros dias, cobrindo minhas ausências e pelas trocas de ideias refrescando minha memória em relação à química.

Agradeço à Dona Zenaide por me orientar sobre as rotinas do laboratório e pelas conversas de corredor. E aos professores e colegas do LAMOCA que de alguma forma contribuíram com o período deste trabalho.

Agradeço à UFRGS e à CAPES pela oportunidade de realização deste trabalho em uma instituição pública e de qualidade com apoio financeiro para que eu pudesse, de alguma forma, contribuir com a sociedade.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Emissões de gases de efeito estufa pelos 6 países mais emissores, em Gt de CO₂ equivalente. Adaptado da referência.¹⁴20
- Figura 2. Gráfico circular para o consumo direto de CO₂. Adaptado da referência.²⁰22
- Figura 3. Principais tipos de reação de conversão e seus respectivos prováveis produtos. Adaptado da referência.²¹22
- Figura 4. Energia livre de Gibbs para a formação de CO₂, H₂ e seus produtos pela sua hidrogenação catalítica. O perfil energético mostra as reações catalisadas e não catalisadas da hidrogenação de CO₂. Adaptado da referência.²⁴23
- Figura 5. *Band gap* de semicondutores utilizados em reações fotocatalíticas. Adaptado da referência.²⁹26
- Figura 6. Tabela periódica representando os elementos de cada posição da estrutura ABO₃ das perovskitas. Em amarelo, o oxigênio; em azul, os elementos que ocupam a posição A; e, em vermelho, os elementos que ocupam a posição B. Adaptado da referência.³⁸28
- Figura 7. Representação de cátions e ânions de líquidos iônicos. Adaptado da referência.⁴³29
- Figura 8. Arranjo tridimensional dos cátions 1,3-dialquilimidazólio mostrando os canais onde os ânions (esferas) estão acomodados.⁴⁴30
- Figura 9. Espectros de infravermelho das amostras: (a) ZnTa, (b) ZnCe, (c) ZnTi e (d) CeTa; onde a linha vermelha representa as amostras calcinadas a 800 °C e a linha preta as amostras não calcinadas.40

Figura 10. Difratogramas correspondentes com os sistemas sintetizados com: (a) ZnTa; (b) ZnCe; (c) ZnTi; e (d) CeTa. A linha azul representa as amostras como preparadas, a linha laranja representa as amostras calcinadas a 800 °C e as linhas vermelhas as amostras calcinadas a 1000 °C.	42
Figura 11. Gráfico para os tamanhos médios dos cristalitos e percentual de cristalinidade dos materiais. As barras representam o tamanho dos cristalitos, em laranja as amostras calcinadas a 800 °C e em vermelho as amostras calcinadas a 1000 °C; e (■) os percentuais de cristalinidade.	44
Figura 12. Perfis de degradação e teor de perda de massa. (a) ZnTa; (b) ZnCe; (c) ZnTi; e (d) CeTa.	50
Figura 13. Imagens de MEV (esquerda) e gráficos de EDS da composição dos materiais (direita). (a) ZnTa, (b) ZnTa_1000, (c) ZnTi, (d) ZnTi_1000, (e) CeTa, e (f) CeTa_1000.	52
Figura 14. Imagens de MEV das amostras. (a) ZnTa, (b) ZnTa_1000, (c) ZnTi, (d) ZnTi_1000, (e) CeTa, e (f) CeTa_1000.	53
Figura 15. Espectro de RMN ¹ H da reação de hidrogenação com o catalisador ZnTa mostrando os sinais do DMF e do produto formiato de DBU.	55
Figura 16. Representação dos hidrogênios identificados nos espectros de RMN.	58
Figura 17. Espectro de RMN ¹ H da reação de hidrogenação em LI: catalisador ZnTa, v _{DBU} = 40 µL, T = 80 °C, t = 3 h, P _{H₂} = 10 bar e P _{CO₂} = 10 bar.	59

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Esquema representativo do ciclo de armazenamento/liberação de H ₂ baseado nas duplas AF/CO ₂ e formiato/bicarbonato. Adaptado da referência. ²⁵	24
Esquema 2. Representação das três etapas das reações fotoquímicas. Adaptado da referência. ²⁸	25
Esquema 3. Esquema geral da síntese <i>one-pot</i> dos materiais.	32
Esquema 4. Etapas síntese dos materiais pelo método da formação de adutos iônicos; I) Formação do aduto iônico do primeiro metal; II) Formação do aduto iônico do segundo metal; III) Hidrólise.	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Pares de metais combinados; Composição do óxido genérica esperada; Calcinação; e Nomenclatura dada aos materiais obtidos.	34
Tabela 2. Valores de <i>band gap</i> dos materiais.	46
Tabela 3. Comparativo entre o teor de perda de massa calculado a partir do ATG e calcinações.	51
Tabela 4. Quantidade formada de formiato e rendimentos das reações de hidrogenação.	56
Tabela 5. Condições das reações de hidrogenação em Líquidos iônicos.	58

LISTA DE ABREVIATURAS

ATG	Análise Termogravimétrica
BMIm.Cl	Cloreto de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
BMIm.CeCl₄	Tetracloroceriato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
BMIm.NTf₂	<i>N</i> -triflato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
BMIm.TaCl₆	Hexaclorotantalato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
BMIm.TiCl₅	Pentaclorotitanato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
BMIm.ZnCl₃	Triclorozincato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
CCS	<i>CO₂ capture and storage</i>
CCU	<i>CO₂ capture and utilization</i>
CD₃CN	Acetonitrila deuterada
CG	Cromatógrafo Gasoso
CG-MS	Cromatógrafo Gasoso Acoplado com Detector de Massas
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difração de Raios X
IV-TF	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> – Detector por Ionização de Chama
LI	Líquido Iônico
MeCN	Acetonitrila
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
RMN	Análise de Ressonância Magnética Nuclear
RMN de ¹H	Análise de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
TCD	<i>Thermal Conductivity Detector</i> – Detector de Condutividade Térmica

THF	Tetraidrofurano
UV-Vis	Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Vísivel
WSR	<i>Water Splitting Reaction</i>

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados óxidos mistos através da hidrólise de líquidos iônicos para serem aplicados como catalisadores na redução de CO₂. Inicialmente, foram preparados adutos iônicos a partir da reação entre o LI cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMIm.Cl) e os cloretos dos metais de interesse (Zn(II), Ta(V), Ce(III) e Ti(IV)). Os adutos formados foram hidrolisados em meio básico produzindo materiais sólidos ao final das reações, os quais foram separados em três partes: a primeira mantida como preparada e as outras duas foram calcinadas nas temperaturas de 800 e 1000 °C a fim de avaliar a influência da temperatura em suas estruturas e composições. Após, foram caracterizados pelas técnicas IV-TF, UV-Vis, DRX, ATG e MEV, com as quais confirmou-se a formação de óxidos mistos, com exceção da mistura entre Zn e Ce, com tamanho de cristalito entre 28 e 52 nm nas amostras calcinadas e cristalinidade entre 24 e 86%. Posteriormente, a atividade catalítica destes materiais foi avaliada em reações de hidrogenação de CO₂ a formiato de DBU em solventes orgânicos, apresentando melhor resultado utilizando-se o material ZnTa_800 (66%), e em líquido iônico (BMIm.NTf₂), onde não se constatou a formação do produto esperado. Além disso, testes fotocatalíticos também foram realizados em reações de quebra da molécula da água e redução de CO₂, os quais não apresentaram resultados.

Palavras-chave: líquidos iônicos; óxidos mistos; catálise heterogênea.

ABSTRACT

In this work, mixed oxides were synthesized through the hydrolysis of ionic liquids to be applied as catalysts in CO₂ reduction. Initially, ionic adducts were prepared by reacting 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIm.Cl) with the chlorides of the metals of interest (Zn(II), Ta(V), Ce(III), and Ti(IV)). The formed adducts were hydrolyzed in a basic medium, producing solid materials at the end of the reactions, which were separated into three parts: the first kept as prepared, and the other two were calcined at temperatures of 800 and 1000 °C to evaluate the influence of temperature on their structures and compositions. Subsequently, they were characterized by FT-IR, UV-Vis, XRD, TGA, and SEM techniques, confirming the formation of mixed oxides, except for the Zn and Ce mixture, with crystallite sizes ranging from 28 to 52 nm in the calcined samples and crystallinity from 24 to 86%. Later, the catalytic activity of these materials was evaluated in CO₂ hydrogenation reactions to DBU formate in organic solvents, showing the best result using the ZnTa_800 material (66%), and in an ionic liquid (BMIm.NTf₂) where the expected product formation was not observed. Additionally, photocatalytic tests were also conducted in water splitting reactions and CO₂ reduction reactions, which did not yield significant results.

Keywords: ionic liquids; mixed oxides; heterogeneous catalysis.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3. OBJETIVOS	31
3.1 OBJETIVO GERAL	31
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	32
4.1 MATERIAIS E REAGENTES QUÍMICOS	32
4.2 SÍNTESE <i>ONE-POT</i> DOS ÓXIDOS MISTOS	32
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	35
4.3.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (IV-TF).....	35
4.3.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS).....	35
4.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	35
4.3.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG).....	35
4.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	36
4.4 REAÇÕES TÉRMICAS DE HIDROGENAÇÃO DE CO ₂	36
4.4.1 REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO DE CO ₂	36
4.4.1.1 QUANTIFICAÇÃO POR ANÁLISE DE RMN DE ¹ H 36	
4.5 REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS	38
4.5.1 REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS DE <i>WATER SPLITTING</i>	38
4.5.2 REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS DE REDUÇÃO DE CO ₂	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	39
5.1.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (IV-FT).....	39
5.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	41
5.1.3 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA NA REGIÃO DO VISÍVEL (UV-VIS) 45	

5.1.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG).....	48
5.1.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	51
5.2	REAÇÕES TÉRMICAS DE HIDROGENAÇÃO	54
5.2.1	REAÇÕES TÉRMICAS DE HIDROGENAÇÃO EM SOLVENTES ORGÂNICOS 54	
5.2.2	REAÇÕES TÉRMICAS DE HIDROGENAÇÃO EM LÍQUIDOS IÔNICOS	57
5.3	REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS	59
6.	CONCLUSÃO.....	61
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
	APÊNDICE A - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA ZnTa_800.....	71
	APÊNDICE B - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA ZnTa_1000.....	72
	APÊNDICE C - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA ZnCe_800.....	73
	APÊNDICE D - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA ZnCe_1000.....	74
	APÊNDICE E - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA ZnTi_800.....	75
	APÊNDICE F - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA ZnTi_1000.....	76
	APÊNDICE G - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA CeTa_800.....	77
	APÊNDICE H - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA CeTa_1000.....	78
	APÊNDICE I - DETERMINAÇÃO DO <i>BAND GAP</i> ÓPTICO DA AMOSTRA ZnTa.....	79
	APÊNDICE J - DETERMINAÇÃO DO <i>BAND GAP</i> ÓPTICO DA AMOSTRA ZnTa_800.....	80
	APÊNDICE K - DETERMINAÇÃO DO <i>BAND GAP</i> ÓPTICO DA AMOSTRA ZnTa_1000.....	81
	APÊNDICE L - DETERMINAÇÃO DO <i>BAND GAP</i> ÓPTICO DA AMOSTRA ZnCe.....	82
	APÊNDICE M - DETERMINAÇÃO DO <i>BAND GAP</i> ÓPTICO DA AMOSTRA ZnCe_800.....	83
	APÊNDICE N - DETERMINAÇÃO DO <i>BAND GAP</i> ÓPTICO DA AMOSTRA ZnTi.....	84
	APÊNDICE O - DETERMINAÇÃO DO <i>BAND GAP</i> ÓPTICO DA AMOSTRA ZnTi_800.....	85
	APÊNDICE P - DETERMINAÇÃO DO <i>BAND GAP</i> ÓPTICO DA AMOSTRA ZnTi_1000.....	86

APÊNDICE Q - DETERMINAÇÃO DO <i>BAND GAP</i> ÓPTICO DA AMOSTRA CeTa.....	87
APÊNDICE R - DETERMINAÇÃO DO <i>BAND GAP</i> ÓPTICO DA AMOSTRA CeTa_800.	88
APÊNDICE S - DETERMINAÇÃO DO <i>BAND GAP</i> ÓPTICO DA AMOSTRA CeTa_1000.	89
APÊNDICE T - ESPECTRO DE RMN ¹ H DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO UTILIZANDO O CATALISADOR ZnCe.	90
APÊNDICE U - ESPECTRO DE RMN ¹ H DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO UTILIZANDO O CATALISADOR ZnTi.	91
APÊNDICE V - ESPECTRO DE RMN ¹ H DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO UTILIZANDO O CATALISADOR CeTa.	92
APÊNDICE W - ESPECTRO DE RMN ¹ H DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO UTILIZANDO O CATALISADOR ZnTa_800.	93
APÊNDICE X - ESPECTRO DE RMN ¹ H DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO UTILIZANDO O CATALISADOR CeTa_800.	94
APÊNDICE Y - ESPECTRO DE RMN ¹ H DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO UTILIZANDO O CATALISADOR ZnTa_1000.	95
APÊNDICE Z - ESPECTRO DE RMN ¹ H DO LI BIm.NTf ₂ NA PRESENÇA DE DBU E ÁCIDO FÓRMICO EM CD ₃ CN.	96
APÊNDICE AA - ESPECTRO DE RMN ¹ H DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO EM LI: CATALISADOR ZnTa, V _{DBU} = 100 µL, T = 80 °C, T = 3 H, P _{H2} = 10 bar E P _{CO2} = 10 bar.	97
APÊNDICE AB - ESPECTRO DE RMN ¹ H DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO EM LI: CATALISADOR ZnTa_800, V _{DBU} = 40 µL, T = 80 °C, T = 3 H, P _{H2} = 10 bar E P _{CO2} = 10 bar.	98
APÊNDICE AC - ESPECTRO DE RMN ¹ H DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO EM LI: CATALISADOR ZnTa_800, V _{DBU} = 100 µL, T = 120 °C, T = 24 H, P _{H2} = 20 bar E P _{CO2} = 20 bar.	99
APÊNDICE AD - ESPECTRO DE RMN ¹ H DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO EM LI: CATALISADOR ZnTa_1000, V _{DBU} = 40 µL, T = 80 °C, T = 3 H, P _{H2} = 10 bar E P _{CO2} = 10 bar.	100

1. INTRODUÇÃO

Durante o período da pandemia de COVID-19, em 2020, as emissões de CO₂ obtiveram uma expressiva redução de em média 7% a nível mundial,¹ apresentando um máximo de 17% no auge das medidas de confinamento social. Contudo, esta queda não foi suficiente para uma redução consistente dos níveis dos gases de efeito estufa.² Os níveis de emissões de CO₂ relacionadas aos setores de energia e processos industriais registraram a maior alta histórica no ano de 2022, atingindo o total de 36,8 Gt.³ Apesar dos esforços para uma retomada pós pandêmica mais sustentável, a invasão russa na Ucrânia impulsionou a Europa a utilização de carvão ao invés de gás, o que contribuiu consideravelmente para a elevação dos níveis de emissão.⁴

Em 2019, aproximadamente 34% das emissões globais de gases de efeito estufa foram provenientes do setor de energia, 24% da indústria, 22% do setor *AFOLU* (sigla em inglês para Agricultura, Florestas e Usos do Solo), 15% dos transportes e 6% setor residencial.⁵ No Brasil, mesmo durante a pandemia, as emissões bateram recordes em todos os setores da economia: 3,8% na agropecuária, 8,2% na indústria, 12,2% no setor de energia, e a maior contribuição, de 18,8%, proveniente do desmatamento da Amazônia.⁶

No Acordo de Paris, foi definida a meta de redução nas emissões de CO₂ até 2030 em 45% dos níveis lançados em 2010, com o objetivo de alcançar emissão zero até 2050, visando manter o aumento da temperatura global abaixo de 1,5 °C.⁷ A fim de atingir a meta, a ciência tem se empenhado profundamente na busca por fontes de energia renováveis com baixa ou nenhuma emissão de CO₂ e combustíveis mais sustentáveis para substituir aqueles provenientes de fontes fósseis, como o hidrogênio verde, por exemplo.

Mas também se faz cada vez mais necessário lidar com o CO₂ já presente na atmosfera. Nesse sentido, há um crescente número de trabalhos que tratam de reutilizar o CO₂ a partir da sua transformação em produtos de maior valor agregado e com alta aplicabilidade em indústrias de diversos segmentos. Existem diversas rotas para a transformação de CO₂ em outros produtos tais como: reações termoquímicas, eletroquímicas e fotoquímicas. Esta última tem se destacado não apenas na

conversão de CO₂, mas também em WSR para geração de H₂. Independente da rota, a utilização de um catalisador é necessária.

Recentemente, perovskitas, uma classe de óxidos mistos, têm chamado atenção e têm sido amplamente utilizadas em reações fotocatalíticas tanto na produção de H₂ quanto em reações de captura e conversão de CO₂. A característica desses materiais que se destaca é a ampla capacidade de modificação em seus níveis energéticos e propriedades, as quais podem ser moduladas conforme a aplicação pretendida.⁸ Inicialmente, a fórmula geral das perovskitas era ABX₃, atualmente, outras estruturas também já são aceitas como, por exemplo: A₃B₂X₉, A₂BB'X₆, A₂BX₆, A₄BX₆, entre outras; onde A e B são cátions e X pode ser um halogênio ou oxigênio.⁹ Suas propriedades são influenciadas pelo método de síntese, condições de calcinação e substituição dos cátions A e B.¹⁰ Além disto, podem ter seu desempenho melhorado quando em escala nanométrica.⁹

Líquidos iônicos (LIs) têm sido amplamente utilizados na síntese de nanomateriais por serem capazes de promover a estabilização estérica e eletrônica destes materiais devido às suas estruturas pré-organizadas evitando a aglomeração das partículas.¹¹ Neste contexto, o presente trabalho propõe a utilização de LIs na síntese de perovskitas em escala nanométrica, a partir da formação de adutos iônicos utilizando-se como precursores o LI cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMIm.Cl), o qual atua tanto como agente estabilizante quanto como meio reacional, e os respectivos cloretos dos metais de interesse. Os materiais sintetizados serão aplicados em reações de hidrogenação de CO₂ por via térmica e em reações fotocatalíticas de redução de CO₂ e WSR.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O maior desafio da sociedade contemporânea é encontrar formas de seguir o desenvolvimento da sociedade sem agravar os danos ao planeta, mais do que isso, conseguir encontrar meios de reverter os estragos já causados até hoje. Em 2015, 195 países assinaram o Acordo de Paris, onde foi reconhecida a necessidade de serem tomadas medidas urgentes para desacelerar o aquecimento global, estabeleceu-se como meta frear, até 2030, o aumento da média da temperatura do planeta em até 1,5 °C em comparação aos níveis do período pré-industrial e zerar as emissões até 2050, e firmou-se o comprometimento dos países em tomar ações para atingir este objetivo.¹²

Até o ano de 2021, China, EUA, UE27 (bloco da União Europeia considerando a saída do Reino Unido), Índia, Rússia e Japão se apresentavam como os seis maiores emissores de CO₂.¹³ Em 2022, este cenário mudou, atualmente, o Brasil assumiu a 6ª colocação entre os países mais emissores (mesmo que tenha apresentado uma diminuição de 2,4% comparando-se os anos de 2021 e 2022), os demais mantiveram-se em suas colocações, Figura 1, juntos, estes países representam 61,6% do total de emissões de gases de efeito estufa a nível global e 63,4% do consumo global de combustíveis fósseis. Apesar disto, a UE27 apresentou uma diminuição de 27% nas emissões em comparação ao ano de 1990; entre os países não relacionados anteriormente, apenas a Austrália demonstrou redução nas emissões, pelo segundo ano consecutivo. Por outro lado, a Indonésia foi o país que apresentou maior aumento nas emissões, 10%, comparando-se os anos de 2021 e 2022.¹⁴

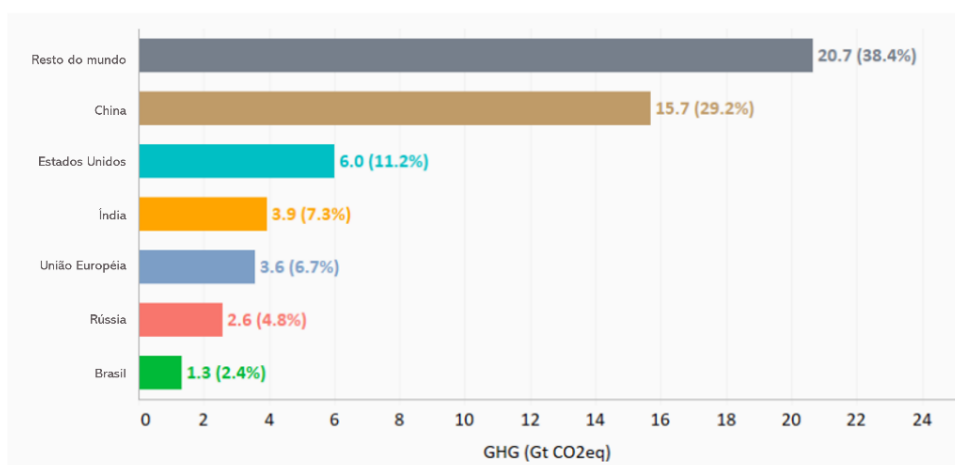


Figura 1. Emissões de gases de efeito estufa pelos 6 países mais emissores, em Gt de CO₂ equivalente. Adaptado da referência.¹⁴

Em 2019, aproximadamente 34% das emissões globais de gases de efeito estufa foram provenientes do setor energético, 24% da indústria, 22% do setor AFOLU, 15% dos transportes e 6% do setor residencial.¹⁵ No Brasil, em 2022, o total de emissões de CO₂ associadas à matriz energética atingiu 423 milhões de toneladas de CO₂ equivalente, destes, 49,7% são referentes à emissões do setor de transportes, 18,1% das indústrias, 4,4% das residências e 27,7% de outros setores (entre eles agropecuário, serviços, energético, elétrico e as emissões fugitivas).¹⁶

Para o alcance das metas firmadas no Acordo de Paris que visam a desaceleração do aquecimento global é importante ressaltar que existem dois caminhos que se complementam: reduzir a quantidade de gás carbônico presente na atmosfera e zerar as emissões a partir da utilização de fontes limpas de energia, como o gás hidrogênio. Desta forma, evita-se a utilização de combustíveis fósseis para evitar novas emissões de gases de efeito estufa, ao mesmo tempo que se atribui uma nova utilização aos gases já lançados.

Em 2021, o CO₂ atmosférico atingiu 149% do nível pré-industrial, principalmente, por conta da combustão de combustíveis fósseis e produção de cimento¹⁷ e representa 71,6% do total de emissões de gases de efeito estufa, enquanto o CH₄ contribui com 21%, N₂O 4,8% e os gases fluoretados 2,6%.¹⁴ Além da sua contribuição majoritária, o dióxido de carbono pode permanecer na atmosfera por, aproximadamente, 1000 anos, enquanto o metano se mantém em torno de uma década e o óxido nitroso por 120 anos.¹⁸

Existem três estratégias diferentes que podem controlar os níveis de CO₂ na atmosfera e suas emissões: i) sua recuperação e reciclagem, ii) captura e armazenamento, e iii) utilização do CO₂ capturado em síntese de produtos com maior valor agregado.¹⁹ No que diz respeito à primeira estratégia, cerca de 230 milhões de toneladas do gás CO₂ são utilizados anualmente, a maior parte do consumo consiste na manufatura de ureia para a indústria de fertilizantes, seguida pela recuperação avançada de petróleo (RAP), produção de bebidas e alimentos, na indústria metalúrgica, entre outros²⁰ (Figura 2). Ainda assim, são poucos os processos industriais que utilizam o dióxido de carbono gasoso como matéria-prima, pois essa se trata da forma mais oxidada do carbono²¹ o que o torna química e termodinamicamente estável.

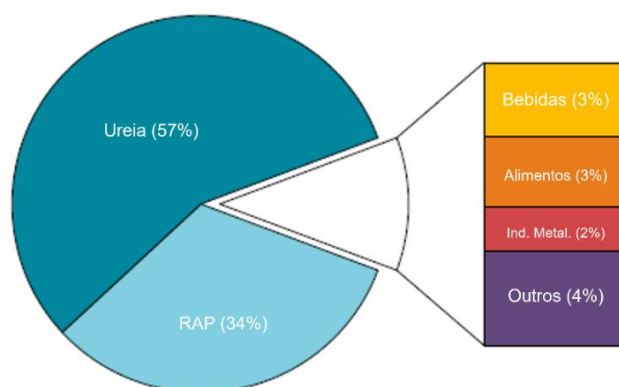


Figura 2. Gráfico circular para o consumo direto de CO₂. Adaptado da referência.²⁰

A segunda estratégia, captura e armazenamento de CO₂ (CCS), apesar de se apresentar como uma alternativa, estima-se que sua contribuição na redução de CO₂ acumulado seria de apenas 12%,²² além disto, possui algumas controvérsias: i) custos altos e incertos que esta tecnologia exige, ii) investimento e desenvolvimento insuficientes no que diz respeito à infraestrutura e transporte da sua implantação em larga-escala; iii) maiores apoios e incentivos à outras alternativas, e iv) os riscos do armazenamento para o meio ambiente e seres humanos;²³ por estes motivos, esta estratégia se mostra inviável.

A terceira estratégia, conversão de CO₂ em produtos de maior valor agregado (químicos, combustíveis, plásticos e materiais de construção), se destaca como mais viável e interessante pela ampla gama de aplicações destes produtos e contribuição para a diminuição de gás carbônico na atmosfera, além disto, ainda existe a possibilidade de retorno financeiro pela venda dos produtos obtidos. Existem inúmeros estudos sobre os diferentes tipos de reação que podem ser utilizadas na conversão de CO₂, bem como seus produtos obtidos (Figura 3).

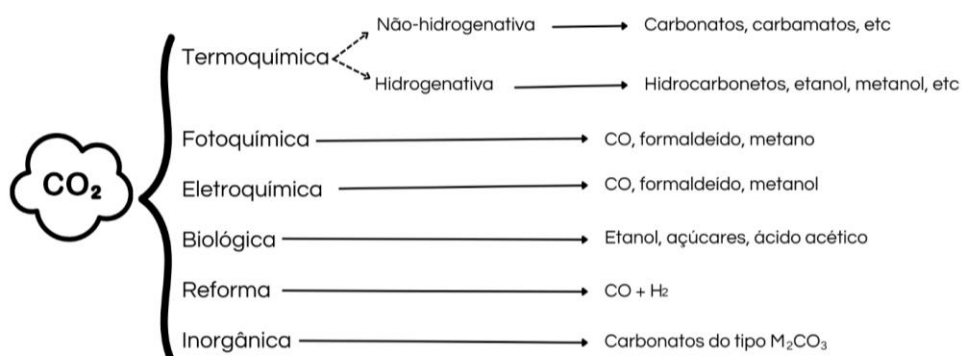


Figura 3. Principais tipos de reação de conversão e seus respectivos prováveis produtos. Adaptado da referência.²¹

Das reações mencionadas, a reação química de hidrogenação de CO_2 é uma das que mais se destaca por utilizar como reagentes apenas os gases CO_2 e H_2 , podendo ser mais ambientalmente correta utilizando-se H_2 produzido a partir de métodos renováveis. Os principais produtos deste tipo de reação são oxigenados (CO , CH_3OH , HCOOH e CH_3OCH_3) e hidrocarbonetos de baixo peso molecular ($\text{C}_1 - \text{C}_4$) pois implicam em um menor uso de energia para sua obtenção²⁴ tendo em vista a estabilidade termodinâmica das moléculas de CO_2 , as reações que envolvem sua quebra e conversão para outros produtos são desfavoráveis (Figura 4).

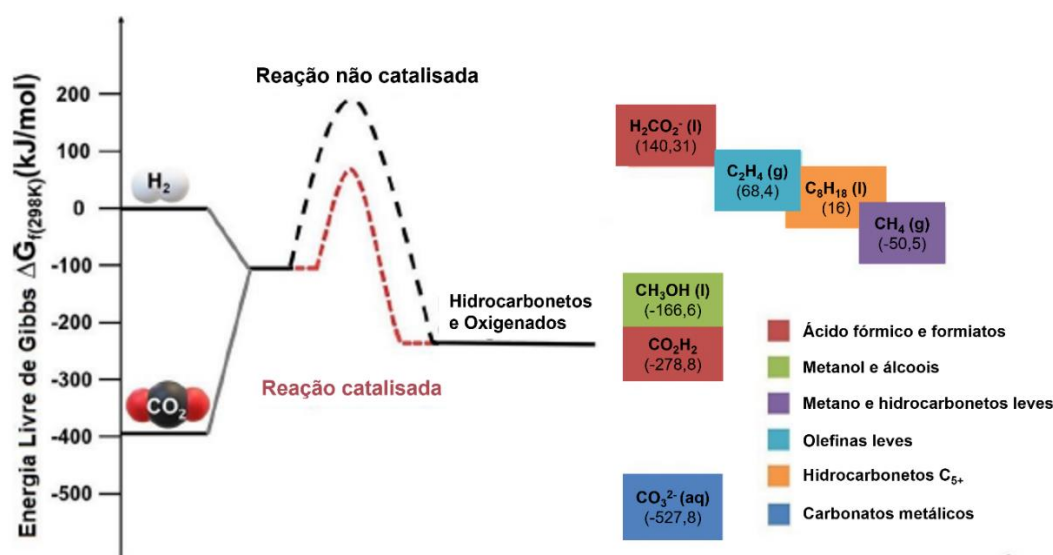
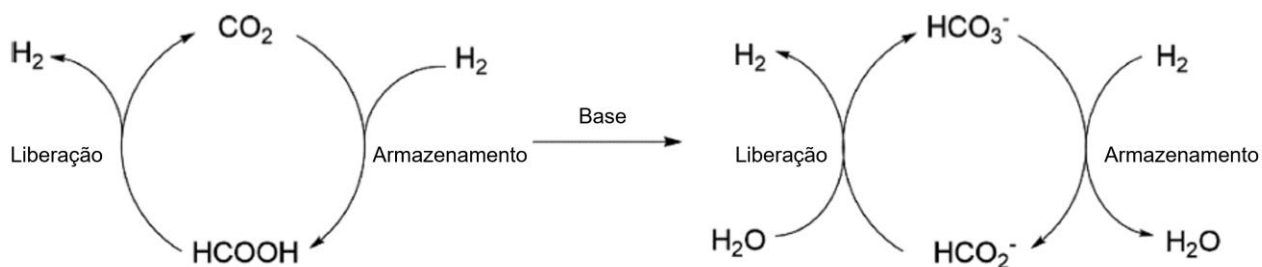


Figura 4. Energia livre de Gibbs para a formação de CO_2 , H_2 e seus produtos pela sua hidrogenação catalítica. O perfil energético mostra as reações catalisadas e não catalisadas da hidrogenação de CO_2 . Adaptado da referência.²⁴

Dentre os produtos destacados, a hidrogenação de CO_2 em ácido fórmico/formiato se mostra muito atrativa não apenas pela sua ampla aplicação industrial, mas também pela possibilidade de armazenamento/liberação de H_2 . Quando comparado ao hidrogênio pressurizado a 200 bar (densidade volumétrica de 16 g/L), o ácido fórmico possui maior quantidade de hidrogênio, 53 g/L,²⁵ além disto, todo o hidrogênio armazenado em ácido fórmico pode ser liberado, conforme mostra o Esquema 1. Isto faz com que o ácido fórmico atue tanto na diminuição de CO_2 da atmosfera a partir da sua reutilização, bem como, no armazenamento de hidrogênio para sua posterior utilização sob demanda.



