

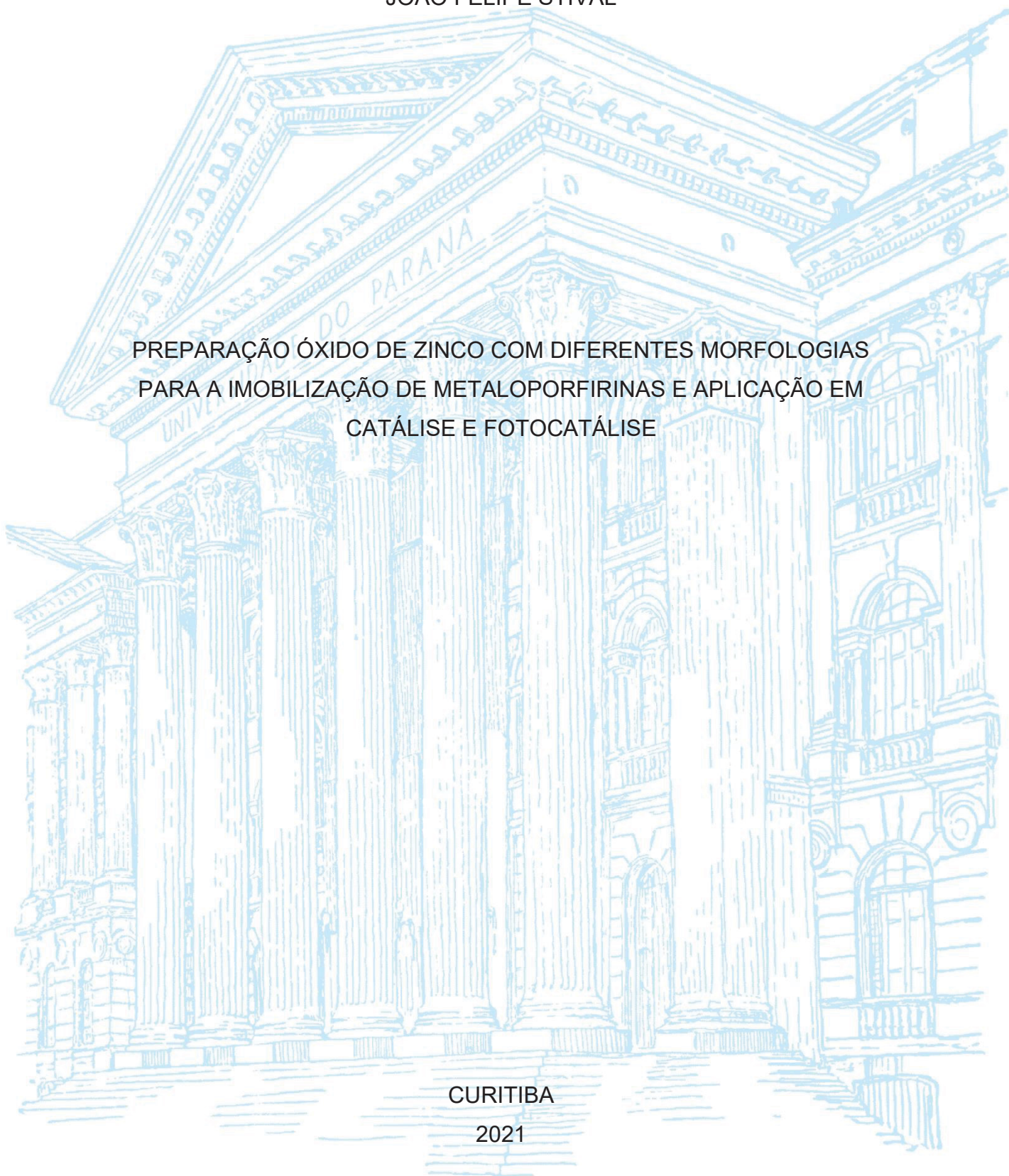
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JOÃO FELIPE STIVAL

PREPARAÇÃO ÓXIDO DE ZINCO COM DIFERENTES MORFOLOGIAS
PARA A IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS E APLICAÇÃO EM
CATÁLISE E FOTOCATÁLISE

CURITIBA

2021



JOÃO FELIPE STIVAL

PREPARAÇÃO ÓXIDO DE ZINCO COM DIFERENTES MORFOLOGIAS
PARA A IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS E APLICAÇÃO EM
CATÁLISE E FOTOCATÁLISE

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do título de doutor, no Programa de Pós-graduação em Química do setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof. Shirley Nakagaki

CURITIBA

2021

S862p

Stival, João Felipe

Preparação óxido de zinco com diferentes morfologias para a imobilização de metaloporfirinas e aplicação em catálise e fotocatalise [recurso eletrônico] / João Felipe Stival - Curitiba, 2021.

Tese (doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Shirley Nakagaki

1. Físico-química. 2. Eletroquímica. 3. Zinco. I. Universidade Federal do Paraná. II. Nakagaki, Shirley. III. Título.

CDD 541.37



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **JOÃO FELIPE STIVAL** intitulada: **Preparação de óxido de zinco com diferentes morfologias para a imobilização de metaloporfirinas e aplicação em catálise e fotocátalise**, sob orientação da Profa. Dra. SHIRLEY NAKAGAKI, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 20 de Dezembro de 2021.

SHIRLEY NAKAGAKI
Presidente da Banca Examinadora

MÁRCIO PERES DE ARAUJO
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

EMERSON HENRIQUE DE FARIA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE FRANÇA)

ERNESTO SCHULZ LANG
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA)

GIOVANA GIOPPO NUNES
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

Ao arquiteto do universo como nós o conhecemos por fazer com que todos os eventos que me trouxeram até aqui tivessem acontecido.

Aos meus pais Rosangela Maria Martenow Stival e Antônio João Stival, que sempre fizeram o possível e o impossível para me permitir estar aqui.

À minha orientadora, professora Shirley Nakagaki por sua presença desde o início da minha graduação, e posteriormente por sua orientação desde a minha iniciação científica, pela disposição em discutir os resultados obtidos, em buscar maneiras de sempre instigar o espírito científico em mim, e em todos os colegas.

Aos professores Giovana Gioppo Nunes e Fernando Wypych por suas contribuições durante a banca de qualificação.

Aos demais professores do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná cujos esforços também contribuíram para minha formação.

Em especial aos professores Fábio Souza Nunes e Jaísa Fernandes Soares, que também sempre estiveram por perto e prontos a oferecer qualquer ajuda a qual fosse necessária.

Aos demais companheiros de laboratório e de grupo de pesquisa que sempre estiveram prontos para me apoiar quando houve necessidade, e toleraram meu jeito esquecido de ser. Não vou citar nomes neste item, pois foram tantas pessoas maravilhosas que passaram pela minha vida no laboratório de bioinorgânica que seria injusto para com aqueles que eu acabaria esquecendo.

Aos meus companheiros de grupo de pesquisa na Alemanha Alex, Anja, Sarah e Max assim como a minha orientadora por lá a professora Franziska Gröhn que me receberam muito bem e me ajudaram com tudo o que precisei.

Aos amigos Hürkan Korkmaz, Leon Fabian Kaiser, Stefan Römmelt, Ozan Çoskun, Alexandre Dubuois, Valentin Skrypnyk, Nino Georgiev, Jefry Peña, Jakeem Lloyd os quais mesmo a distância demonstram afeto e que por vezes me fazem sentir que este mundo não é tão grande e vazio.

Aos órgãos de fomento como a CAPES e CNPq, principalmente à CAPES pela concessão da bolsa que me permitiu desenvolver este trabalho.

A todos que participaram da minha vida direta ou indiretamente me permitindo realizar este trabalho o meu muito obrigado.

RESUMO

Neste trabalho é descrita a síntese de sólidos de óxido de zinco por meio de diferentes metodologias de precipitação em meio básico, visando se preparar materiais com diferentes morfologias e estudar a influência dessas diferenças nos sólidos resultantes, quando empregados como suporte para espécies catalíticas, as metaloporfirinas. Os sólidos obtidos foram caracterizados por técnicas como DRX, FTIR, UVVIS e microscopia eletrônica de varredura e transmissão de maneira que foi possível estimar sua composição química bem como suas diferenças morfológicas e estruturais. Em uma segunda etapa, os óxidos preparados foram utilizados para a imobilização de metaloporfirinas, uma ferroporfirina aniônica ([Fe(TDFSPP)]) e uma manganesporfirina catiônica ([Mn(T4MPyP)]) resultando assim em sólidos com potencial atividade catalítica e também fotocatalítica, as quais foram investigadas em reações de oxidação de substratos orgânicos (no escuro bem como fotoassistida) e também na produção fotocatalítica de hidrogênio a partir da quebra da molécula de água. Os resultados catalíticos se mostraram bem promissores em ambos os sistemas estudados, sendo que os resultados sugerem que tanto os sólidos suportes quanto as metaloporfirinas neles imobilizadas apresentam diferentes papéis protagonistas nas reações catalíticas investigadas.

Palavras-chaves: Óxido de zinco, Metaloporfirinas, Catálise, Fotocatálise, Oxidação de hidrocarbonetos, Geração de hidrogênio.

ABSTRACT

In this work the syntheses of different zinc oxide through different routes of basic precipitation, aiming to obtain materials with morphologies and study the influence of those differences in the solids when they are used as support to catalytic species based on metalloporphyrins. The solids obtained were then characterized by techniques such as XRD, FTIR, UVVIS and both scanning and transmission electronic microscopy in a way that was possible estimate their chemical composition as well as their structural differences. In a second step of the work the prepared oxides were used to immobilize metalloporphyrins, one anionic ironporphyrin ([Fe(TDFDPP)]) and one cationic manganeseporphyrin ([Mn(T4MPyP)]) resulting in solids with potential catalytic and photo catalytic activity, which was then investigated in photo assisted and non-photo assisted reaction of organic substrates oxidation and also in the photo catalytic production of hydrogen from water splitting yielding reasonable results for both the studied systems suggest that the solid support and the metalloporphyrins play different roles starting in the studied reactions.

Keywords: Zinc Oxide, Metalloporphyrins, Catalysis, Photocatalysis, Hydrocarbons oxidation, Hydrogen generation.

ORGANIZAÇÃO DO DOCUMENTO

O material disposto nessa tese encontra-se organizado de maneira que, primeiramente serão apresentadas uma introdução aos temas pertinentes à tese, os objetivos, os materiais os quais servem de base para a pesquisa desenvolvida e, em seguida, os resultados obtidos pela aplicação dos materiais como catalisadores. Essa parte então está dividida em duas outras partes, a primeira relacionada a oxidação de substratos orgânicos e a segunda à geração de hidrogênio de maneira que, em cada uma das partes, serão apresentadas uma breve revisão da literatura sobre o tema de cada parte seguido da discussão dos resultados obtidos e feitas algumas considerações a respeito dos resultados relacionados aos objetivos do trabalho. Por fim serão apresentadas as conclusões gerais do trabalho como um todo e as referências bibliográficas.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Quadro contendo os 12 princípios da química verde descritos por Anastas et al.[5]. 19
- Figura 2. Estrutura representativa da Ferroprotoporfirina IX. 21
- Figura 3.Ciclo catalítico do citocromo P-450 do microorganismo *P. Putidas* (reproduzido de McQuarters *et al* [12])..... 22
- Figura 4. Estrutura representativa de uma porfirina com as posições do esqueleto carbônico denominadas posições *meso* (em vermelho, 5, 10, 15 e 20) posições β -pirrólicas (em verde) e posições α -pirrólicas (em azul) as quais são pouco reativas quanto as reações de substituição..... 23
- Figura 5. Representação esquemática das estruturas de metaloporfirinas modificadas com substituintes a fim de torná-las mais robustas, também classificadas como: (A) primeira geração, (B) segunda geração e (C) terceira geração. 25
- Figura 6. Representação esquemática das possíveis reações de transferências de carga ocorridas entre espécies no sistema titanatos em morfologia de nanotubos (TNT) contendo porfirinas imobilizadas (TNT– Porfirina), adaptado de Cai *et al.* [71]. 28
- Figura 7. Espectro de UVVIS de sólido exemplificando o procedimento utilizado para se estimar o *band gap* dos sólidos preparados neste trabalho. 40
- Figura 8. Foto representativa da caixa utilizada para reações de oxidação na presença de radiação luminosa (65 cm de altura, 55 cm de largura, e 55 cm de profundidade).. 43
- Figura 9. Aproximação mostrando o interior da caixa utilizada para as reações e evidenciando o posicionamento dos componentes do sistema (A) chapa de agitação, (B) Mangueiras do sistema de resfriamento e (C) fonte de radiação. 44
- Figura 10.Foto do sistema utilizado para os experimentos de produção de hidrogênio. A esquerda no interior da capela encontra-se o simulador solar, e em frente a ele o reator de quartzo sendo iluminado. No lado direito pode ser visto o cromatógrafo utilizado para a quantificação do gás hidrogênio produzido. As estruturas representadas nas figuras estão localizadas no Laboratório de Materiais Inorgânicos, LMI, do Departamento de Química da UFSM e gentilmente disponibilizada pelo Prof. Ernesto S. Lang. 46
- Figura 11. Fotografia do reator de quartzo onde foram realizadas as reações de geração de hidrogênio. (A) Válvula utilizada para purga com argônio (B) Válvula por onde é feita a coleta das alíquotas (C) compartimento onde a reação é realizada (D) mangueiras de entrada e saída do sistema de resfriamento por circulação de líquido..... 47
- Figura 12. Representação da estrutura da metaloporfirina imobilizada no ZnO por Sun *et al.* em seu trabalho [74]...... 51
- Figura 13. Representação simplificada da reação de oxidação de sulfetos estudada por Sharma *et al.* [94]...... 52
- Figura 14. Representação simplificada da cela unitária do ZnO em sua estrutura tipo Wurtzita, em cinza estão representados os átomos de zinco e em vermelho os átomos de oxigênio que compõem a estrutura cristalina do óxido. Adaptada de Mora-Fonz *et al.*[102]..... 54

Figura 15. Estrutura representativa e simplificada das metaloporfirinas utilizadas neste trabalho (a) [Mn(T4MPyP)] ⁵⁺ e (b) [Fe(TDFSP)] ³⁻	56
Figura 16. Representação esquemática dos níveis de energia do modelo dos quatro orbitais de Gouterman, No diagrama da direita é possível ver o esquema para uma molécula com simetria D _{2h} , simetria normalmente apresentada por porfirinas base livre, enquanto que na esquerda encontra-se o diagrama para uma molécula com simetria D _{4h} comumente assumida por metaloporfirinas [85].	57
Figura 17. Conjunto de espectros obtidos pela diluição sucessiva de uma solução de FeP utilizados para a determinação do coeficiente de absorvidade molar (a esquerda) e relação linear obtida entre a absorbância em 390 nm e a concentração da solução (a direita).....	58
Figura 18. Difractogramas registrados para os sólidos de óxidos de zinco tratados nesse trabalho: a) ZnO _C , b) ZnO _{NB} , c) ZnO _{NF} , d) ZnO _{NS} , e) ZnO _{ZHN} . f) card JCPDS 01-1136 referente ao óxido de zinco (zincita).....	61
Figura 19. Espectros eletrônicos na região do UVVIS de amostras sólidas registrados para os sólidos de óxidos de zinco: a) ZnO _C , b) ZnO _{NB} , c) ZnO _{NF} , d) ZnO _{NS} e e)) ZnO _{ZHN}	62
Figura 20. Espectros de FTIR registrados para os óxidos de zinco a) ZnO _C , b) ZnO _{NB} , c) ZnO _{NF} , d) ZnO _{NS} e) ZnO _{ZHN}	63
Figura 21. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão registradas para o sólido ZnO _C	65
Figura 22. Imagens de microscopia eletrônica de varredura registradas para o sólido ZnO _C . ..	66
Figura 23. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão registradas para o sólido ZnO _{NB}	67
Figura 24. Imagens de microscopia eletrônica de varredura registradas para o sólido ZnO _{NB} ..	67
Figura 25. imagem de microscopia eletrônica de transmissão obtida por Cheng <i>et al.</i> [86] e retirada diretamente da referência mostrando em A) o material obtido em metanol e em B) em etanol.	67
Figura 26. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão registradas para o sólido ZnO _{NF}	68
Figura 27. Imagens de microscopia eletrônica de B) transmissão e D) varredura obtidas por Bernhardt <i>et al.</i> e reproduzidas de seu trabalho [73] mostrando as estruturas por eles denominadas como do tipo “flower like”.....	68
Figura 28. Imagens de microscopia eletrônica de varredura registradas para o sólido ZnO _{NF} ..	69
Figura 29. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão registradas para o sólido ZnO _{NS}	70
Figura 30. Imagem de microscopia eletrônica de varredura das partículas esféricas obtidas por Kawano <i>et al.</i> [87].....	71
Figura 31. Imagens de microscopia eletrônica de varredura registradas para o sólido ZnO _{NS} em diferentes regiões da amostra e ampliações.....	72