Esquema 1. Esquema representativo do ciclo de armazenamento/liberação de H₂ baseado nas duplas AF/CO₂ e formiato/bicarbonato. Adaptado da referência.²⁵

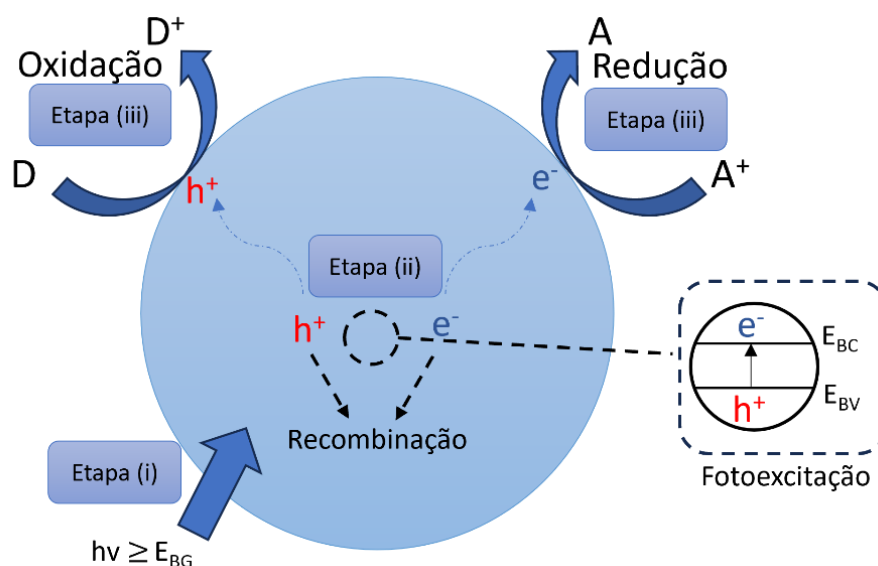
A hidrogenação de CO₂ é uma reação desfavorecida por envolver mudança de fases dos gases em um líquido, a qual apresenta uma energia de Gibbs padrão de 32,9 kJ/mol. Para que se torne viável, se faz necessária a utilização de catalisador para reduzir a barreira de energia (homogêneo ou heterogêneo), solvente adequado (solventes orgânicos, inorgânicos ou líquidos iônicos), uma fonte de energia (térmica, eletroquímica ou fotoquímica)²⁶ e adição de uma base, que apesar de não obrigatória, auxilia na estabilização do produto impedindo o deslocamento do equilíbrio da reação de volta aos reagentes.

A utilização de catalisadores homogêneos para estas reações é bastante satisfatória quanto ao rendimento obtido, no entanto, sua utilização não é satisfatória para produções em grande escala, principalmente pelo fato de não serem facilmente removíveis. Neste sentido, os catalisadores heterogêneos são muito atrativos pois apresentam como principais vantagens a fácil separação e com isto a possibilidade de serem reutilizados, possuem alta estabilidade e podem ser projetados para utilização em larga escala.²⁴ Apesar das vantagens, as reações conduzidas com catalisadores heterogêneos apresentam rendimentos mais baixos, sendo de extrema importância o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos com grande quantidade de sítios ativos. Dentre os solventes, podem ser utilizados os inorgânicos, orgânicos e ainda os líquidos iônicos, os quais tem se mostrado muito atrativos devido às suas características particular, as quais serão tratadas mais a frente.

Dentre os tipos de reação de reaproveitamento de CO₂, a fotoquímica é ambientalmente mais vantajosa pois são necessárias apenas fontes naturais acessíveis e renováveis como a água e a luz solar, e pode ser conduzida em temperatura ambiente e pressão atmosférica. As reações fotocatalíticas se baseiam em três etapas (Esquema 2): i) inicialmente, o fóton é absorvido, excitando o elétron

da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando uma vacância na BV. O par elétron-vacância criado pode se recombinar ou difundir até a superfície; ii) a segunda etapa consiste na separação de cargas e difusão para a superfície; iii) na última etapa, os elétrons e as vacâncias geradas na interface do semiconductor participam das reações de redução e oxidação, respectivamente.

Para que a reação possa ocorrer, a energia da banda de condução (BC) do fotocatalisador deve ser mais negativa que o potencial de redução do CO_2 , por outro lado, a energia da banda de valência (BV) deve ser mais positiva que o potencial de redução dos reagentes.²⁷ No caso de WSR, as moléculas de água são reduzidas pelos elétrons para gerar H_2 e oxidadas pelas vacâncias para formar O_2 . Para isto, o nível mais baixo da BC do fotocatalisador deve ser mais negativa que o potencial de redução do H^+/H_2 (0 V) e o nível mais alto da BV deve ser mais positivo que o potencial redox do $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1,23 V). Portanto, o valor mínimo de *band gap* para esta reação é 1,23 eV.



Esquema 2. Representação das três etapas das reações fotoquímicas. Adaptado da referência.²⁸

Algumas das dificuldades apresentadas por reações fotoquímicas são: i) baixo rendimento, atrelado principalmente à recombinação de carga, *band gap* inapropriado e transferência de carga lenta; ii) baixa absorção de luz, a qual pode ser ocasionada por elevados valores de *band gap* e apenas luz UV com capacidade de atravessar a

banda proibida; e, iii) perda da atividade catalítica por fotocorrosão.²⁸ Parte essencial para minimizar as dificuldades e para realizar reações bem-sucedidas é a escolha do semicondutor.

O que define se um material é semicondutor, isolante ou condutor é o intervalo entre as bandas de valência e condução, chamado de *band gap* (E_g). Em materiais isolantes este intervalo é grande, o que impede a transferência de elétrons da BV para a BC. Nos sólidos condutores, não existe este intervalo, logo os elétrons transitam livremente. E nos materiais semicondutores, existe um intervalo de tamanho suficiente para que os elétrons excitados consigam passar da BV para a BC. Diversos semicondutores têm sido utilizados em reações fotocatalíticas, Figura 5, sejam elas de redução de CO_2 ou *WSR*.

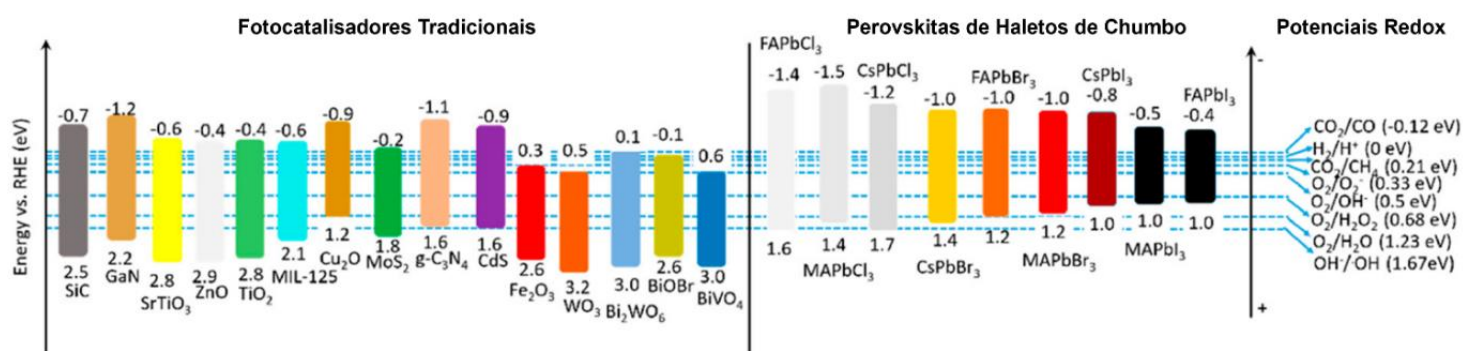


Figura 5. *Band gap* de semicondutores utilizados em reações fotocatalíticas. Adaptado da referência.²⁹

As principais características desejadas para que um material seja considerado um fotocatalisador são: i) possuir grande área superficial, ii) ser um material cristalino, iii) absorção na parte visível do espectro, iv) realizar separação de carga eficiente, v) alta estabilidade, vi) baixo custo, vii) “*ecofriendly*”.^{30; 31}

Atualmente, a classe de materiais denominada perovskitas tem atraído a atenção de pesquisadores por apresentarem eficiência superior à 25%³² em células solares. A primeira perovskita foi CaTiO_3 , o que levou a considerar-se a fórmula principal desta classe como ABX_3 . Atualmente, outras formatações também são aceitas como perovskitas: $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$, $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$, A_2BX_6 , A_4BX_6 , entre outras; onde A e B são cátions (A possui raio iônico maior que o de B) e X pode ser um halogênio ou oxigênio.⁹ O que mais chama a atenção nesse tipo de material é a possibilidade de serem realizadas

inúmeras combinações levando a obtenção de materiais completamente diferentes que apresentam propriedades mutáveis conforme a aplicação desejada.

As perovskitas apresentam estabilidade térmica e hidrotérmica a temperaturas mais altas, o que as tornam material catalítico interessante para reações sólidas e gasosas.³³ Além disto, elas têm sido amplamente utilizadas como fotocatalisadores em reações de fotodegradação de corantes em tratamentos de efluentes, em células solares para geração de eletricidade pelas propriedades de absorção de luz e em reações de *WSR* para a produção de hidrogênio.³⁴ O sucesso destes materiais nas áreas eletroquímica e fotoquímica se devem às suas estruturas ordenadas, composições ajustáveis e sítios ativos abundantes.³⁵

Atualmente, “óxidos de perovskitas” (perovskitas em que o ânion $X = O$), são consideradas promissoras como fotocatalisadores devido à sua flexibilidade da sua composição, excelentes propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas, resistência à fotocorrosão, boa estabilidade térmica,³⁶ estrutura eletrônica regulável, ambientalmente amigável e durabilidade química.³⁷ Alguns autores, citam que este tipo de material é capaz de ultrapassar a performance catalítica de metais nobres, ou ao menos se aproximar.³³

Estes óxidos, em especial, possuem estruturas altamente cambiáveis a depender da reação em que serão aplicados. Diversos elementos podem ser ajustados nas posições A e B da estrutura, alterando completamente as características do material (Figura 6).

Figura 6. Tabela periódica representando os elementos de cada posição da estrutura ABO_3 das perovskitas. Em amarelo, o oxigênio; em azul, os elementos que ocupam a posição A; e, em vermelho, os elementos que ocupam a posição B. Adaptado da referência.³⁸

A disponibilidade de reposicionamento destes elementos permite que novos materiais sejam sintetizados a partir da substituição ou de dopagem das posições A e B afetando as estruturas de banda e capacidade de absorção da luz para que as propriedades fotocatalíticas sejam aprimoradas.³⁸ Perovskitas baseadas em elementos 3d, possuem o *band gap* significativamente reduzido, o que favorece a migração da carga foto gerada até a interface e inibe a recombinação do par elétron/vacância.³⁹ Os elementos denominados terras raras, dos quais fazem parte os 15 lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) mais Sc e Y, têm sido amplamente incorporados nas estruturas das perovskitas para melhorar suas performances e ampliar suas aplicações.⁹

Outro fator importante, que pode ser determinante nas propriedades apresentadas por estes óxidos, é a rota sintética, dependendo da escolha do método de síntese, a morfologia, forma e estrutura da perovskita podem variar. Tipicamente, são sintetizadas a partir de reações de estado-sólido, sol-gel, método hidrotérmico, combustão de soluções a baixas temperaturas, micro-ondas e método Pechini.³⁶

Métodos de síntese de perovskitas que são conduzidos a baixas temperaturas resultam em partículas pequenas, nano ou submicrométricas, obtendo-se grandes áreas superficiais, requisito imprescindível para aplicações em fotocatalise, por exemplo.⁴⁰

Neste contexto, a utilização de líquidos iônicos possui grande visibilidade. Os LIs são sais que se apresentam na forma líquida em temperatura ambiente, são conhecidos desde o século XIX, ganharam destaque nos anos 90 e atualmente seguem em evidência devido suas propriedades como: alta estabilidade térmica e eletroquímica, pressão de vapor desprezível, baixa viscosidade, alta densidade iônica⁴¹ e baixa toxicidade, podendo ser considerados como alternativa “*ecofriendly*”. Estas propriedades podem ser ajustadas de acordo com a aplicação desejada através das inúmeras combinações possíveis entre cátions e ânions (Figura 7). Encontram aplicação em diversas áreas como: lubrificação, eletrodeposição, catálise, surfactantes, síntese química, separação de íons, técnicas de purificação e dispositivos fotovoltaicos.⁴²

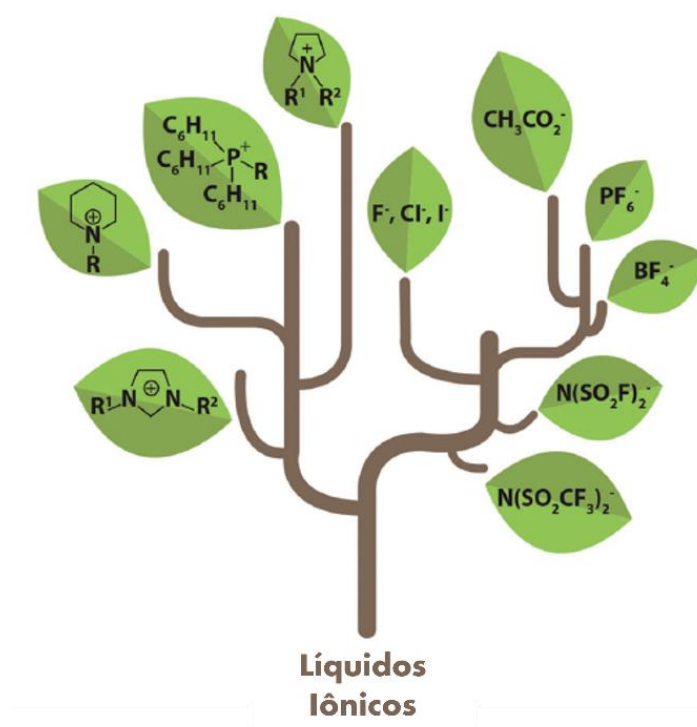


Figura 7. Representação de cátions e ânions de líquidos iônicos. Adaptado da referência.⁴³

Os LIs possuem estrutura pré-organizada, Figura 8, como uma rede extensa de cátions e ânions conectadas entre si por pontes de hidrogênio. Essas estruturas podem se adaptar a várias espécies por formarem regiões hidrofóbicas e regiões hidrofílicas.⁴⁴ LIs, em especial aqueles baseados nos cátions 1,3-dialquilimidazólio, provaram ser o meio adequado para a geração e estabilização de nanopartículas devido à sua estrutura organizada, a qual permite sua adaptação a diversas espécies moleculares.⁴⁵

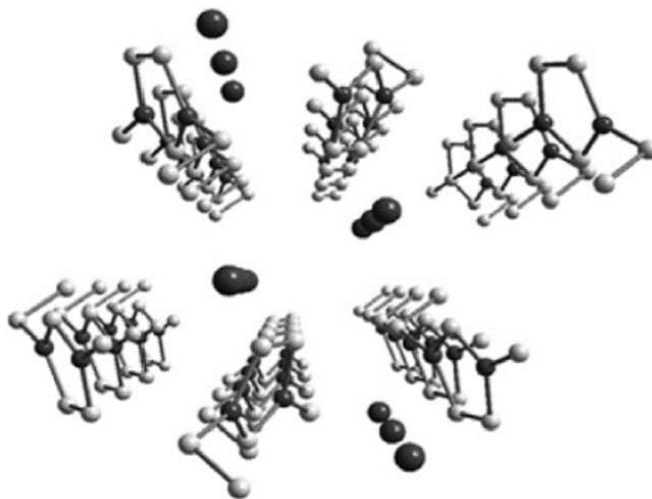


Figura 8. Arranjo tridimensional dos cátions 1,3-dialquilimidazólio mostrando os canais onde os ânions (esferas) estão acomodados.⁴⁴

Atualmente, os LIs foram utilizados na síntese de nanopartículas de óxidos metálicos a partir da formação de adutos iônicos do LI com o cloreto do metal de interesse, nestas reações, o LI atuou como precursor, *template* e como meio reacional.^{46; 47} Os LIs também tem sido estudados e utilizados como alternativa aos solventes orgânicos em reações que visam a redução de CO₂ devido à sua não volatilidade, o que permite que o gás seja capturado e facilmente liberado, o que resulta em menor consumo de energia.⁴⁸ Além disto, são mais ambientalmente amigáveis em comparação à utilização de solventes orgânicos.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

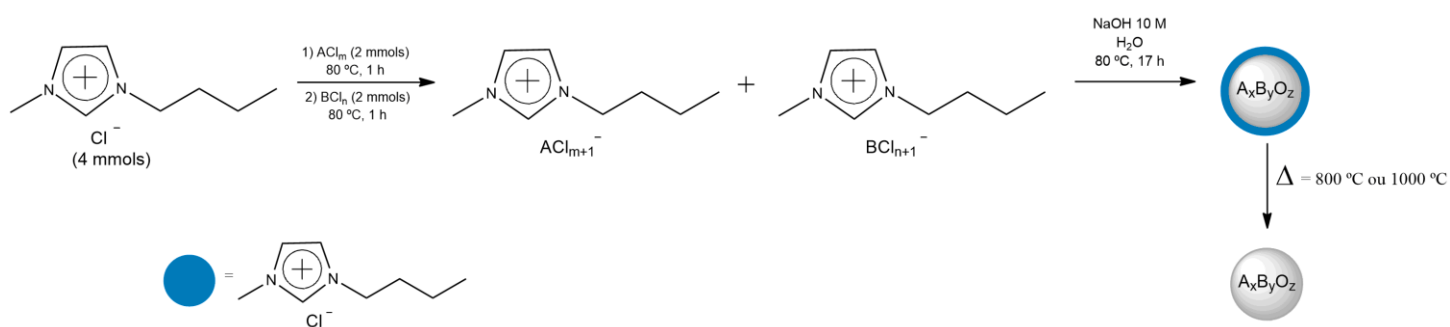
O objetivo deste trabalho é a síntese de óxidos mistos nanoestruturados a partir da hidrólise de líquidos iônicos e posterior aplicação em reações térmicas de hidrogenação de CO₂ e fotocatalíticas de *water splitting* e redução de CO₂.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese de óxidos mistos através da formação de adutos iônicos utilizando-se como precursor o LI BMI_m.Cl.
- Avaliação da influência da temperatura na composição e estrutura dos materiais.
- Caracterização da composição e estrutura dos óxidos.
- Aplicação dos materiais em reações térmicas de hidrogenação de CO₂.
- Avaliação da atividade fotocatalítica dos óxidos em reações de *water splitting* e redução de CO₂.

4. PARTE EXPERIMENTAL

A síntese dos materiais foi baseada em método previamente descrito,⁴⁷ a qual é realizada em duas etapas: formação dos adutos iônicos e hidrólise. O Esquema 3 abaixo representa o esquema geral de todas as etapas da síntese, onde A e B representam os metais: Ce, Ta, Ti e Zn; e os índices m e n representam os respectivos estados de oxidação de cada metal.



Esquema 3. Esquema geral da síntese *one-pot* dos materiais.

4.1 MATERIAIS E REAGENTES QUÍMICOS

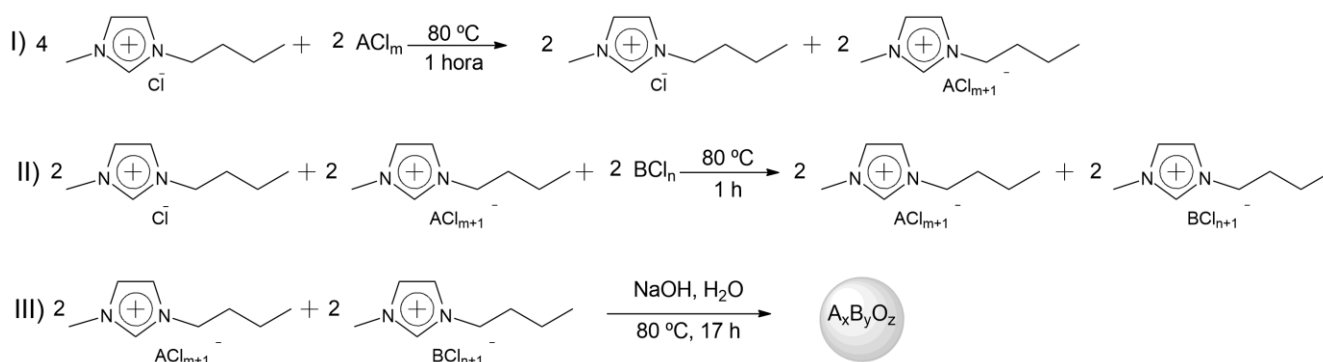
Os líquidos iônicos BMIm.Cl e BMIm.NTf₂ foram sintetizados conforme descrito na literatura.^{41; 49} O reagente TaCl₅ 99,8% foi adquirido da marca Aldrich, ZnCl₂ 97% da marca Neon, TiCl₄ 99,9% da marca Sigma Aldrich, o CeCl₃ anidro 96,0% da marca TCI. Acetonitrila comercial foi destilada sob P₂O₅ e armazenada sob atmosfera de argônio. THF comercial foi destilado em máquina destiladora. Os demais reagentes e solventes foram obtidos comercialmente e utilizados sem prévia purificação.

4.2 SÍNTESE ONE-POT DOS ÓXIDOS MISTOS

Foram projetados óxidos mistos a partir da combinação de quatro metais, Tabela 1, através da rota sintética baseada na formação dos adutos iônicos BMIm.ZnCl₃, BMIm.CeCl₄, BMIm.TiCl₅ e BMIm.TaCl₆, de acordo com a combinação desejada. O Esquema 4 representa as três etapas do processo.

Na etapa I, foram adicionados em um Schlenk 4 mmol de BMIm.Cl e 2 mmol do cloreto correspondente ao primeiro metal da mistura, esse sistema foi mantido a 80 °C sob agitação constante durante 1 h. Em seguida, o Schlenk foi resfriado até a temperatura ambiente para que 2 mmol do cloreto do segundo metal pudesse ser adicionado – esta etapa (II) foi realizada em *glove box* quando os cloretos eram dos metais Ce ou Ta; e sob atmosfera de argônio para o cloreto de titânio. Este sistema foi novamente aquecido a 80 °C durante 1 h sob agitação. Desta forma, obteve-se os adutos iônicos utilizados como precursores na síntese dos materiais.

Na etapa de hidrólise (III), foram adicionados, ao mesmo Schlenk contendo os adutos iônicos, 1 mL de uma solução de NaOH 10 M gota a gota; na sequência, adicionou-se 4 mL de água deionizada também gota a gota. Este sistema, foi novamente aquecido a 80 °C sob agitação por 17 h.



Esquema 4. Etapas síntese dos materiais pelo método da formação de adutos iônicos:

I) Formação do aduto iônico do primeiro metal, II) Formação do aduto iônico do segundo metal, III) Hidrólise.

O material obtido foi centrifugado a 3500 rpm por cinco minutos e após, foi lavado com água e acetona. Entre cada lavagem, o produto foi centrifugado nas mesmas condições iniciais. A secagem foi realizada a temperatura ambiente inicialmente e finalizada a vácuo por 3 h; com exceção do material obtido da combinação dos metais Zn e Ta, pois o sólido obtido era fino e leve, e as tentativas de secagem a vácuo acarretaram a projeção do material.

Em seguida, foram separadas duas amostras de cada material para posterior calcinação a 800 °C e 1000 °C. Foi utilizada rampa de aquecimento de 3,5 °C/min até que a temperatura desejada fosse atingida, após, a temperatura foi mantida constante

por 5 h. A Tabela 1 apresenta a nomenclatura dada a cada amostra considerando os pares de metais e tratamento térmico realizado.

Tabela 1. Pares de metais combinados; Composição do óxido genérica esperada; Calcinação; e Nomenclatura dada aos materiais obtidos.

Metais	Óxido Genérico	Calcinação	Nomenclatura
Zn e Ta	$Zn_xTa_yO_z$	Como preparado	ZnTa
		800 °C	ZnTa_800
		1000 °C	ZnTa_1000
Zn e Ce	$Zn_xCe_yO_z$	Como preparado	ZnCe
		800 °C	ZnCe_800
		1000 °C	ZnCe_1000
Zn e Ti	$Zn_xTi_yO_z$	Como preparado	ZnTi
		800 °C	ZnTi_800
		1000 °C	ZnTi_1000
Ta e Ce	$Ce_xTa_yO_z$	Como preparado	CeTa
		800 °C	CeTa_800
		1000 °C	CeTa_1000

Ao término de todas as etapas, os materiais sintetizados se apresentavam no estado sólido, pó estáveis ao ar e não higroscópicos. As amostras obtidas da combinação de Zn com Ta e Zn com Ti apresentaram coloração branca. A amostra ZnCe apresentou coloração amarelo pálido, no entanto, após o tratamento térmico houve alteração para branco. E o material obtido a partir da mistura de Ce com Ta inicialmente apresentou coloração branca, quando calcinada a 800 °C observou-se mudança na cor para amarelo pálido e quando o tratamento térmico foi à temperatura de 1000 °C, o material apresentou-se com uma tonalidade de amarelo mais vívido. Essas alterações na coloração podem indicar que houve modificação na composição e/ou estrutura dos materiais.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para a caracterização dos materiais foram empregadas as técnicas de espectroscopia no infravermelho (IV-TF), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (ATG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.3.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (IV-TF)

Os espectros no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} , em um espectrofotômetro Bruker modelo Alpha-P. Foram analisadas as amostras calcinadas e não calcinadas.

4.3.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

Foi realizada a análise de reflectância difusa no UV-Vis de todas as amostras, a partir da qual foram obtidos os valores de *band gap* dos materiais. Para tal, foi utilizado o espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-2450, e as análises foram realizadas no intervalo de 250 a 600 nm.

4.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As medidas de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro Rigaku, equipado com radiação Cu K α . Os difratogramas foram obtidos com passo de 0,05° no intervalo angular 2 θ de 5 a 100°.

4.3.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

O perfil de degradação térmica foi obtido por um equipamento ATG Discovery TA Instruments, utilizando gás sintético (80% N₂, 20% O₂) com vazão de: 25 mL/min e temperatura máxima atingida de 700 °C.

4.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A caracterização morfológica do material foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Jeol, modelo JSM-6610LV equipado com microsonda EDS, disponível no Centro de Microscopia Eletrônica (CEME-SUL) localizado na FURG.

4.4 REAÇÕES TÉRMICAS DE HIDROGENAÇÃO DE CO₂

4.4.1 Reações de hidrogenação de CO₂

As reações térmicas de redução de CO₂ foram conduzidas em reator Fischer-Porter. No recipiente interno, de vidro, foram adicionados o catalisador (5 mg), THF (2,5 mL), acetonitrila (2,5 mL), DBU (100 µL), CO₂ (10 bar) e H₂ (10 bar). O reator foi então aquecido (80 °C) e mantido sob agitação constante por 3 h. Após o término da reação, o sistema foi resfriado e a análise qualitativa da formação de produtos e subprodutos e o rendimento em formiato de DBU foi obtido através de análises quantitativas de RMN de ¹H.

Também foram realizadas reações de hidrogenação conduzidas utilizando-se o LI BMIm.NTf₂. Neste caso, adicionou-se o catalisador (5 mg), DBU (40 µL), o LI (1 mL), CO₂ (10 bar) e H₂ (10 bar). A reação ainda foi testada com 100 µL de DBU, com o dobro da pressão dos gases, a uma temperatura de 120 °C e durante 24 h.

4.4.1.1 Quantificação por análise de RMN de ¹H

A quantificação dos produtos foi obtida através da análise de RMN de ¹H. Ao término da reação, o reator foi resfriado em banho de gelo por 15 minutos, ao atingir a temperatura ambiente foi despressurizado. O copo de vidro foi retirado do reator e ao perceber a ausência de formação de bolhas, a amostra foi preparada. Inicialmente, para que fosse possível quantificar o formiato de DBU formado na reação, o copo de vidro do reator foi pesado antes e ao término da reação.

Uma alíquota de 500 µL de amostra da reação utilizando-se solventes orgânicos foi adicionada em um tubo de RMN e pesada em balança analítica. Em seguida, foi

utilizado 100 μL do solvente deuterado DMSO- d_6 . As análises de RMN de ^1H foram realizadas no equipamento da marca Bruker modelo Ascend 400 MHz com 8 *scans* e tempo de relaxação de 20 s. Também foi adicionado ao tubo 10 μL de dimetilformamida (DMF) que foi usada como padrão interno. Tanto o solvente quanto o padrão interno foram também pesados no tubo de RMN.

A quantidade de formiato de DBU obtido nas reações foi determinada com base na área absoluta dos picos referentes ao padrão interno DMF e ao formiato de DBU, utilizando-se a Equação 1.

$$m_{\text{formiato}} = \frac{\text{Área}_{\text{formiato}} \cdot m_{\text{DMF}}}{\text{Área}_{\text{DMF}}} \quad (1)$$

A quantidade obtida a partir da Equação 1 diz respeito ao formiato de DBU presente dentro do tubo de RMN, ainda se faz necessário transpor a quantidade presente na mistura reacional. Para isto, tanto a alíquota quanto a solução após a reação foram pesadas. E a quantidade de formiato de DBU total foi calculada a partir da relação entre a massa calculada no tubo de RMN (Equação 1) e a massa real da solução pesada ao término da reação, como mostra a Equação 2.

$$m_{\text{total de formiato}} = \frac{m_{\text{formiato}} \cdot m_{\text{solução}}}{m_{\text{alíquota}}} \quad (2)$$

Onde, m_{formiato} é a massa calculada através da Equação 1, $m_{\text{solução}}$ é a massa da solução pesada ao término da reação, $m_{\text{alíquota}}$ é a massa pesada da alíquota adicionada ao tubo de RMN e $m_{\text{total de formiato}}$ é a quantidade de formiato total obtido na reação.

Para a quantificação por RMN das reações com o líquido iônico foi retirada e pesada diretamente no tubo de RMN uma alíquota de 50 mg da amostra da reação e adicionou-se 600 μL do solvente deuterado CD_3CN . O próprio líquido iônico foi utilizado como padrão interno, a partir da área associada ao pico do hidrogênio ligado ao carbono 2 do cátion imidazólio. O cálculo da quantidade formada de formiato de DBU é realizado utilizando-se a Equação 3:

$$m_{\text{formiato}} = \frac{\text{Área}_{\text{formiato}} \cdot m_{\text{LI}}}{\text{Área}_{\text{LI}}} \quad (3)$$

4.5 REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS

4.5.1 Reações Fotocatalíticas de *Water Splitting*

As reações fotocatalíticas de *WSR* foram conduzidas conforme descrito na literatura.⁵⁰ Em um reator de quartzo de 46 mL foram adicionados o catalisador (8 mg), água deionizada (6 mL) e levado ao ultrassom (8 min). Após, foi adicionado etanol (2 mL) como agente de sacrifício. O sistema foi fechado e a desaeração foi realizada através do borbulhamento de argônio (Ar) durante 10 minutos. E a desgaseificação através do sistema de vácuo por 5 minutos. Desta forma, buscou-se garantir a remoção de gases indesejados que poderiam interferir de alguma forma na reação. Após, foi retirada uma alíquota do sistema utilizando-se a seringa própria para coleta de gases e foi realizada a injeção no CG para avaliar a presença/ausência dos gases de interesse antes da reação iniciar.