Figura 32. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão registradas para o sólido ZnO _{ZHN}	73
Figura 33. Imagens de microscopia eletrônica de varredura registradas para o sólido ZnO _{ZHN} .	73
Figura 34. Imagens de microscopia eletrônica de varredura registradas para o sólido ZHN.	74
Figura 35. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio para o sólido ZnO _{NF}	76
Figura 36. Espectros de UVVIS de amostra sólida registrados para os sólidos resultantes da imobilização da FeP nos óxidos de zinco estudados: a) FeP-ZnO _C , b) FeP-ZnO _{NB} , c) FeP-ZnO _{NF} , d) FeP-ZnO _{NS} e e) FeP-ZnO _{ZHN}	79
Figura 37. Espectros de UVVIS de amostra sólida registrados para os sólidos resultantes da imobilização da MnP nos óxidos de zinco estudados: a) MnP-ZnO _C , b) MnP-ZnO _{NB} , c) MnP-ZnO _{NF} , d) MnP-ZnO _{NS} e e) MnP-ZnO _{ZHN}	80
Figura 38. Difrátograma de raios x registrado para os sólidos a) ZnO _C , b) FeP-ZnO _C e c) Mn-ZnO _C	81
Figura 39. Representação da estrutura do corante MB.	82
Figura 40. Representação da possível interação entre uma molécula de FeP e MB.	84
Figura 41. Resultados obtidos na degradação do corante MB por meio da oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio em proporção molar de catalisador/oxidante/substrato de 1:2500:50, 3 horas de reação a 25 °C sem irradiação. A porcentagem de degradação do corante foi calculada com base na proporção entre a concentração inicial (C ₀) e final do corante no meio de reação (% de degradação = 100·(C ₀ -C/C ₀)), determinada com base na absorvância da sua banda em 664 nm (ε = 58210 L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹). Os resultados apresentados se referem a análise de reações feitas em ao menos duplicatas. os valores das duplicatas foram utilizados para a determinação das estimativas de desvio padrão apresentadas em cada coluna na forma de barra de erro.	85
Figura 42. Espectro de emissão de uma lâmpada halógena de tungstênio reproduzido de Retzlaff <i>et al.</i> [131].	86
Figura 43. Resultados obtidos para as reações de degradação do corante MB sob as mesmas condições das reações realizadas na ausência de luz (escuro) (Figura 41) exceto pela presença de uma fonte de radiação luminosa. Esquerda: resultados empregando uma lâmpada halógena. Direita: resultados empregando uma lâmpada halógena dicrômica. A distância entre a fonte de radiação e o sistema contendo a reação catalítica foi mantida em 10 cm. A porcentagem de degradação do corante foi calculada com base na proporção entre a concentração inicial (C ₀) e final do corante no meio de reação (% de degradação = 100·(C ₀ -C/C ₀)), determinada com base na absorvância da sua banda em 664 nm (ε = 58210 L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹). Os resultados apresentados se referem a análise de reações feitas em ao menos duplicatas. os valores das duplicatas foram utilizados para a determinação das estimativas de desvio padrão apresentadas em cada coluna na forma de barra de erro.	88

- Figura 44. Resultados das reações irradiadas pela lâmpada H-d utilizando os sólidos ZnO_{ZHN} e FeP-ZnO_{ZHN} como catalisadores. Reações realizadas com 1 mg de catalisador a esquerda e 10 mg a direita. As demais condições de reação foram mantidas iguais às relatadas na Figura 43 para as reações sem irradiação e Figura 44 para as reações irradiadas. . A porcentagem de degradação do corante foi calculada com base na proporção entre a concentração inicial (C₀) e final do corante no meio de reação (% de degradação = 100·(C₀-C/C₀)), determinada com base na absorbância da sua banda em 664 nm (ε = 58210 L·mol⁻¹·cm⁻¹). Os resultados apresentados se referem a análise de reações feitas em ao menos duplicatas. os valores das duplicatas foram utilizados para a determinação das estimativas de desvio padrão apresentadas em cada coluna na forma de barra de erro..... 90
- Figura 45. Resultados das Reações irradiadas pela lâmpada H-d utilizando os sólidos ZnO_{ZHN} e FeP-ZnO_{ZHN} como catalisadores. Primeiro uso a esquerda e segundo uso, ou reuso a direita. As condições de reação do reuso foram mantidas iguais às do primeiro uso descritas anteriormente na Figura 43. . A porcentagem de degradação do corante foi calculada com base na proporção entre a concentração inicial (C₀) e final do corante no meio de reação (% de degradação = 100·(C₀-C/C₀)), determinada com base na absorbância da sua banda em 664 nm (ε = 58210 L·mol⁻¹·cm⁻¹). Os resultados apresentados se referem a análise de reações feitas em ao menos duplicatas. os valores das duplicatas foram utilizados para a determinação das estimativas de desvio padrão apresentadas em cada coluna na forma de barra de erro 91
- Figura 46. Representação esquemática do atual processo de obtenção de ácido adípico e caprolactama [134–137]. 92
- Figura 47. Resultados das reações de oxidação do cicloexano catalisadas pelos sólidos FeP-ZnO_{NF}, FeP-ZnO_{NS} e FeP-ZnO_{ZHN} e seus respectivos controles com os óxidos sem metaloporfirina. além disso, a FeP foi empregada como catalisador em processo homogêneo. A proporção molar entre catalisador/oxidante/substrato utilizada foi de 1:100:1000 respectivamente, em solvente a acetonitrila, em 1 hora de reação e a 25 °C sem irradiação. O rendimento da reação foi calculado com base na quantidade de oxidante utilizada..... 93
- Figura 48. Esquema de reação adaptado do descrito por Schurdarcht *et al.* [134] como mecanismo clássico para oxidação do cicloexano. 94
- Figura 49. Representação simplificada do mecanismo aceito para a reação catalítica de oxidação de alcanos empregando como catalisadores metaloporfirinas, nesse caso, uma metaloporfirina genérica onde M = íon de um metal de transição. A metalo(III)porfirina (A) interage com o iodossilbenzeno (PhIO)₂ recebendo um átomo de oxigênio gerando a espécie metal oxo (B) π-cátion radical, onde o metal m encontra-se em um estado formal de oxidação 5+, que então pode interagir com o substrato resultando nas espécie hidroxometalo(IV)porfirina e em um radical alquílico (R-C•) em um arranjo

- hipotético denominado gaiola de solvente (C) a qual, dependendo de sua estabilidade pode levar a formação preferencial de um ou de outro produto de oxidação (D) [142,143]..... 96
- Figura 50. Fotografia ilustrando a diferença de cor apresentada por dois sólidos recuperados após sua utilização como catalisador em uma reação. Sólido FeP-ZnO_{NS} à esquerda ainda apresenta cor levemente amarelada, enquanto que o sólido FeP-ZnO_{ZHN}, à direita, mostra-se completamente branco indicando a destruição da metaloporfirina previamente imobilizada..... 98
- Figura 51. Resultados das reações de oxidação do cicloexano catalisada pela FeP após 1 hora de reação a 25 °C sem irradiação e solvente acetonitrila. A proporção molar entre catalisador/oxidante/substrato utilizada foi de 1:100:1000 (A), 1:20:1000 (B), e 1:20:1000, porém utilizando 1 mg de FeP ao invés de 0,1 mg como nas outras condições (C). 100
- Figura 52. Resultados das reações de oxidação do cicloexano por iodossilbenzeno catalisadas pelos sólidos FeP-ZnO_C, FeP-ZnO_{NB} FeP-ZnO_{NS} e FeP-ZnO_{ZHN} e seus respectivos controles com os óxidos sem metaloporfirina bem como a catálise homogênea empregando apenas a FeP e a reação controle sem catalisador. Condições de reação:1 hora, a 25 °C sem irradiação. A proporção molar entre catalisador/oxidante/substrato utilizada foi de 1:20:1000 respectivamente, com o uso de 10 mg de catalisador, em solvente acetonitrila. O rendimento foi calculado com base na quantidade de oxidante utilizada. Condições semelhantes as já descritas na Figura 51 C)..... 101
- Figura 53. Tentativas de correlacionar o desempenho catalítico dos sólidos FeP-ZnO_C, FeP-ZnO_{NB} FeP-ZnO_{NS} e FeP-ZnO_{ZHN} e seus respectivos ZnO sem FeP com suas áreas superficiais (B) e A) respectivamente), valores de *loading* (C) e quantidade de matéria de FeP por reação(D)..... 103
- Figura 54. Resultados das reações de oxidação do cicloexano catalisadas pelos sólidos FeP-ZnO_{NF}, FeP-ZnO_{NS} e FeP-ZnO_{ZHN} e seus respectivos controles (sem catalisador, catalise homogênea com FeP, diferentes ZnO preparados). Condições de reação: 1 hora de reação a 25 °C; proporção molar entre catalisador/oxidante/substrato de 1:100:1000, solvente acetonitrila, irradiação pela lâmpada H-d a 10 cm da superfície da solução. O rendimento foi calculado com base na quantidade de oxidante utilizada. 104
- Figura 55.Comparação do rendimento total, cetona e álcool somados, para as reações descritas na Figura 47 (reações no escuro) e Figura 54 (reações irradiadas pela lâmpada H-d). 105
- Figura 56. Resultados das reações de oxidação do cicloexano catalisadas pelos sólidos FeP-ZnO_C, FeP-ZnO_{NS} e FeP-ZnO_{ZHN} e seus respectivos controles (sem catalisador, catalise homogênea com FeP, diferentes ZnO preparados). Condições de reação: 1 hora de reação a 25 °C; proporção molar entre catalisador/oxidante/substrato de

1:20:1000, solvente acetonitrila, irradiação pela lâmpada H-d a 10 cm da superfície da solução. O rendimento foi calculado com base na quantidade de oxidante utilizada.

..... 106

Figura 57. Resultados das reações de oxidação do cicloexano catalisadas pelos sólidos FeP-ZnO_C, FeP-ZnO_{NB}, FeP-ZnO_{NS} e FeP-ZnO_{ZHN} e seus respectivos controles (com os óxidos sem metaloporfirina bem como a catalise homogênea empregando apenas a FeP e a reação controle sem catalisador). Condições de reação: 1 hora de reação a 25 °C sem irradiação. A proporção molar entre catalisador/oxidante/substrato utilizada foi de 1:20:1000 respectivamente. O rendimento foi calculado com base na quantidade de oxidante utilizada. Além disso, a massa de catalisador utilizada variou para cada sólido FeP-ZnO e foi calculada visando-se igualar a quantidade de matéria de FeP em todos os sistemas (FeP-ZnO_C = 29 mg, FeP-ZnO_{NB} = 22 mg, FeP-ZnO_{NS} = 28 mg e FeP-ZnO_{ZHN} = 10 mg). A massa de ZnO sem FeP utilizada foi a mesma utilizada quando se empregou o FeP-ZnO correspondente. 108

Figura 58. Resultados das reações de oxidação do cicloexano catalisadas pelos sólidos FeP-ZnO_C, FeP-ZnO_{NB}, FeP-ZnO_{NS} e FeP-ZnO_{ZHN} e seus respectivos reusos em até 5 ciclos, sob as condições de 1 hora de reação, 25 °C, proporção molar entre catalisador/oxidante/substrato utilizada de 1:20:1000 respectivamente, sem irradiação. O rendimento foi calculado com base na quantidade de oxidante utilizada.

..... 110

Figura 59. Espectros eletrônicos na região do UVVIS registrados para as soluções resultantes das reações de oxidação do cicloexano nos diversos ciclos de uso dos sólidos a) FeP-ZnO_C, b) FeP-ZnO_{NS}, c) FeP-ZnO_{NB}, e d) FeP-ZnO_{ZHN} 112

Figura 60. Imagens de microscopia eletrônica de varredura registradas para o sólido FeP-ZnO_C após 5 ciclos de reuso. 114

Figura 61. Imagens de microscopia eletrônica de varredura registradas para o sólido FeP-ZnO_{NB} após 5 ciclos de reuso. 115

Figura 62. Imagens de microscopia eletrônica de varredura registradas para o sólido FeP-ZnO_{NS} após 5 ciclos de reuso. 115

Figura 63. Imagens de microscopia eletrônica de varredura registradas para o sólido FeP-ZnO_{ZHN} após 5 ciclos de reuso. 116

Figura 64. Resultados das reações de oxidação do cicloexano catalisadas pelos sólidos FeP-ZnO_{ZHN}, MnP-ZnO_{ZHN} e seus respectivos controles (sem catalisador, catalise homogênea com FeP ou MnP e diferentes ZnO preparados). Condições de reação: 1 hora de reação a 25 °C; proporção molar entre catalisador/oxidante/substrato de 1:20:1000, solvente acetonitrila. Resultados a esquerda: reações realizadas no escuro. Resultados a direita: reações realizadas com irradiação pela lâmpada H-d a 10 cm da superfície da solução. O rendimento foi calculado com base na quantidade de oxidante utilizada. 118

- Figura 65. Representação das semi-reações e reação global da fotólise da molécula de água 122
- Figura 66. Representação esquemática das duas principais possíveis configurações para sistemas de geração de hidrogênio a partir da energia solar. A) célula/painel fotovoltaico acoplado a um sistema eletrolítico e B) sistema fotoeletroquímico. Adaptado de Kegel *et al.* [148]. 123
- Figura 67. Resultados catalíticos de evolução de hidrogênio a partir da quebra da molécula de água utilizando como catalisadores os sólidos preparados neste trabalho (ZnO_{NB} , ZnO_{NS} e ZnO_{ZHN}) não contendo ainda as metaloporfirinas imobilizadas. A reação foi feita a 6 horas irradiada por uma lâmpada de xenônio de 300 W ajustada para irradiância solar por um piranometro, a temperatura ambiente utilizando-se 10 mg do catalisador em 20 mL de uma solução aquosa 10% de TEOA. Todos os valores apresentados se referem a resultados envolvendo reações feitas em ao menos duplicata. 129
- Figura 68. Resultados catalíticos de evolução de hidrogênio a partir da quebra da molécula de água utilizando como catalisadores os sólidos: a) ZnO_{NB} , $FeP-ZnO_{NB}$, $MnP-ZnO_{NB}$; b) ZnO_{NS} , $FeP-ZnO_{NS}$, $MnP-ZnO_{NS}$ e c) ZnO_{ZHN} , $FeP-ZnO_{ZHN}$, $MnP-ZnO_{ZHN}$. As condições experimentais adotadas são as mesmas condições já descritas para as reações apresentadas na Figura 67. 131
- Figura 69. Voltamogramas registrados para: a) MnP e b) FeP . A seta vermelha indica o sentido da varredura, e a análise foi conduzida em uma solução de DMF seco, a temperatura ambiente e utilizando hexafluorofosfato de tetrabutilamônio 0,1 mol/L como eletrólito suporte em um sistema padrão de três componentes: eletrodo de trabalho de carbono vítreo; eletrodo auxiliar de fio de platina e eletrodo de pseudo-referência de fio de prata. Para monitorar o eletrodo de referência, o par redox ferroceno/ferrocênio foi usado como referência interna. 132
- Figura 70. Diagramas mostrando a posição relativa entre os potenciais dos orbitais HOMO e LUMO das metaloporfirinas usadas neste trabalho: a) FeP e b) MnP com relação às bandas de condução e valência do ZnO . Os potenciais dos orbitais das metaloporfirinas foram obtidos com base nos voltamogramas registrados para esses materiais (Figura 69) e os valores utilizados para as bandas do ZnO foram baseados no trabalho reportado por Wang *et al.* [152] e muito próximos ao reportado por outros autores [160,161]. 133
- Figura 71. Resultados catalíticos de evolução de hidrogênio a partir da quebra da molécula de água utilizando como catalisadores em meio homogêneo a FeP ($[Fe(T4DFSP)]$), a MnP ($[Mn(T4MPyP)]$) e suas respectivas bases livres ($[H_2(TDFSP)]$ e $[H_2(T4MPyP)]$). A reação foi feita por 6 horas de irradiação com uma lâmpada de xenônio de 300 W ajustada para irradiância solar por um piranômetro, a temperatura ambiente, utilizando-se 2 mg do catalisador em 20 mL de uma solução aquosa 10%