Em seguida, o reator foi posicionado a uma distância de 18 cm entre o centro do reator e a lâmpada de Xe 300 W. O sistema foi irradiado sem filtro pela lâmpada operando com corrente de 16,0 A e a temperatura foi controlada com banho de água a 25 °C. A reação foi mantida sob agitação constante por 2 h. Após, foi retirada uma alíquota de 50 µL e injetada no CG para identificação e quantificação dos gases formados na reação.

4.5.2 Reações Fotocatalíticas de Redução de CO₂

As reações fotocatalíticas de redução de CO₂ foram realizadas conforme descrito no item 3.5.1. Com o diferencial de após o término da desaeração com Ar, o sistema foi purgado e aerado com 20 bar de CO₂. Na sequência, os procedimentos realizados nas reações fotocatalíticas de *WSR* foram retomados.

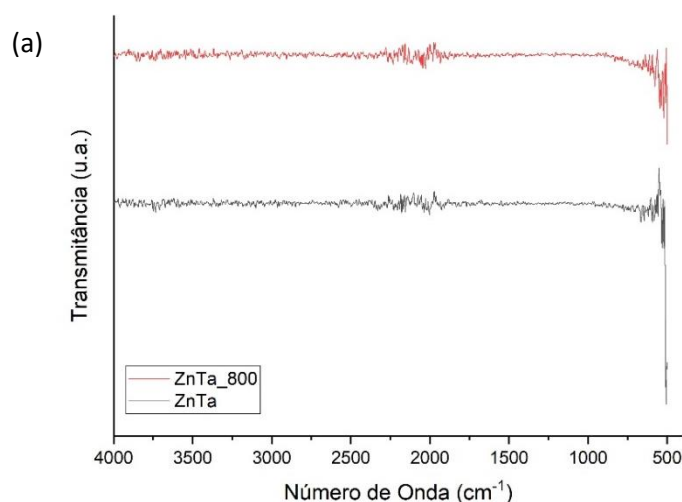
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este trabalho dividiu-se em três fases: a síntese de óxidos mistos através do método da formação de adutos iônicos, caracterização dos materiais obtidos e aplicação. Na primeira parte, foram sintetizados óxidos com 4 combinações de metais, os quais foram calcinados posteriormente, totalizando 12 produtos, os quais foram caracterizados com as técnicas de FT-IR, UV-Vis, ATG, DRX e MEV e aplicados em reações de hidrogenação de CO₂ (com solventes orgânicos ou líquido iônico) e reações fotocatalíticas (*WSR* e redução de CO₂).

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (IV-FT)

Inicialmente as amostras calcinadas a 800 °C e não calcinadas foram analisadas utilizando-se a técnica de infravermelho operando em modo transmissão no intervalo de 500 a 4000 cm⁻¹. Ao comparar-se os espectros entre amostras calcinadas e não calcinadas, esperava-se obter dois tipos de espectros, onde poderia ser evidenciada a presença do líquido iônico através das bandas características das ligações⁴⁷ OH (3458 cm⁻¹), C–H e =C–H (2958 cm⁻¹), C=N (1551 cm⁻¹) e C–N (1256 cm⁻¹). Entretanto, os espectros de todas as amostras testadas são semelhantes e inconclusivos como apresentado na Figura 9.



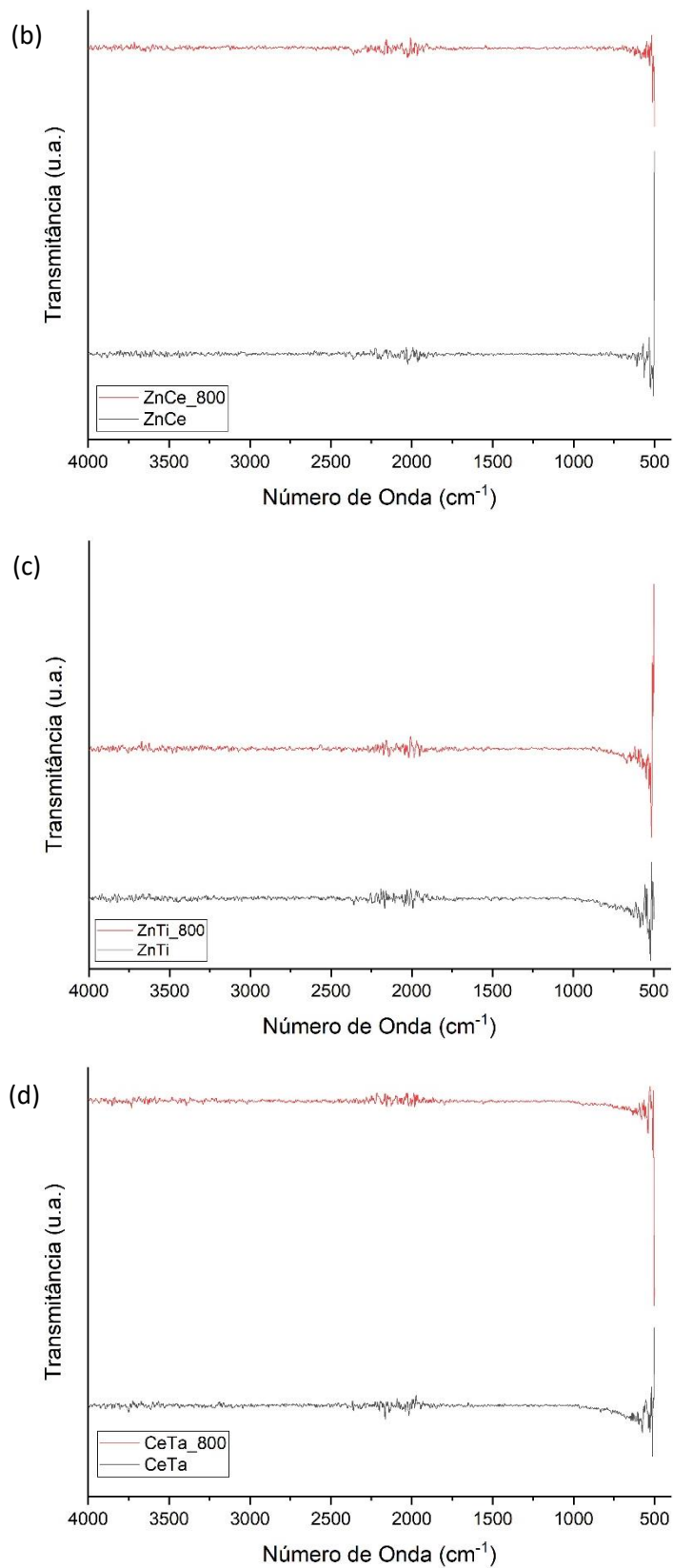
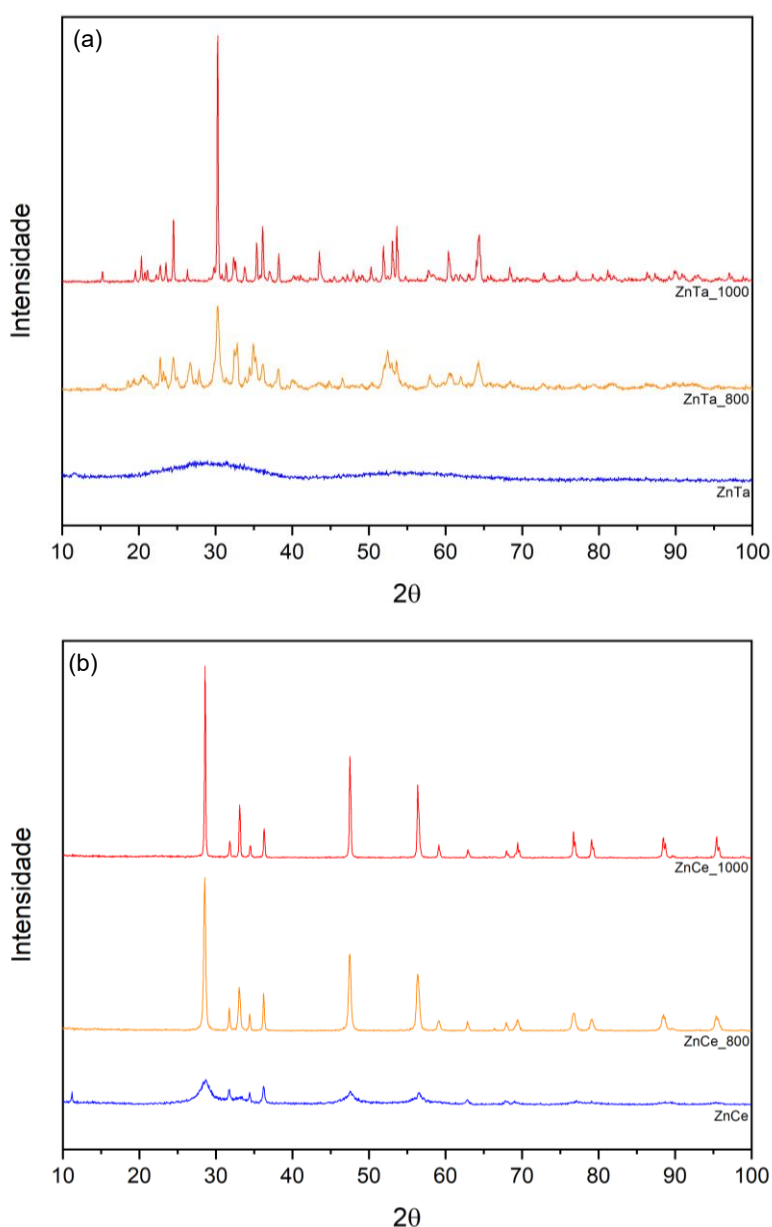


Figura 9. Espectros de infravermelho das amostras: (a) ZnTa, (b) ZnCe, (c) ZnTi e (d) CeTa, onde a linha vermelha representa as amostras calcinadas a 800 °C e a linha preta as amostras não calcinadas.

5.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Com a finalidade de avaliar as estruturas obtidas nas sínteses foi utilizada a técnica de difração de raios X de todas as amostras, calcinadas e não calcinadas. A Figura 10 mostra o comparativo entre os difratogramas de cada combinação de metais. A linha azul representa as amostras não calcinadas, em laranja são os resultados das amostras calcinadas a 800 °C e em vermelho, a parte calcinada a 1000 °C. É perceptível a influência do tratamento térmico na estrutura dos produtos, tendo em vista que os difratogramas das amostras não calcinadas são típicos de material amorfo, não sendo possível determinar as prováveis estruturas. Já nas amostras calcinadas a 800 °C foi possível verificar a cristalização dos materiais, sendo mais evidente quando a calcinação foi realizada na temperatura de 1000 °C.



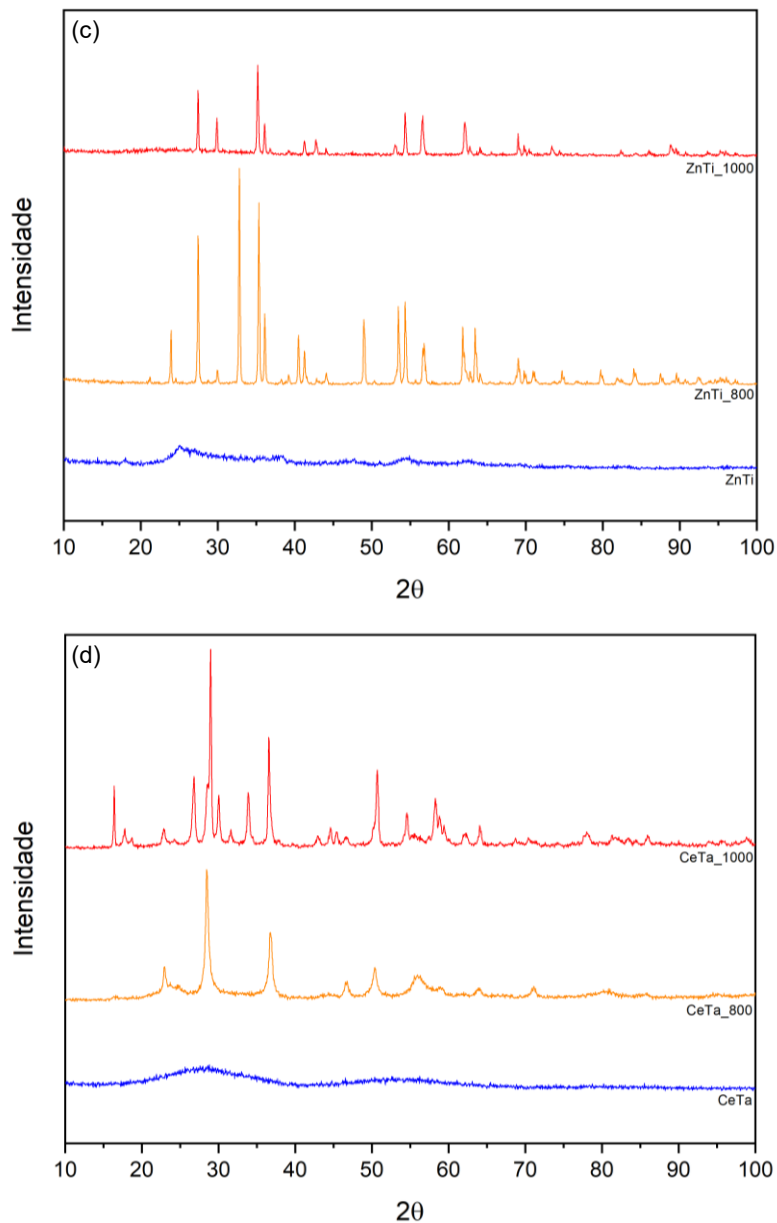


Figura 10. Difratoqramas correspondentes com os sistemas sintetizados com: (a) ZnTa, (b) ZnCe, (c) ZnTi e (d) CeTa. A linha azul representa as amostras como preparadas, a linha laranja representa as amostras calcinadas a 800 °C e as linhas vermelhas as amostras calcinadas a 1000 °C.

As composições das amostras foram avaliadas a partir da comparação dos difratogramas obtidos experimentalmente com as cartas cristalográficas a partir da atribuição dos picos característicos em cada caso, **Erro! Fonte de referência não encontrada.** a 8. Em ambas as amostras sintetizadas com os metais Zn e Ta, **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, foi constatado se tratar da mistura entre ZnTa_2O_6 (PDF 39-1484) ortorrômico e

Zn₃Ta₂O₈ (PDF 52-1764) monoclinico. Apesar de possuírem os mesmos óxidos, é perceptível a influência da temperatura na cristalinidade do material.

Nas amostras obtidas da mistura entre Zn e Ce (**Erro! Fonte de referência não encontrada.** e **Erro! Fonte de referência não encontrada.**), foi verificado que não houve formação de um óxido misto, mas sim uma mistura entre os óxidos isolados: ZnO hexagonal (PDF 75-576) e CeO₂ cúbico (PDF 43-1002). É possível notar que a temperatura de calcinação não influenciou na formação e cristalinidade dos materiais, os quais se mostraram cristalinos desde a temperatura de 800 °C e não houve alteração das suas estruturas.

No **Erro! Fonte de referência não encontrada.** é apresentado o difratograma da amostra de Zn e Ti calcinada a 800 °C, o qual corresponde à mistura entre TiO₂ tetragonal rutila (PDF 21-1276) e do óxido ZnTiO₃ romboédrica (PDF 26-1500). Foi observado que após a calcinação a 1000 °C, **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, ainda restam resquícios de TiO₂ rutila. Entretanto, os picos atribuídos ao ZnTiO₃ não foram mais percebidos e sim os sinais referentes ao Zn₂TiO₄ cúbico (PDF 77-14), indicando que o óxido sofreu decomposição térmica acima de 800 °C. Este fato condiz com um resultado da literatura que aponta a degradação do ZnTiO₃ em Zn₂TiO₄ e TiO₂ rutila ao atingir a temperatura de 900 °C.⁵¹

A amostra realizada com os metais Ce e Ta e calcinada a 800 °C, **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, apresentou em seu difratograma sinais referentes ao δ-Ta₂O₅ hexagonal (PDF 19-1299), contudo não foram verificados sinais correspondentes ao Ce. Portanto, é provável que o Ce não cristalize a esta temperatura e esteja presente na forma de uma espécie amorfa nesta amostra. Entretanto, após a calcinação a 1000 °C, **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, nota-se que os materiais formados são δ-Ta₂O₅ (PDF 18-1304) e CeTa₇O₁₉ hexagonal (PDF 71-1382).

Através da técnica de DRX também foi calculado o tamanho médio do cristalito dos materiais utilizando-se a Equação de Scherrer (Equação 4).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4)$$

Onde, D é o tamanho do cristalito; k é o fator de forma (constante que geralmente tem um valor de cerca de 0,91); β é a largura a meia altura do pico, em radianos; λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, 0,15406 nm para o Cu; e θ é o ângulo de incidência, em radianos. Foi então realizada a média do tamanho de cristalito calculado dos três picos mais intensos de cada difratograma, os resultados foram apresentados na Figura 11.

A cristalinidade foi obtida a partir da determinação das áreas cristalinas e amorfas nos difratogramas e posterior aplicação da Equação (5):

$$X_C = \frac{A_C}{A_T} \times 100\% \quad (5)$$

Onde, X_C é o percentual de cristalinidade; A_C é a área da fase cristalina; e A_T é a área total.

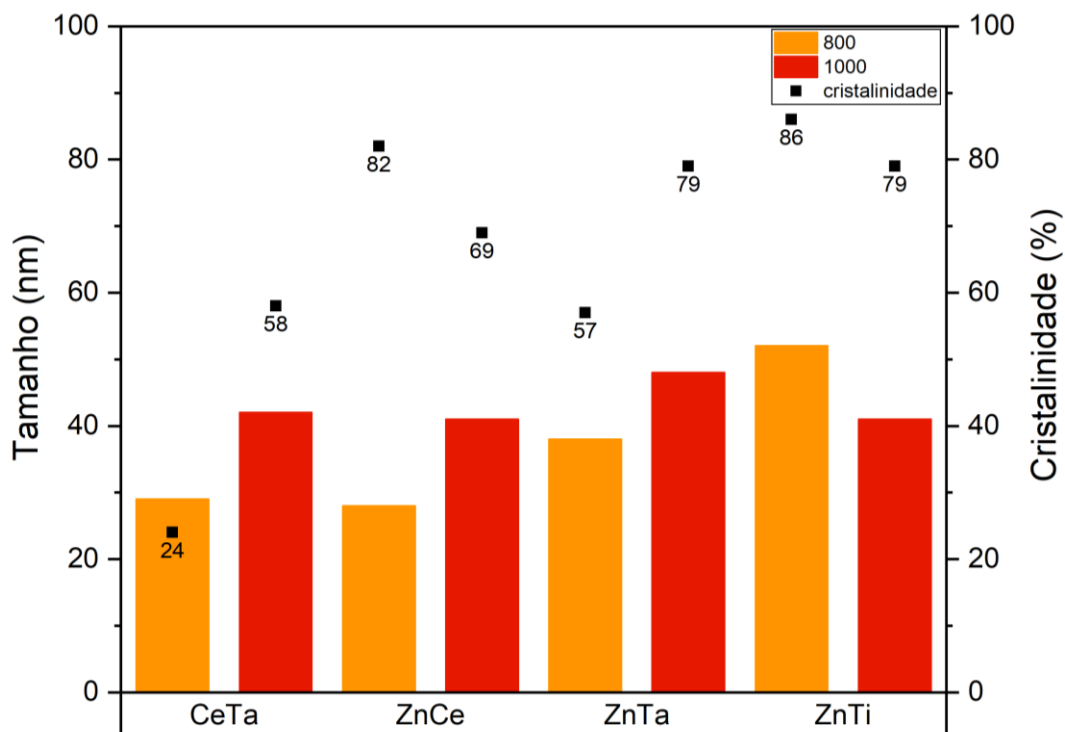


Figura 11. Gráfico para os tamanhos médios dos cristalitos e percentual de cristalinidade dos materiais. As barras representam o tamanho dos cristalitos (em laranja as amostras calcinadas a 800 °C e em vermelho as amostras calcinadas a 1000 °C) e (■) os percentuais de cristalinidade.

O tamanho do cristalito foi calculado apenas nas amostras calcinadas, em ambas as temperaturas, tendo em vista a impossibilidade de identificação dos picos nas amostras como preparadas. Como esperado, os materiais apresentaram aumento no tamanho do cristalito com o aumento da temperatura. Este fato está associado ao fato de que maiores temperaturas contribuem para o aumento de energia livre de superfície dos cristalitos favorecendo a agregação das partículas de maneira a contribuir com o aumento dos cristais.⁵² As amostras sintetizadas utilizando-se Zn e Ti obtiveram resultado inverso, ou seja, diminuição no tamanho do cristalito com o aumento da temperatura. Uma análise mais profunda depende de mais informações que podem ser obtidas através de técnicas complementares comparando os materiais provenientes da calcinação nas duas temperaturas. Além disto, é importante ressaltar que apesar de ser amplamente utilizada para o cálculo de tamanho de cristalito em amostras policristalinas, não é inteiramente clara a confiabilidade da Equação de Scherrer na determinação de cristalitos de partículas maiores.⁵³

Em todos os casos foi verificada uma variação no valor da cristalinidade para mais ou para menos com o aumento da temperatura. Em ambas as amostras contendo o metal Ta houve aumento no percentual de cristalinidade com o aumento da temperatura. Por outro lado, aquelas contendo Zn e Ti ou Ce demonstraram um decréscimo na sua cristalinidade. Nos casos dos materiais de Ce e Ta e Zn e Ti, este resultado deve estar atrelado ao fato de que suas composições e estruturas sofreram alterações nas diferentes temperaturas. Nas outras amostras, os mesmos óxidos foram identificados independente da temperatura de calcinação, no entanto, ficou evidente a influência deste fator na cristalinidade.

5.1.3 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA NA REGIÃO DO VISÍVEL (UV-VIS)

O *band gap* é a distância entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) e representa o mínimo de energia necessária para que os elétrons da BV sejam promovidos para a BC em materiais semicondutores. Este é um dado importante para a aplicação desta classe de materiais em reações fotocatalíticas pois, como mostrado no Esquema 2, os elétrons excitados devem receber energia igual ou superior ao seu *band gap* para serem promovidos da banda de valência para a banda de condução. Para realizar a quantificação do *band gap* dos materiais obtidos foram realizadas

medidas de espectroscopia de reflectância difusa na região UV-Vis e posteriormente foi aplicada a Equação de Tauc (Equação 6).

$$\alpha = B \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (6)$$

Onde α é o coeficiente de absorção, B é o parâmetro de ajuste, h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, E_g é o *band gap* e n leva em conta possíveis diferentes estados de transição responsáveis pela absorção da luz⁵⁴. Todos os cálculos foram posteriormente obtidos a partir dos espectros UV-Vis plotados como $h\nu \times \alpha$, **Erro! Fonte de referência não encontrada. - Erro! Fonte de referência não encontrada.**, e o *band gap* foi obtido pela interseção da abcissa, onde o valor de $\alpha = 0$.

Não foi realizada a análise para a amostra ZnCe_1000 pois foi constatado através da técnica DRX que não houve alteração na composição desta amostra em comparação com a amostra ZnCe_800, na qual foi evidente a formação da mistura entre os óxidos ZnO e CeO₂. Para melhor visualização os dados foram compilados na Tabela 2, onde foram comparados com os valores encontrados na literatura para cada óxido, com exceção do óxido CeTa₇O₁₉ o qual não foi possível encontrar informação.

Tabela 2. Valores de *band gap* dos materiais.

Metais	Amostra	<i>Band-gap</i> (eV)
Zn e Ta	ZnTa	4,28
	ZnTa_800	4,14
	ZnTa_1000	3,56
	ZnTa ₂ O ₆ ⁵⁵	4,50
	Zn ₃ Ta ₂ O ₈ ⁵⁶	4,20
Zn e Ce	ZnCe	2,59
	ZnCe_800	3,05
	ZnCe_1000	-

	ZnO ⁴⁷	3,22-3,27
	CeO ₂ ⁵⁷	2,8 - 3,1
Zn e Ti	ZnTi	3,08
	ZnTi_800	2,96
	ZnTi_1000	3,01
	ZnTiO ₃ ⁵⁸	2,99
	Zn ₂ TiO ₄ ⁵¹	3,1
	TiO ₂ ²⁷	3,0-3,2
Ce e Ta	CeTa	2,88
	CeTa_800	2,38
	CeTa_1000	2,74
	CeTa ₇ O ₁₉	-
	δ-Ta ₂ O ₅ ⁵⁹	3,9

Os valores obtidos para as amostras ZnTa (4,28 eV), ZnTa_800 (4,14 eV) e ZnTa_1000 (3,56 eV) são mais baixos, embora próximos, do que aqueles encontrados na literatura para os óxidos ZnTa₂O₆ (4,50 eV) e Zn₃Ta₂O₈ (4,20 eV) isolados. Dentre as amostras que passaram por tratamento térmico, é possível notar uma diminuição no valor de *band gap*, o que vai de encontro com o resultado obtido a partir do DRX onde foi observado o aumento no tamanho de cristalito das amostras.

Os materiais produzidos com os metais Zn e Ce, independente da temperatura de calcinação, apresentam uma mistura entre os óxidos dos respectivos metais, ZnO e CeO₂, por este motivo somente foi realizada a análise do material calcinado a 800 °C. O valor de *band gap* calculado para a amostra ZnCe_800 (3,05 eV) corresponde aos encontrados na literatura, 3,22-3,27 eV para o ZnO⁵⁷ e 2,8-3,1 eV para o CeO₂⁵⁷.

Ao compararmos as amostras ZnTi (3,08 eV), ZnTi_800 (2,96 eV) e ZnTi_1000 (3,01 eV) pode-se perceber que a temperatura não possui influência relevante no valor de *band gap* dos materiais. O leve aumento entre as amostras que passaram por tratamento térmico pode estar associado à decomposição do material de ZnTiO₃ para

Zn_2TiO_4 , o qual, de acordo com a literatura, possui *band gap* de 3,1 eV. Além disto, houve redução no tamanho do cristalito, o que influencia no intervalo entre BC e BV.

Da mistura dos metais Ce e Ta foi observado que independentemente do tratamento térmico, todos os materiais CeTa (2,88 eV), CeTa_800 (2,39 eV) e CeTa_1000 (2,74 eV) obtiveram valores de *band gap* muito próximos. Contudo, a amostra calcinada a 800 °C apresentou *band gap* significativamente menor do que os 3,9 eV do δ -Ta₂O₅, estrutura identificada através do DRX, esta diferença pode estar relacionada com a contribuição do Ce presente como uma espécie amorfa nesta amostra. Por fim, a amostra calcinada a 1000 °C, a qual se trata de CeTa₇O₁₉, possui *band gap* de 2,59 eV, porém não existem dados na literatura para que possa ser realizada uma comparação. Apesar do aumento no tamanho dos cristalitos entre as amostras calcinadas a 800 e 1000 °C, o valor de *band gap* não pode ser relacionado a este critério tendo em vista que houve alteração no material identificado.

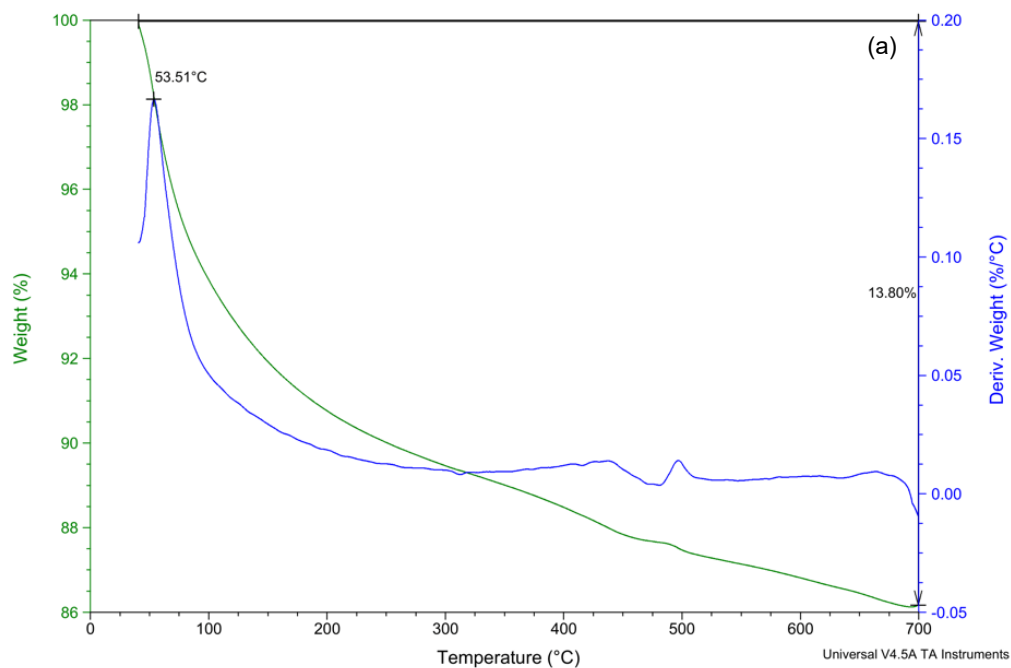
5.1.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

Com o intuito de constatar a presença de LI nos materiais sintetizados pela rota sintética dos adutos iônicos foi realizada a análise termogravimétrica das amostras como preparadas. Os perfis de degradação foram tratados com o *software TA Universal Analysis* onde foram calculados os percentuais de perda de massa aplicando a função derivada no gráfico, representada pela linha azul (Figura 12).