- de TEOA para a MnP e sua base livre, e 1 mg do catalisador em 10 mL de solução aquosa 10% de TEOA para a FeP e sua base livre. 135
- Figura 72. Fotos ilustrando a mudança de cor observada para na reação catalítica de fase homogênea empregando como catalisador a porfirina [H₂(T4MPyP)]. a) Solução da [H₂(T4MPyP)] em água contendo 10% de TEOA; b); c); d) e e) mostram as variações de cor observadas na solução de reação segundos após o início da irradiação do sistema; f) representa a cor mantida na solução durante a quase totalidade do tempo de irradiação e g) a cor da solução após a abertura do sistema de reação ao fim das 6 horas de reação..... 136
- Figura 73. Fotos ilustrando a mudança de cor observada para na reação catalítica de fase homogênea empregando como catalisador a porfirina [H₂(TDFSP)],. a) Solução da porfirina [H₂(TDFSP)] em água contendo 10% de TEOA, b), mostra a variação da cor da solução após o início da irradiação do sistema; c) representa a cor mantida na solução durante quase todo o tempo de irradiação e após a abertura do sistema de reação..... 136
- Figura 74. Fotos ilustrando a mudança de cor observada para na reação catalítica de fase homogênea empregando como catalisador a FeP. a) Solução da FeP em água contendo 10% de TEOA; b) mostra a mudança de cor da solução após o início da irradiação do sistema mantida na solução durante quase todo o tempo de irradiação e c) cor da solução após a abertura do sistema. 137
- Figura 75. Fotos ilustrando a mudança de cor observada para na reação catalítica de fase homogênea empregando como catalisador a MnP. a) Solução da MnP em água contendo 10% de TEOA; b) mostra a mudança de cor da solução após o início da irradiação do sistema mantida na solução durante quase todo o tempo de irradiação e c) cor da solução após a abertura do sistema. 137
- Figura 76. Representação da estrutura dos macrociclos tetra pirrólicos a) porfirina, b) clorina e c) bacterioclorina, em azul estão as ligações que delimitam o contorno da nuvem de elétrons deslocalizada pela ressonância no anel..... 138
- Figura 77. Espectros eletrônico na região do UVVIS registrados para as soluções de: A) FeP, B) MnP, C) [H₂(TDFSP)] e D) [H₂(T4MPyP)] durante e após seu uso como catalisadores nas reações descritas na Figura 71, mostrando as diferenças espectrais correspondentes às mudanças de cor observadas entre a Figura 72 e a Figura 75 139
- Figura 78. Dados dos resultados de evolução de hidrogênio apresentados na Figura 68 representados na forma de frequência de *turnover*, ou seja a (quantidade de matéria de H₂ produzida/quantidade de matéria do catalisador)/6 horas)..... 140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Outros equipamentos utilizados durante as etapas experimentais do trabalho.	33
Tabela 2. Lista de reagentes utilizados durante este trabalho, bem como sua procedência e pureza.....	33
Tabela 3. Coeficientes de absorvidade molar obtidos experimentalmente para as metaloporfirinas FeP e MnP em metanol.	58
Tabela 4. Área superficial e volume de poro calculado para os ZnO preparados neste trabalho.	74
Tabela 5. Quantidades de matéria dos complexos MnP (catiônica) e FeP (aniônica) imobilizadas nos sólidos suporte (<i>loading</i>), determinadas indiretamente por medidas de UVVIS.	77
Tabela 6. Alguns exemplos da divergência entre a absorvância observada para uma solução de MB de concentração conhecida e absorvância estimada para a mesma concentração com base no ϵ determinado experimentalmente.	83
Tabela 7. Comparação dos resultados catalíticos dos sólidos FeP-ZnO nas reações no escuro e assistidas por luz.	107
Tabela 8. Área superficial calculada pelo método BET para os sólidos FeP-ZnO _C , FeP-ZnO _{NB} , FeP-ZnO _{NS} e FeP-ZnO _{ZHN} após os ciclos de reuso nas reações de oxidação do cicloexano.....	113
Tabela 9. Frequência de <i>turnover</i> calculada hora a hora para os sólidos utilizados como catalisadores na reação de evolução de gás hidrogênio neste trabalho.	141
Tabela 10. Resumo dos resultados obtidos para a geração de gás hidrogênio nas reações catalisadas pelos diversos sólidos ao fim do tempo de 6 horas.	144

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	30
2.1	GERAL	30
2.2	ESPECÍFICOS.....	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1	DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA A REALIZAÇÃO DAS DIFERENTES MEDIDAS APRESENTADAS NESTE TRABALHO	31
3.2	DESCRIÇÃO DOS REAGENTES UTILIZADOS DURANTE AS ETAPAS EXPERIMENTAIS DO TRABALHO.....	33
3.2.1	Síntese do oxidante iodosilbenzeno	34
3.3	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PORFIRINAS.....	34
3.4	METALAÇÃO DAS PORFIRINAS BASE LIVRE	36
3.4.1	Preparação do complexo 5,10,15,20-tetrakis-2,6-difluor-4-sulfonato fenilporfirinato ferro(III) - [Fe(TDFSPP)] ³⁻ (FeP)	36
3.4.2	Preparação do complexo 5,10,15,20-tetrakis-4-metilpiridilporfirina manganês(III) [Mn(T4MPyP)] ⁵⁺ (MnP).....	36
3.4.3	Síntese de óxido de zinco na morfologia de nanobastões (ZnO _{NB}).....	37
3.4.4	Síntese de óxido de zinco na morfologia de nanoflores (ZnO _{NF}).....	37
3.4.5	Síntese de óxido de zinco na morfologia de nanoesferas (ZnO _{NS}).....	38
3.4.6	Síntese do óxido de zinco obtido a partir da decomposição térmica do hidroxinitrato de zinco (ZHN).....	38
3.4.7	Óxido de zinco comercial (ZnO _C).....	39
3.5	IMOBILIZAÇÃO DAS METALOPORFIRINAS ([Mn(T4MPyP)] (MnP) e [Fe(TDFSPP)] (FeP)) NOS SÓLIDOS ZnO _{NS} , ZnO _C , ZnO _{NF} , ZnO _{NB} e ZnO _{ZHN}	40

3.6	ESTUDOS DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS SÓLIDOS OBTIDOS PELA IMOBILIZAÇÃO DAS METALOPORFIRINAS NOS ÓXIDO DE ZINCO PREPARADOS	41
3.6.1	Determinação do coeficiente de absorvidade molar do corante azul de metileno (MB) em água.....	41
3.6.2	Estudos da atividade catalítica na degradação do corante MB	41
3.6.3	Atividade catalítica na oxidação do cicloexano.....	44
3.6.4	Atividade catalítica na geração de hidrogênio	46
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA REFERENTE À PARTE 1	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE 1	55
5.1	METALAÇÃO DAS PORFIRINAS	55
5.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE ZINCO EM DIFERENTES MORFOLOGIAS	58
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE ZINCO PREPARADOS	60
5.4	CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE ZINCO CONTENDO MnP OU FeP IMOBILIZADAS	76
5.5	ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA	81
5.5.1	Degradação do corante azul de metileno	81
5.5.2	Oxidação do cicloexano.....	91
5.6	CONSIDERAÇÕES PARCIAIS REFERENTES À PARTE 1	118
6	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA REFERENTE À PARTE 2	122
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE 2	128
7.1	ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA	128
7.1.1	Geração de hidrogênio pela fotólise da molécula de água	128
7.2	CONCLUSÕES PARCIAIS REFERENTES À PARTE 2.....	143
8	CONCLUSÕES DESSE TRABALHO	145
	REFERÊNCIAS	147
	ANEXOS	159

1 INTRODUÇÃO

Como apontado por Eilks *et al.* [1] em seu trabalho, a química é parte fundamental e necessária para o desenvolvimento de novas tecnologias em áreas essenciais à humanidade tais como a produção de alimentos por meio de tecnologias relacionadas à agronomia, de novos medicamentos, polímeros, tintas, lubrificantes e uma gama de outras áreas [1,2].

Porém, nem sempre houve a preocupação com os impactos que o crescimento e desenvolvimento de novas tecnologias poderiam trazer e, o uso indiscriminado de diferentes produtos bem como de derivados relacionados ao seu uso, tem contribuído para a poluição de corpos hídricos, o aquecimento global e a depleção da camada de ozônio. Apenas no final da década de 1980 discussões intensas sobre o que é hoje conhecido como desenvolvimento sustentável, começaram a fazer parte de fóruns de discussões científicas e, por exemplo, encontros organizados pela Organização das Nações Unidas que definiu em 1987 diretrizes para o desenvolvimento sustentável como, em tradução livre, o desenvolvimento que supri a necessidade da geração atual sem comprometer a habilidade de futuras gerações de suprirem as suas próprias necessidades [1,3,4].

Tais encontros chamados de *Conference of the Parties* (COP) têm sido realizados anualmente e como resultados destes encontros diversos documentos importantes como o Protocolo de Quioto e o acordo de Paris, ambos voltados para a redução da emissão de gases prejudiciais na nossa atmosfera, têm sido elaborados e suas metas implementadas pelos diversos países participantes.

Neste contexto, desde o início dos anos 90 o termo “*green chemistry*” vem sendo utilizado para designar tentativas de se elaborar processos ambientalmente mais amigáveis, preferencialmente partindo de matérias primas renováveis, de maneira a reduzir a geração de resíduos e subprodutos que venham a representar um passivo ambiental que comprometa o desenvolvimento sustentável [5].

O termo “*green chemistry*” foi primeiramente cunhado por Anastas e Warner *et al.* em 1993, foi descrito como a resposta da química para os problemas de sustentabilidade [1] e tem atualmente como base 12 princípios que, quando seguidos, deveriam levar à uma ciência mais ambientalmente amigável. De maneira geral estes princípios podem ser descritos, em uma tradução livre, como o disposto na Figura 1 [1,3,5].

12 Princípios da Química Verde

- | | |
|---|---|
| 1 - Prevenção da geração de resíduos. | 8 - Sínteses com menores números de etapas. |
| 2 - Eficiência atômica. | 9 - Uso de reações catalíticas em detrimento as estequiométricas. |
| 3 - Uso de materiais menos tóxicos ou perigosos. | 10 - <i>Design</i> de materiais degradáveis e que não persistam no meio ambiente. |
| 4 - <i>Design</i> mais eficiente de produtos e processos. | 11 - Prevenção e monitoramento de poluentes. |
| 5 - Uso de solventes auxiliares inócuos. | 12 - Processos intrinsecamente mais seguros. |
| 6 - Eficiência energética. | |
| 7 - Uso preferencial de matérias primas renováveis. | |

Figura 1. Quadro contendo os 12 princípios da química verde descritos por Anastas et al.[5].

Seguindo estes princípios uma abordagem muito mais sustentável emergiria, porém segundo Eilk *et al.* [1] até 2015 havia pouca evidência de que as nações estariam dispostas a implementar este tipo de conduta espontaneamente, principalmente a nível industrial, ou mesmo de que estão cientes do quanto isso é importante para o desenvolvimento sustentável [6].

Por outro lado, a investigação de reações catalíticas, contempladas no nono princípio, passaram a ganhar foco ainda mais intensamente, tanto na academia quanto na indústria, visto que processos catalíticos são frequentemente empregados na indústria visando aumentar a eficiência das reações químicas além de baratear os processos. Sendo assim, agora também no contexto da sustentabilidade, as pesquisas passaram também a focar no desenvolvimento de catalisadores mais eficientes de tal forma a tornar as reações químicas, que muitas vezes são propostas em condições estequiométricas ou com excesso de reagentes, ambientalmente mais amigáveis [2,7,8].

Na natureza o papel catalítico é desempenhado por moléculas denominadas enzimas, as quais realizam as múltiplas reações envolvidas nos sistemas biológicos, na

escala de tempo necessária para a manutenção da vida, com alta eficiência, especificidade e seletividade mesmo em substratos que possuem baixa reatividade [9–11].

Dentre as diversas enzimas existentes podemos citar o citocromo P-450, o qual corresponde a uma família de enzimas classificada, segundo sua função, como monooxigenase, ou seja, são enzimas que, ao atuarem em reações de oxidação empregando o oxigênio molecular, transferem apenas um dos átomos de oxigênio para o substrato sendo o segundo átomo proveniente do oxigênio molecular, o qual não é incorporado ao substrato durante a reação catalisada, é reduzido à água como representado na Equação 1 [12,13]



Onde: R-H é o substrato, R-OH é o substrato oxidado e CP450 é a enzima membro da família do citocromo P-450 responsável por catalisar a reação de oxidação.

Essa família atua como catalisador na oxidação de diferentes compostos e tem papel fundamental em reações de oxidação que fazem parte da biossíntese e degradação de substâncias endógenas como ácidos graxos e hormônios e também na metabolização de substâncias exógenas tornando-as facilmente excretáveis pelo organismo [14]

As enzimas da família do citocromo P-450 são encontradas em todas as formas de vida e são responsáveis, como já dito, dentre outras reações, por diversas reações de oxidação de moléculas endógenas e exógenas [14–16]. O centro prostético dessa classe de enzimas, ou seja, o sítio onde de fato o substrato é transformado em produto, e onde é localizada a espécie catalítica ativa, é um grupo heme também conhecido como Ferroprotoporfirina IX, que corresponde a uma metaloporfirina contendo um átomo de ferro(III) coordenado em seu centro (Figura 2). Nas enzimas da família do citocromo P-450 o átomo de ferro encontra-se coordenado ao anel porfirínico, que ocupa quatro posições equatoriais ao seu redor, enquanto que uma das posições axiais é ocupada por um enxofre proveniente de um resíduo do aminoácido cisteína presente na estrutura proteica da enzima, já a segunda posição axial fica livre para a aproximação do substrato a ser transformado, ou então pode ser ocupada por uma outra molécula, muito provavelmente água [17,18].

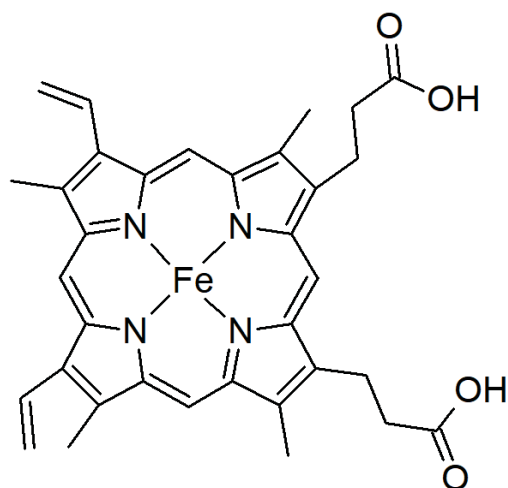


Figura 2. Estrutura representativa da Ferroprotoporfirina IX.

O Mecanismo pelo qual o citocromo P450 atua foi, por muitos anos alvo de estudos para entender e provar o papel estrutural da proteína em torno do centro prostético, bem como os detalhes do ciclo envolvendo o intermediário que os autores chamam de composto I [12,13].

O mecanismo atualmente aceito é o descrito na Figura 3 e consiste inicialmente da aproximação do substrato ao centro prostético da enzima, seguida da redução do átomo de Fe^{3+} por um elétron e ligação de uma molécula de oxigênio. Em seguida a molécula de oxigênio é protonada dando origem à espécie contendo $\text{Fe}^{3+}\text{-O-OH}$ (Composto 0) o qual, após protonação e clivagem da ligação O-O, gera uma molécula de água e o intermediário Composto I, também conhecida como ferrilporfirina π cátion, onde o átomo de Fe encontra-se no estado de oxidação quatro e coordenado a um átomo de oxigênio.

O Composto I é então capaz de abstrair um átomo de hidrogênio do substrato, o que resulta na formação do Composto II, que se trata do complexo $\text{Fe}^{4+}\text{-OH}$, e também na formação de um radical do substrato o qual, devido a sua proximidade e reatividade, tende a reagir de maneira a gerar o produto de hidroxilação, além de restaurar o átomo de ferro ao seu estado de oxidação inicial (Fe^{3+}), completando o ciclo catalítico [12,14,19]. Na presença de um oxidante mais simples como o iodosilbenzeno, pode haver a formação do Composto I diretamente, por um mecanismo denominado de desvio do peroxo, gerando um ciclo catalítico encurtado [19].

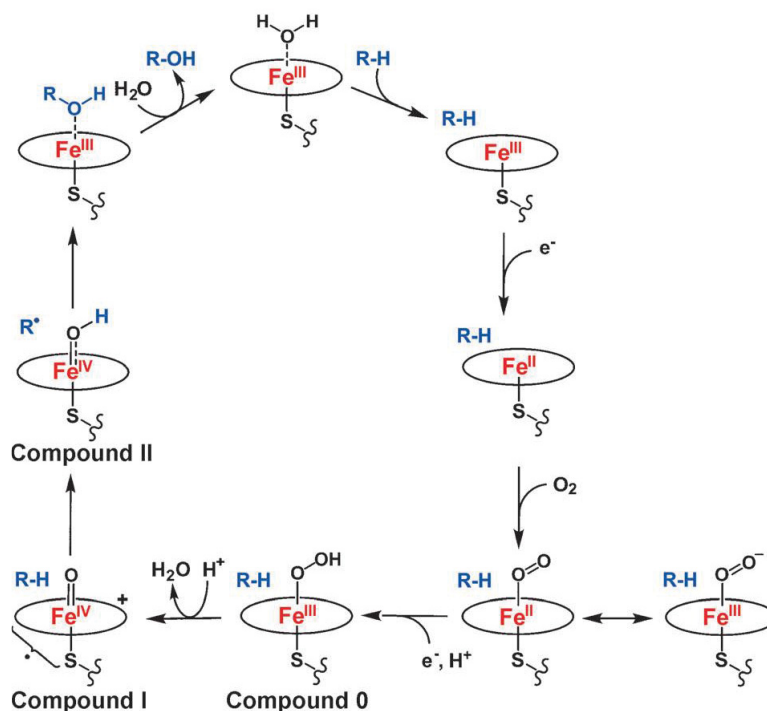


Figura 3. Ciclo catalítico do citocromo P-450 do microorganismo *P. Putidas* (reproduzido de McQuarters *et al* [12])

Durante os estudos necessários para o entendimento do mecanismo de ação catalítica das enzimas da família do citocromo P-450, inspirados pela presença da Ferroprotoporfirina IX como centro prostético, foram desenvolvidas diferentes porfirinas e metaloporfirinas sintéticas com modificações no ligante e também no centro metálico [20] de maneira que estes sistemas sintéticos pudessem reproduzir a ação da enzima frente a reações de oxidação bem como vezes apresentar também seletividade para determinados produtos de reação em detrimento de outros, [21–24] o que, quando analisado no contexto da busca por catalisadores a fim de se reduzir o uso de reações estequiométricas, pode sugerir que há a possibilidade de se empregar estes compostos, sintéticos e bioinspirados no citocromo P-450, como catalisadores em reações de interesse industrial, como por exemplo as reações de oxidação de alcanos.