Sample: Perov ZnTa
Size: 1.6159 mg

TGA

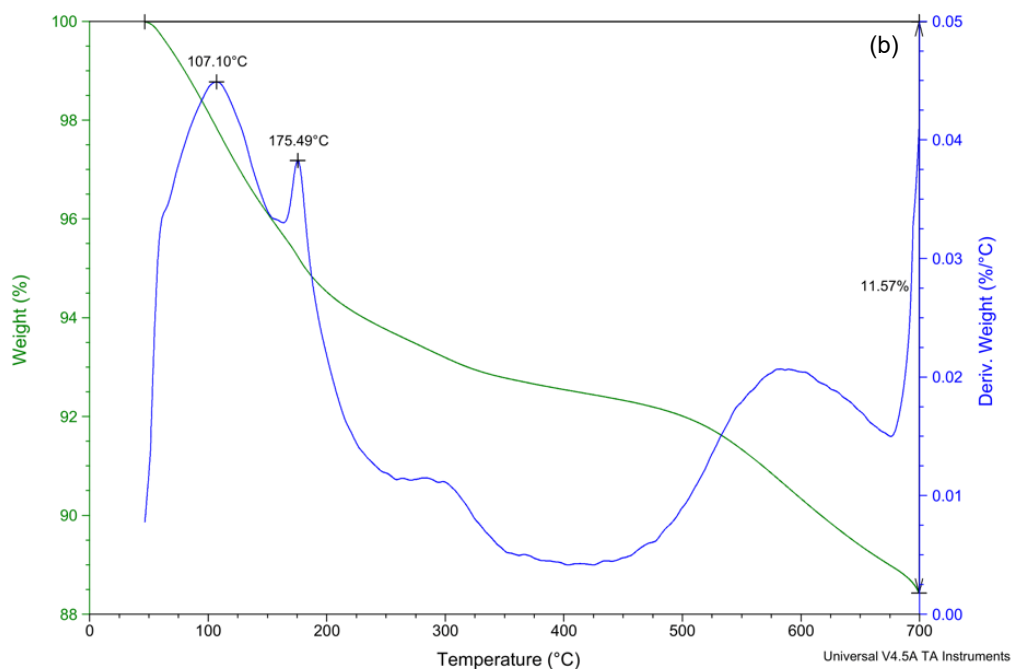
File: C:\...\Perov ZnTa.UA
Operator: Nath
Run Date: 04-Aug-2022 15:31



Sample: Perov ZnCe
Size: 3.7175 mg

TGA

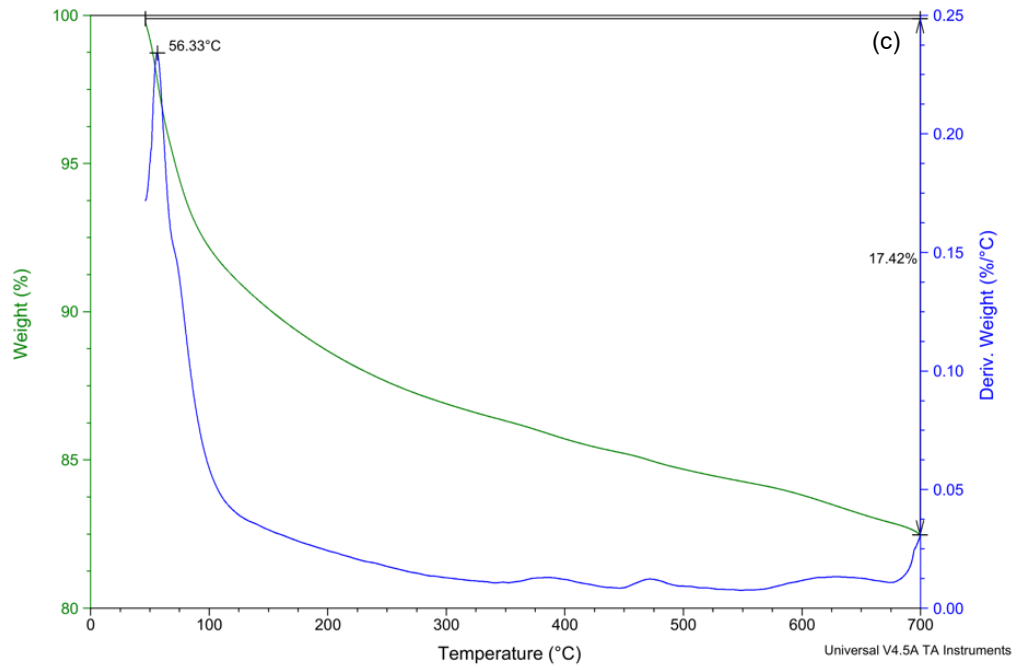
File: C:\...\Perov ZnCe.UA
Operator: Nath
Run Date: 04-Aug-2022 20:06



Sample: Perov ZnTi
Size: 3.4677 mg

TGA

File: C:\...\Perov ZnTi.UA
Operator: Nath
Run Date: 04-Aug-2022 18:05



Sample: Perov TaCe
Size: 3.4978 mg

TGA

File: C:\...\Perov TaCe.UA
Operator: Nath
Run Date: 04-Aug-2022 18:33

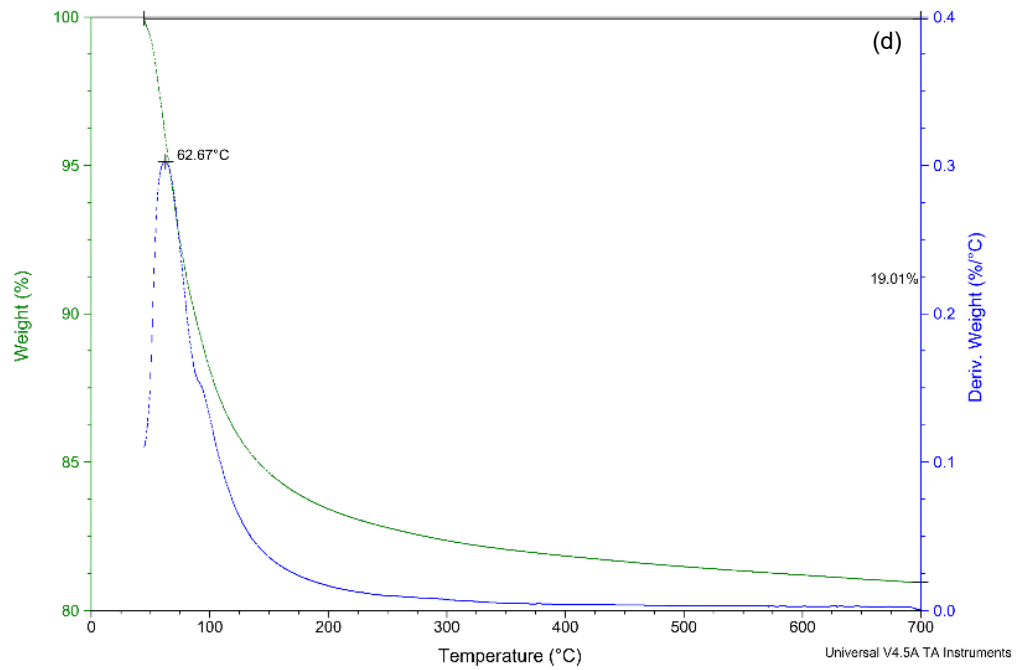


Figura 12. Perfis de degradação e teor de perda de massa. (a) ZnTa, (b) ZnCe, (c) ZnTi e (d) CeTa.

Ao avaliar os perfis de degradação das amostras, através da derivada (linha azul), é possível notar que todas as amostras perdem grande quantidade de massa em temperaturas relativamente baixas, próximas a 100 °C, esta perda pode estar relacionada aos solventes utilizados nas lavagens realizadas (água e acetona). Contudo, um indicativo da presença de LI seria uma maior perda em temperaturas entre 300 e 700 °C, o que ocorre discretamente nas amostras ZnTa e ZnTi e em maior quantidade na amostra proveniente da mistura entre Zn e Ce, portanto, pode-se concluir que grande parte do LI foi removida nas lavagens.

Além disto, o percentual de perda de massa também foi avaliado a partir desta técnica e calculado após as calcinações, os resultados obtidos foram compilados, juntamente com a média dos valores resultantes das calcinações, e apresentados na Tabela 3. É possível notar que para a amostra ZnCe os valores de perda de massa quando comparadas as diferentes técnicas é semelhante, no entanto, as outras amostras apresentaram teor de perda de massa inferior por ATG do que o valor obtido através da calcinação.

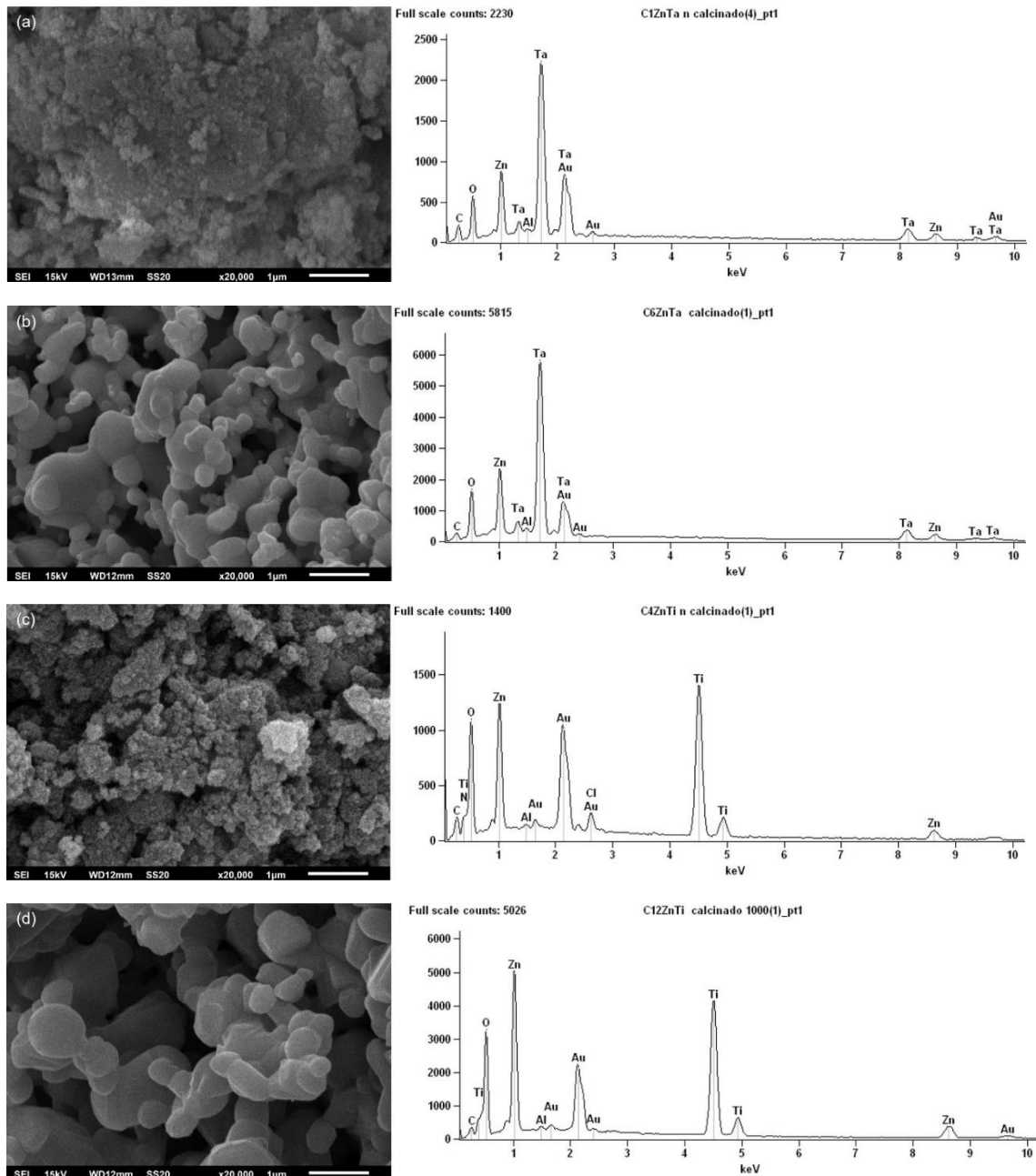
Tabela 3. Comparativo entre o teor de perda de massa calculado a partir do ATG e calcinações.

Teor de Perda de Massa (%)				
Amostra	ATG	Calcinação		
		800 °C	1000 °C	Média
ZnTa	13,80	19,9	20,0	19,95
ZnCe	11,57	11,9	12,8	12,35
ZnTi	17,42	15,0	24,3	19,65
CeTa	19,01	22,5	21,8	22,15

5.1.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para avaliar a morfologia e composição dos materiais foi utilizada a técnica de MEV com detector EDS. Foram analisadas as amostras ZnTa, ZnTa_1000, ZnTi, ZnTi_1000, CeTa e CeTa_1000. Como mostrado na Figura 13, é possível constatar nos espectros de EDS os sinais referentes somente aos elementos que compõem os

materiais sintetizados. Foi constatada a presença de Cl e N na amostra ZnTi e de N na amostra CeTa, estes sinais se referem ao LI BMIm.Cl utilizado na síntese, isto significa que o LI não foi totalmente removido com as lavagens, ao contrário do ocorrido com a amostra ZnTa, na qual não se verifica os sinais correspondentes ao Cl e ao N.



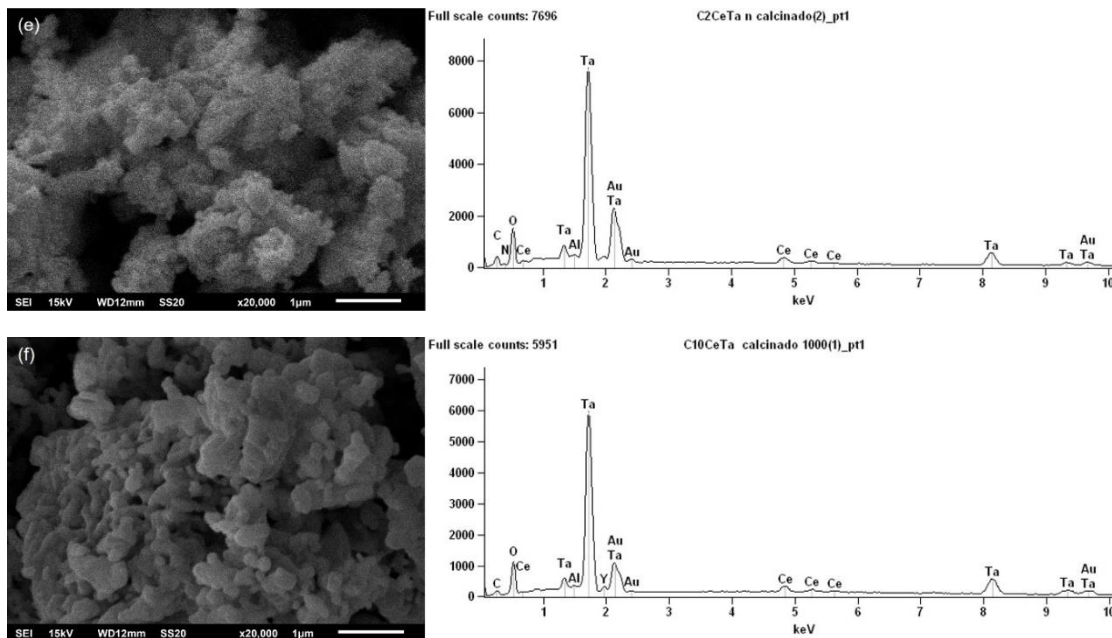
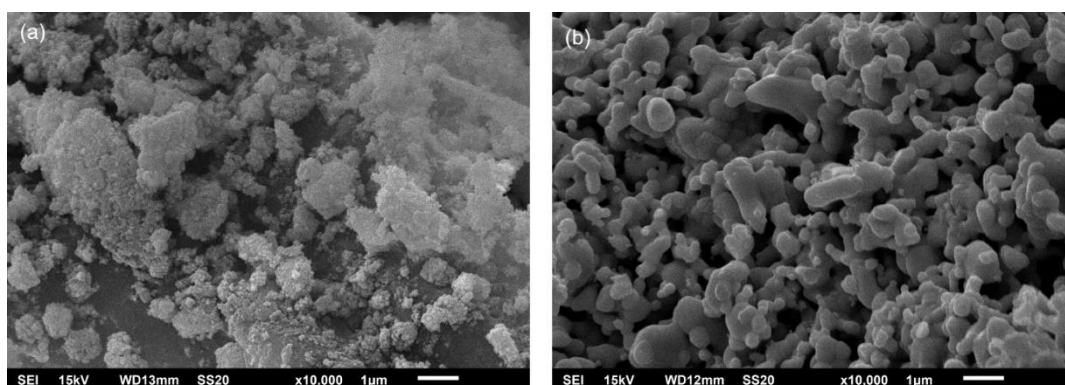


Figura 13. Imagens de MEV (esquerda) e gráficos de EDS da composição dos materiais (direita). (a) ZnTa, (b) ZnTa_1000, (c) ZnTi, (d) ZnTi_1000, (e) CeTa e (f) CeTa_1000.

A Figura 14 mostra as imagens de MEV das amostras ZnTa, ZnTa_1000, ZnTi, ZnTi_1000, CeTa e CeTa_1000, onde é possível verificar que as amostras dos materiais como preparados (esquerda) não apresentam formato definido e as partículas são aparentemente de dimensões nanométricas. Já as amostras que receberam tratamento térmico a 1000 °C possuem partículas de maior tamanho devido à aglomeração, o que é esperado tendo em vista que o processo de calcinação a alta temperatura pode acarretar a formação de partículas maiores pela agregação de partículas menores.



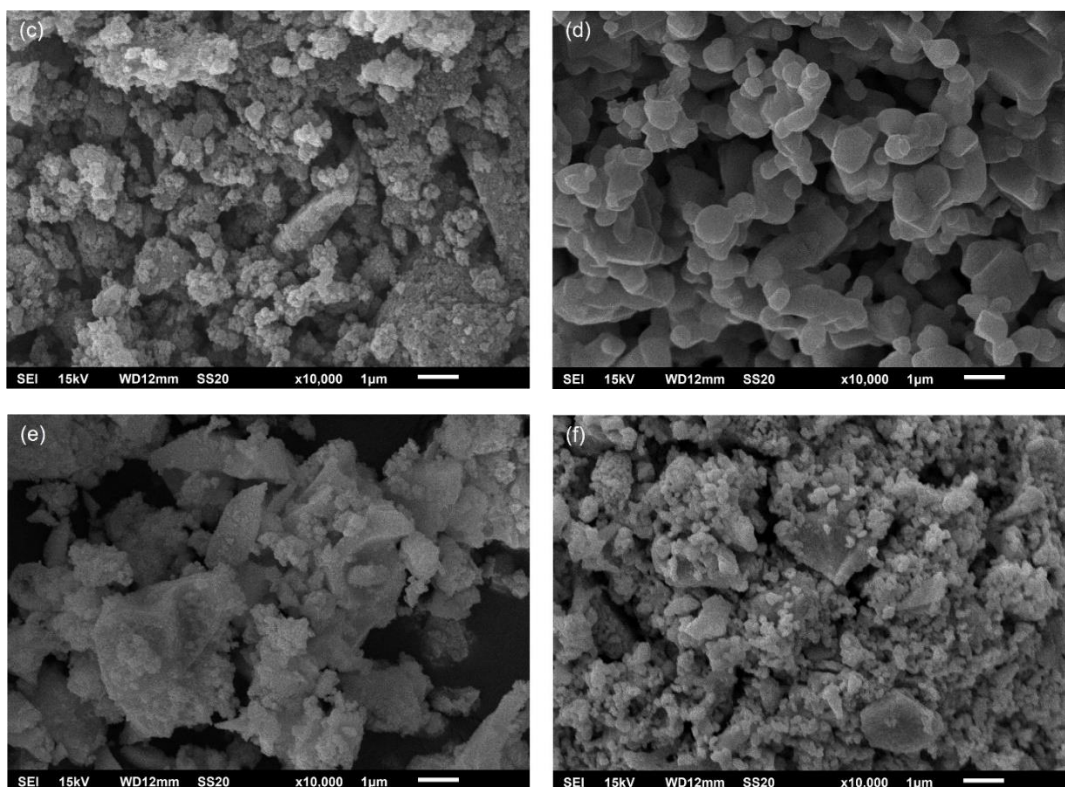
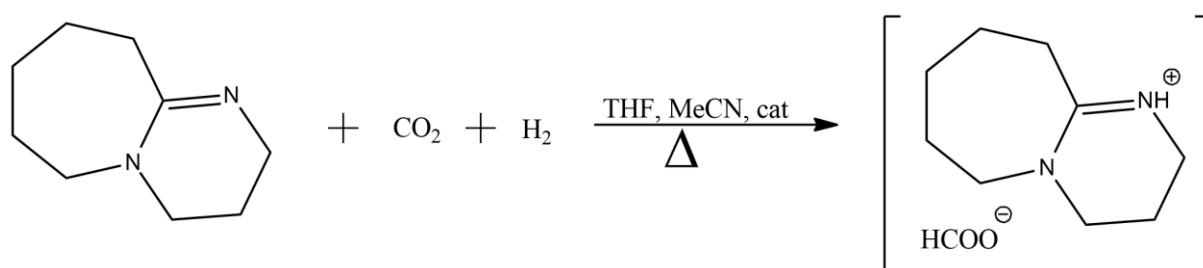


Figura 14. Imagens de MEV das amostras. (a) ZnTa, (b) ZnTa_1000, (c) ZnTi, (d) ZnTi_1000, (e) CeTa e (f) CeTa_1000.

5.2 REAÇÕES TÉRMICAS DE HIDROGENAÇÃO

A síntese de ácido fórmico a partir da hidrogenação de CO_2 é termodinamicamente desfavorável.⁶⁰ A presença de uma base faz com que o equilíbrio seja deslocado para a formação de produto,⁶¹ desta forma, pretende-se aumentar o rendimento da reação. As reações térmicas de hidrogenação de CO_2 foram realizadas conforme procedimento descrito anteriormente. O Esquema 5 apresenta a reação de hidrogenação de CO_2 e formação de formiato de DBU.



Esquema 5. Reação geral de hidrogenação de CO_2 a formiato de DBU.

O rendimento da reação foi avaliado através da técnica de RMN ^1H , tendo em vista ser uma técnica rápida e bem consolidada no que diz respeito a quantificação de formiato de DBU gerado em reações de hidrogenação. Utilizando-se como ponto de partida os parâmetros otimizados em trabalho da literatura,⁶² mistura entre os solventes MeCN e THF, temperatura de 80 °C, 3 h de reação e pressão de 10 bar para cada um dos gases (CO_2 e H_2).

5.2.1 REAÇÕES TÉRMICAS DE HIDROGENAÇÃO EM SOLVENTES ORGÂNICOS

As reações de hidrogenação em solventes orgânicos foram conduzidas utilizando-se a proporção de 1:1, em volume, entre MeCN e THF, 5,0 mg do catalisador sintetizado e 40 μL da base DBU. Todas as reações foram realizadas com pressão total de 20 bar, sendo 10 bar de CO_2 e 10 bar de H_2 . Os catalisadores utilizados nas reações foram: ZnTa, ZnCe, ZnTi, CeTa, ZnTa_800, CeTa_800 e ZnTa_1000.

Para o cálculo de rendimento por RMN ^1H , foram comparados os picos correspondentes ao hidrogênio do padrão interno DMF, em aproximadamente 7,95 ppm, e o sinal correspondente ao hidrogênio do formiato, em aproximadamente 8,55 ppm. Foi utilizado o *software* MestreNova® para a realização das manipulações dos espectros, a partir do arquivo FID da análise. Do espectro gerado, foram identificados os sinais de interesse (DMF e formiato) e extraídas as suas integrais. A Figura 15 e os **Erro! Fonte de referência não encontrada.** a 25 apresentam os espectros, ampliados na região de interesse, obtidos nas reações onde foi possível observar os sinais do DMF e do formiato.

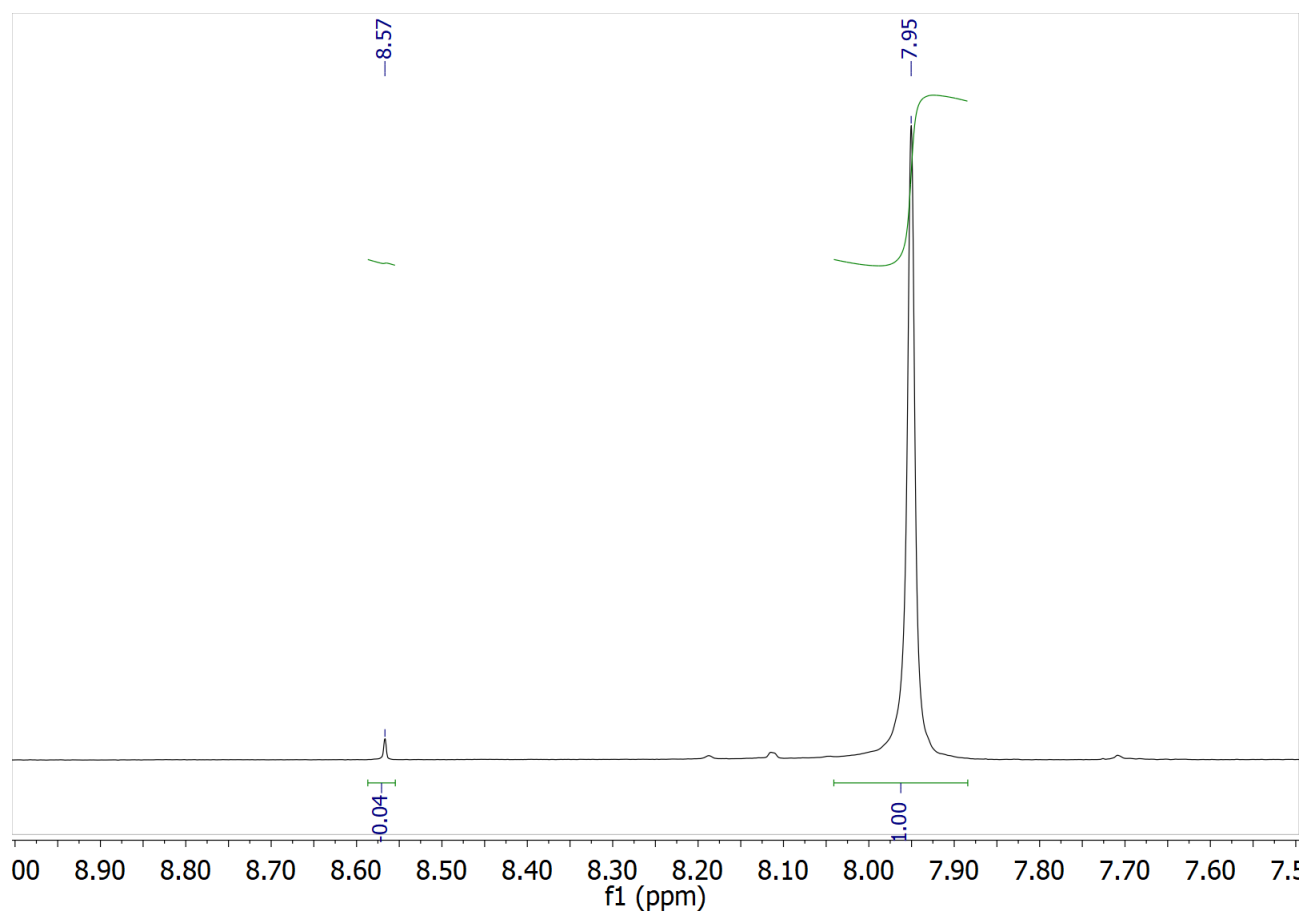


Figura 15. Espectro de RMN ^1H da reação de hidrogenação com o catalisador ZnTa mostrando os sinais do DMF e do produto formiato de DBU.

É possível perceber, que em todos os casos, houve a formação do produto formiato de DBU, como esperado. Na Tabela 4 estão relacionadas as quantidades de formiato formadas em cada reação bem como seus respectivos rendimentos.

Tabela 4. Quantidade formada de formiato e rendimentos das reações de hidrogenação.

	Catalisador	Formiato produzido (mmol)	Rendimento (%)^a
1	ZnTa	0,065	10
2	ZnCe	0,156	23
3	ZnTi	0,252	38

4	CeTa	0,124	18
5	ZnTa_800	0,443	66
6	CeTa_800	0,151	22
7	ZnTa_1000	0,074	11

^aRendimento determinado considerando a quantidade de DBU utilizada na reação.

Ao avaliar os dados a partir de uma perspectiva de comparação entre materiais possuindo os mesmos metais em sua estrutura, verificou-se que o maior rendimento foi obtido utilizando-se o catalisador de Zn e Ta calcinado a 800 °C (entrada 5). Ao comparar a mesma mistura de metais com a diferença entre elas sendo a ausência de tratamento térmico (entrada 1) ou aumento na temperatura de calcinação (entrada 7), é notável que estas obtiveram resultados 6 vezes menores do que a amostra ZnTa_800, no entanto, seus rendimentos são semelhantes entre si. As amostras contendo o metal Ce em sua estrutura (entradas 2, 4 e 6) demonstraram rendimentos similares, independentemente de ter sido calcinada ou não. O segundo maior rendimento foi verificado na amostra sintetizada com Zn e Ti e sem passar por tratamento térmico (entrada 3).

De acordo com a literatura, o aumento de temperatura de calcinação contribui para a diminuição do rendimento em reações de hidrogenação de CO₂ a formiato devido a diminuição da área superficial específica causada pela aglomeração/agregação das partículas. Contudo, temperaturas altas também são responsáveis pela diminuição da densidade eletrônica dos metais, sendo assim, desfavorece a formação das ligações M-H, as quais são parte essencial para a ativação de CO₂.⁶³ Estes aspectos corroboram com os resultados obtidos para os materiais ZnTa_800 (entrada 5) e ZnTa_1000 (entrada 7), as quais possuem as mesmas estruturas em sua composição, Zn₃Ta₂O₈ e ZnTa₂O₆, onde foi observado um rendimento maior em formiato de DBU para a amostra calcinada em uma menor temperatura. Nestes casos, não se pode fazer uma comparação direta dos materiais ZnTa como preparado (entrada 1) e do material ZnTa_800 (entrada 5), pois não é possível verificar que o material antes da calcinação seja o mesmo ou similar à estrutura após o tratamento térmico (ver resultados de DRX). Desta forma, o aumento de rendimento pode ser explicado pela diferença na estrutura do material formado.

É importante mencionar que as reações de hidrogenação via catálise heterogênea geralmente obtêm rendimentos de formiato/ácido fórmico baixos.¹⁹ Com isto, os resultados obtidos neste trabalho mostram-se promissores para a hidrogenação de CO₂.

5.2.2 REAÇÕES TÉRMICAS DE HIDROGENAÇÃO EM LÍQUIDOS IÔNICOS

Líquidos iônicos têm sido destaque em reações de transformação de CO₂ devido ao alto potencial de solubilidade do gás em LI.⁶⁴ Foram testados os catalisadores ZnTa, ZnTa_800 e ZnTa_1000 em reações de hidrogenação utilizando como solvente o líquido iônico BMIm.NTf₂, devido aos resultados obtidos com essa combinação de metais ter sido a melhor quando aplicada nas reações de hidrogenação em solventes orgânicos. Inicialmente foi preparada uma amostra contendo o LI, DBU e ácido fórmico em CD₃CN com o intuito de identificar os sinais correspondentes ao LI e ao ácido fórmico, **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Na região de interesse, o LI possui um pico em 8,39 ppm e dois picos em 7,30-7,40 ppm, os quais são referentes aos hidrogênios H^A, H^B e H^C, respectivamente. O sinal em 8,39 ppm se refere ao hidrogênio H^A e foi utilizado como padrão para a quantificação do formiato formado, este, integra em 1,00 equivalente. Já a integral dos sinais dos hidrogênios H^B e H^C resulta em 2,00 equivalentes. O pico referente ao hidrogênio H¹ do formiato é identificado entre os sinais do LI, em, aproximadamente, 8,16 ppm. Portanto, para quantificar o formiato produzido são comparadas as áreas do hidrogênio H¹ do formiato com a área do hidrogênio H^A do LI. A Figura 16. Representação dos hidrogênios identificados nos espectros de RMN. apresenta as estruturas do LI e do ácido fórmico com a representação de cada hidrogênio mencionado utilizado na identificação dos sinais.