Compostos porfíricos (Figura 4) são anéis macrocíclicos com estruturas altamente conjugadas e aromáticas segundo a regra de Hückel ($4n+2 =$ número de elétrons π , onde n deve ser um número inteiro, para o número de elétrons que a molécula apresenta), pois para 22 elétrons π presentes no composto é encontrado um valor de $n = 5$ sugerindo a aromaticidade do composto, segundo essa regra [25]. Além disso, esta estrutura é composta por quatro grupos pirróis ligados entre si por carbonos em pontes metálicas (posições 5, 10, 15 e 20 na Figura 4) [16,26,27].

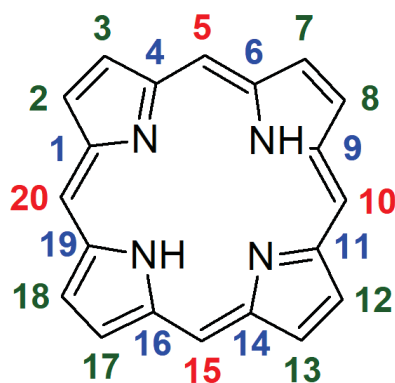


Figura 4. Estrutura representativa de uma porfirina com as posições do esqueleto carbônico denominadas posições *meso* (em vermelho, 5, 10, 15 e 20) posições β -pirrólicas (em verde) e posições α -pirrólicas (em azul) as quais são pouco reativas quanto as reações de substituição.

Essa estrutura conjugada origina propriedades importantes dos macrociclos porfirínicos dentre as quais está a cor intensa púrpura desses sólidos quando isolados, a qual serviu como inspiração para nomear essa classe de compostos. Devido a essa intensa cor púrpura elas foram nomeadas com base em uma família de moluscos, dos quais costumava-se extrair o corante púrpura *tyrian purple*. Apesar de este corante não ser uma porfirina, os moluscos da família *Porphura Murex* inspiraram o nome dessa classe de macrociclos posteriormente conhecida como porfirinas [25].

Outras propriedades importantes oriundas da aromaticidade do macrociclo são sua conformação espacial praticamente plana e estabilidade elevada. A reatividade desses compostos também é influenciada pelo sistema de elétrons π conjugados e, como descrito por Milgrom *et al.* [25], fazendo com que as posições *meso* e β -pirrólicas sejam passíveis de sofrerem reações de substituição que levam a uma grande variedade de possibilidades de diferentes porfirinas substituídas.

O centro do macrociclo apresenta uma cavidade com tamanho aproximado de 16 \AA^2 de área considerando a distância entre os nitrogênios no centro do anel a qual é capaz de coordenar e acomodar íons metálicos de tamanhos apropriados gerando as metaloporfirinas. Com os íons mais comuns da primeira série de transição como os íons Fe^{3+} e Mn^{3+} utilizados neste trabalho geralmente há compatibilidade entre o tamanho do íon e o da cavidade de maneira que após a formação do complexo não há grande distorção do macrociclo.

Em geral, quando isso acontece o íon metálico encontra-se coordenado em quatro posições equatoriais pelos átomos de nitrogênio do macrociclo e também dois ligantes axiais que podem ser moléculas de solvente ou íons com capacidade

coordenativa. Como mencionado anteriormente no sistema do citocromo P-450 o átomo de ferro tem um ligante axial contendo como átomo doador O enxofre, proveniente de um resíduo de cisteína. Estes ligantes adicionais coordenados nas posições axiais do íon metálico podem modular a reatividade das metaloporfirinas. [28].

Na década de 1970 o trabalho de Groves *et al.* foi pioneiro ao relatar a síntese do complexo [Fe(TPP)]Cl (cloreto de ferro(III)-tetrafenilporfirina) e sua utilização como catalisador na oxidação de hidrocarbonetos utilizando iodosilbenzeno como fonte de oxigênio chegando a resultados de cerca de 80% de formação de epóxidos e 15% de formação dos álcoois respectivos aos substratos utilizados em cada reação [29]. Posteriormente, diversos complexos porfirínicos sintéticos, principalmente os de Fe(III) e Mn(III), foram desenvolvidos e utilizados como catalisadores eficientes e seletivos para uma série de reações de oxidações em sistemas biomiméticos ao citocromo P-450 [17,29–33].

Embora as metaloporfirinas sejam catalisadores eficientes em sistemas homogêneos para a hidroxilação e epoxidação de diferentes hidrocarbonetos, alguns problemas inerentes a estes sistemas foram encontrados. Dependendo da estrutura do macrociclo, pode haver a degradação oxidativa do catalisador durante a reação catalítica bem como sua desativação e muitas vezes destruição, por meio de interações secundárias bimoleculares passíveis de ocorrer em solução, tais como dimerização no meio de reação; o que frequentemente leva a um baixo rendimento catalítico [13,34].

Possíveis estratégias para contornar estes problemas foram inicialmente propostas na literatura que envolveram a preparação de estruturas porfirínicas mais robustas e volumosas [13,34].

A primeira porfirina sintética utilizada em experimentos catalíticos foi a tetrafenilporfirina, e por isso foi posteriormente classificada como primeira geração (Figura 5 (A)). A fim de se evitar os problemas anteriormente mencionados na catálise em meio homogêneo e tornar as porfirinas mais robustas com relação às condições de catalise, foram sintetizadas porfirinas com substituintes nos anéis fenílicos ligados nas posições *meso* do macrociclo as quais são classificadas como de segunda geração (Figura 5 (B)) e por fim foram também sintetizadas porfirinas com substituintes nas posições β que constituem a terceira geração de porfirinas (Figura 5 (C)).

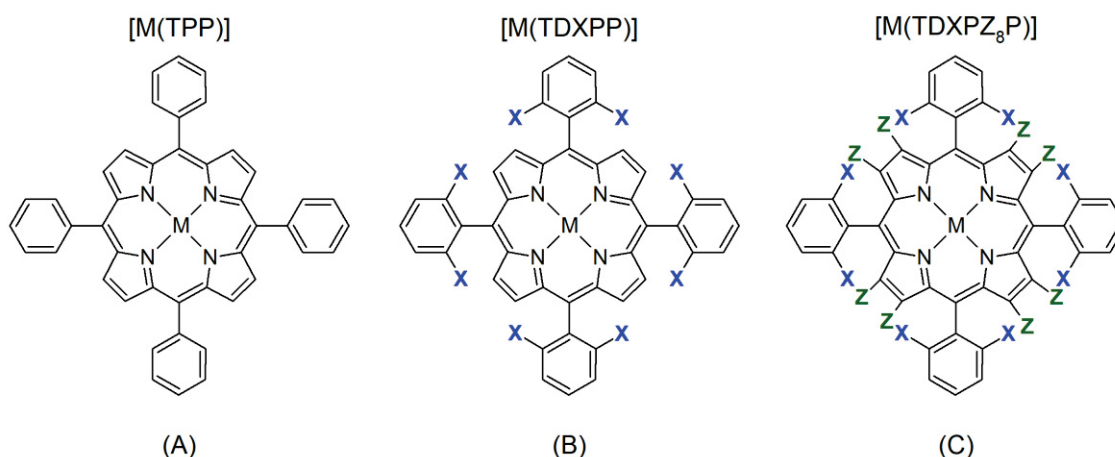


Figura 5. Representação esquemática das estruturas de metaloporfirinas modificadas com substituintes a fim de torná-las mais robustas, também classificadas como: (A) primeira geração, (B) segunda geração e (C) terceira geração.

Em suma, a ideia por trás das gerações de porfirina é que sendo os substituintes anteriormente mencionados grupos volumosos, estes devem levar ao impedimento estérico para reação entre duas espécies porfirínicas; além disso se estes grupos forem eletronegativos, devem também atuar de maneira a deslocalizar a carga do centro do anel porfirínico em direção a sua periferia, tornando o íon metálico no centro do anel uma espécie mais avida por elétrons e, por consequência, a metaloporfirina em si, um oxidante mais eficiente [13,34–36].

Como catalisadores em reações de oxidação, porfirinas de segunda geração mostraram-se superiores às de primeira geração, entretanto, os estudos mostraram que as porfirinas de terceira geração, tem um desempenho catalítico inferior ao das de segunda geração, o que deve estar relacionado com a inserção dos grupos nas posições β -pirrólicas, que, além dos efeitos de retirada da densidade eletrônica mencionado, acabam por causar uma grande deformação na conformação do anel a fim de acomodar os substituintes levando a instabilidade no macrociclo e sua possível destruição durante a reação catalítica [35–38]. Além da modificação estrutural das porfirinas e metaloporfirinas, a imobilização destas em diferentes suportes é uma estratégia frequentemente empregada com a finalidade de melhorar a atividade catalítica das reações empregando metaloporfirinas como catalisadores visto que a imobilização pode prevenir o contato entre espécies catalíticas evitando a sua desativação ou mesmo dimerização além de permitir uma tentativa de mimetizar do sítio catalítico isolado apresentado pelas enzimas nos sistemas naturais [22,39–44].

A estratégia de imobilização da espécie catalítica é excelente quanto a melhora da robustez do catalisador metaloporfirínico mas, frequentemente como é esperado, se

observa a diminuição da eficiência catalítica. Quando isso não é observado pode-se sugerir que a metaloporfirina não é muito solúvel no meio catalítico o que implica em menor eficiência catalítica. Quando imobilizada efeitos de solubilidade passam a ser minimizados e a metaloporfirina imobilizada frequentemente apresenta melhor desempenho catalítico. Esse fato já foi observado em inúmeros relatos em nosso grupo de pesquisa empregando metaloporfirinas [24,39,40,42,45–47].

No entanto, esta estratégia pode também levar a uma catálise mais seletiva se comparada a contra parte em solução visto que o conjunto complexo-suporte pode criar estruturas com cavidades e poros que levem a seletividades inusitadas tais como as de forma e tamanho de substrato uma vez que surgem obstáculos para o acesso do substrato ao sítio catalítico [24,39,48,49] Como o observado por Ucoski *et al.* [49] em que a morfologia do suporte, neste caso uma sílica meso porosa do tipo SBA-15, em combinação com a localização da metaloporfirina no suporte, resultaram em uma seletividade inesperada para a formação do 1-hexanol durante a oxidação do hexano. Tal seletividade é inesperada tanto estatisticamente, já que há apenas duas posições terminais enquanto há quatro posições ao longo da cadeia carbônica, quanto termodinamicamente, uma vez que a entalpia da ligação C-H terminal é maior do que a dos carbonos secundários e terciários [50].

Além dos aspectos de eficiência e seletividade a serem considerados quando se imobiliza espécies catalíticas em suportes visando a sua maior robustez do catalisador resultante, o desenvolvimento de sólidos catalíticos para uso em fase heterogênea com metaloporfirinas imobilizadas pode levar à fácil recuperação do catalisador do meio de reação, que pode ser efetuada, dependendo do sólido suporte, por filtração simples e posterior lavagem do catalisador viabilizando assim seu reuso e também prolongando o tempo de vida útil do catalisador, tornando, assim o processo economicamente mais viável e candidato a idealização de um catalisador de interesse industrial [32,40,45,51–57].

Suportes inorgânicos rígidos e pouco reativos como sílica gel, sílica gel funcionalizada, argilas catiônicas (montmorilonita, bentonita, caulinita), zeólitas, partículas magnéticas, vidros porosos e uma gama de compostos lamelares sintéticos têm sido amplamente utilizados na imobilização de metaloporfirinas e têm sido um dos objetos de pesquisa do nosso grupo nos últimos 10 anos [10,32,40,45,51,52,54–57] e apesar de pouco reativos com relação à reação de interesse possuem em sua estrutura sítios ácidos ou básicos capazes de interagir com as espécies catalíticas a serem imobilizadas por vezes aumentando o seu desempenho catalítico.

Ainda dentro contexto da “*Green Chemistry*” mencionado anteriormente e focando no princípio número 6 levantado por Anastas *et al.* (Figura 1), tem movido a comunidade científica na direção de buscar fontes de energia mais limpas e renováveis na idealização e construção de diferentes processos catalíticos de interesse acadêmico e industrial de maneira a propiciar um desenvolvimento mais sustentável para nossa sociedade [58,59].

Nesse sentido, muitos sistemas catalíticos envolvendo metaloporfirinas imobilizadas e reações assistidas por luz tem sido estudados [28,44,60,61].

Quando alguns compostos, tais como semicondutores, são irradiados por diferentes comprimentos de onda, a energia luminosa pode ser utilizada para gerar eletricidade ou mesmo iniciar reações químicas, como por exemplo as catalíticas, por meio de espécies reativas geradas [62,63].

No caso específico dos semicondutores, se a energia incidida sobre o sistema for igual ou superior a energia do *band-gap* do material, pode acontecer a promoção de elétrons da banda de valência (BV) para a de condução (BC) (Figura 6) , gerando um par elétron-vacância, ou éxciton,, que pode possuir potencial oxidativo, sendo que o potencial das vacâncias geradas pode chegar a 3,0 eV contra um eletrodo padrão de hidrogênio, potencial de redução este que é superior ao do hidrogênio (1,36 eV) e do ozônio (2,03 eV), ou seja, os pares elétron-vacância gerados podem ser considerados um sistema redox forte [58].

A energia do *band-gap* ou simplesmente *band-gap* é uma característica inerente aos materiais semicondutores, tais como os óxidos de zinco e de titânio, que representa um obstáculo, caso não seja de valor adequado, ao desenvolvimento do uso destes sólidos na área de reações fotoiniciadas ou fotocatalisadas. Nesse tipo de material (ZnO ou TiO₂) o valor de *band-gap* é de cerca de 3 eV o que corresponde a um valor de comprimento de onda de energia de cerca de 380 nm [63–67].

Apesar de intrínseco ao tipo de material, o *band-gap* pode ser ajustado, fazendo com que haja pequenas variações, por meio do controle do tamanho de partículas, morfologia, cristalinidade e defeitos estruturais durante a síntese [67–69], como demonstrado por Becker *et al.* [67] em seu trabalho onde ajustes no procedimento sintético fazem com que óxidos de zinco com *band-gap* variando entre 3,18 e 3,29 eV, diferentes tamanhos de partícula e áreas superficiais sejam obtidos, fazendo com que haja diferenças no desempenho catalítico observado para cada um deles. Neste caso, as partículas com maiores *band gap* apresentaram melhor desempenho devido ao maior potencial apresentado pelos pares elétron-vacância. Porém em sistemas sensibilizados

esta modulação do *band gap* também pode afetar a maneira como o semicondutor interage com o sensibilizador.

Como a maior parte da radiação do espectro solar é composta por luz com comprimento de onda na região do visível, o uso de materiais semicondutores em processos tecnológicos de geração, armazenamento de energia ou mesmo transformação desta em energia química fica prejudicado visto que apenas uma pequena parte da energia proveniente da radiação solar pode ser aproveitada, fazendo então com que o rendimento de sistemas envolvendo, por exemplo, o TiO_2 ou ZnO puros não sejam o ideal, quando são usadas fontes de radiação que se assemelham ao espectro de emissão solar [58,70].

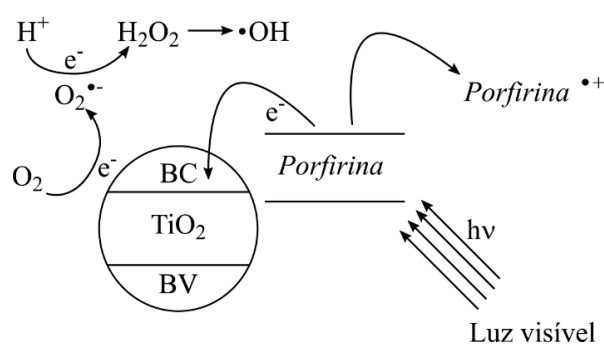


Figura 6. Representação esquemática das possíveis reações de transferências de carga ocorridas entre espécies no sistema titanatos em morfologia de nanotubos contendo porfirinas imobilizadas (TNT– Porfirina), adaptado de Cai *et al.* [71].

Além das tentativas de ajuste do *band-gap* outra maneira de se tentar solucionar este problema tem sido a sensibilização por meio de impregnação ou dopagem com outras espécies capazes de interagir com a radiação na região do visível [64,71–73].