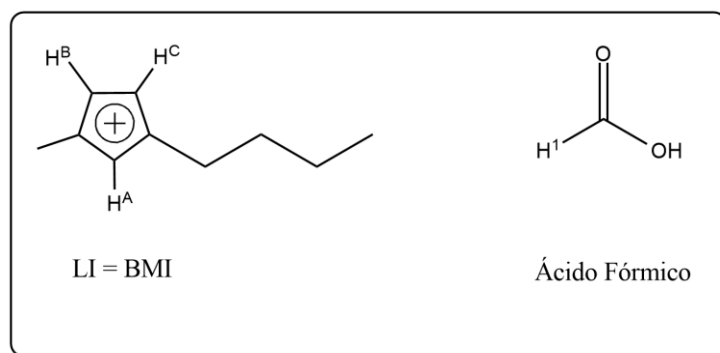


Figura 16. Representação dos hidrogênios identificados nos espectros de RMN.

Neste trabalho, as reações de hidrogenação utilizando líquidos iônicos como solventes foram conduzidas com um volume de 1 mL do LI BMIm.NTf₂ e 5 mg de catalisador, os catalisadores testados foram os sintetizados com Zn e Ta calcinados e não calcinado. Na Tabela 5 são apresentadas as condições reacionais testadas para cada amostra.

Tabela 5. Condições das reações de hidrogenação em líquidos iônicos.

	Catalisador	V de DBU (μ L)	T ($^{\circ}$ C)	t (h)	P _{H₂} (bar)	P _{CO₂} (bar)	P _{total} (bar)
1	ZnTa	40	80	3	10	10	20
2	ZnTa	100	80	3	10	10	20
3	ZnTa_800	40	80	3	10	10	20
4	ZnTa_800	100	120	24	20	20	40
5	ZnTa_1000	40	80	3	10	10	20

Inicialmente foi testada a influência do tratamento térmico realizado no catalisador, sendo mantidos constantes o volume de DBU (40 μ L), temperatura (80 $^{\circ}$ C), tempo de reação (3 h) e pressão de 10 bar para cada um dos gases, H₂ e CO₂, apresentados nas entradas 1, 3 e 5. Foi constatado através dos espectros de RMN ¹H (Figura 17, **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e **Erro! Fonte de referência não encontrada.**) que apenas os sinais do LI e da base DBU estavam presentes, portanto, independente do catalisador utilizado, não houve formação de formiato de DBU. Após, foi testado o aumento na quantidade de base, para isso, utilizou-se o volume de 100 μ L de DBU (entrada 2). Ao analisar o espectro desta reação (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), manteve-se a ausência do pico correspondente ao formiato. Ainda foi realizada uma reação de hidrogenação alterando-se todas as condições (entrada 4): volume da base (100 μ L), temperatura (120 $^{\circ}$ C), tempo de reação (24 h) e pressão de cada gás de 20 bar. O **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta o resultado desta reação, no qual conclui-se que apesar de todas as variações, a formação de formiato de DBU não é favorecida com os catalisadores sintetizados da combinação entre Zn e Ta.

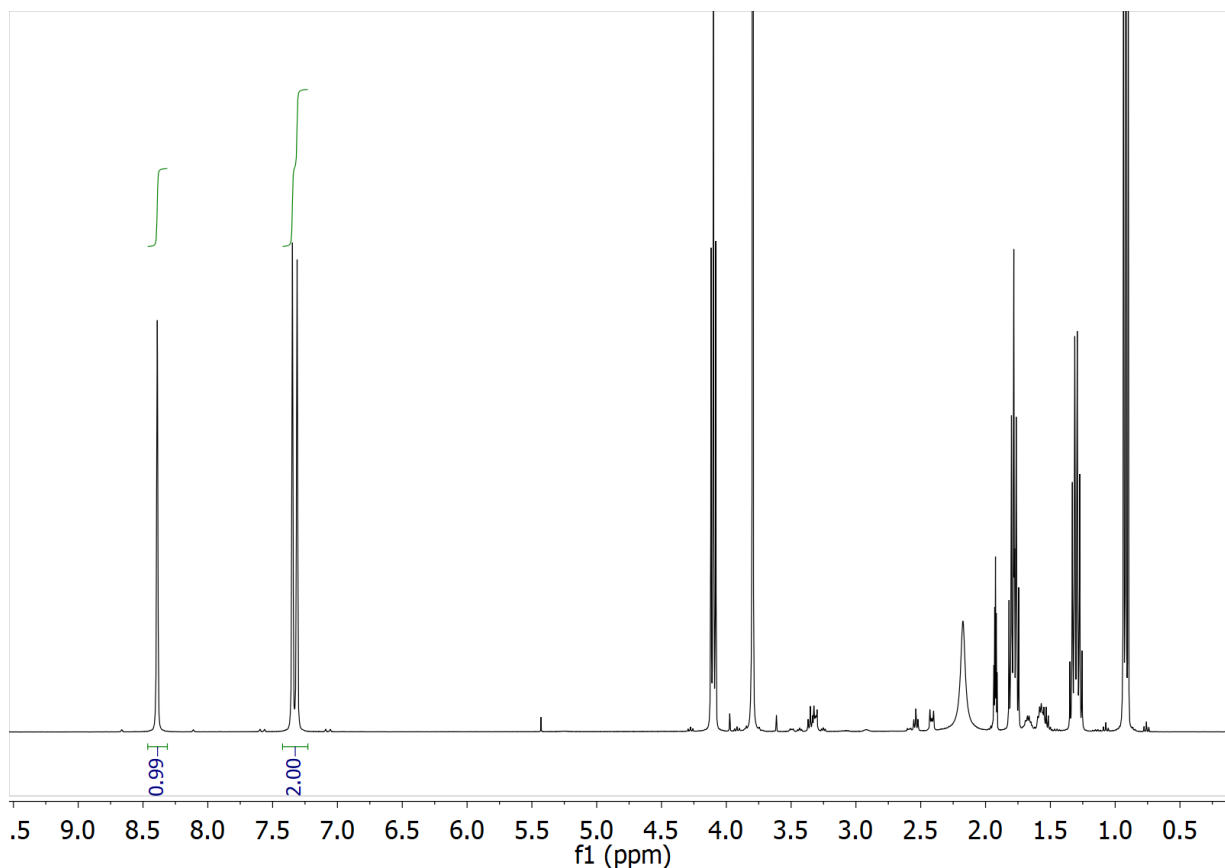


Figura 17. Espectro de RMN ^1H da reação de hidrogenação em LI: catalisador ZnTa, $v_{\text{DBU}} = 40 \mu\text{L}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ h}$, $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$ e $P_{\text{CO}_2} = 10 \text{ bar}$.

5.3 REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS

As reações fotocatalíticas foram realizadas utilizando-se como catalisadores as amostras ZnTa_1000, ZnTi_800, ZnTi_1000 e CeTa_1000. Conforme mostrado nos difratogramas, estas foram as amostras em que se verificou maior cristalinidade dos materiais, sendo este um requisito para reações deste tipo. Contudo, nos testes preliminares realizados em ambos os tipos de reação, *WSR* e redução de CO_2 , não foi possível verificar atividade catalítica, pois os produtos esperados não foram observados. Novas investigações deverão ser realizadas para que estes materiais sejam novamente testados.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram sintetizados óxidos mistos a partir da rota sintética que prevê a formação de adutos iônicos (baseados no cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio juntamente com os cloretos dos metais de interesse) como precursores da síntese *one-pot* destes materiais. Nesta rota, o LI atua tanto como precursor quanto como

estabilizante. Os produtos obtidos foram calcinados a duas temperaturas (800 °C e 1000 °C) para avaliação da influência deste parâmetro na composição e estrutura dos materiais. Posteriormente, os sólidos foram caracterizados pelas técnicas de FT-IR, UV-Vis, DRX, ATG e MEV.

As amostras não calcinadas e calcinadas a 800 °C foram avaliadas pela técnica de IV-TF, a qual apresentou espectros semelhantes para todas as amostras, portanto, os resultados obtidos com essa técnica foram inconclusivos. Com a técnica de espectroscopia de ultravioleta na região do visível, obteve-se os valores de *band gap* óptico dos materiais: ZnTa (4,09 eV), ZnTa_800 (4,07 eV), ZnTa_1000 (3,41 eV), ZnCe (2,41 eV), ZnCe_800 (2,97 eV), ZnTi (2,90 eV), ZnTi_800 (2,87 eV), ZnTi_1000 (2,98 eV), CeTa (2,68 eV), CeTa_800 (2,22 eV) e CeTa_1000 (2,59 eV).

Posteriormente, foi realizada a análise de DRX, com a qual foi possível obter informações a respeito da composição, estrutura, tamanho do cristalito e cristalinidade dos materiais, e ainda avaliar a influência da temperatura de calcinação nestes aspectos. Desta técnica, conclui-se que as amostras não calcinadas apresentaram difratogramas típicos de material amorfo e as amostras calcinadas apresentaram certo grau de cristalinidade. Foi constatado que a temperatura de calcinação, em alguns casos, alterou a composição dos materiais, como é o caso das amostras realizadas da combinação de Zn com Ti e Ce com Ta.

Da técnica ATG, foi possível verificar que parte do líquido iônico utilizado na síntese dos materiais foi removido nas lavagens com água e acetona. Os valores de perda de massa encontrados por esta técnica correspondem aos teores calculados após o tratamento térmico realizado nas amostras. Além disto, os sinais apresentados no perfil de degradação apontam para maior parte de perda de massa em temperaturas mais baixas, o que pode indicar que sejam correspondentes aos solventes utilizados nas lavagens.

A análise de microscopia eletrônica de varredura com detector EDS apresentou os elementos presentes nas amostras, confirmando a ausência de LI nas amostras calcinadas (com a ausência de sinais referentes ao N e Cl), no entanto, nas amostras não calcinadas estes sinais puderam ser verificados.

Posteriormente, os materiais foram avaliados em reações térmicas de hidrogenação de CO₂ em solventes orgânicos e em LI (BMIm.NTf₂). O melhor rendimento obtido de conversão de CO₂ em formiato de DBU foi na presença do

catalisador ZnTa_800 (66%) em acetonitrila/THF. Em LI, não foi identificada a formação de formiato de DBU.

As amostras também foram testadas em reações fotocatalíticas de *WSR* e redução de CO₂. Os resultados preliminares não demonstraram a produção dos produtos desejados. Portanto, nestas condições reacionais, os materiais não apresentaram atividade fotocatalítica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Friedlingstein, P. et al.; Global Carbon Budget 2020 *Earth Syst. Sci. Data* **2020**, *12*, 3269-3340. <https://doi.org/10.5194/essd-12-3269-2020> .

- (2) UN News Centre. *Apesar de fechamentos pelo mundo, queda de emissões de CO₂ durante pandemia não foi suficiente*; **2020**, disponível em: <https://news.un.org/pt/story/2020/11/1733752> (acesso em 16/19/2023).
- (3) International Energy Agency - IEA; *CO₂ Emissions in 2022*; **2023**. 19 p. disponível em: <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022>.
- (4) Jornal da USP. *Emissões de gás carbônico podem ter batido novo recorde em 2022*, disponível em: <https://jornal.usp.br/campus-ribeirao-preto/emissoes-de-gas-carbonico-podem-bater-novo-recorde-em-2022/> (acesso em 16/09/2023).
- (5) Masson-Delmotte, V., Zhai, P., Pörtner, H.-O., Roberts, D., Skea, J., Shukla, P. R., Pirani, A., Moufouma-Okia, W., Péan, C., Pidcock, R., Connors, S., Matthews, J. B. R., Chen, Y., Zhou, X., Gomis, M. I., Lonnoy, E., Maycock, T., Tignor, M., & Waterfield, T.; *Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty* (IPCC Special Report). Intergovernmental Panel on Climate Change. <https://doi.org/10.1017/9781009157940>.
- (6) Instituto de Energia e Meio Ambiente - IEMA. *Emissões do Brasil têm maior alta em 19 anos*; **2022**, disponível em: <https://energiaeambiente.org.br/emissoes-do-brasil-tem-maior-alta-em-19-anos-20221101>.
- (7) Ugwu, A., Donat, T., Zaabout, A., Müller, C., Albertsen, K., Cloete, S., van Diest, G., Amini, S.; Hydrogen production by WSR using gas switching technology *Powder Technology*, **2020**, *370*, 48-63. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.05.039>.
- (8) Sundar, D., Karuppasamy, L., Gurusamy, L., Liu, C.-H., Wu, J. J.; Perovskites-like composites for CO₂ photoreduction into hydrocarbon fuels *Current Opinion in Green and Sust. Chem.*, **2022**, *33*, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100563>.
- (9) Zeng, Z., Xu, Y., Zhang, Z., Gao, Z., Luo, M., Yin, Z., Zhang, C., Xu, J., Huang, B., Luo, F., Du, Y., Yan, C.; Rare-earth-containing perovskite nanomaterials: design, synthesis, properties and applications *Chem Soc Rev*, **2020**, *49* (4), 1109-1143. <https://doi.org/10.1039/c9cs00330d>.

- (10) Prasad, D. H., Park, S. Y., Oh, E.-O., Ji, H., Kim, H.-R., Yoon, K.-J., Son, J.-W., Lee, J.-H.; Synthesis of nano-crystalline $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskite oxides by EDTA–citrate complexing process and its catalytic activity for soot oxidation *Applied Catalysis A: General*, **2012**, 447-448, 100-106. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.008>.
- (11) Dupont, J.; Scholten, J. D.; On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39 (5), 1780-804.
- (12) Paris Climate Change Conference; *Report of the Conference of the Parties on its twenty-first session, held in Paris from 30 November to 13 December 2015. Addendum. Part two: Action taken by the Conference of the Parties at its twenty-first session*. Paris: United Nations, **2018**, 36.
- (13) Crippa M., Guizzardi D., Banja M., Solazzo E., Muntean M., Schaaf E., Pagani F., Monforti-Ferrario F., Olivier, J.G.J., Quadrelli, R., Risquez Martin, A., Taghavi-Moharamli, P., Grassi, G., Rossi, S., Oom, D., Branco, A., San-Miguel, J., Vignati, E.; CO₂ emissions of all world countries. JRC/IEA/PBL 2022 Report *Publications Office of the European Union*, **2022**. doi:10.2760/07904.
- (14) Crippa, M., Guizzardi, D., Pagani, F., Banja, M., Muntean, M., Schaaf E., Becker, W., Monforti-Ferrario, F., Quadrelli, R., Risquez Martin, A., Taghavi-Moharamli, P., Köykkä, J., Grassi, G., Rossi, S., Brandao De Melo, J., Oom, D., Branco, A., San-Miguel, J., Vignati, E.; *GHG emissions of all world countries*, Publications Office of the European Union, **2023**, doi:10.2760/953332.
- (15) Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC. Climate Change 2023: Synthesis Report. *Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]*. Geneva, **2023**. <https://doi.org/10.59327/IPCC/AR6-9789291691647>.
- (16) Empresa de Pesquisa Energética - EPE. *Balanço Energético Nacional Relatório Síntese 2023 - Ano Base 2022*; Rio de Janeiro, **2023**.
- (17) World Meteorological Organization - WMO. *Greenhouse Gas Bulletin, No 18*; Geneva, **2022**.

- (18) UN News Centre. *5 things you should know about the greenhouse gases warming the planet*; **2022**, disponível em: <https://news.un.org/en/story/2022/01/1109322> (acesso em: 16/09/2023).
- (19) Bankar, B. D., Naikwadi, D. R., Tayade, R. J., Biradar, A. V.; Direct hydrogenation of CO₂ to formic acid using Ru supported Co₃O₄ oxide as an efficient heterogeneous catalyst *Molecular Catalysis*, **2023**, 535, 112875. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112875>.
- (20) International Energy Agency - IEA; *Putting CO₂ to Use*; **2019**. 86 p. disponível em: <https://www.iea.org/reports/putting-co2-to-use> (acesso em: 19/09/2023).
- (21) Sakakura, T.; Choi, J.-C.; Yasuda, H. Transformation of Carbon Dioxide *Chem. Rev.*, **2007**, 107 (6), 2365-2387. <https://doi.org/10.1021/cr068357u>
- (22) International Energy Agency - IEA; *Energy Technology Perspectives 2016: towards sustainable urban energy system*; **2016**. 418 p. disponível em: <https://www.iea.org/reports/energy-technology-perspectives-2016> (acesso em: 24/09/2023).
- (23) Selosse, S.; Ricci, O.; Carbon capture and storage: Lessons from a storage potential and localization analysis *Applied Energy*, **2017**, 188, 32-44. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.11.117>.
- (24) Ra, E. C., Kim, K. Y., Kim, E. H., Lee, H., An, K., Lee, J. S.; Recycling Carbon Dioxide through Catalytic Hydrogenation: Recent Key Developments and Perspectives *ACS Catalysis*, **2020**, 10, 11318-11345. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02930>
- (25) Sordakis, K., Tang, C., Vogt, L. K., Junge, H., Dyson, P. J., Beller, M., Laurenczy, G.; Catalysis for Sustainable Hydrogen Storage in Formic Acid and Alcohols *Chem. Rev.*, **2018**, 118, 372-433. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00182>
- (26) Chen, Y.; Mu, T.; Conversion of CO₂ to value-added products mediated by ionic liquids *Green Chem.*, **2019**, 21, 2544-2574. <https://doi.org/10.1039/c9gc00827f>.
- (27) Bratovčić, A., Tomašić, V.; Design and Development of Photocatalytic Systems for Reduction of CO₂ into Valuable Chemicals and Fuels *Processes*, **2023**, 11, 1433. <https://doi.org/10.3390/pr11051433>.

- (28) Kovačič, Ž., Likozar, B., Huš, M.; Photocatalytic CO₂ Reduction: A Review of Ab Initio Mechanism, Kinetics, and Multiscale Modeling Simulations *ACS Catalysis*, **2020**, *10*, 14984-15007. <https://dx.doi.org/10.1021/acscatal.0c02557>.
- (29) DuBose, J. T., Kamat, P. V.; Efficacy of Perovskite Photocatalysis: Challenges to Overcome *ACS Energy Letters*, **2022**, *7*, 1994-2011. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.2c00765>.
- (30) Singh, A. K., Mathew, K., Zhuang, H. L., Hennig, R. G.; Computational Screening of 2D Materials for Photocatalysis *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, *6*, 1087-1098. <https://doi.org/10.1021/jz502646d>.
- (31) Neațu, Ș., Maciá-Agulló, J., Garcia, H.; Solar Light Photocatalytic CO₂ Reduction: General Considerations and Selected Bench-Mark Photocatalysts *Int. J. Mol. Sci.*, **2014**, *15*, 5246-5262. <https://doi.org/10.3390/ijms15045246>.
- (32) Huang, H., Weng, B., Zhang, H., Lai, F., Long, J., Hofkens, J., Douthwaite, R. E., Steele, J. A., Roeffaers, M. B. J.; Solar-to-Chemical Fuel Conversion via Metal Halide Perovskite Solar-Driven Electrocatalysis *J. Phys. Chem. Lett.*, **2022**, *13*, 25-41. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c03668>.
- (33) Huang, K., Yuan, L., Feng, S.; Crystal facet tailoring arts in perovskite oxides *Inorg. Chem. Front.*, **2015**, *2*, 965-981. <https://doi.org/10.1039/c5qi00168d>.
- (34) Wang, B., Di, J., Zhang, P., Xia, J., Dai, S., Li, H.; Ionic liquid-induced strategy for porous perovskite-like PbBiO₂Br photocatalysts with enhanced photocatalytic activity and mechanism insight *App. Cat. B: Env.*, **2017**, *206*, 127-135. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.049>.
- (35) Zhang, S., Duan, G., Qiao, L., Tang, Y., Chen, Y., Sun, Y., Wan, P., Zhang, S.; Electrochemical Ammonia Synthesis from N₂ and H₂O Catalyzed by Doped LaFeO₃ Perovskite under Mild Conditions *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, *58*, 8935-8939. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00833>.
- (36) Nguyen, V.-H., Do, H. H., Nguyen, T. V., Singh, P., Raizada, P., Sharma, A., Sana, S. S., Grace, A. N., Shokouhimehr, M., Ahn, S. H., Xia, C., Kim, S. Y., Le, Q. V.; Perovskite oxide-based photocatalysts for solar-driven hydrogen production: Progress and perspectives *Solar Energy*, **2020**, *211*, 584-599. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.09.078>.

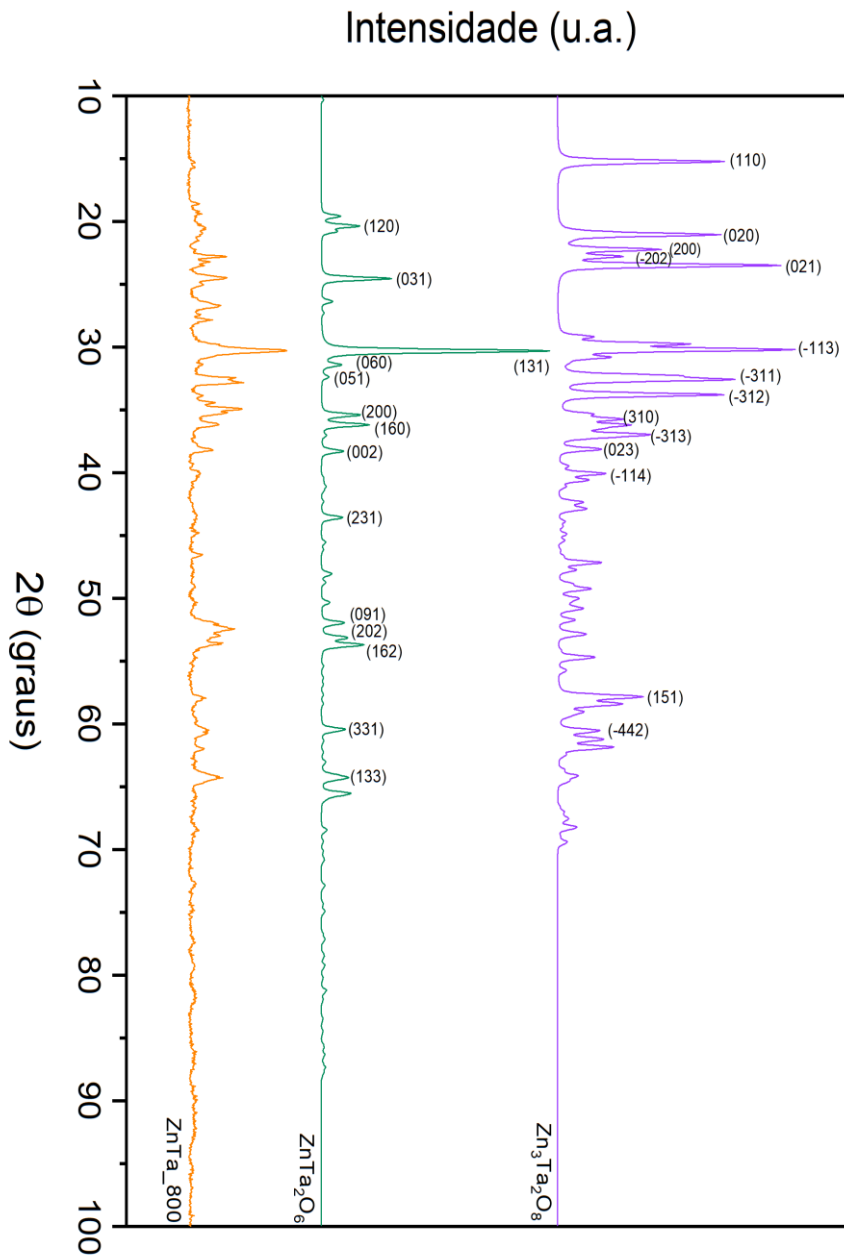
- (37) Si, C., Zhang, W., Lu, Q., Guo, E., Yang, Z., Chen, J., He, Z., Luo, J.; Recent Advances in Perovskite Catalysts for Efficient Overall WSR *Catalysts*, **2022**, *12*, 601. <https://doi.org/10.3390/catal12060601>.
- (38) Kumar, A., Kumar, A., Krishnan, V.; Perovskite Oxide Based Materials for Energy and Environment-Oriented Photocatalysis *ACS Catalysis*, **2020**, *10*, 10253-10315. <https://dx.doi.org/10.1021/acscatal.0c02947>.
- (39) Zhang, Y., Bu, Y., Wang, L., Ao, J.-P.; Regulation of the photogenerated carrier transfer process during photoelectrochemical WSR: A review *Green Energy & Environment*, **2021**, *6*, 17. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.11.007>.
- (40) Labhasetwar, N., Saravanan, G., Megarajan, S. K., Manwar, N., Khobragade, R., Doggali, P., Grasset, F.; Perovskite-type catalytic materials for environmental applications *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2015**, *16* (036002), 1. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/3/036002>.
- (41) Dupont, J., Consorti, C. S., Suarez, P. A. Z., Souza, R. F.; In *Organic Syntheses*; John Wiley & Sons, Inc.: 2003.
- (42) Niu, T., Chao, L., Gao, W., Ran, C., Song, L., Chen, Y., Fu, L., Huang, W.; Ionic Liquids-Enabled Efficient and Stable Perovskite Photovoltaics: Progress and Challenges *ACS Energy Letters*, **2021**, *6*, 1453-1479. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.0c02696>.
- (43) Eshetu, G. G., Armand, M., Scrosati, B., Passerini, S.; Energy Storage Materials Synthesized from Ionic Liquids *Angew. Chem. Int. Ed*, **2014**, *53*, 13342 – 13359. <https://doi.org/10.1002/anie.201405910>.
- (44) Dupont, J.; Suarez, P. A.; Physico-chemical processes in imidazolium ionic liquids *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, *8*, 2441-2452. <https://doi.org/10.1039/b602046a>.
- (45) Bussamara, R., Melo, W. W. M., Scholten, J. D., Migowski, P., Marin, G., Zapata, M. J. M., Machado, G., Teixeira, S. R., Novak, M. A., Dupont, J.; Controlled synthesis of Mn₃O₄ nanoparticles in ionic liquids *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 14473. <https://doi.org/10.1039/c3dt32348j>.
- (46) Kray, L. J., Souza, V. S., Galdino, N. M., Scholten, J. D.; Tantalum Oxide Nanoparticles Prepared from Imidazolium Ionic Liquids as Active Hybrid Materials

- for Enhanced Photocatalytic Degradation of Dyes *ChemistrySelect*, **2020**, *5*, 13285-13289. <https://doi.org/10.1002/slct.202003625>.
- (47) Souza, J. D., Souza, V. S., Scholten, J. D.; Synthesis of Hybrid Zinc-Based Materials from Ionic Liquids: A Novel Route to Prepare Active Zn Catalysts for the Photoactivation of Water and Methane *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, *7*, 8090-8098. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04809>.
- (48) Sarmad, S., Mikkola, J.-P., Ji, X.; Carbon Dioxide Capture with Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents: A New Generation of Sorbents *ChemSusChem*, **2017**, *10*, 324-352. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600987>.
- (49) Cassol, C. C., Ebeling, G., Ferrera, B., Dupont, J.; A Simple and Practical Method for the Preparation and Purity Determination of Halide-Free Imidazolium Ionic Liquids *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, *348*, 243-248. <https://doi.org/10.1002/adsc.200505295>.
- (50) Souza, V. S., Scholten, J. D., Weibel, D. E., Eberhardt, D., Baptista, D. L., Teixeira, S. R., Dupont, J.; Hybrid tantalum oxide nanoparticles from the hydrolysis of imidazolium tantalate ionic liquids: efficient catalysts for hydrogen generation from ethanol/water solutions *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 7469-7475. <https://doi.org/10.1039/c6ta02114j>.
- (51) Wagata, H., Sakakibara, K., Kawashima, K., Hojamberdiev, M., Yubuta, K., Teshima, K.; Alkali Metal Chloride Flux Growth of Ilmenite-Type ZnTiO₃ and Subsequent Nitrogen Doping for Visible-Light-Driven Water Oxidation Catalysis *ACS Appl. Energy Mater.*, **2019**, *2*, 7762-7771. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00815>.
- (52) ARAÚJO, L. P. Obtenção, caracterizações estrutural e óptica do óxido de Ítrio dopado com íons Térbio (Tb⁺³). Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Instituto de Química da Universidade Federal de São João del-Rei, Minas Gerais. São João del-Rei, p. 24. **2016**.
- (53) MUNIZ, F. T. L. Análise da Equação de Scherrer pela Teoria Dinâmica da Difração de Raios X Aplicada a Distribuições de Tamanho de Cristalitos. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, Ceará, Fortaleza, p. 101. **2017**.

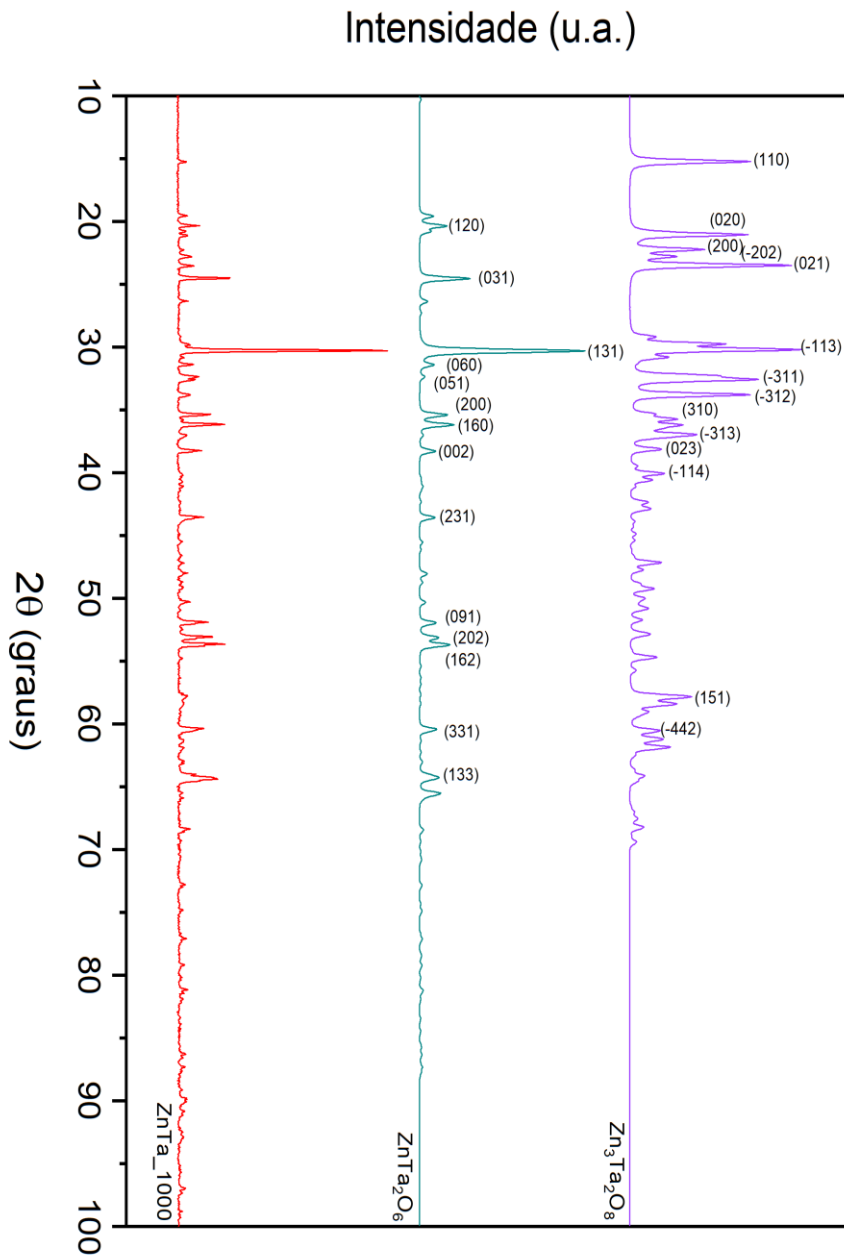
- (54) Bavastrello, V., Terencio, T. B. C., Nicolini, C.; Synthesis and characterization of polyaniline derivatives and related carbon nanotubes nanocomposites – Study of optical properties and band gap calculation *Polymer*, **2011**, *52*, 46-54.
- (55) Iguchi, S., Teramura, K., Hosokawa, S., Tanaka, T.; A ZnTa₂O₆ photocatalyst synthesized via solid state reaction for conversion of CO₂ into CO in water *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, *6*, 4978-4985. <https://doi.org/10.1039/c6cy00271d>.
- (56) Bîrdeanu, M., Bîrdeanu, A.-V., Gruia, A. S., Fagadar-Cosma, E., Avram, C. N.; Synthesis and characterization of Zn₃Ta₂O₈ nanomaterials by hydrothermal method *J. All. Comp.*, **2013**, *573*, 53-57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.274>.
- (57) Fauzi, A. A., Jalil, A. A., Hassan, N.S., Aziz, F. F. A., Azami, M. S., Hussain, I., Saravanan, Vo, D. -V. N.; A critical review on relationship of CeO₂ based photocatalyst towards mechanistic degradation of organic pollutant *Chemosphere*, **2022**, *286*, 131651. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131651>.
- (58) Yan, X., Zhao, C. -L., Zhou, Y. -L, Wu, Z. -J., Yuan, J. -M., Li, W. -S.; Synthesis and characterization of ZnTiO₃ with high photocatalytic activity *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2015**, *25*, 2272-2278. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63841-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63841-9).
- (59) Helali, Z., Calatayud, M., Minot, C.; Novel Delta-Ta₂O₅ Structure Obtained from DFT Calculations *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 13652-13658. <dx.doi.org/10.1021/jp503088h>.
- (60) Yang, Z.-Z., Zhang, H., Yu, B., Zhao, Y., Ji, G., Liu, Z.; A Tröger's base-derived microporous organic polymer: design and applications in CO₂/H₂ capture and hydrogenation of CO₂ to formic acid *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 1271-1274. <https://doi.org/10.1039/c4cc08295h>.
- (61) Maru, M. S., Ram, S., Shukla, R. S., Khan, N. H. ; Ruthenium-hydrotalcite (Ru-HT) as an effective heterogeneous catalyst for the selective hydrogenation of CO₂ to formic acid *Molec. Cat.*, **2018**, *446*, 23-30. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.12.005>.

- (62) MATIELLO, G. I. Hidrogenação de dióxido de carbono utilizando sistemas catalíticos homogêneos contendo um novo complexo de rutênio com ligante ionofílico sulfurado. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 188. **2022**.
- (63) He, J., Chang, S., Du, H., Jiang, B., Yu, W., Wang, Z., Chu, W., Han, L., Zhu, J., Li, H.; Efficient hydrogenation of CO₂ to formic acid over amorphous NiRuB catalysts *J. CO₂ Utilization*, **2021**, *54*, 101751. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101751>.
- (64) Weilhard, A., Qadir, M. I., Sans, V., Dupont, J. ; Selective CO₂ Hydrogenation to Formic Acid with Multifunctional Ionic Liquids *ACS Catal.*, **2018**, *8*, 1628-1634. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03931>.

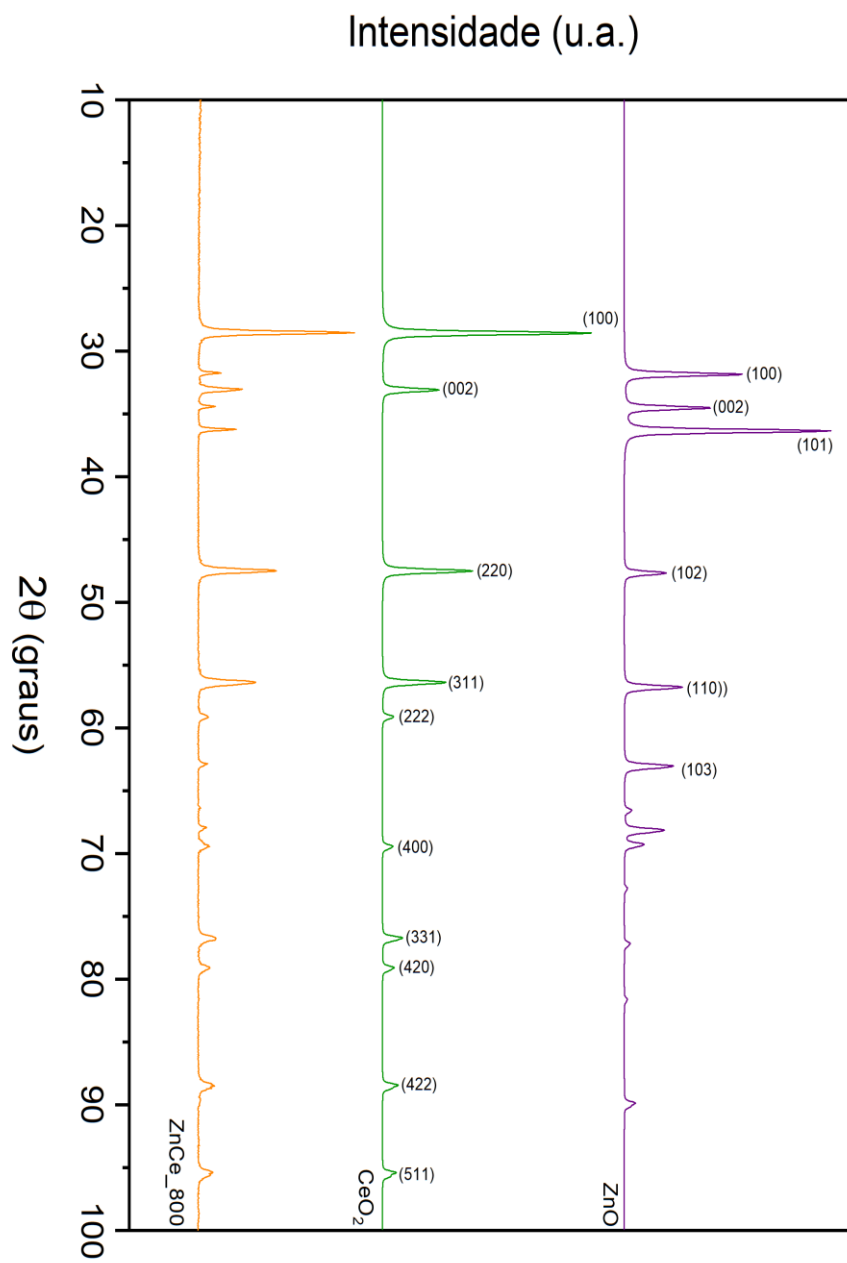
APÊNDICE A - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA ZnTa_800.



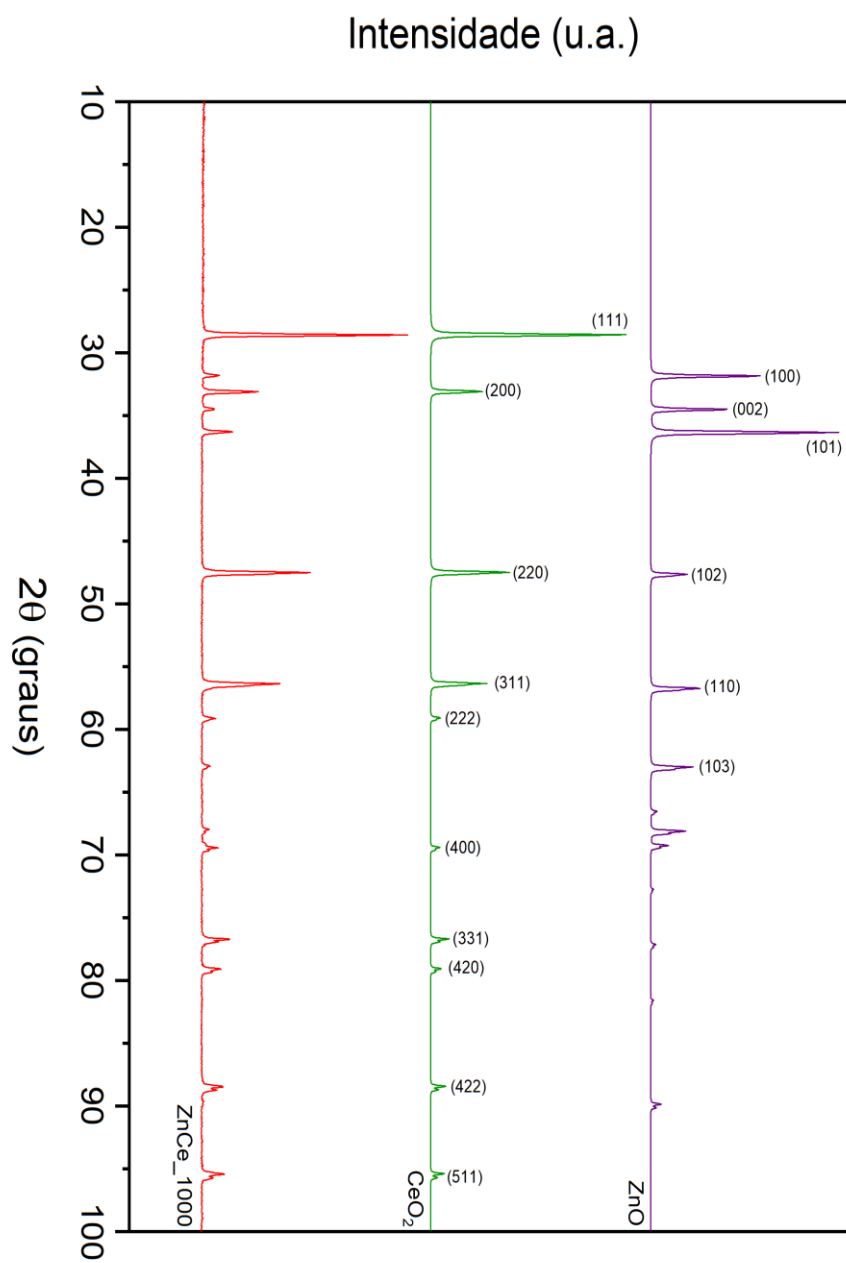
APÊNDICE B - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA ZnTa_1000.



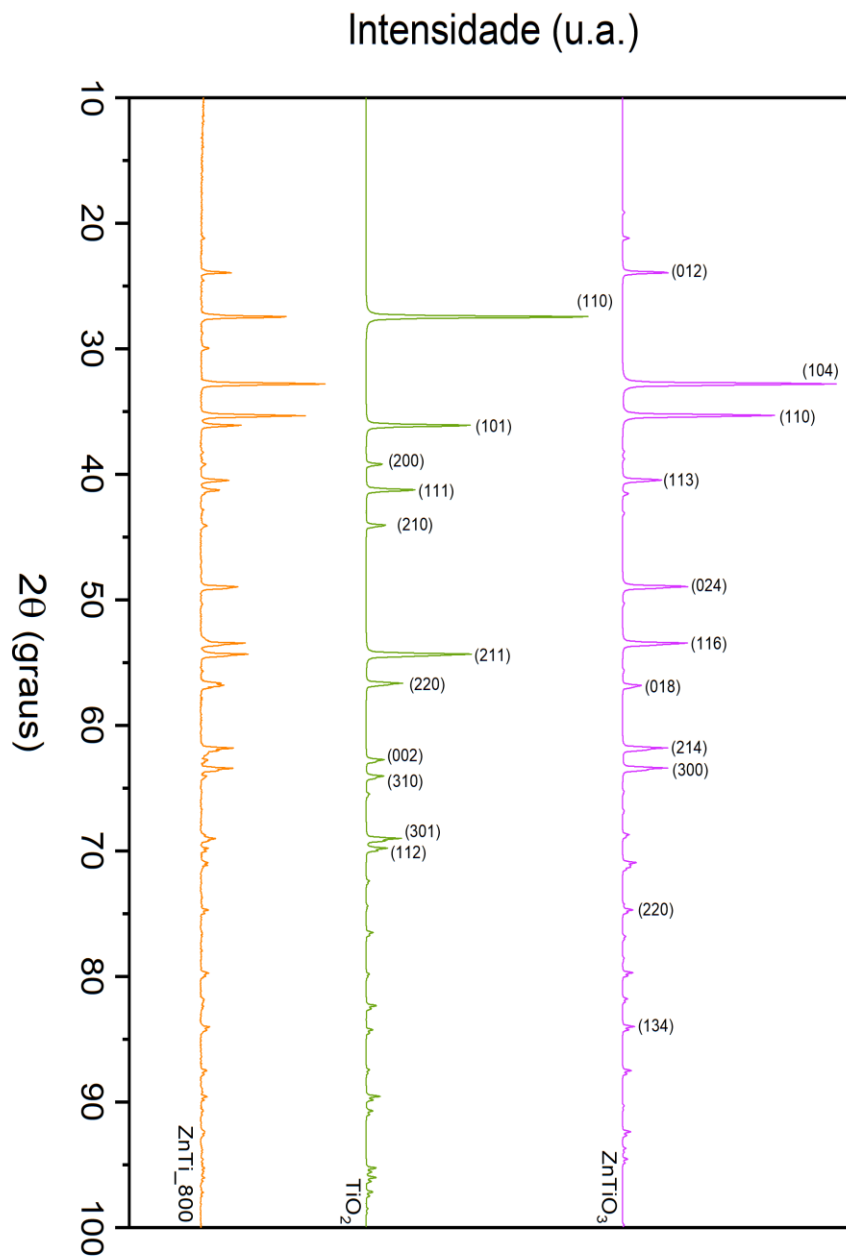
APÊNDICE C - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA ZnCe_800.



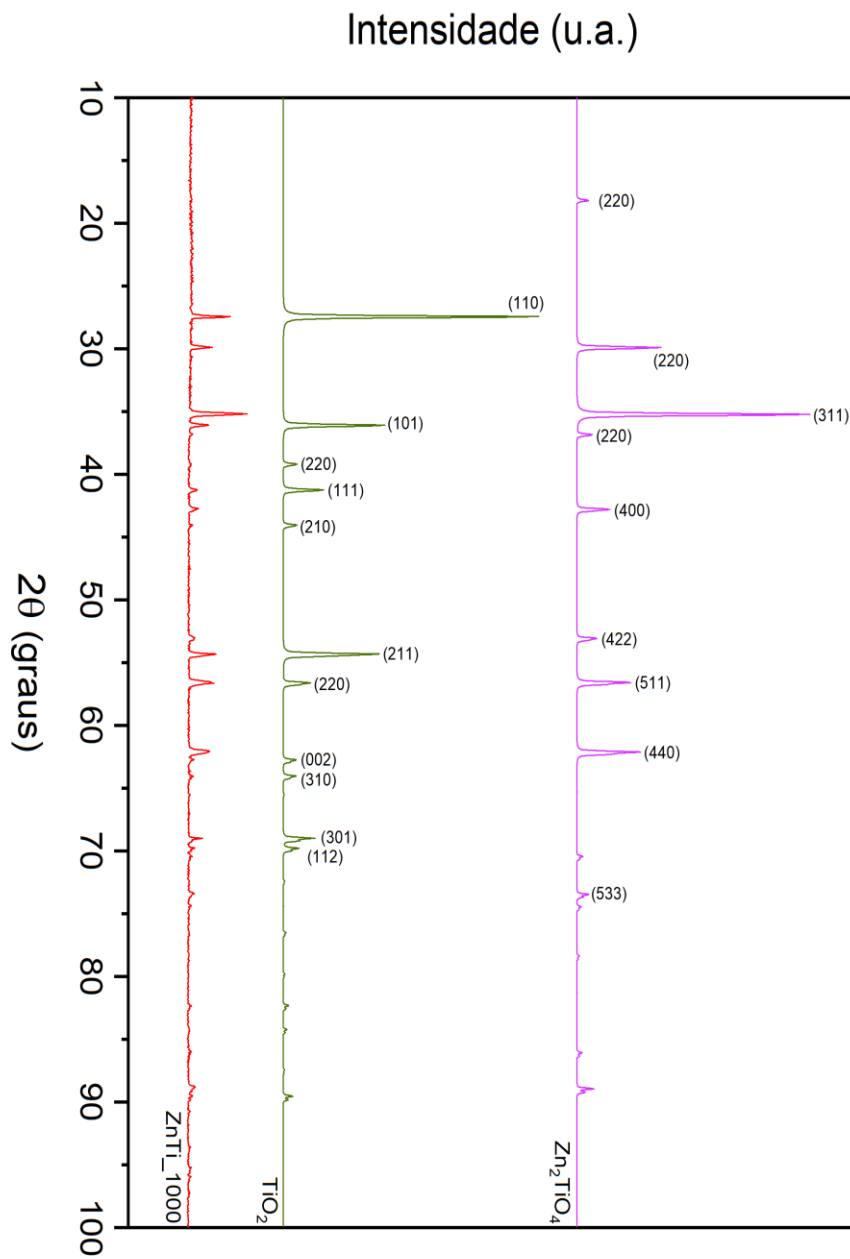
APÊNDICE D - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA ZnCe_1000.



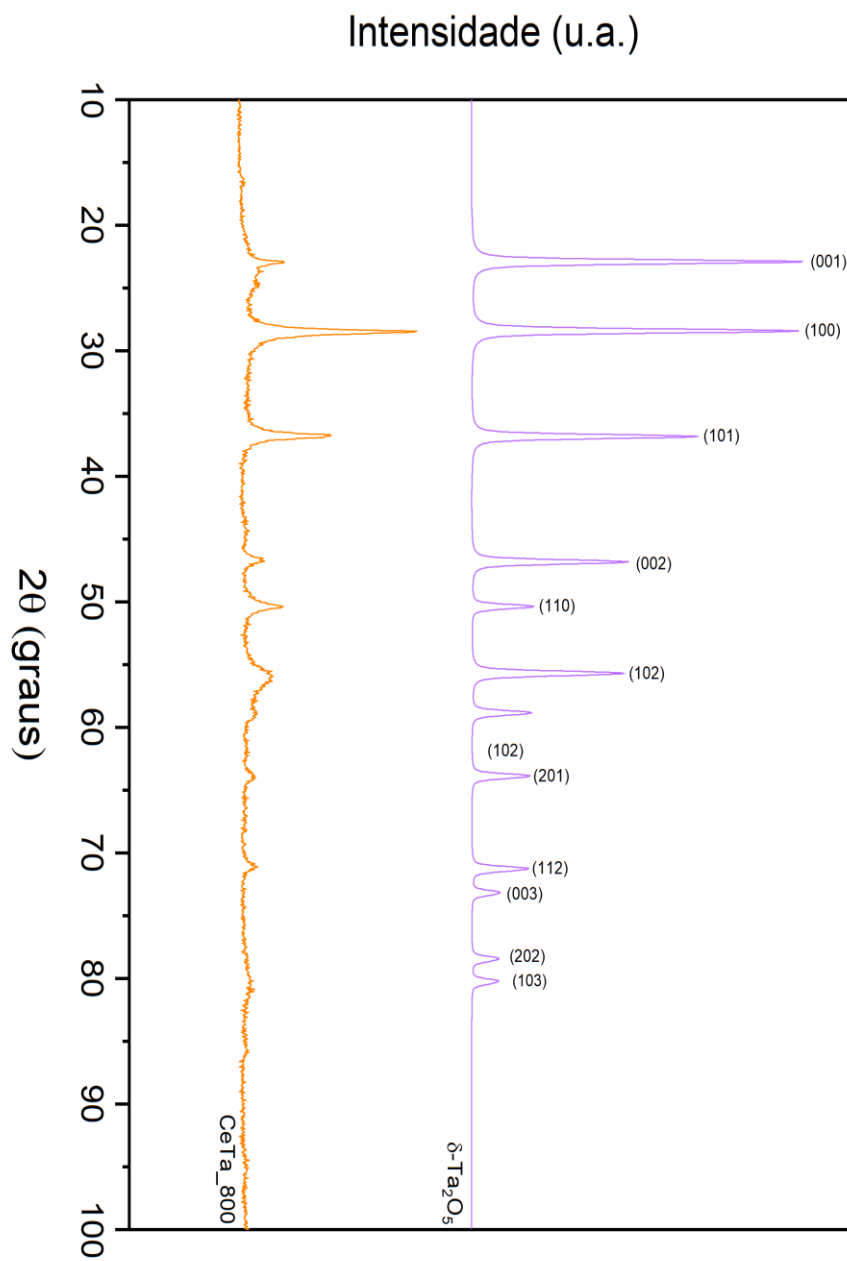
APÊNDICE E - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA ZnTi_800.



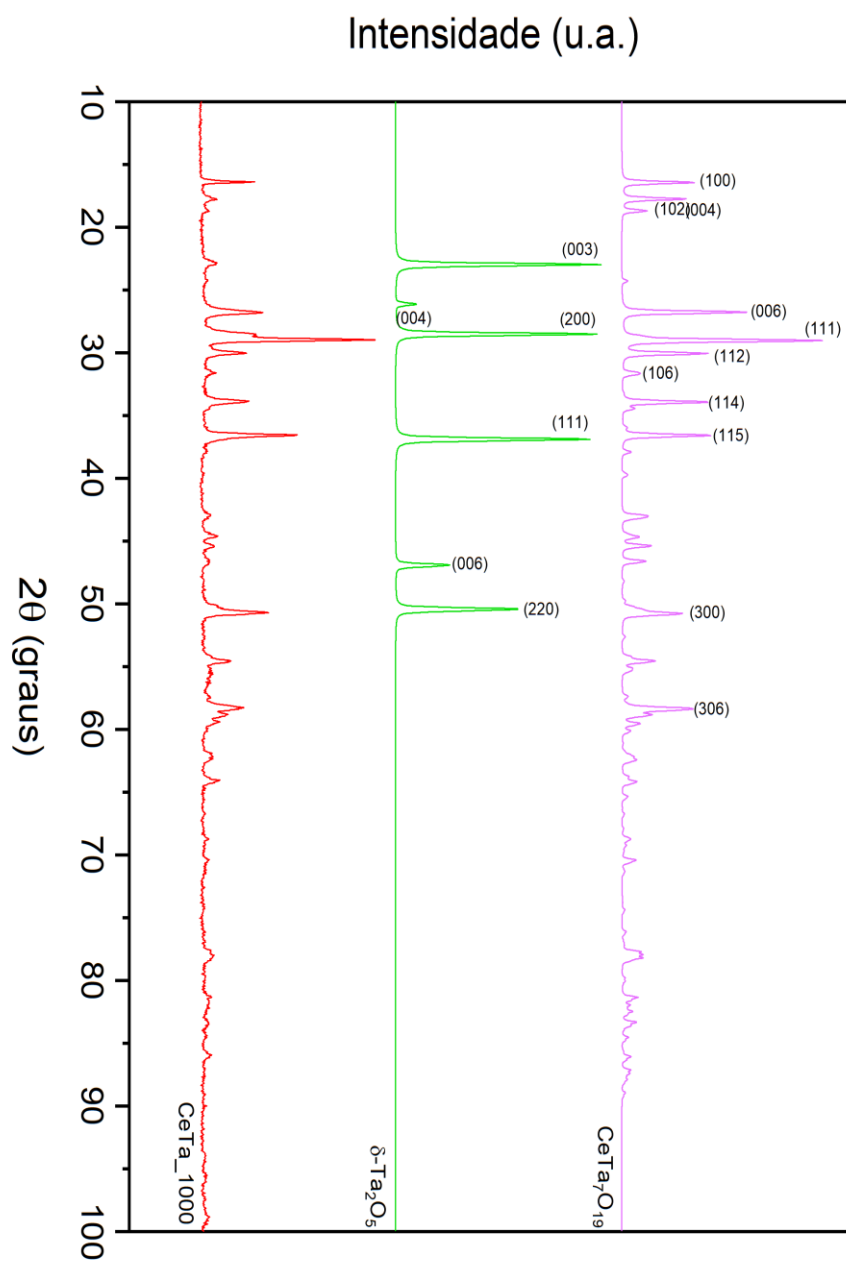
APÊNDICE F - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA ZnTi_1000.



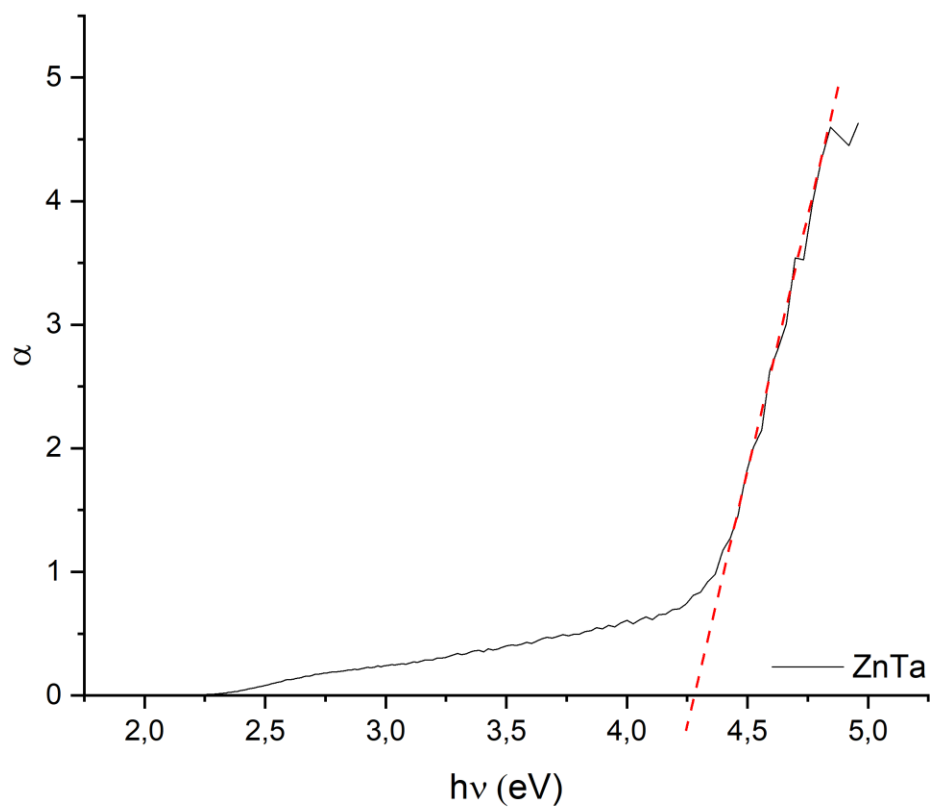
APÊNDICE G - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA CeTa_800.



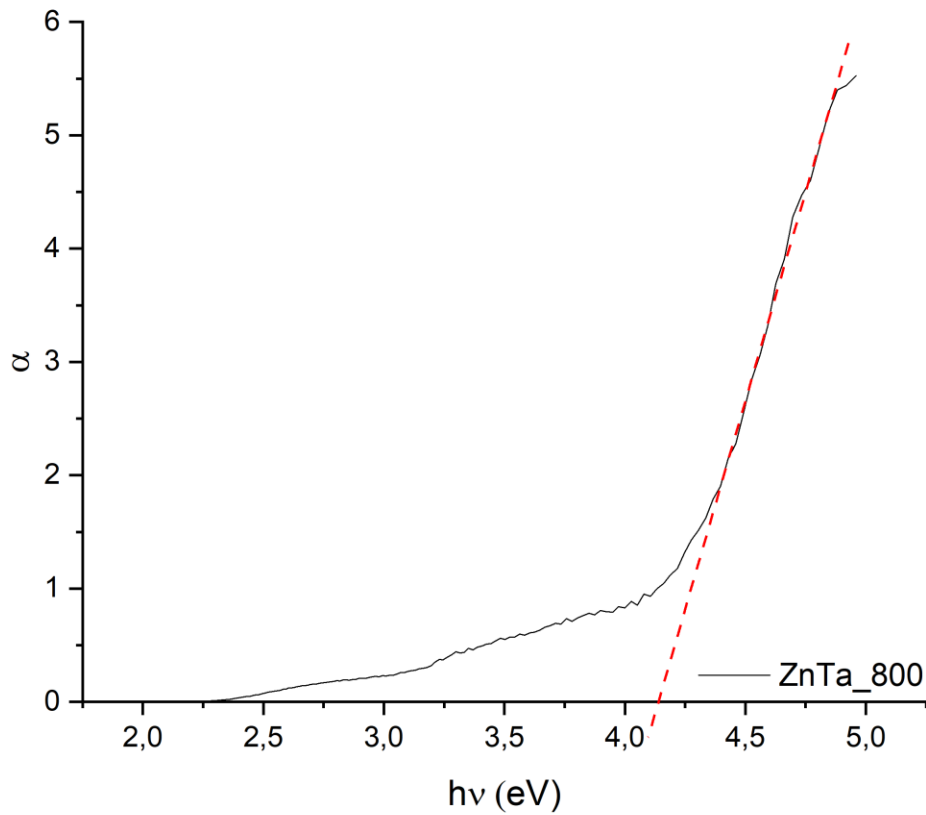
APÊNDICE H - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA CeTa_1000.