O uso de porfirinas e metaloporfirinas em sistemas catalíticos ou não catalíticos assistidos por luz tornou-se relevante nos últimos anos visto que, como já mencionado, os compostos porfirínicos possuem estrutura altamente conjugada, o que lhes confere cor intensa e capacidade de interagir com a radiação em uma ampla faixa de comprimento de onda abrangendo principalmente a região do visível [25,62]. Por este motivo a imobilização de metaloporfirinas em matrizes semicondutoras pode ser interessante do ponto de vista catalítico, uma vez que, dependendo do arranjo porfirina/suporte semicondutor, há a possibilidade de que a metaloporfirina atue como “antena”, captando a energia da radiação luminosa e transferindo-a para a matriz semicondutora (Figura 6) de maneira a contornar o problema do *band-gap* anteriormente mencionado [64].

Assim, motivado pelos relatos interessantes observados na literatura [28,74–77] empregando metaloporfirinas em sistemas foto assistidos, espera-se que os compostos preparados pela imobilização de metaloporfirinas em sólidos como os semicondutores, particularmente o ZnO, possam apresentar também atividade catalítica diferenciada dos demais sólidos já estudados pelo grupo de pesquisa uma vez que não só a metaloporfirina apresenta atividade catalítica, mas essa atividade pode vir a ser potencializada e/ou modificada pela matriz semicondutora caso efeitos de absorção de luz afetem positivamente a reação catalítica de oxidação investigada.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Preparar sólidos baseados em metaloporfirinas/ZnO para atuarem em sistemas catalíticos de processos heterogêneos em reações de oxidação de alcanos, corantes e reações de produção catalítica de hidrogênio.

2.2 ESPECÍFICOS

- Obter e caracterizar os suportes sólidos baseados em óxidos de zinco com diferentes morfologias
- Imobilizar metaloporfirinas nos sólidos preparados.
- Utilizar os sólidos obtidos como catalisadores em reações de oxidação de diferentes substratos orgânicos incluindo hidrocarbonetos e corantes, em processos químicos e também processos assistidos por radiação luminosa.
- Investigar a influência das propriedades dos sólidos utilizados na imobilização de metaloporfirinas (diferenças composicionais, estruturais, texturais e morfológicas) e a capacidade de imobilização dos complexos bem como seu desempenho catalítico e fotocatalítico.
- Investigar a capacidade de recuperação e reuso dos sólidos catalíticos preparados.
- Investigar a cinética dos sistemas químicos catalíticos explorados nesse trabalho.
- Investigar a capacidade catalítica dos compostos preparados na produção de gás hidrogênio (H₂) em sistemas fotoassistidos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA A REALIZAÇÃO DAS DIFERENTES MEDIDAS APRESENTADAS NESTE TRABALHO

- Espectroscopia Eletrônica na região do ultravioleta e visível (UVVIS): os espectros de UVVIS de soluções dos compostos foram registrados em Espectrofotômetro de UVVIS Varian Cary 100 ou HP8452A usando células de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico, varrendo-se a faixa entre comprimentos de onda de 200 a 800 nm; para os espectros de amostras sólidas foi utilizado o espectrofotômetro Varian Cary 100 e as amostras foram devidamente dispostas em porta-amostras de teflon sendo a faixa de varredura utilizada a mesma empregada nas amostras em solução.

- Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR): as análises de infravermelho foram realizadas em Espectrofotômetro Bomem; preparou-se uma mistura do sólido a ser analisado e brometo de potássio (proporção 1% m/m), macerou-se a mistura até que se formasse uma massa homogênea, em seguida a mistura foi comprimida e empastilhada aplicando-se cerca de 6,5 toneladas de pressão por meio de uma prensa hidráulica para posterior coleta do espectro com uma resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 32 varreduras.

- Difratometria de raios X de pó (DRX): as análises por difratometria de raios X de amostras sólidas em pó foram realizadas no difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando a 40 kV e 40 mA (radiação Cu-K α , $\lambda = 1,5418\text{ \AA}$) com uma velocidade de varredura de $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, na geometria Bragg-Bretano de θ -2 θ ; as amostras foram preparadas a partir de uma suspensão do sólido em pequena quantidade de água desionizada sobre uma placa de vidro na forma de filme fino, secas e analisadas, ou previamente pulverizadas e compactadas diretamente sobre o porta-amostra de vidro e analisadas.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): as análises foram realizadas em um equipamento JEOL-JEM 1200 – 100kV; uma pequena quantidade de amostra sólida foi colocada sobre uma fita dupla face de cobre colada sobre um porta-amostra de alumínio, sendo então metalizada, pela adição de uma fina camada de ouro por uma metalizadora modelo SCD 030 (Balzers - Union FL9496) e analisada no modo varredura.

- Microscopia eletrônica de transmissão (MET): as análises de MET foram efetuadas em um equipamento JEOL-JEM 1200 – 100kV no modo transmissão; uma pequena

quantidade de amostra foi dispersa em acetona com o auxílio de um banho de ultrassom e gotejada em uma grade em cobre (300 mesh) revestida (formvar/carbon) sendo que após a secagem as amostras foram então analisadas.

- Cromatografia a Gás (CG): os produtos das reações de oxidação foram analisados em um cromatógrafo a gás Agilent modelo 6850 com um detector de FID (Ionização em chama); foi utilizada uma coluna capilar DB-WAX de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 25 µm de espessura do filme, a temperatura do injetor 200 °C e do detector 250 °C; o método utilizado foi o de temperatura programada e a análise quantitativa dos produtos de reação foi feita por meio do emprego do método da padronização interna utilizando como padrão interno o n-octanol. A geração de hidrogênio foi acompanhada pela injeção de alíquotas da fase gasosa do sistema em um cromatógrafo a gás Shimadzu 2014 com um detector do tipo TCD (Condutividade térmica) usando uma coluna carboxen 1000 com 4,6 m de comprimento e diâmetro interno de 2,1 mm, previamente calibrado por meio da injeção de volumes conhecidos de um padrão de gás hidrogênio usados para criar uma curva de calibração.

- Adsorção e dessorção de nitrogênio (B.E.T.): as medidas de área superficial específica e porosidade foram determinadas utilizando o equipamento NOVA 1000, marca Quantachrome; as amostras foram previamente degaseificadas a 150 °C por 2 horas, utilizando uma massa de cerca de 0,1 g; as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram obtidas em pressões relativas entre 0,05 e 0,99 e a área superficial calculada usando o método multi-point Brunauer-Emmet- Teller (B.E.T.), com a pressão relativa entre 0,05 e 0,3.

Os demais equipamentos de uso rotineiro cujas especificações não devem intervir nos resultados obtidos no trabalho encontram-se nomeados na Tabela 1.

Tabela 1. Outros equipamentos utilizados durante as etapas experimentais do trabalho.

Equipamento	Marca	Modelo
Evaporador rotativo (Rotoevaporador)	Fisatom	802
Centrífuga	Centribio	80-2B analógica
Banho de ultrassom	Unique	USC – 1600
Estufa	Nevoni	-
Chapas de aquecimento e agitação megnética	Corning	PC620D
pHmetro	Digimed	DM-22
Forno mufla	EDG equipment	3000

3.2 DESCRIÇÃO DOS REAGENTES UTILIZADOS DURANTE AS ETAPAS EXPERIMENTAIS DO TRABALHO

Tabela 2. Lista de reagentes utilizados durante este trabalho, bem como sua procedência e pureza.

Reagente/Solvente	Procedência	Pureza
Acetato de Manganês	Cromato Prod. Quím.	99,0%
Acetona	Vetec	99,5%
Diclorometano	Synth	99,5%
Clorofórmio	Synth	99,0%
Hexano	Synth	98,5%
Metanol	Vetec	99,9%
Etanol	Vetec	99,9%
Acetona	Biotec	99,0%
Brometo de potássio	Aldrich	99,0%
Hidróxido de sódio	Vetec	97,0%
Cloreto de ferro (III)	Vetec	99,0%
Cloreto de ferro (II) tetra-hidratado	Aldrich	99,0%
Cicloexano	Synth	99,0%
Alumina neutra	Carlo Erba	-
Iodobenzeno diacetato	Fluka	-
Ácido oxálico	Isofar	99,5%

Permanganato de potássio	Synth	99,9%
Etanol (HPLC)	Aldrich	HPLC
Peróxido de hidrogênio	Aldrich	35%
ácido 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]acético (TODA)	Aldrich	99,0%
Sulfato de zinco heptaidratado	Emprove Essential	99,0%
Acetato de zinco di-hidratado	Emsure	99,0%
Hidróxido de sódio	Emplura	99,0%
Hidróxido de lítio monoidratado	Aldrich	98,0%
Azul de metileno	Aldrich	82,0%
Acetonitrila	Synth	99,5%
N,N'-dimetilformamida	Vetec	99,8%
n-octanol	Aldrich	99,9%
ZnO	Aldrich	99,0%

3.2.1 Síntese do oxidante iodossilbenzeno

O oxidante iodossilbenzeno foi sintetizado a partir do iodobenzeno diacetato segundo o método proposto por Sharefkin *et al.* [78].

Foram pesados 3,4984 g de Iodobenzeno diacetato e em seguida foram adicionados gota a gota 17,0 mL da solução de NaOH (3 mol/L) sob agitação manual constante com o bastão de vidro observando a mudança da cor do sólido de branca para amarela. Em seguida o béquer foi protegido da luz com papel alumínio e mantido ao abrigo da luz por 45 minutos. Após isso, foram adicionados 100 mL de água ao sólido para a sua lavagem. A suspensão foi então filtrada a vácuo com um funil de Büchner. O sólido foi lavado com mais 6 frações de 30 mL de água, seguindo o mesmo procedimento. Em seguida o sólido foi deixado sob vácuo por cerca de 10 minutos a fim de remover o máximo de água possível. Após isso, o sólido resultante foi lavado novamente com 4 frações de 1 mL cada de clorofórmio e então armazenado em dessecador a vácuo para completa secagem por 3 dias. A porcentagem de pureza do sólido foi determinada por titulação iodométrica [79], resultando num valor de 99,6%.

3.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PORFIRINAS

A síntese da porfirina [H₂(TDFPP)] foi executada seguindo metodologias propostas na literatura [80–84] e já amplamente implementada em nosso grupo.

A porfirina base livre [H₂(TDFPP)] utilizada neste trabalho foi sintetizada e purificada baseando-se na metodologia proposta por Lindsey [81]. A síntese de porfirinas utilizando este método ocorre por meio da reação de condensação entre o pirrol e o respectivo aldeído, no caso da [H₂(TDFPP)], o 2,6-difluorbenzaldeído e utilizando-se como solvente diclorometano. Na presença de um catalisador ácido (eterato de trifluoreto de boro) em temperatura ambiente.

A reação foi acompanhada por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível, onde o monitoramento da banda entre 250 e 350 nm fornece informação acerca da formação do intermediário de reação, o porfirinogênio. Após a identificação desse intermediário, o oxidante 2,3-dicloro-5,6-diciano-p-benzoquinona (DDQ) é adicionado ao meio de reação para realizar a oxidação do porfirinogênio à porfirina, cuja formação é caracterizada pelo surgimento de uma intensa banda na região de 400 nm (banda Soret), e quatro bandas de menor intensidade na região entre 500 e 650 nm (bandas Q) [85].

A sulfonação da porfirina base livre foi realizada a partir do procedimento adaptado do que foi descrito por Turk [32,83]. Uma massa da porfirina [H₂(TDFPP)] foi transferida para um balão de fundo redondo e haste alta. Sob agitação magnética adicionou-se lentamente 4 mL de ácido sulfúrico concentrado, resultando em uma solução verde escura. A qual foi mantida sob refluxo (180 °C) e agitação magnética por 7 horas. Em seguida, desligou-se o aquecimento e a agitação foi mantida por mais 42 horas a temperatura ambiente.

Após isso, neutralizou-se a solução por meio da adição lenta de solução aquosa de NaOH (cerca de 1 mol·L⁻¹) até pH próximo de 7. Observou-se a precipitação de um sólido marrom que foi filtrado, lavado exaustivamente com água e em seguida seco em estufa. Posteriormente, o sólido foi dissolvido em metanol e novamente filtrado e seco com o auxílio de um evaporador rotativo.

Os compostos obtidos foram purificados por cromatografia em coluna, filtrações ou processos de recristalização.

3.4 METALAÇÃO DAS PORFIRINAS BASE LIVRE

3.4.1 Preparação do complexo 5,10,15,20-tetrakis-2,6-difluor-4-sulfonato fenilporfirinato ferro(III) - $[\text{Fe}(\text{TDFSP})]^{3-}$ (FeP)

A metalação da porfirina tetra-aniônica base livre $[\text{H}_2(\text{TDFSP})]\text{Na}_4$, previamente sintetizada, foi realizada segundo a metodologia descrita por Adler *et al.* [84]. Foram pesados 49,71 mg ($4,2 \cdot 10^{-5}$ mol) de porfirina base livre, os quais foram dissolvidos em 25 mL N,N'-dimetilformamida e levado a refluxo sob atmosfera de argônio. Após estabelecido o refluxo foram adicionados 36 mg de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($1,81 \cdot 10^{-4}$ mol) e após a adição a reação foi acompanhada por meio de espectroscopia UVVIS e também por cromatografia em camada delgada (CCD) sendo o sistema aberto para a atmosfera ambiente cerca de 4 horas após a adição do $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Após 45 horas a reação foi interrompida quando a presença da porfirina metalada foi observada.

O solvente foi eliminado da reação por meio de um evaporador rotatório e a purificação se procedeu por meio da cromatografia em coluna empregando como fase estacionária resina Sephadex e água como fase móvel. Foram eluídas duas frações sendo que a primeira delas apresentou espectro na região do ultravioleta e visível compatível com uma mistura de porfirina base livre e de FeP. Esta fração teve seu volume reduzido utilizando-se um evaporador rotatório e foi passada por uma nova coluna de Sephadex e a fração que foi eluída foi novamente analisada por UVVIS e CCD mostrando tratar-se então da FeP pura (40,6 mg - 72% de rendimento).

3.4.2 Preparação do complexo 5,10,15,20-tetrakis-4-metilpiridilporfirina manganês(III) $[\text{Mn}(\text{T4MPyP})]^{5+}$ (MnP)

A metaloporfirina catiônica de manganês(III), foi previamente sintetizada pelo grupo do professor Júlio Santos Rebouças da UFPB por procedimento semelhante ao descrito no item anterior para a FeP, purificada, armazenada e posteriormente utilizada nesse trabalho sem nenhum tipo de tratamento prévio após a verificação de seu perfil espectral na região do ultravioleta e visível [42,44].

3.4.3 Síntese de óxido de zinco na morfologia de nanobastões (ZnO_{NB})

A tentativa de obtenção de nanobastões de óxido de zinco foi feita seguindo a metodologia descrita por Cheng *et al.* [86], porém com algumas modificações.

Foram preparadas soluções etanólicas de hidróxido de sódio (0,5 mol·L⁻¹) e de acetato de zinco (0,1 mol·L⁻¹) a temperatura ambiente. 33 mL da solução de acetato de zinco e 66 mL da solução de hidróxido de sódio foram misturados em um frasco de teflon, o qual foi colocado dentro de um reator de aço inox e levado a condições solvotérmicas a 150 °C por 24 horas. Após isso o sobrenadante foi coletado e o sólido branco formado durante a reação lavado com água desionizada, em etapas de centrifugação, até o pH neutro. Por fim o sólido foi lavado uma última vez com etanol e deixado para secar em estufa a 80 °C por 48 horas e posteriormente caracterizado por FTIR, DRX, MEV, MET e UVVIS (0,966 g, 72% de rendimento).

3.4.4 Síntese de óxido de zinco na morfologia de nanoflores (ZnO_{NF})

Para se obter o óxido de zinco com uma morfologia diferenciada de “nanoflores” foi utilizada a metodologia descrita por Bernhardt *et al.* [73]. Porém, a fim de se obter maior massa do material possível, as quantidades de reagentes foram dobradas em relação ao procedimento descrito originalmente. Considerando isso, foram preparados 50 mL de uma solução 0,2 mol·L⁻¹ de sulfato de zinco hepta-hidratado. Essa solução foi adicionada à 100 mL de uma solução 0,2 mol·L⁻¹ de ácido 2-[2-(2-metoxietioxi)etoxi]acético (TODA) resultando em 150 mL de uma solução 1:2 em quantidade de matéria Zn²⁺/TODA.

Em seguida, à solução Zn²⁺/TODA foi efetuada a adição, gota a gota, de 50 mL de uma solução de NaOH (aproximadamente 4 mol·L⁻¹), sendo o sistema mantido sob agitação magnética por 5 minutos. Após este período, o sólido formado foi centrifugado a 4000 rpm durante 10 minutos e lavado em três etapas de centrifugação/lavagem, uma vez com água e duas vezes com etanol, usando porções de 10 mL dos solventes. Por fim o sólido foi seco em estufa a 90 °C por 18 horas. O material foi analisado por DRX, FTIR, UVVIS, MEV e MET (88% de rendimento em massa, 0,716 g).