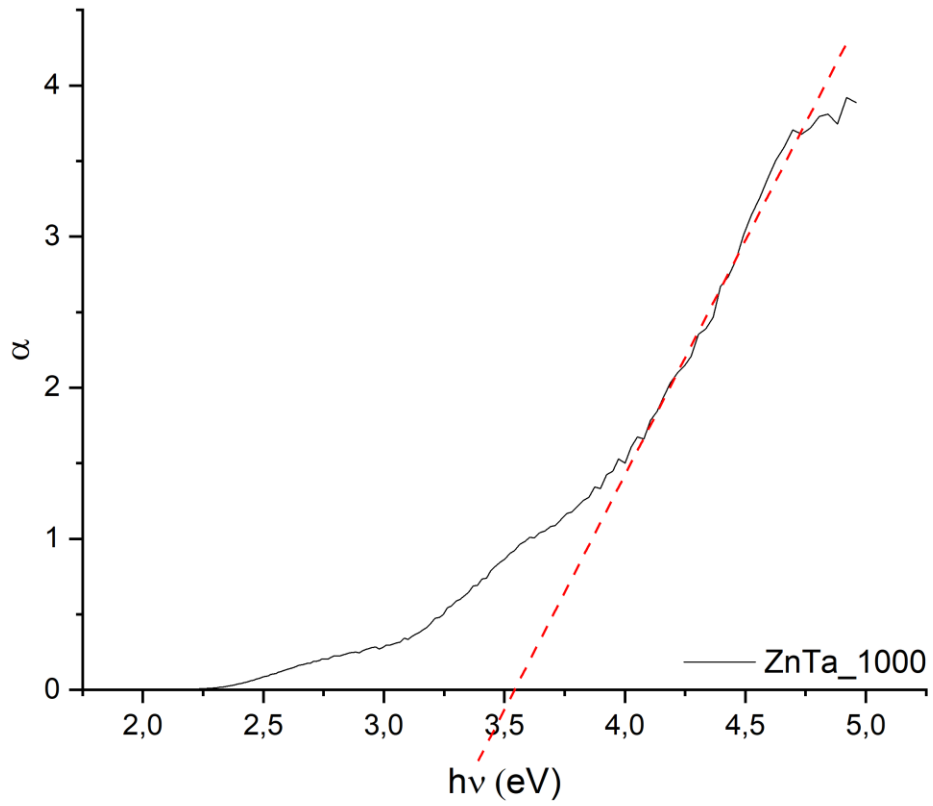
**APÊNDICE I - DETERMINAÇÃO DO *BAND GAP* ÓPTICO DA
AMOSTRA ZnTa.**



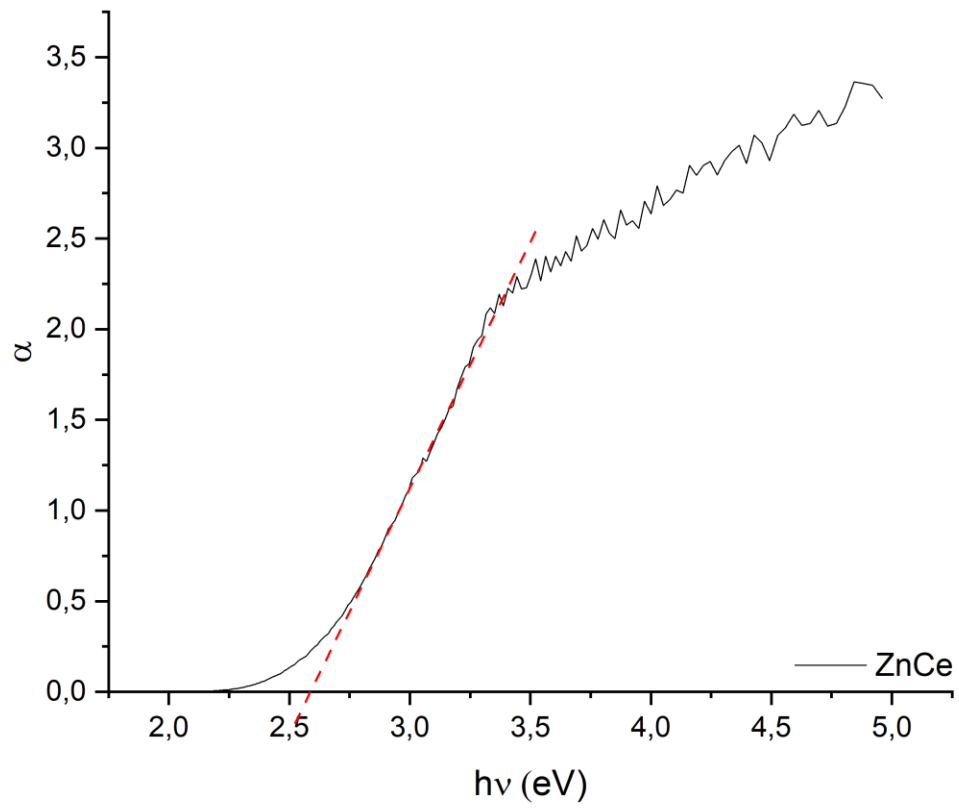
**APÊNDICE J - DETERMINAÇÃO DO *BAND GAP* ÓPTICO DA
AMOSTRA ZnTa_800.**



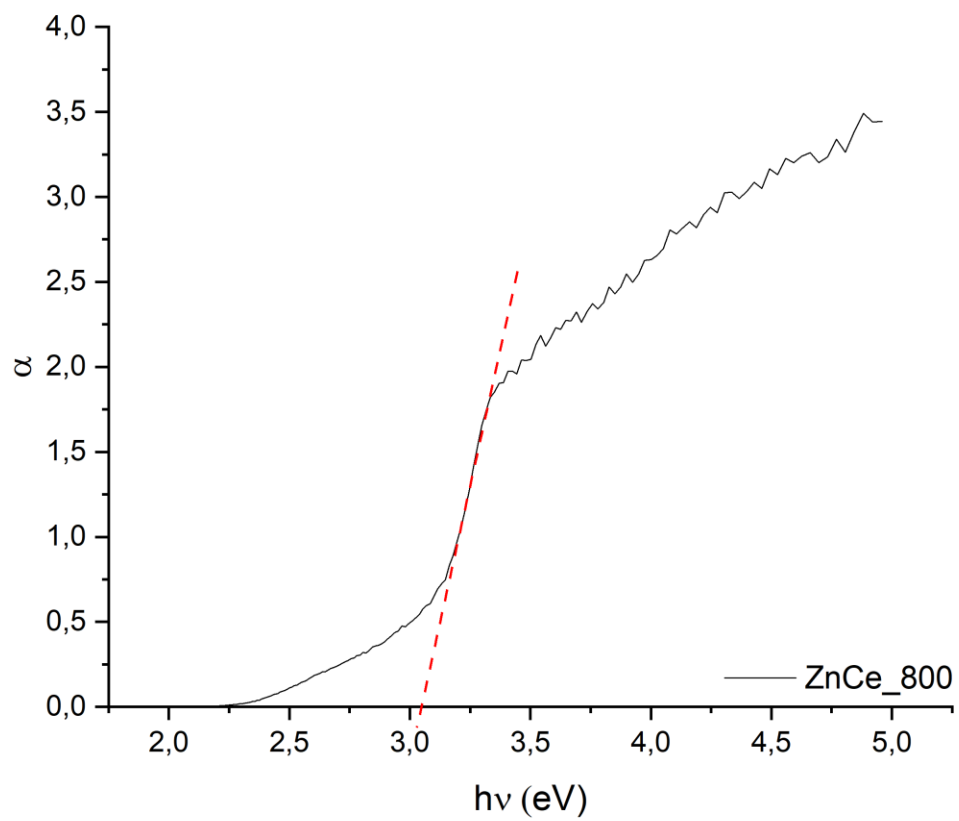
**APÊNDICE K - DETERMINAÇÃO DO *BAND GAP* ÓPTICO DA
AMOSTRA ZnTa_1000.**



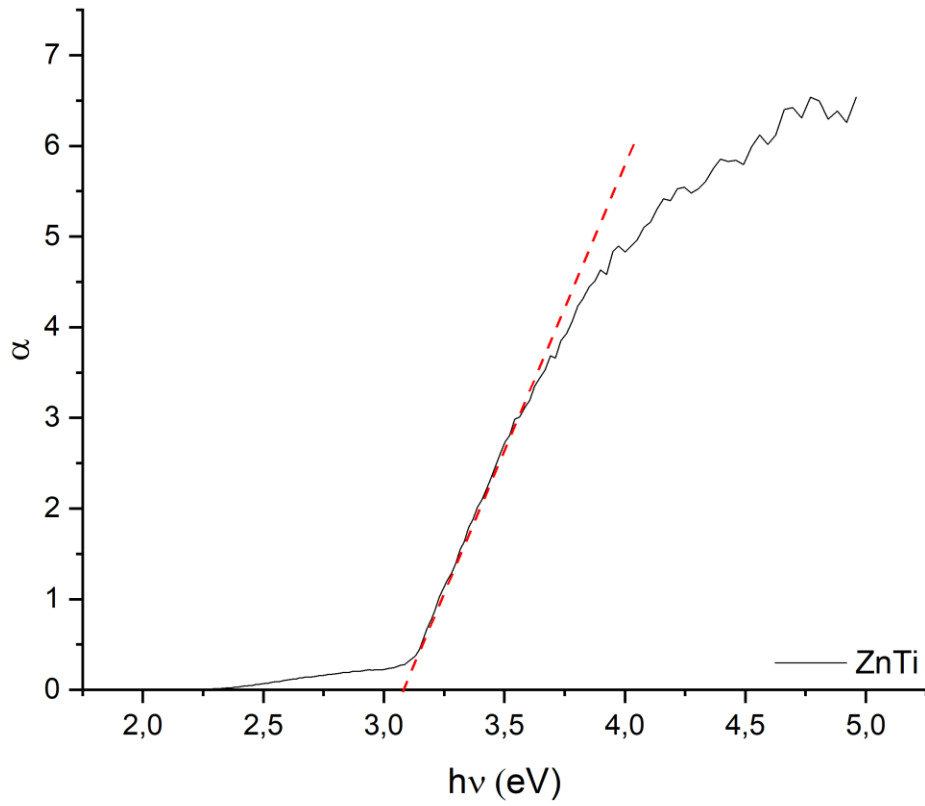
**APÊNDICE L - DETERMINAÇÃO DO *BAND GAP* ÓPTICO DA
AMOSTRA ZnCe.**



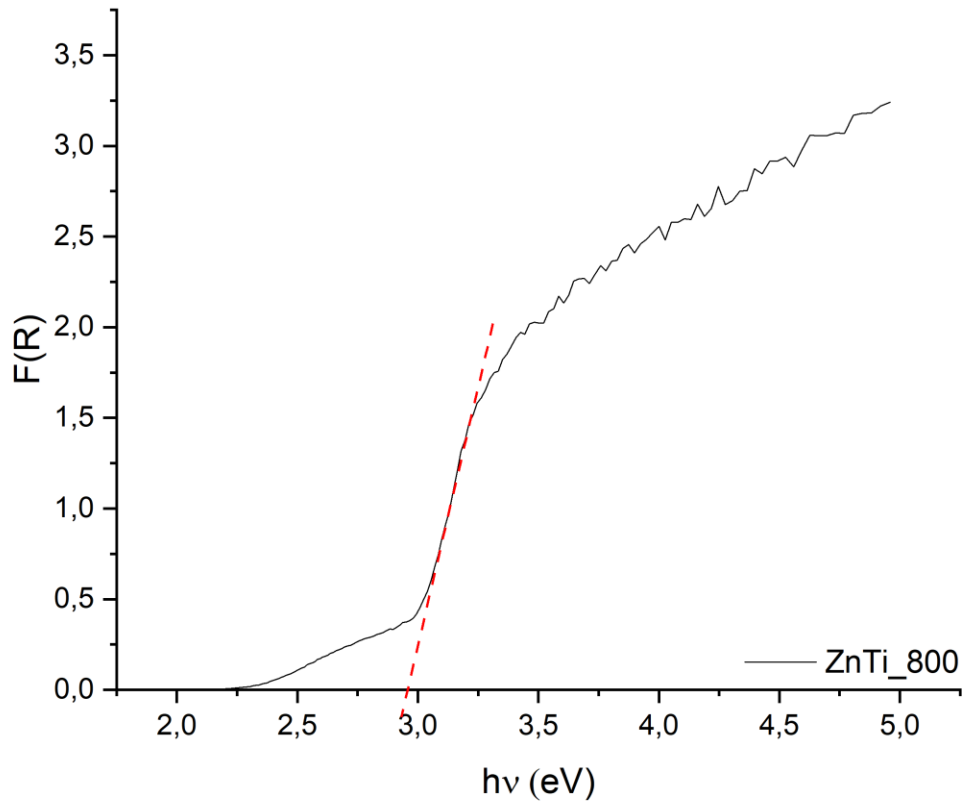
**APÊNDICE M - DETERMINAÇÃO DO *BAND GAP* ÓPTICO DA
AMOSTRA ZnCe_800.**



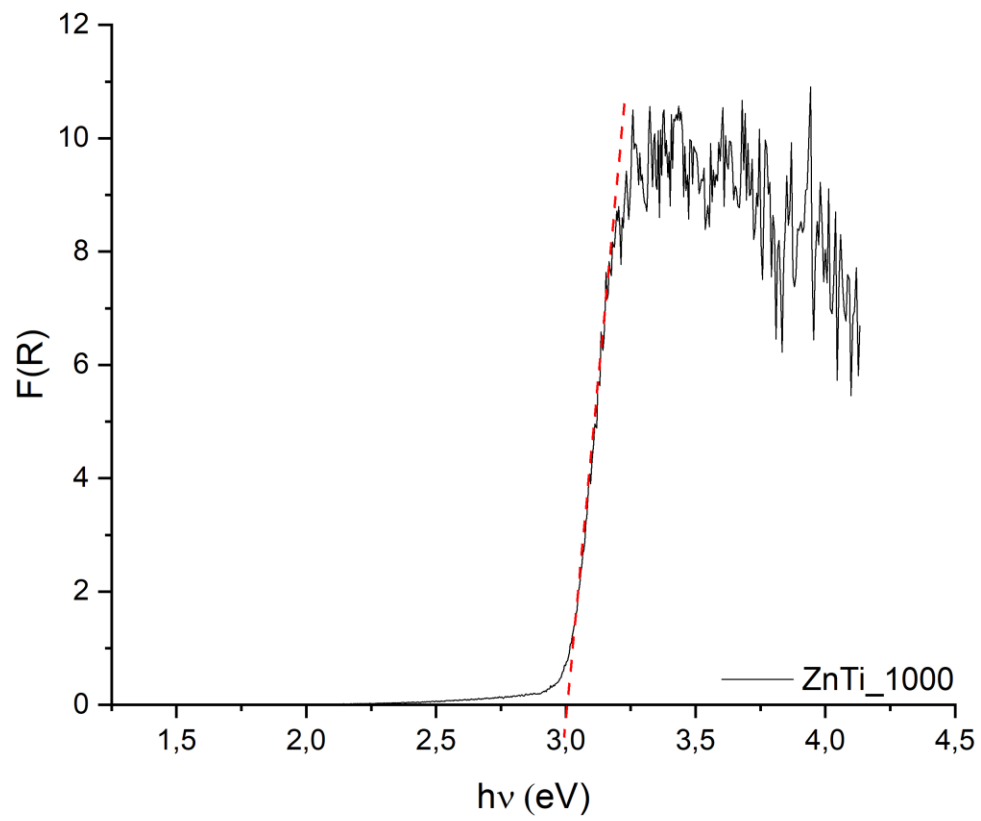
**APÊNDICE N - DETERMINAÇÃO DO *BAND GAP* ÓPTICO DA
AMOSTRA ZnTi.**



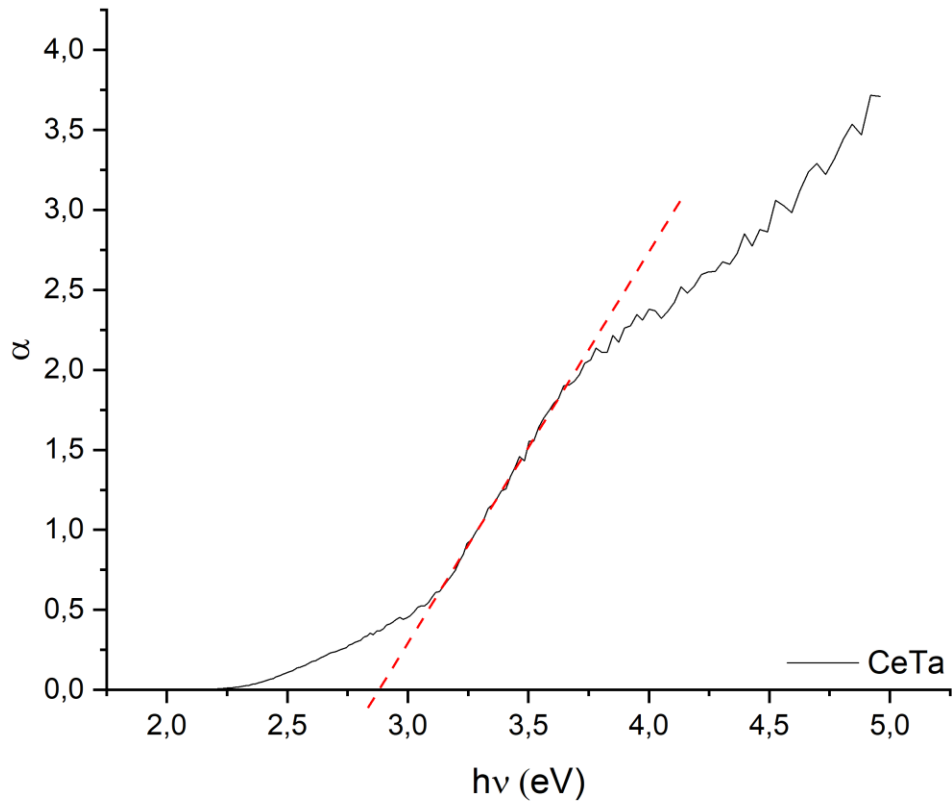
**APÊNDICE O - DETERMINAÇÃO DO *BAND GAP* ÓPTICO DA
AMOSTRA ZnTi_800.**



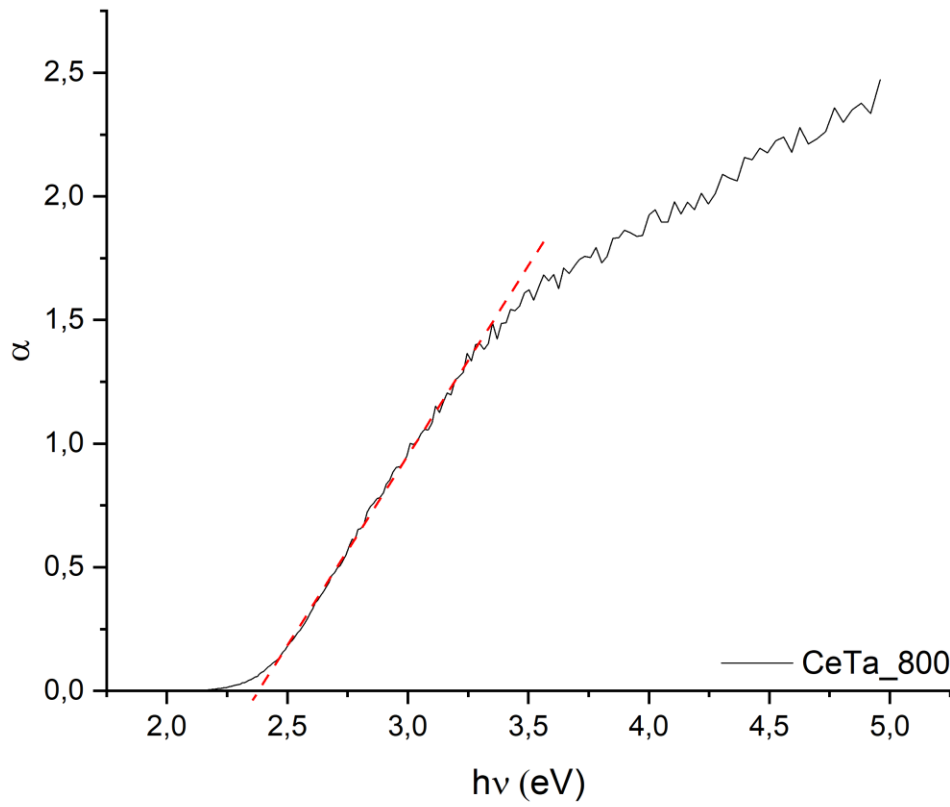
**APÊNDICE P - DETERMINAÇÃO DO *BAND GAP* ÓPTICO DA
AMOSTRA ZnTi_1000.**



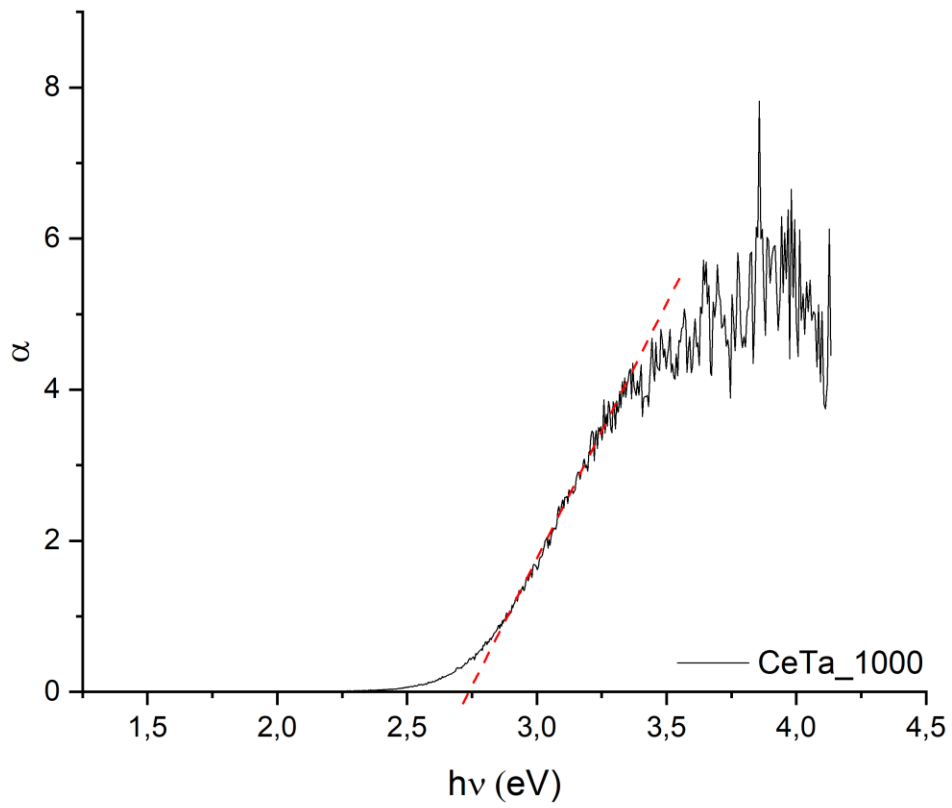
**APÊNDICE Q - DETERMINAÇÃO DO *BAND GAP* ÓPTICO DA
AMOSTRA CeTa.**



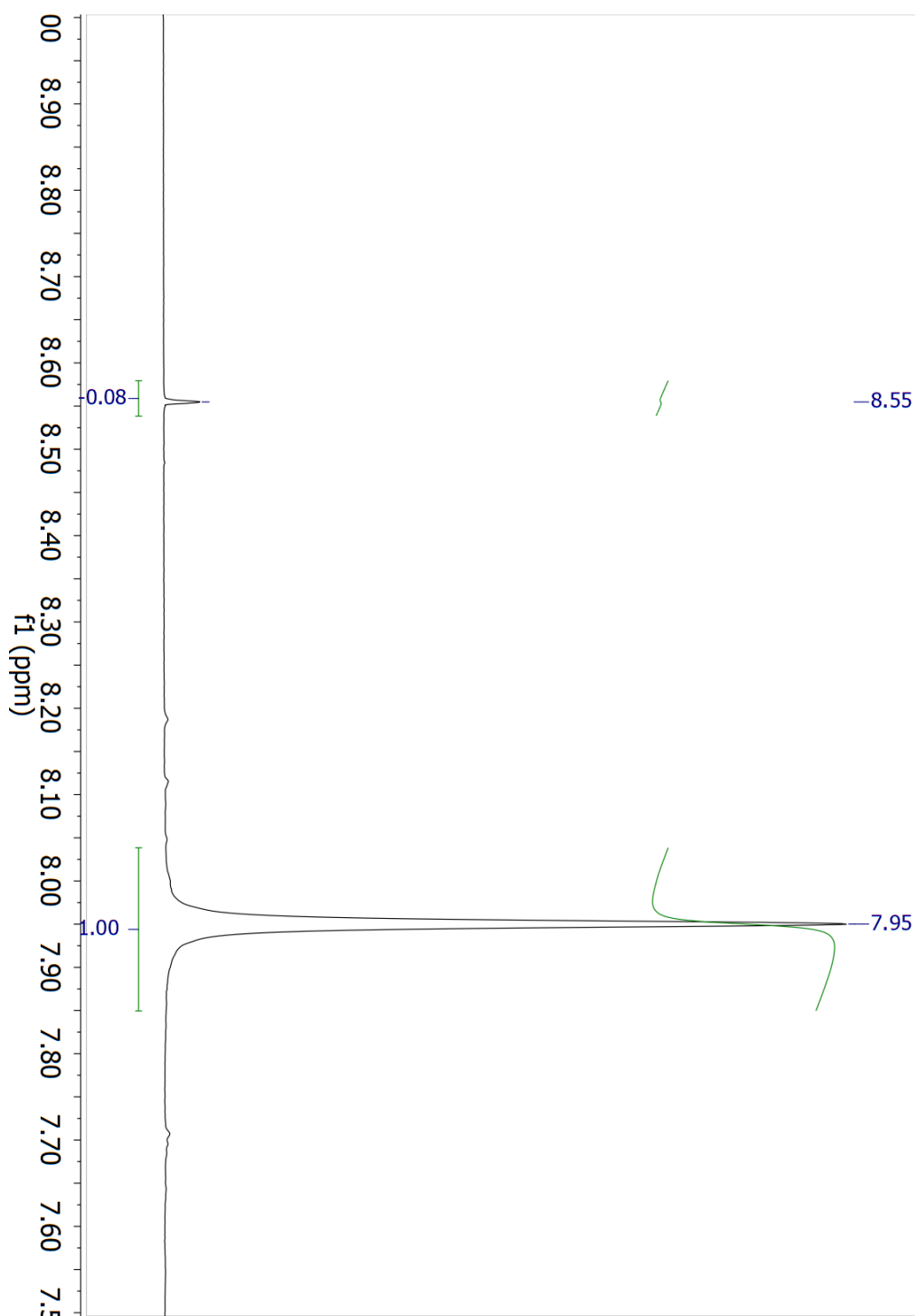
**APÊNDICE R - DETERMINAÇÃO DO *BAND GAP* ÓPTICO DA
AMOSTRA CeTa_800.**



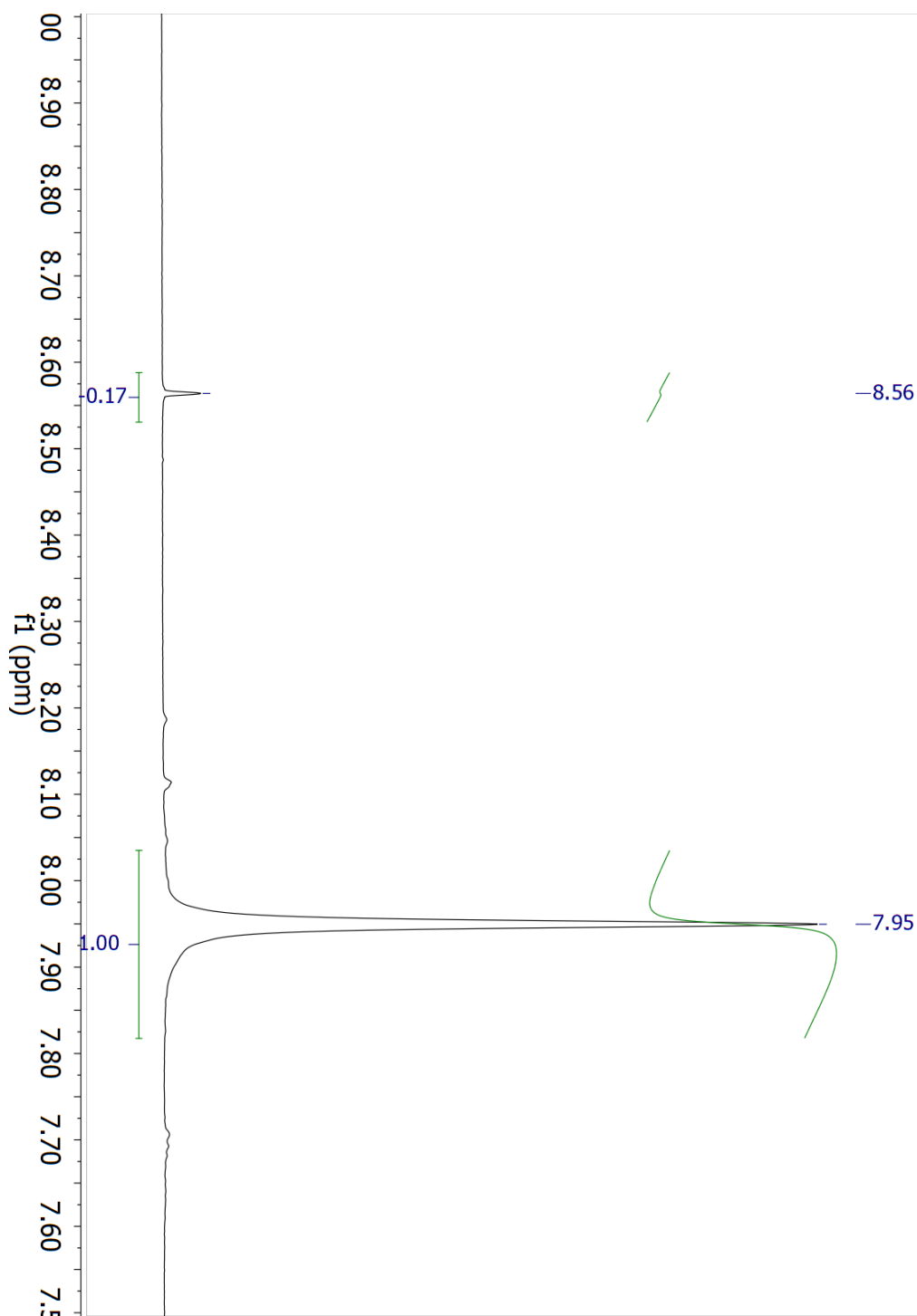
**APÊNDICE S - DETERMINAÇÃO DO *BAND GAP* ÓPTICO DA
AMOSTRA CeTa_1000.**



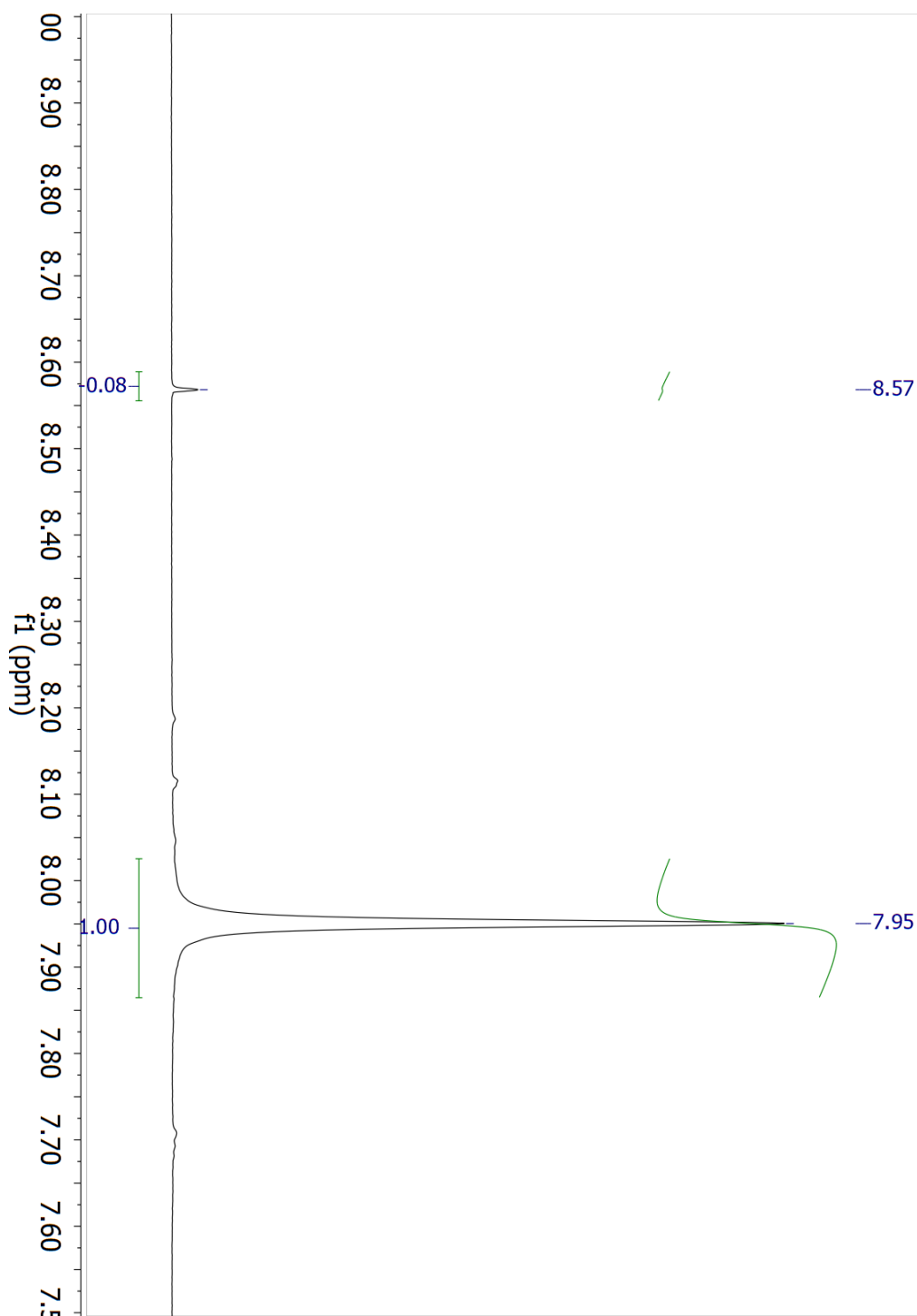
APÊNDICE T - ESPECTRO DE RMN ¹H DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO UTILIZANDO O CATALISADOR ZnCe.