3.4.5 Síntese de óxido de zinco na morfologia de nanoesferas (ZnO_{NS})

Para a síntese do ZnO_{NS} foi utilizado o procedimento descrito pelo grupo de pesquisa na Friedrich-Alexander Universität, o qual é uma adaptação do método descrito por Kawano [87].

Uma massa do sal de Zn(CH₃COO)₂·2H₂O (3,94 g, 219,53 g·mol⁻¹) foi dissolvida em 120 mL de água desionizada a temperatura ambiente e a solução foi mantida sob agitação até a completa dissolução do sólido (cerca de um minuto) gerando uma solução 0,15 mol·L⁻¹. Simultaneamente uma dispersão foi preparada com 1,241 g de LiOH·H₂O (41,96 g·mol⁻¹) e 200 mL de etanol, sob agitação por 30 minutos, de maneira que ao fim deste tempo uma fina dispersão branca foi obtida de concentração de 0,15 mol·L⁻¹.

A dispersão de LiOH foi transferida para um funil de adição e lentamente gotejada sobre a solução de ZnAc₂ (onde Ac = íon acetato, CH₃COO⁻) sob vigorosa agitação a temperatura ambiente de maneira que a adição levou aproximadamente 30 minutos. Um sólido branco foi sendo gerado ao longo da adição e, após o fim desta etapa, o sistema permaneceu sob agitação por mais 2 minutos. Após isso o conteúdo foi dividido em dois frascos de centrifugação e centrifugados a 4000 rpm por 5 minutos, sendo a fase aquosa removida utilizando uma pipeta de Pasteur. Para uma segunda etapa de centrifugação/lavagem do sólido preparado, a cada tubo foi adicionado 10 mL de etanol e novamente, o conteúdo foi centrifugado por 5 minutos a 4000 rpm. Uma terceira lavagem com a mesma quantidade de etanol foi efetuada de maneira a repetir o passo anterior de lavagem/centrifugação e, ao fim desta etapa, todo o sobrenadante dos tubos foi removido. Por fim o sólido foi seco em estufa a 90 °C por 18 horas para ser posteriormente caracterizado por FTIR, DRX, MEV, MET e UVVIS (1,11 g, 76% de rendimento).

3.4.6 Síntese do óxido de zinco obtido a partir da decomposição térmica do hidroxinitrato de zinco (ZHN)

Uma massa do sólido ZHN, previamente preparada por outro membro do grupo de pesquisa (150 mg) [88] foi pesada em um cadinho de porcelana e levada a um forno mufla numa rampa de aquecimento de 100 °C/hora até 500 °C, permanecendo então a essa temperatura por mais uma hora. O material foi deixado resfriando dentro da mufla

até próximo da temperatura ambiente e posteriormente armazenado (97,79 mg, um rendimento de 92%) e caracterizado por FTIR, DRX, MEV, MET e UVVIS.

3.4.7 Óxido de zinco comercial (ZnO_c)

Para fins comparativos, nesse trabalho também foi utilizado o óxido de zinco comercial (Sigma Aldrich >99,0%), sem que nenhum tipo de pré-tratamento fosse feito, sendo esse empregado como controle para as reações realizadas. Assim como os demais óxidos, este foi analisado por FTIR, DRX, MEV, MET e UVVIS.

3.4.8 Estimativa do *band gap* óptico dos sólidos produzidos

Após a obtenção dos espectros eletrônicos de UVVIS para amostra sólida dos ZnO preparados, estes foram usados para estimar o *band gap* óptico dos materiais. Isso foi feito traçando-se manualmente uma reta tangente na seção ascendente da única banda de absorbância apresentada nos espectros dos ZnO e com o auxílio de uma linha horizontal traçada prolongando-se a linha base da região em que a amostra não apresenta absorção. Após isso verifica-se o valor em que essas linhas se interceptam, é então determinado o valor correspondente no eixo do comprimento de onda e utilizando-se a equação de Einstein este valor é convertido de comprimento de onda para energia (Figura 7).

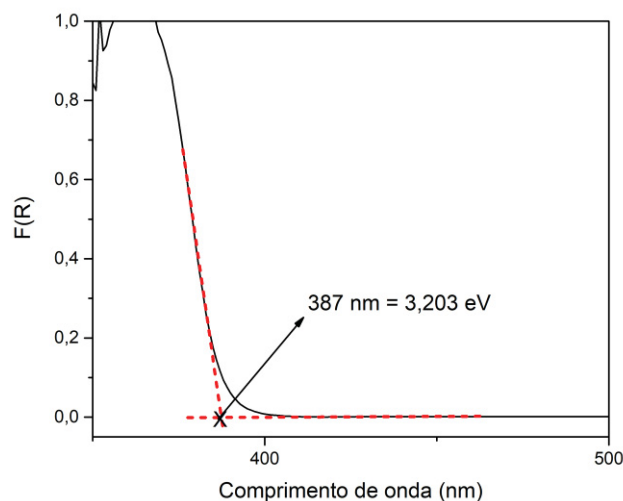


Figura 7. Espectro de UVVIS de sólido exemplificando o procedimento utilizado para se estimar o *band gap* dos sólidos preparados neste trabalho.

3.5 IMOBILIZAÇÃO DAS METALOPORFIRINAS ([Mn(T₄MPyP)] (MnP) E [Fe(TDFSPP)] (FeP)) NOS SÓLIDOS ZnO_{NS}, ZnO_C, ZnO_{NF}, ZnO_{NB} E ZnO_{ZHN}

Para a imobilização das metaloporfirinas MnP e FeP no sólido de ZnO_{NS} adotou-se o seguinte procedimento. A um volume de 5,0 mL de solução etanólica da metaloporfirina (MnP = $1,92 \cdot 10^{-4}$ mol·L⁻¹ ou FeP = $1,74 \cdot 10^{-4}$ mol·L⁻¹) adicionou-se 20,0 mL de uma dispersão do sólido ZnO_{NS} (cerca de 7,5 mg·mL⁻¹). A dispersão permaneceu sob agitação a temperatura ambiente por 5 horas e, ao fim deste tempo, foi centrifugada e todo o sobrenadante quantitativamente coletado e avolumado para posterior análise por UVVIS, a fim de se estimar indiretamente a quantidade de metaloporfirina imobilizada por massa de sólido (*loading* mol/g), por meio do prévio conhecimento do valor da absorvidade molar (ϵ) da Banda Soret dos complexos no meio solvente utilizado (ϵ (FeP, 390 nm) = 102284 ± 5641 L·mol⁻¹·cm⁻¹ e ϵ (MnP, 464 nm) = 80221 ± 2299 L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Os sólidos foram secos a 80 °C por 48 horas e nomeados MnP-ZnO_{NS} e FeP-ZnO_{NS}.

O mesmo procedimento foi adotado para a imobilização das duas metaloporfirinas nos demais sólidos de óxido de zinco preparados, resultando nos

sólidos denominados MnP-ZnO_C, FeP-ZnO_C, MnP-ZnO_{NB}, FeP-ZnO_{NB}, MnP-ZnO_{NF}, FeP-ZnO_{NF}, MnP-ZnO_{ZHN} e FeP-ZnO_{ZHN}.

3.6 ESTUDOS DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS SÓLIDOS OBTIDOS PELA IMOBILIZAÇÃO DAS METALOPORFIRINAS NOS ÓXIDO DE ZINCO PREPARADOS

3.6.1 Determinação do coeficiente de absorvidade molar do corante azul de metileno (MB) em água.

Inicialmente foi preparada uma de solução aquosa de MB pela dissolução de aproximadamente 1 mg em um balão volumétrico de 100 mL, resultando em uma solução de concentração de cerca de $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Uma alíquota de 2 mL desta solução foi transferida para uma célula espectrométrica especialmente feita para esse fim em nosso grupo, com capacidade para 25 mL e caminho óptico de 1 cm, o espectro eletrônico foi então registrado e a solução diluída pela adição de 1,0 mL de água, homogeneizada e novamente o espectro eletrônico da solução foi registrado.

Seguiu-se fazendo diluições por meio de adições de volumes conhecidos de água, até que a absorbância da banda com máximo em 664 nm ficasse próxima de 0,1 e com base na lei de Lambert-Beer e na relação linear entre absorbância e concentração o coeficiente de absorvidade molar foi calculado.

3.6.2 Estudos da atividade catalítica na degradação do corante MB

Para os estudos catalíticos exploratórios dos materiais preparados em reações de degradação de corantes, foi utilizado como substrato o corante azul de metileno (MB) e como oxidante o peróxido de hidrogênio em solução aquosa. Foi utilizada uma proporção molar de 1:2500:50 entre os componentes da reação (catalisador/oxidante/substrato) sendo que para estas reações preliminares a quantidade de catalisador foi fixada em 1 mg por reação, visto se ter pouca quantidade de cada um dos catalisadores.

À primeira vista o excesso de 2500 mols de oxidante com relação aos demais componentes da reação parece grande, porém como se tratava de uma solução de peróxido de hidrogênio, para garantir que houvesse oxidante o suficiente mesmo com o desproporcionamento tipicamente observado foi necessário um excesso aumentado, porém este excesso também pode acabar por viabilizar a destruição da metaloporfirina pelo oxidante.

Como exemplo de procedimento padrão adotado nas reações catalíticas, foi preparada uma solução aquosa do corante MB ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) bem como uma solução aquosa $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio. Partindo-se do conhecimento do valor do *loading* de cada sólido (Tabela 4) calculou-se os volumes adequados de cada solução para que a proporção molar idealizada fosse obedecida, por exemplo: MnP-ZnO_{NF} (*loading* = $5,59 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$) 2,8 mL da solução de H₂O₂ e 2,8 mL da solução de MB.

Ao frasco de reação foi primeiramente adicionado o catalisador, em seguida a solução de MB e por último a solução de H₂O₂ e o sistema foi mantido sob agitação magnética a temperatura ambiente por três horas.

Para avaliar o progresso da reação, findo o tempo programado, uma alíquota de 0,3 mL da reação foi coletada e diluída em um balão volumétrico de 2,0 mL com água desionizada. A solução foi analisada pelo registro de espectros de UVVIS e o teor de branqueamento da solução de corante, sugerindo a sua degradação catalítica, foi calculado com base nos espectros registrados, pelo valor da absorvância da sua banda com máximo em 664 nm que permite determinar a concentração da solução, baseado no conhecimento prévio do valor da absorvidade molar no mesmo meio solvente utilizado ($\epsilon = 58210 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$). A porcentagem de degradação catalítica do corante pelo processo de oxidação com peróxido de hidrogênio foi expressa por: porcentagem (%) = $100 \cdot (C_0 - C / C_0)$ onde C = a concentração final do corante no meio e C₀ é a concentração inicial e para maior confiabilidade as reações catalíticas empregando cada um dos sólidos foram feitas ao menos em duplicata.

As reações realizadas como controle utilizando os óxidos sem metaloporfirinas imobilizadas e também aquelas sem a presença de nenhum óxido de zinco, foram executadas utilizando-se as mesmas quantidades de reagentes e condições adotadas para as demais reações, apenas excluindo-se o catalisador ou utilizando os sólidos de óxido de zinco puros ao invés dos que continham metaloporfirinas.

O mesmo procedimento experimental foi adotado para as reações assistidas por luz, porém, as reações foram realizadas dentro de uma caixa (Figura 8) disponibilizada

pelo laboratório do Professor Dr. Patrício Peralta Zamora (DQ/UFPR). Dentro da caixa foi sempre mantida uma distância de 10 cm entre a lâmpada (fonte de radiação) e a superfície da solução irradiada (Figura 9). A fonte de radiação também foi modificada de acordo com a necessidade. Nestes experimentos foram utilizados uma lâmpada Avant halógena dicróica (H-d) com potência de 50 W, tensão de 12 V, base G5,3, Intensidade luminosa 1750 cd e temperatura da Cor de 3000K e uma lâmpada halógena tradicional (H) de 250W de potência, tensão 220 V e base tipo E-11.



Figura 8. Foto representativa da caixa utilizada para reações de oxidação na presença de radiação luminosa (65 cm de altura, 55 cm de largura, e 55 cm de profundidade).

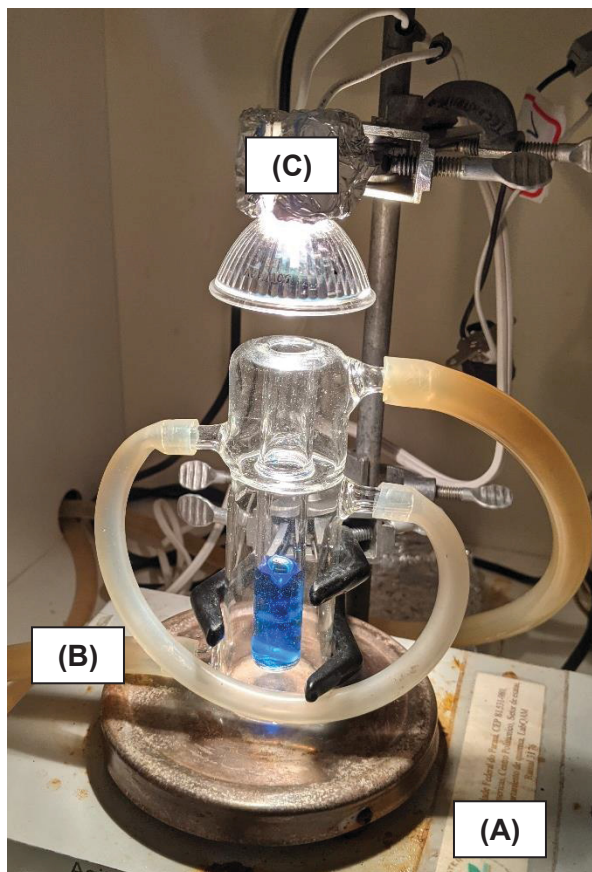


Figura 9. Aproximação mostrando o interior da caixa utilizada para as reações e evidenciando o posicionamento dos componentes do sistema (A) chapa de agitação, (B) Mangueiras do sistema de resfriamento e (C) fonte de radiação.

O reator de vidro utilizado nas reações (Anexo I) foi desenhado pelo grupo de pesquisa e possui uma câmara central, a qual comporta a o sistema reacional em si (solvente, substrato catalisador e oxidante) e paredes ocas formando duas câmaras diferentes para o resfriamento pela passagem de líquido possibilitada pelas aberturas localizadas em cada uma delas. O reator foi idealizado desta maneira para que pudessem ser utilizadas temperaturas diferentes nas câmaras de resfriamento, porém em todos os experimentos descritos neste trabalho as câmaras foram interconectadas fazendo com que elas operassem na mesma temperatura.

3.6.3 Atividade catalítica na oxidação do cicloexano

Para este estudo a proporção molar entre catalisador, oxidante e substrato escolhida inicialmente foi de 1:100:1000 respectivamente sendo que o oxidante utilizado neste caso foi o oxidante modelo, iodosilbenzeno e o substrato foi o hidrocarboneto

cíclico e saturado cicloexano. Durante a realização dos estudos, no entanto, também foram feitas reações em que a proporção entre catalisador/oxidante/substrato foi modificada para 1:20:1000 e massa de catalisador utilizada por reação passou a ser cerca de 10 mg, alterando-se também proporcionalmente a quantidade de oxidante e substrato utilizadas, porém mantendo-se o volume de 1,0 mL de solvente adicionado à reação.

Para a realização destas reações inicialmente uma massa de cerca de 1 mg do iodosilbenzeno foi pesada diretamente no frasco de reação, ao que em seguida adicionou-se cerca de 1 mg de catalisador, posteriormente 1,0 mL de acetonitrila utilizada como solvente e por fim 4,5 μL de cicloexano, o tempo de reação foi fixado em uma hora e a temperatura em 25 °C [24,31].

No caso das reações foto assistidas a lâmpada utilizada como fonte de radiação foi então imediatamente posicionada sobre o sistema, ligada e o tempo de reação teve sua contagem iniciada. O sistema é irradiado por cima, para que a radiação emitida pela lâmpada possa chegar ao sistema pela abertura no topo de reator, sem que seja filtrada por suas paredes de vidro.

Após o tempo de reação pré-determinado ocorreu a adição de 100 μL de uma solução saturada de sulfito de sódio (inibidor da reação) para cada miligrama de oxidante utilizado. Além disso, foi também adicionado 200 μL de metanol para a completa solubilização de qualquer quantidade restante do oxidante.

O conteúdo do frasco de reação foi transferido quantitativamente para um tubo de centrífuga e centrifugado por 10 minutos a 4000 rpm. Após isso o sobrenadante foi coletado e transferido para um balão volumétrico de 2,0 mL e ao tubo foram adicionados mais 200 μL de acetonitrila, o sólido foi então redisperso por agitação e o tubo foi novamente centrifugado por mais 10 minutos a 4000 rpm. Essa etapa de coleta do sobrenadante, adição de nova alíquota de solvente e redispersão foi repetida mais duas vezes e o sobrenadante coletado em cada etapa foi adicionado quantitativamente ao mesmo balão contendo o sobrenadante inicial sendo por fim este balão avolumado.

Uma alíquota de 250 μL da solução contida no balão volumétrico de 2,0 mL foi separada e a ela foi adicionado 25 μL de uma solução de n-octanol ($1,21 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) previamente preparada (padrão interno). Cerca de 2,5 μL desta solução foram analisados por cromatografia gasosa, todas as análises e quantificações foram feitas ao menos em duplicata.

3.6.4 Atividade catalítica na geração de hidrogênio

Em um béquer de 50 mL foram adicionados água destilada (18,2 mL) e 10% de trietanolamina, TEOA (1,8 mL) (reagente de sacrifício) e a mistura foi mantida em banho de ultrassom por aproximadamente 2 minutos para sua homogeneização. Após esse tempo, adicionou-se o fotocatalisador (óxido de zinco ou óxido de zinco contendo FeP ou MnP imobilizada) na solução água/TEOA e a dispersão gerada foi mantida novamente em banho de ultrassom para total homogeneização. O sistema água/TEOA/fotocatalisador foi transferido para um reator de quartzo (Figura 11), o qual foi em seguida purgado com argônio para se manter a atmosfera inerte. Antes do início da reação fotocatalítica, uma alíquota de gás contido no reator foi coletada a fim de se comprovar que não havia ainda produção de hidrogênio na ausência de luz. A reação foi executada na presença de um feixe de luz gerado por um simulador adequado da luz solar por 6 horas (Figura 10). A evolução de $H_2(g)$ foi monitorada pela coleta manual de 300 μL do gás hidrogênio produzido na reação utilizando uma seringa Hamilton® de 500 μL em intervalos de tempo de 1 hora, totalizando 6 horas de fotocatalise. A quantificação do gás H_2 produzida foi feita por meio da injeção das alíquotas coletadas em um cromatógrafo a gás com detector de condutividade térmica onde uma curva de calibração para gás hidrogênio foi previamente construída e utilizada para as quantificações.



Figura 10. Foto do sistema utilizado para os experimentos de produção de hidrogênio. A esquerda no interior da capela encontra-se o simulador solar, e em frente a ele o reator de quartzo sendo iluminado. No lado direito pode ser visto o cromatógrafo utilizado para a quantificação do gás hidrogênio produzido. As estruturas representadas nas figuras estão localizadas no Laboratório de Materiais Inorgânicos, LMI, do Departamento de Química da UFSM e gentilmente disponibilizada pelo Prof. Ernesto S. Lang.

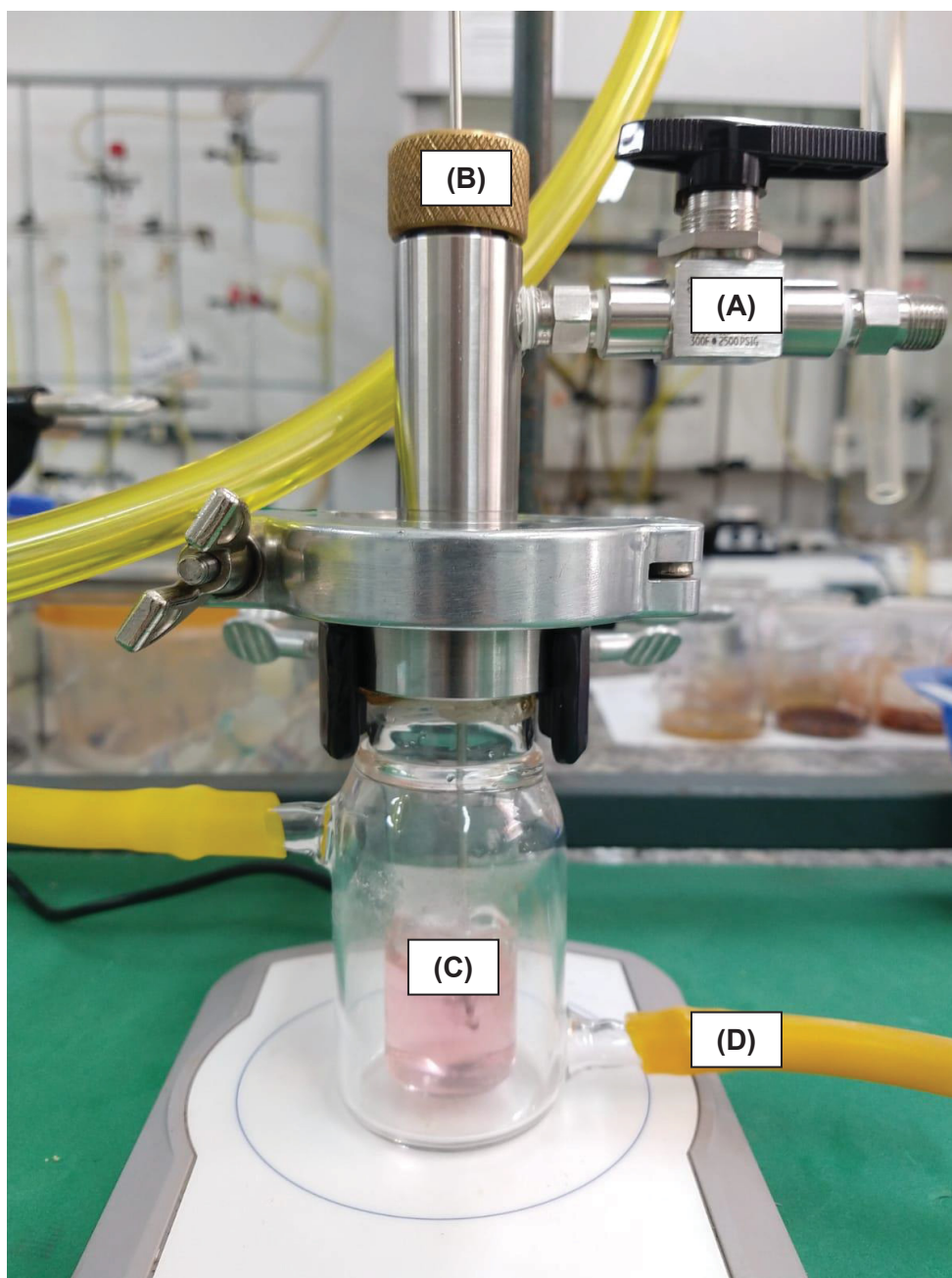


Figura 11. Fotografia do reator de quartzo onde foram realizadas as reações de geração de hidrogênio. (A) Válvula utilizada para purga com argônio (B) Válvula por onde é feita a coleta das alíquotas (C) compartimento onde a reação é realizada (D) mangueiras de entrada e saída do sistema de resfriamento por circulação de líquido

PARTE 1

OXIDAÇÃO DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA REFERENTE À PARTE 1

Devido as suas propriedades já mencionadas na parte introdutória dessa tese, o óxido de zinco em suas mais diversas morfologias tem sido utilizado como catalisador para diferentes reações as quais se aproveitam o potencial redox apresentado pelo par elétron-vacância gerados por este material considerado um semicondutor [74].

Nas últimas décadas muitos autores tem buscado utilizar o óxido de zinco, puro ou em compósitos, combinados com os mais diversos materiais e compostos para a degradação, geralmente oxidativa, de moléculas orgânicas que podem ser consideradas poluentes tais como antibióticos, inseticidas ou corantes [66,89–92], ou seja, um foco mais voltado para o meio ambiente.

Em alguns casos apenas o óxido de zinco é utilizado como como a espécie catalítica, em experimentos irradiados por luz descritos por Dehghani *et al.* [89]. Nesse trabalho os autores mostram a fotodegradação de compostos organofosforados, principalmente pesticidas catalisada por óxido de zinco comercial, trazendo aumentos significativos da decomposição dos pesticidas em algumas das condições estudadas quando comparado ao sistema sem a presença do óxido de zinco.

Outra aplicação similar é a estudada por Muruganadham *et al.* [90] onde nanotubos de óxido de zinco sintetizados pelos autores são utilizados como catalisadores na reação de ozonação do acetado de 2-etoxietila (2-EEA), utilizado como poluente modelo. Foi observado que na presença das partículas de óxido de zinco os subindo de 50,7% no controle sem ZnO para 90,4% de degradação do 2-EEA em 150 minutos de reação.

Há alguns meses, Koutavarapu *et al.* [66] apresentou um compósito de óxido de zinco e sulfeto de sódio e bismuto o qual foi sintetizado com o intuito de se ajustar as energias envolvidas nos *band-gap* do óxido de zinco pela sensibilização com o NaBiS₂ de maneira que fosse possível realizar a degradação da tetraciclina, que é um antibiótico amplamente utilizado e muito solúvel em água. Os autores descrevem resultados de 98% de degradação em 1,5 hora em um sistema irradiado com luz solar. Além disso, o uso de sequestradores de radicais também ajudou os autores a concluir que o radical superóxido gerado pela interação entre os elétrons excitados à banda de condução e moléculas de oxigênio adsorvidas no compósito são os principais responsáveis pela degradação da tetraciclina.

Mais recentemente também é possível observar trabalhos os quais propõem o emprego de óxido de zinco funcionalizado com porfirinas e metaloporfirinas uma vez que, como mencionado anteriormente, essas moléculas podem agir de maneira a captar energia da radiação luminosa na faixa de comprimentos de onda da luz visível e promover a injeção de elétrons para o semicondutor (Figura 6) [28,72,73].

Em geral, a grande maioria dos trabalhos empregando ZnO/MP, tem por objetivo a oxidação completa, ou mineralização (transformação em dióxido de carbono e água) de diferentes substratos e de compostos orgânicos considerados prejudiciais, por algum motivo, principalmente se descartados sem que haja algum tratamento prévio. Nesse sentido, por exemplo, Rabbani *et al.* [93] mostrou que diferentes óxidos de zinco modificados com metais ou a porfirina meso-tetrakis sulfonatofenil porfirina apresentam resultados de degradação de 99% do corante MB em 3 horas sob radiação na região do visível proveniente de uma lâmpada de tungstênio de 400 W e radiação na região do ultravioleta de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W. Li *et al.* [75] empregou duas metaloporfirinas, uma aniônica e uma catiônica, interagindo entre si formando agregados e, posteriormente, levadas a interagir com microbastões de ZnO resultaram em sólidos os quais foram empregados na degradação do corante rodamina B, resultando em valores de degradação superiores a 90% após cerca de uma hora de irradiação empregando uma lâmpada de tungstênio de 1000 W capaz de emitir na região de comprimento de onda do visível utilizando apenas oxigênio como oxidante.

Resultado semelhante de porcentagem de degradação foi obtido por Sun *et al.* [74] que também empregou o corante rodamina B usando como catalisador óxido de zinco contendo uma metaloporfirina não simétrica (cobre(II) 5-mono-[4-(2-etil-*p*-hidroxibenzoato)etoxila]-10,15,20-trifenilporfirina) (Figura 12) imobilizada em um sistema o qual era irradiado por uma lâmpada de tungstênio de 400 W com um filtro para comprimentos de onda menores que 420 nm.

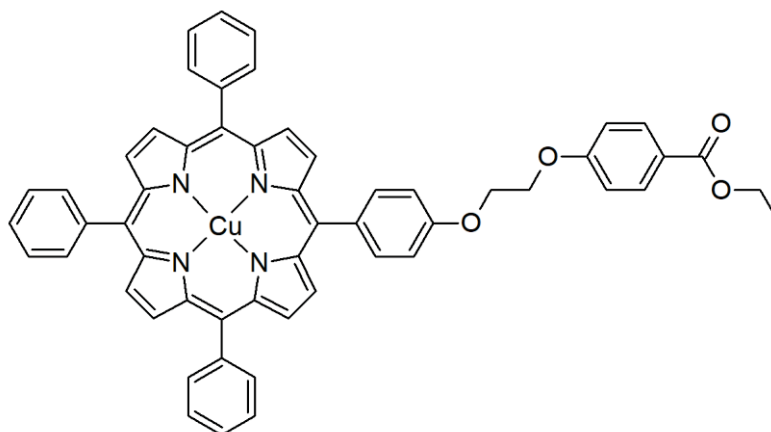
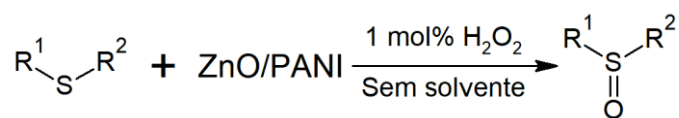


Figura 12. Representação da estrutura da metaloporfirina imobilizada no ZnO por Sun *et al.* em seu trabalho [74].

Nos trabalhos mencionados, apesar de todos se proporem a realizar degradação de substrato orgânico, não são avaliadas as espécies provenientes desta degradação de maneira que apesar das lâmpadas de alta potência utilizadas nos sistemas é difícil provar que está havendo de fato a mineralização do substrato de interesse. No caso dos corantes MB e rodamina B geralmente só há o monitoramento do decréscimo da absorvância de uma banda em específico por meio de espectroscopia eletrônica. Sendo assim fica difícil concluir se a degradação total dos substratos foi alcançada.

Apesar dos trabalhos mencionados, onde o emprego do óxido de zinco ou do óxido de zinco modificado pela presença de diferentes espécies capazes de agir por si só como catalisador ou atuar como sensibilizador do semicondutor facilitando a geração de espécies reativas e que podem levar à mineralização completa do substrato, serem mais comuns e numerosos, pode-se observar também relatos menos frequentes de sistemas catalíticos onde há a oxidação de moléculas específicas a determinados produtos, gerando funções oxigenadas que podem agregar valor ao substrato da reação, transformando-o em um material de maior importância industrial.

Sharma *et al.* [94] empregou o ZnO é disperso em uma matriz polimérica de polianilina, para a produção do compósito (ZnO/PANI) o qual foi utilizado como catalisador em reações de oxidação de diversos sulfetos orgânicos com o objetivo de se obter os respectivos sulfóxidos, os quais são importantes intermediários em reações industriais. Os resultados mostraram alto rendimento e principalmente seletividade da reação catalítica aos sulfóxidos mesmo utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante. Gerando assim um sistema que como dito pelos autores era “*limpo, seguro e simples*”.



R¹ = alquil ou aril R² = alquil

Figura 13. Representação simplificada da reação de oxidação de sulfetos estudada por Sharma *et al.* [94].

Wu *et al.* [95] empregou um compósito ZnO-Au visando modular, durante o processo de síntese, a quantidade de vacâncias de oxigênio presentes como defeitos estruturais no óxido de zinco, uma vez que estas vacâncias têm potencial de atrair densidade eletrônica das partículas de ouro do compósito, deixando-as com um aspecto ácido de Lewis mais pronunciado, o que facilita a reação com o substrato. O compósito preparado foi usado como catalisador na reação de oxidação do glicerol de maneira a produzir seletivamente di-hidroxiacetona cuja produção, segundo os autores, é relacionada aos sítios catalíticos vizinhos das vacâncias de oxigênio anteriormente mencionadas.

Feng *et al.* [96] imobilizou uma família de manganês porfirinas em diversos suportes, dentre eles o óxido de zinco sendo que o catalisador proveniente da imobilização da manganês(III) 5,10,15,20-tetrakis-4-nitrofenilporfirina em ZnO mostrou a maior seletividade para a produção de cicloexanol (razão álcool/cetona aproximadamente 3:1) e cerca de 8% de conversão do substrato na reação de oxidação do cicloexano utilizando oxigênio molecular como oxidante em condições razoavelmente drásticas de reação quando comparadas às deste trabalho como temperaturas de 150 °C e pressões de oxigênio elevadas.

Por outro lado Machado *et al.* [97], mais recentemente, mostrou que diferentes metaloporfirinas, dentre elas a mesma ferro porfirina que neste trabalho está sendo denominada FeP, quando imobilizadas em óxido de zinco proveniente da decomposição hidrotérmica do hidroxinitrato de zinco *in situ*, estratégia inédita até então, são catalisadores eficientes e seletivos para a oxidação de cicloexano levando a obtenção de cerca de 20% de rendimento considerando-se álcool e cetona, sendo a razão álcool/cetona obtida de 18:1, em um sistema sem irradiação, a temperatura e pressão ambiente. Neste sistema os controles utilizando apenas óxido de zinco praticamente não apresentaram nenhum rendimento sugerindo que o óxido por si só não é capaz de agir como catalisador nessa reação servindo apenas como suporte para a FeP.

Porém, o trabalho de Machado *et al.* não explorou a possibilidade de irradiar o sistema FeP-ZnO aproveitando assim as propriedades semicondutoras do suporte e a possível sinergia gerada pela capacidade da FeP de interagir com radiação na faixa de comprimentos de onda da luz visível. Além disso, até o momento da escrita deste trabalho não foram encontrados outros trabalhos os quais exploram as possibilidades de se tirar proveito da potencial fotoatividade dos sistemas metaloporfirina-óxido de zinco visando gerar produtos de interesse industrial ou de valor agregado sob condições brandas de reação.

Durante a busca por sistemas envolvendo óxido de zinco é possível encontrar uma miríade de formas e tamanhos de partícula para este material, isso acontece pois as partículas resultantes são extremamente dependentes de alguns fatores sintéticos, como descrito por Music *et al.* [98], por exemplo se o pH inicial da síntese do ZnO for básico (pH ~8-11) o intermediário para a formação do óxido pode ser um hidroxissal baseado no reagente fonte de íons zinco; se o meio estiver ainda mais básico (pH ~13) o intermediário deve ser o hidróxido de zinco ($Zn(OH)_4^{2-}$). Além disso, os íons envolvidos na síntese também podem influenciar na difusão dos intermediários durante as etapas de nucleação e crescimento de partículas levando a diferentes formas e tamanhos.