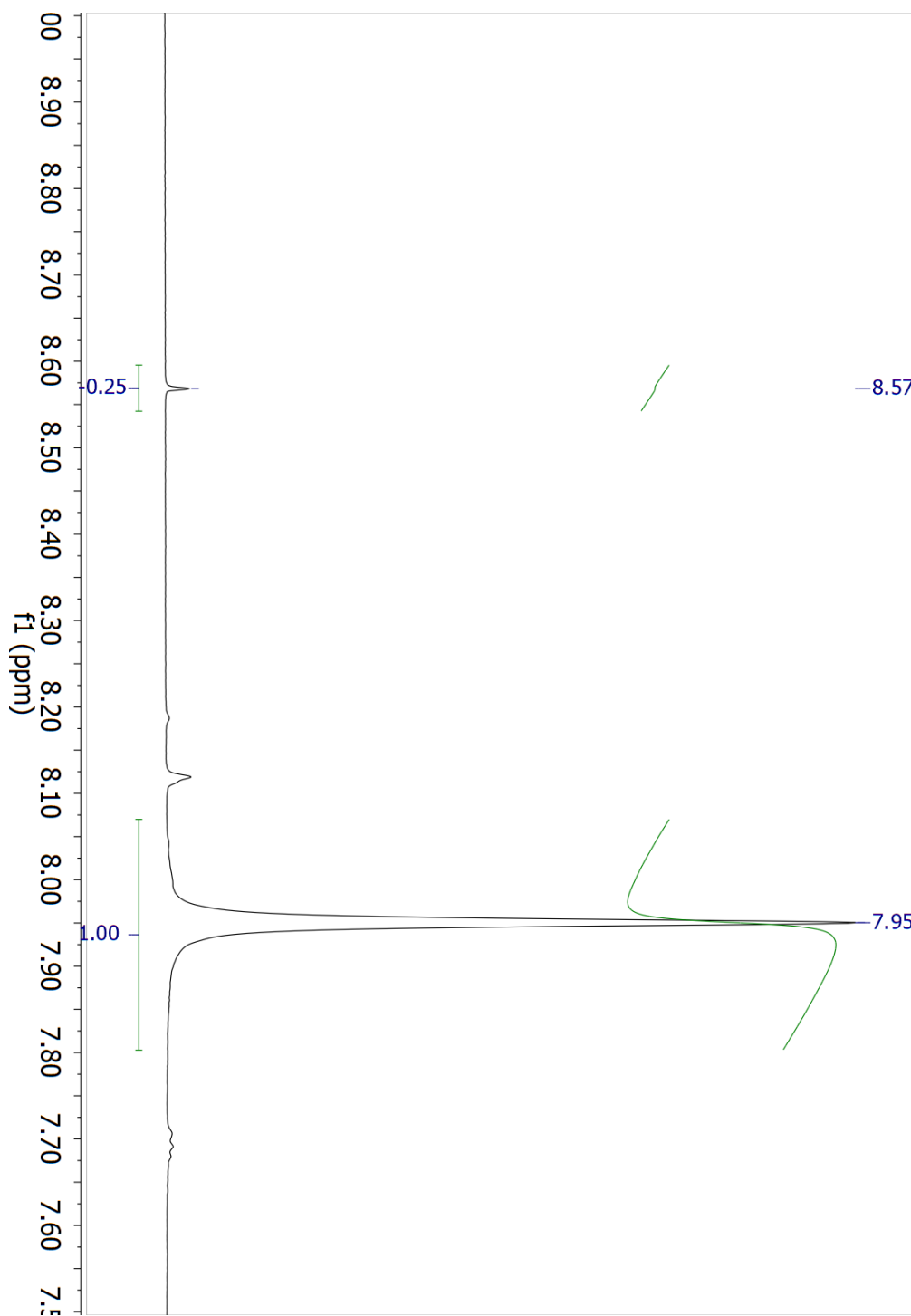
APÊNDICE U - ESPECTRO DE RMN ^1H DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO UTILIZANDO O CATALISADOR ZnTi.



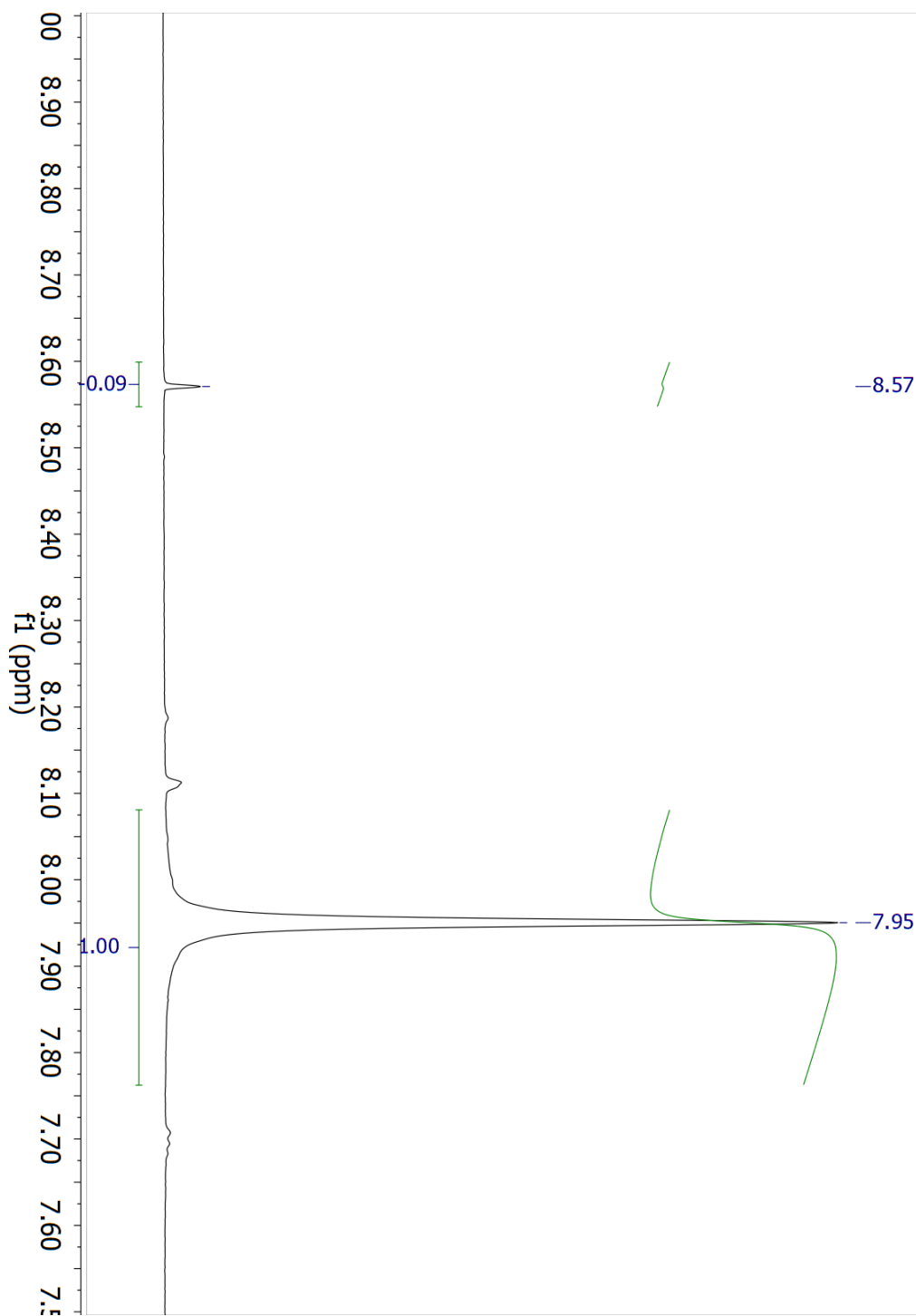
APÊNDICE V - ESPECTRO DE RMN ^1H DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO UTILIZANDO O CATALISADOR CeTa.



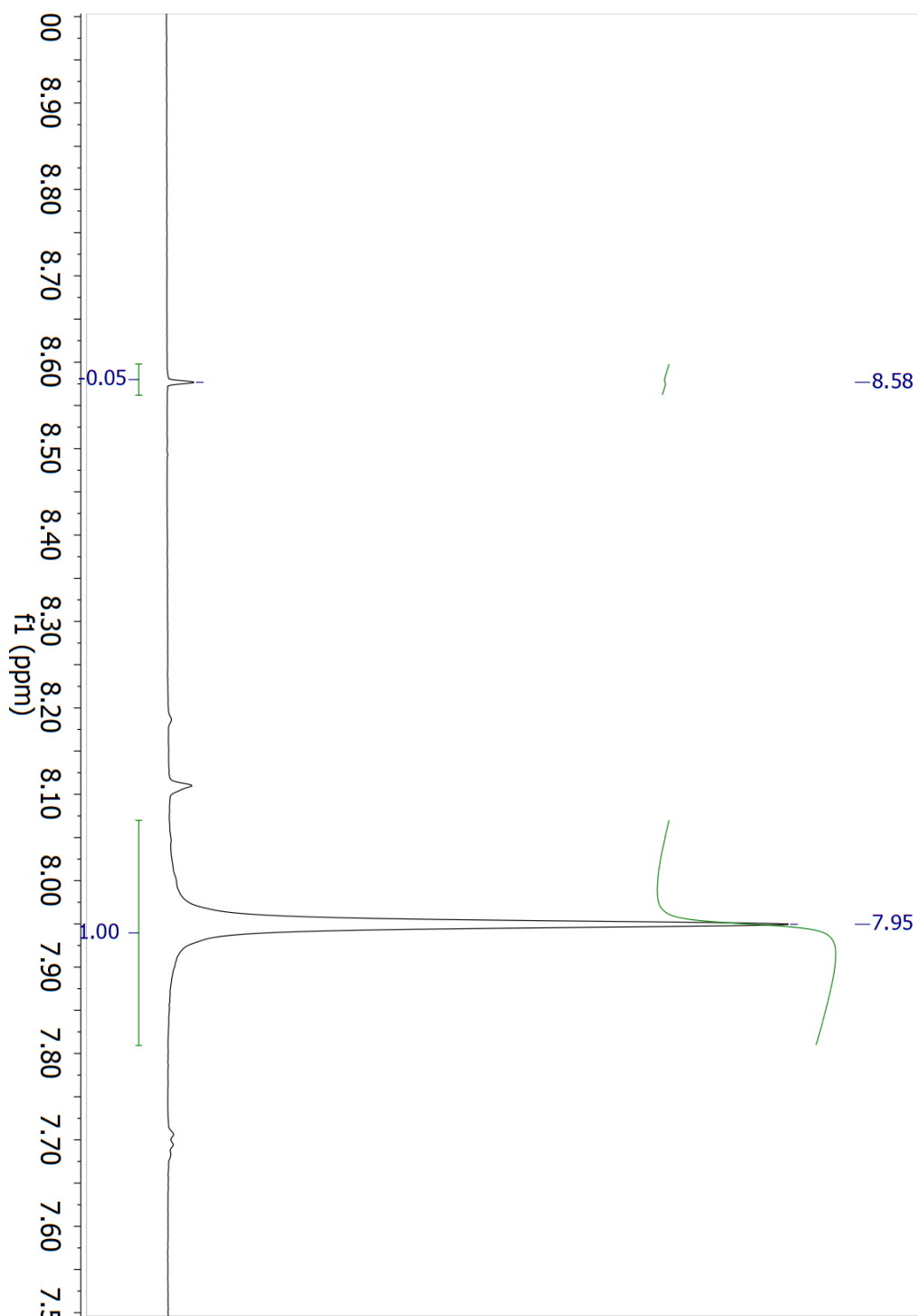
**APÊNDICE W - ESPECTRO DE RMN ^1H DA REAÇÃO DE
HIDROGENAÇÃO UTILIZANDO O CATALISADOR ZnTa_800.**



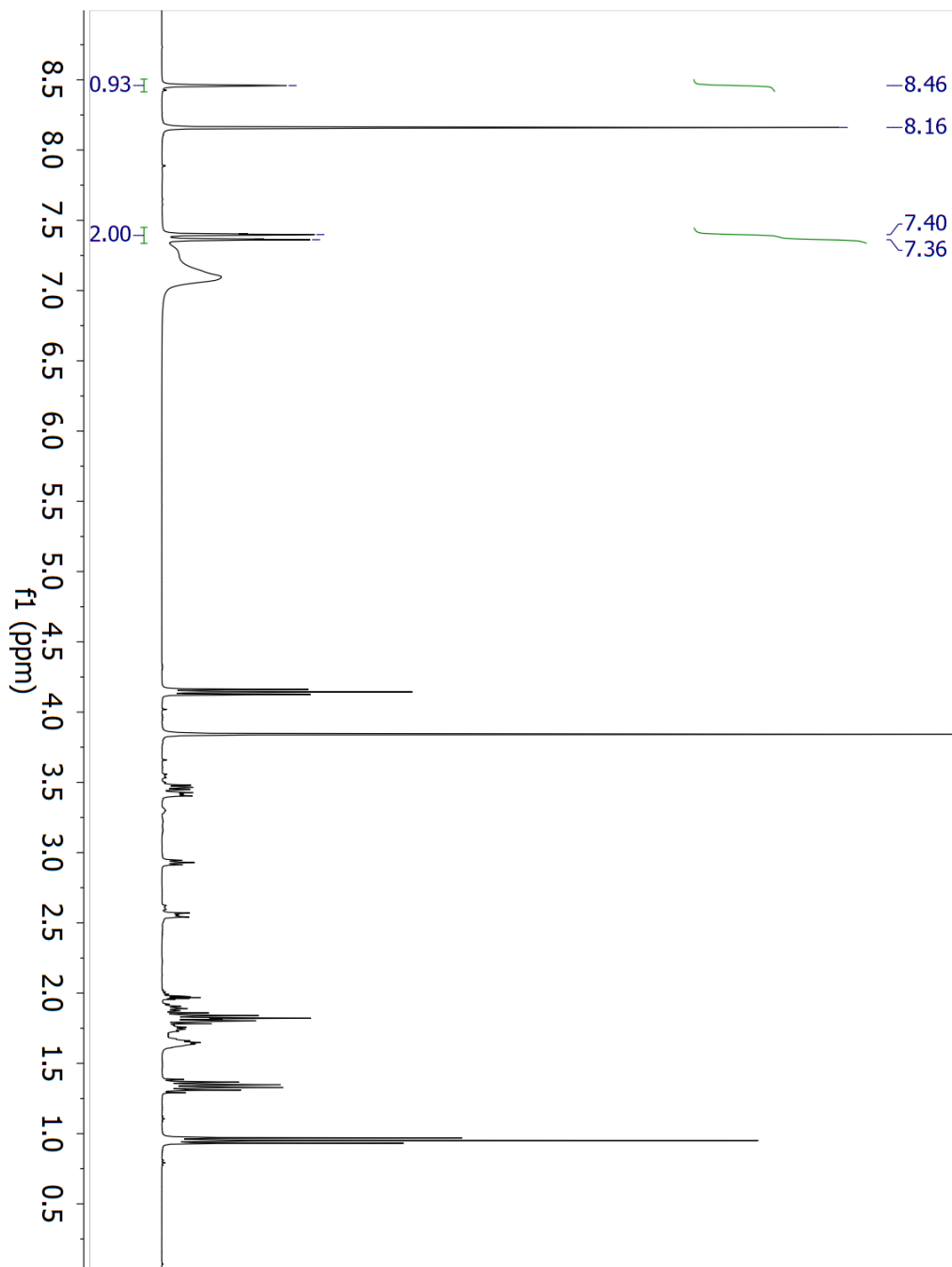
**APÊNDICE X - ESPECTRO DE RMN ^1H DA REAÇÃO DE
HIDROGENAÇÃO UTILIZANDO O CATALISADOR CeTa_800.**



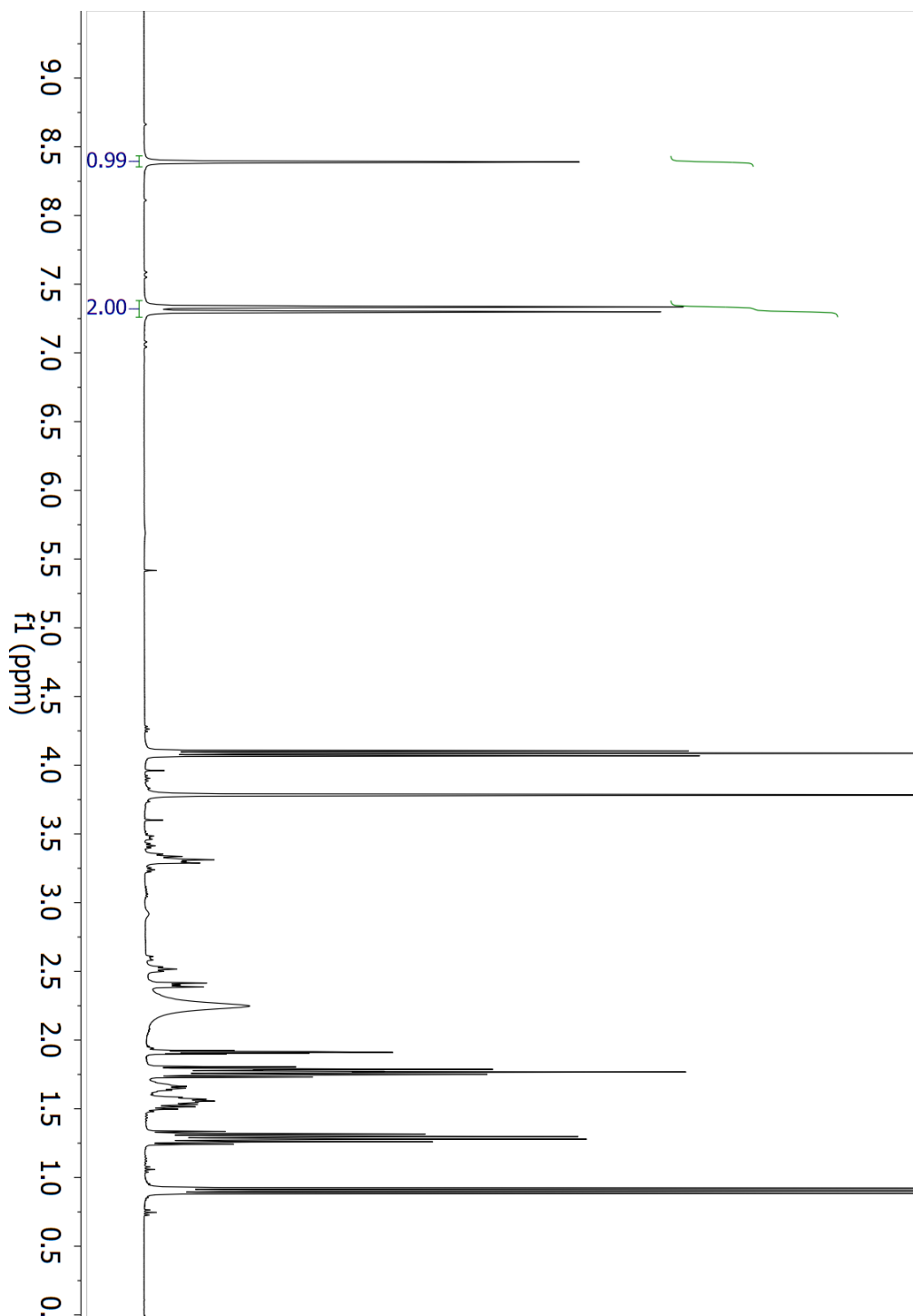
**APÊNDICE Y - ESPECTRO DE RMN ¹H DA REAÇÃO DE
HIDROGENAÇÃO UTILIZANDO O CATALISADOR ZnTa_1000.**



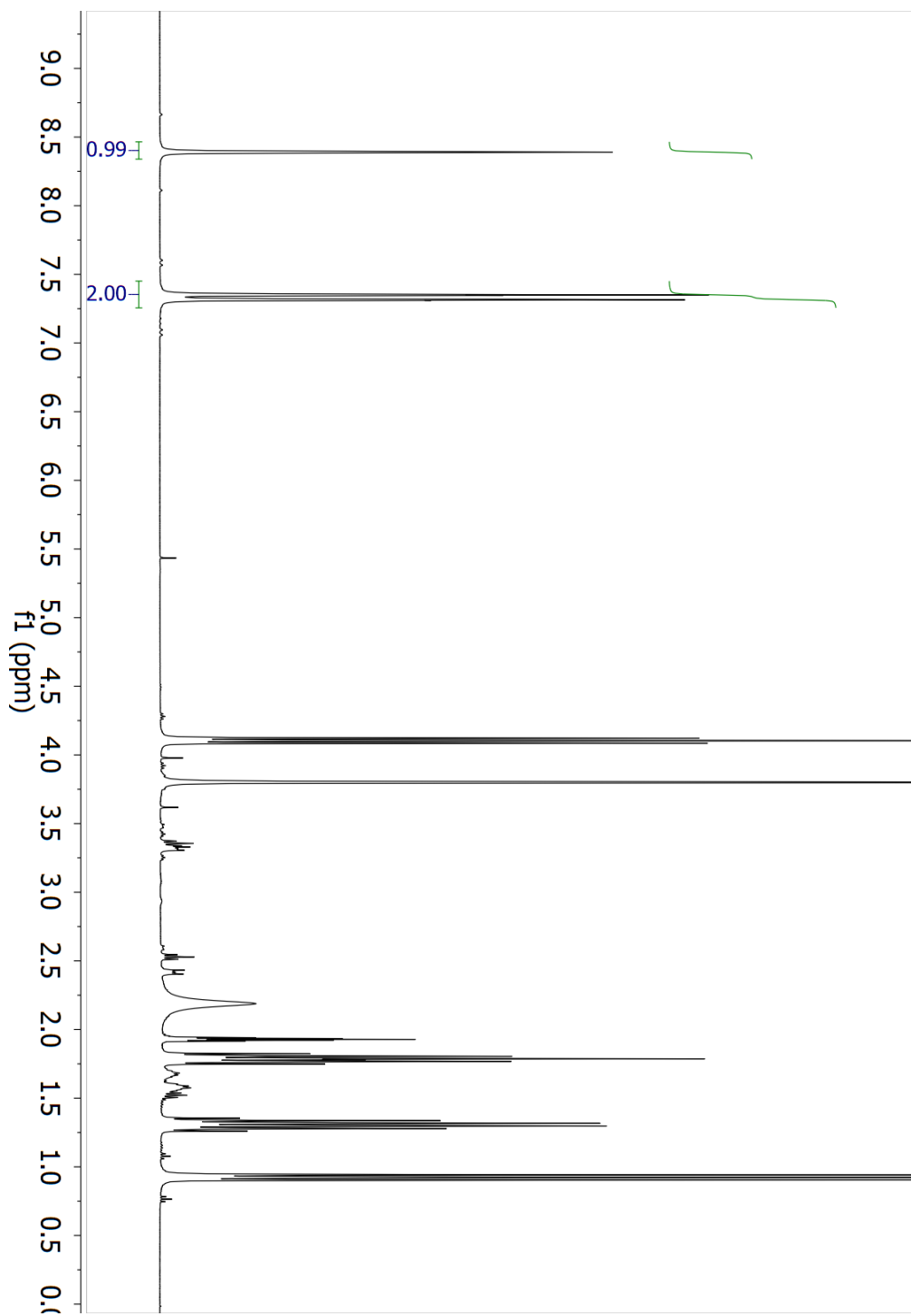
**APÊNDICE Z - ESPECTRO DE RMN ¹H DO LI BMIm.NTf₂ NA
PRESENÇA DE DBU E ÁCIDO FÓRMICO EM CD₃CN.**



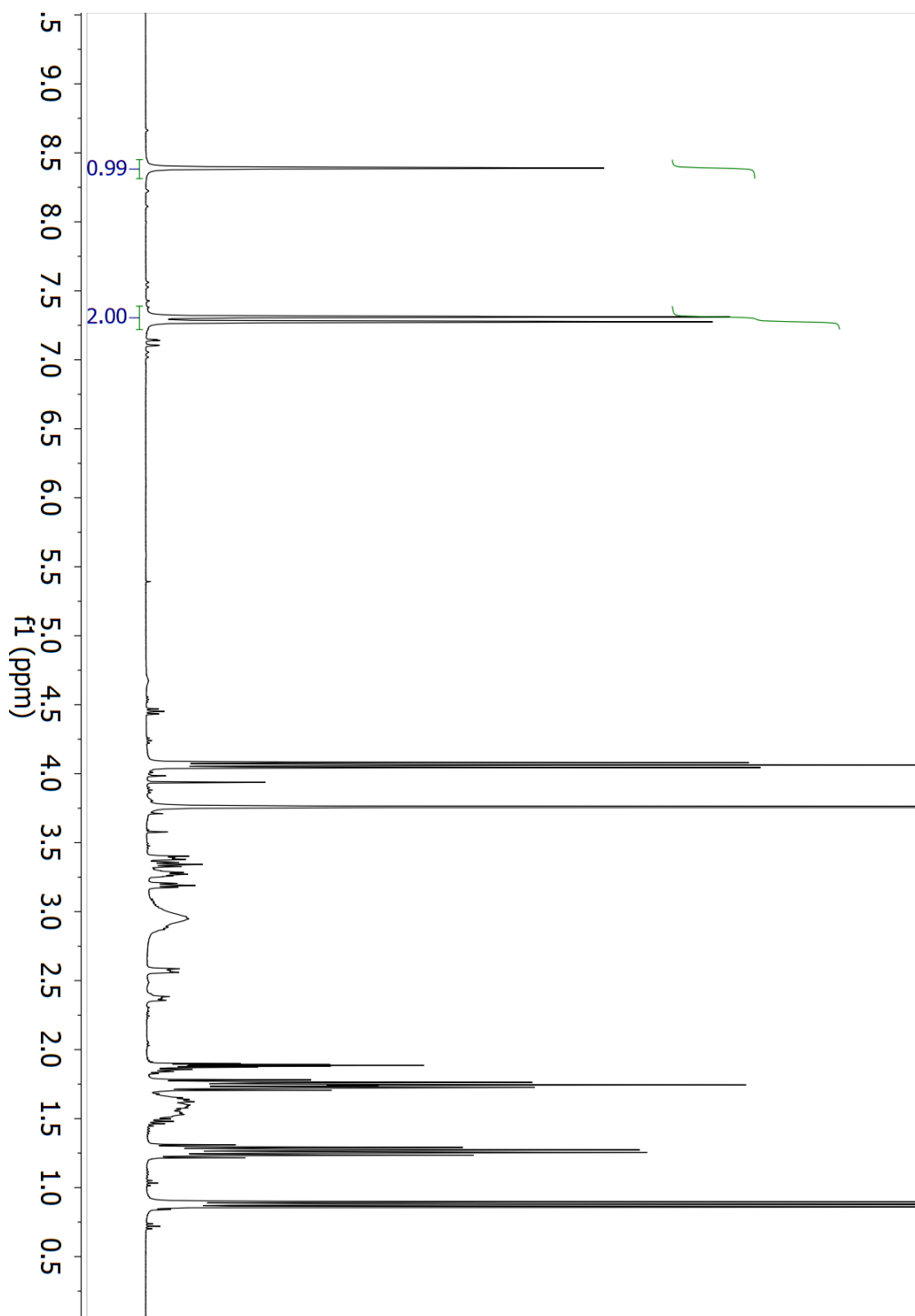
**APÊNDICE AA - ESPECTRO DE RMN ^1H DA REAÇÃO DE
HIDROGENAÇÃO EM LI: CATALISADOR ZnTa, $V_{\text{DBU}} = 100 \mu\text{L}$, $T = 80$
 $^\circ\text{C}$, $T = 3 \text{ h}$, $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$ E $P_{\text{CO}_2} = 10 \text{ bar}$.**



**APÊNDICE AB - ESPECTRO DE RMN 1H DA REAÇÃO DE
HIDROGENAÇÃO EM LI: CATALISADOR ZnTa_800, $V_{DBU} = 40 \mu\text{L}$, $T =$
 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, $T = 3 \text{ H}$, $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$ E $P_{\text{CO}_2} = 10 \text{ bar}$.**



**APÊNDICE AC - ESPECTRO DE RMN ^1H DA REAÇÃO DE
HIDROGENAÇÃO EM LI: CATALISADOR ZnTa_800, $V_{\text{DBU}} = 100 \mu\text{L}$, $T =$
 $120 \text{ }^\circ\text{C}$, $T = 24 \text{ H}$, $P_{\text{H}_2} = 20 \text{ bar}$ E $P_{\text{CO}_2} = 20 \text{ bar}$.**



**APÊNDICE AD - ESPECTRO DE RMN ^1H DA REAÇÃO DE
HIDROGENAÇÃO EM LI: CATALISADOR ZnTa_1000, $V_{\text{DBU}} = 40 \mu\text{L}$, $T =$
 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, $T = 3 \text{ H}$, $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$ E $P_{\text{CO}_2} = 10 \text{ bar}$.**