Outras variações exploradas para a obtenção de óxidos com morfologias diferenciadas é a presença e concentração de um agente direcionador de crescimento, normalmente um surfactante, como explorado por Eadi *et al.* [99] que utiliza a presença do surfactante dodecil sulfato de sódio resultando em estruturas do tipo alteres.

Apesar de a sensibilidade deste sistema poder gerar problemas com reprodutividade, também mostra que é possível, por meio de pequenas mudanças ajustar o tipo de partícula obtida. Este é um fator que pode ter influência nas propriedades ópticas do ZnO obtido já que na escala nano de tamanho os efeitos quânticos passam a ter maior importância, fazendo com que o tamanho e a forma das partículas possam interferir no *band-gap* no material obtido.

Além disso, o óxido de zinco é um sólido que pode ser considerado como um material cuja estrutura cristalina é polar, pois durante a sua síntese e o crescimento de suas partículas, ocorre a formação de planos atômicos alternados ricos em íons zinco, os quais podem atrair ânions e planos ricos em íons oxigênio, os quais podem atrair cátions (Figura 14) [100–102]. Desta maneira, dependendo do tamanho e morfologia das partículas obtidas, óxido de zinco podem ser utilizados como suportes para interagir com materiais carregados tanto positiva quanto negativamente [100,101].

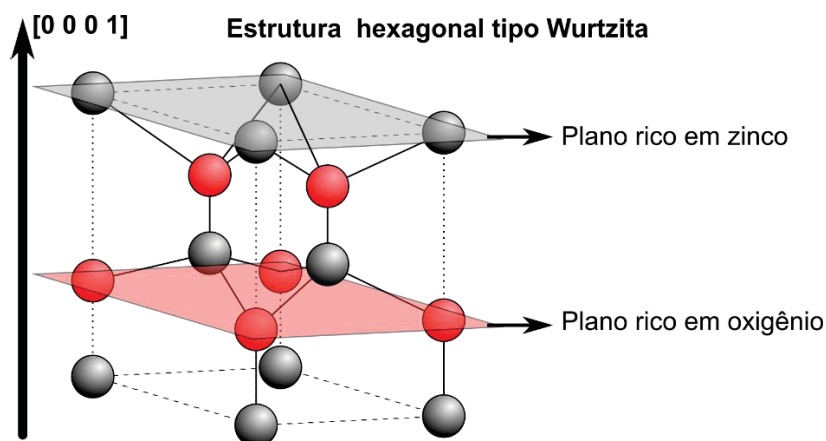


Figura 14. Representação simplificada da cela unitária do ZnO em sua estrutura tipo Wurtzita, em cinza estão representados os átomos de zinco e em vermelho os átomos de oxigênio que compõem a estrutura cristalina do óxido. Adaptada de Mora-Fonz *et al.*[102]

Considerando a versatilidade que pode ser alcançada pelos sistemas metaloporfirina-óxido de zinco quanto às suas propriedades ópticas as quais dependem da natureza da metaloporfirina e das propriedades do óxido em si tamanho e forma de partícula, propriedades texturais dos óxidos e dos materiais resultantes, as quais podem influenciar na atividade catalítica e seletividade dos sistemas; reduzido número de trabalhos os quais se aproveitam das características acima mencionadas para a obtenção de produtos específicos por meio da oxidação de substratos são observados na literatura.

Na **Parte 1** dessa tese serão relatados os resultados obtidos para as reações que empregaram os diferentes óxidos de zinco obtidos bem como os materiais contendo as metaloporfirinas imobilizadas nos óxidos de zinco em reações de oxidação do corante MB e também do cicloexano no escuro e também sob irradiação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE 1

5.1 METALAÇÃO DAS PORFIRINAS

A metalação de porfirinas com íons manganês(III) ou ferro (III) é frequentemente realizada por meio da reação do sal do metal em sistema de refluxo com o solvente apropriado [84]. Na metodologia adotada neste trabalho e descrita por Adler o solvente N-N' dimetilformamida é dito um bom solvente para uma variedade de porfirinas quando a quente, incluindo a $[H_2(TDFSPP)]$ utilizada neste trabalho. Quanto aos sais usados como precursores para fornecer o íon do metal Adler descreve que haletos, acetatos, carbonatos e até hidróxidos de metais divalentes são bons candidatos tendo em vista sua solubilidade. Neste caso o precursor utilizado foi o cloreto ferroso. A reação entre a porfirina base livre $[H_2(TDFSPP)]$ e os íons metálicos é favorecida pelas altas temperaturas de refluxo do solvente e facilita a formação do complexo metalopofirínico.

Enquanto as porfirinas bases livres apresentam grande fluorescência vermelho-alaranjada, ao serem metaladas com determinados íons M^{n+} perdem esta fluorescência. Por este motivo para acompanhar os processos de metalação, as técnicas de cromatografia em camada delgada (CCD) e irradiação da placa cromatográfica com luz UV e espectroscopia eletrônica na região do UV e visível, foram utilizadas pois além do monitoramento da perda de fluorescência com a evolução da reação de metalação, é possível também observar a modificação no perfil espectral dos compostos em solução. Neste trabalho foram utilizadas as metaloporfirinas cujas estruturas simplificadas estão representadas na Figura 15.

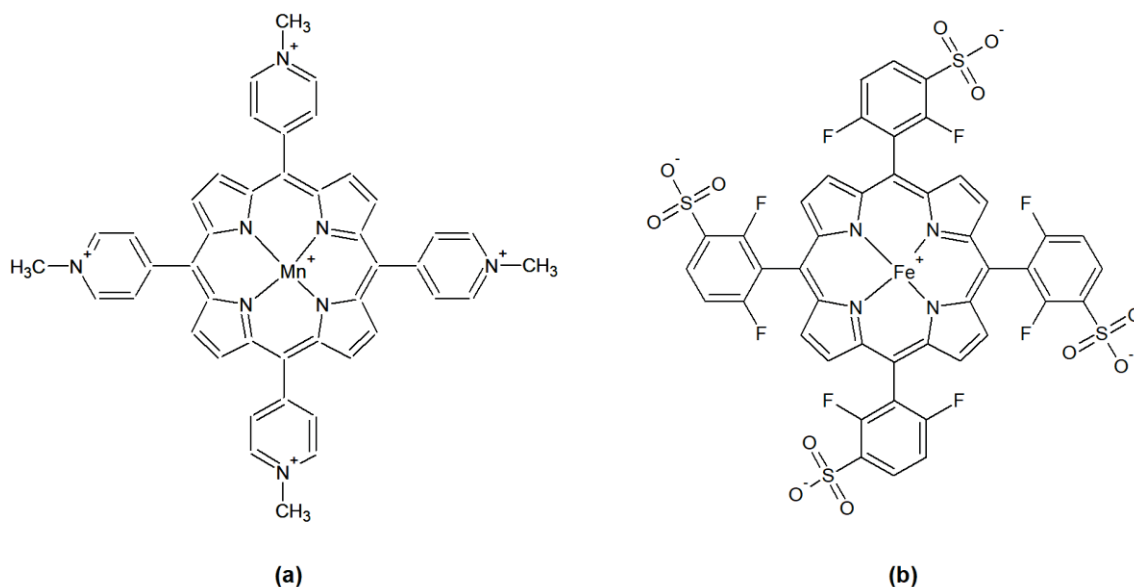


Figura 15. Estrutura representativa e simplificada das metaloporfirinas utilizadas neste trabalho (a) $[\text{Mn}(\text{T4MPyP})]^{5+}$ e (b) $[\text{Fe}(\text{TDFSP})]^{3-}$.

Após metaladas foi feita a determinação do coeficiente de absorvidade molar (ϵ) das metaloporfirinas segundo o procedimento descrito anteriormente neste trabalho de maneira que se obteve o conjunto de espectros como o exemplificado pela Figura 17 onde é possível ver os espectros de uma das duplicatas do experimento de determinação do ϵ da FeP, e a relação entre a absorvância da banda com máximo em 390 nm (banda Soret) e a concentração no momento da análise.

Gouterman [85] propôs um modelo dos quatro orbitais para explicar o comportamento espectral das porfirinas. As porfirinas possuem quatro orbitais que tem elétrons envolvidos nas transições eletrônicas, dois orbitais ocupados de maior energia – HOMO, e dois orbitais desocupados anti-ligantes de menor energia – LUMO, responsáveis pelas bandas presentes em seu espectro eletrônico de absorção porfirinas base livre com simetria D_{2h} possuem os orbitais HOMO com simetrias a_{1u} e b_{1u} e os orbitais LUMO com simetrias b_{2g} e b_{3g} (Figura 16).

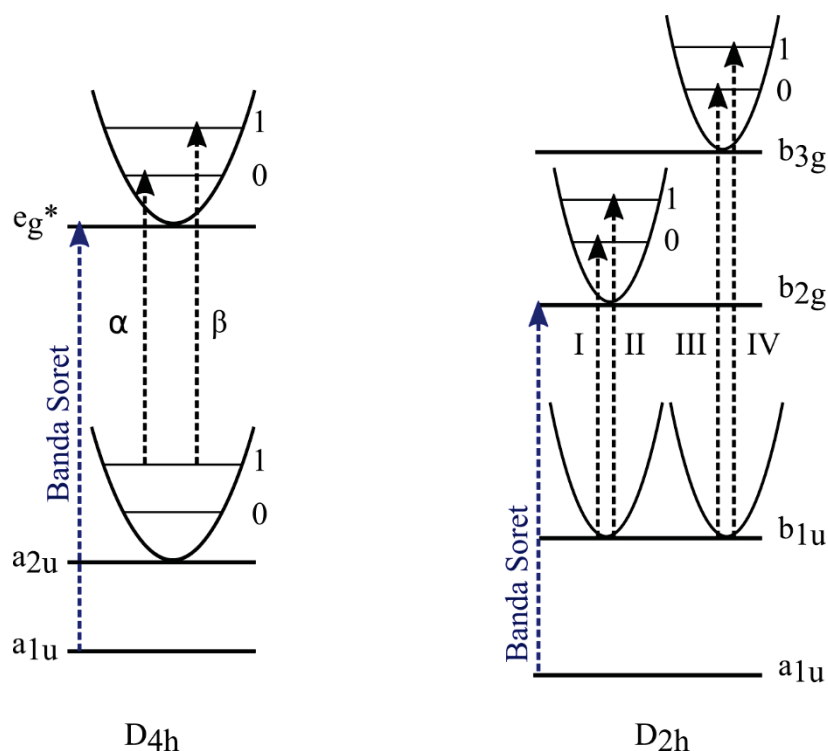


Figura 16. Representação esquemática dos níveis de energia do modelo dos quatro orbitais de Gouterman. No diagrama da direita é possível ver o esquema para uma molécula com simetria D_{2h} , simetria normalmente apresentada por porfirinas base livre, enquanto que na esquerda encontra-se o diagrama para uma molécula com simetria D_{4h} comumente assumida por metaloporfirinas [85].

Nestes compostos a banda Soret é resultado da transição eletrônica $a_{1u} \rightarrow b_{2g}$ e as bandas Q de menor energia ocorrem devido às transições eletrônicas que envolvem o estado eletrônico fundamental b_{1u} e os estados eletrônicos vibracionais 0 e 1 dos estados excitados (b_{2g} e b_{3g}). A coordenação do íon metálico aos átomos de nitrogênio pirrólicos das porfirinas base livre, leva a um aumento na simetria da molécula de D_{2h} para D_{4h} , e conseqüente diminuição do número de bandas de 4 para 3 ou 2 bandas. A mudança na simetria da molécula faz com que metaloporfirinas apresentem orbitais HOMO com simetria a_{1u} e a_{2u} e os orbitais LUMO duplamente degenerados e com simetria e_g . Para metaloporfirinas com simetria D_{4h} a banda Soret é atribuída à transição eletrônica de um elétron de um orbital a_{1u} para um orbital e_g^* ($a_{1u} \rightarrow e_g^*$) e as bandas Q são resultado da transição eletrônica do orbital a_{2u} para o orbital excitado e_g^* . Alterações no esqueleto da porfirina, como oxidação do anel, ligação de substituintes, coordenação de metal e também ligantes axiais, afeta as transições eletrônicas, logo as bandas podem sofrer deslocamento em resposta a estas variações.

Os coeficientes determinados experimentalmente para a FeP e MnP podem ser vistos na Tabela 3.

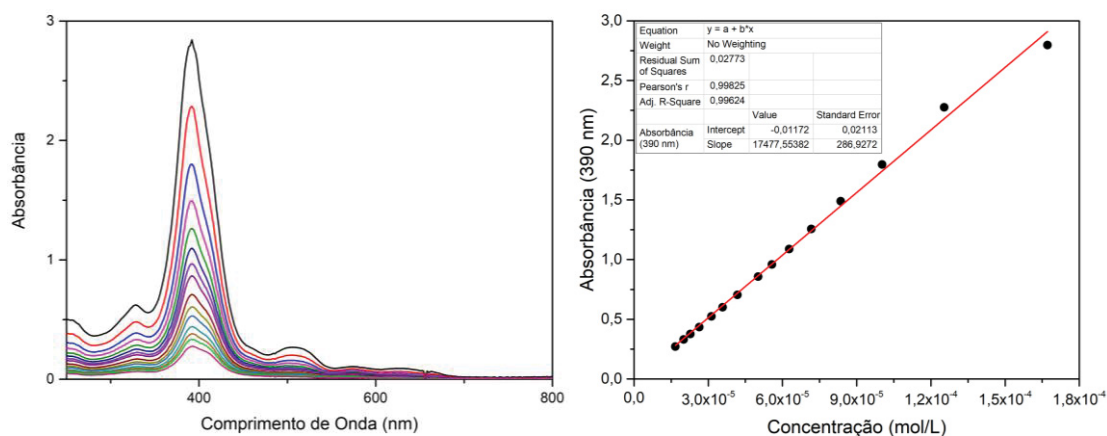


Figura 17. Conjunto de espectros obtidos pela diluição sucessiva de uma solução de FeP utilizados para a determinação do coeficiente de absorvidade molar (a esquerda) e relação linear obtida entre a absorbância em 390 nm e a concentração da solução (a direita).

Tabela 3. Coeficientes de absorvidade molar obtidos experimentalmente para as metaloporfirinas FeP e MnP em metanol.

Metaloporfirina	Coefficiente de absorvidade molar determinado* (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)
FeP	102284 ± 5641
MnP	80221 ± 2299

* Determinado com base no máximo de absorção da Banda Soret, 390 nm para a FeP e 464 nm para a MnP

5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE ZINCO EM DIFERENTES MORFOLOGIAS

É possível encontrar diversos procedimentos de síntese de óxido de zinco que levam à obtenção de materiais com as mais diversas morfologias, como as que são descritas neste trabalho. A grande maioria destes métodos se baseia na formação do óxido em meio básico [98].

Pequenas variações destes métodos são capazes de levar a materiais com morfologias muito diferentes, como o que é descrito por Kawano *et al.* [87] onde a partir dos mesmos reagentes, soluções de ZnSO₄ (0,2 mol/L) e de NaOH (4 mol/L), e mesmos volumes utilizados, são obtidas nanoesferas ou nanobastões, dependendo da ordem de

adição das soluções. Segundo os autores, a adição da solução de NaOH sobre a solução de $ZnSO_4$, chamada de rota ácida, ou a adição da solução de $ZnSO_4$ sobre a solução de NaOH, rota básica, afeta as etapas de nucleação e crescimento das partículas formadas, resultando em partículas esféricas para a rota ácida ou alongadas como bastões para a rota básica.

Como já mencionado os diferentes métodos reportados na literatura para a obtenção de óxido de zinco com diferentes morfologias, baseiam-se na maioria deles na precipitação do óxido por meio da adição de uma solução básica, mais comumente NaOH [87,103,104]. Alguns métodos usam surfactantes para direcionar o crescimento das estruturas desejadas de maneira a se obter morfologias específicas, enquanto outras não usam qualquer agente direcionador de estrutura [73,105].

O que se pode perceber em geral é que pequenas alterações em parâmetros como temperatura, velocidade de adição dos componentes e mesmo ordem da adição são capazes de influir no resultado final, fazendo com que a obtenção de uma morfologia específica nem sempre seja trivial [87,98,106].

Dessa forma foram selecionados para este trabalho as morfologias de esferas e de bastões as quais são frequentemente descritas na literatura e obtidas a partir da reação direta do precursor de zinco com a solução básica [87,90,93]. A morfologia de nanoflores foram escolhidas também pois dada a sua morfologia mais complexa poderia possibilitar uma superfície diferenciada para interação com o substrato e também com a metaloporfirina a ser imobilizada. Sua síntese envolveu o uso do direcionador de estrutura TODA antes da precipitação do óxido em meio básico [73].

O óxido de zinco comercial, ZnO_C foi adquirido e utilizado sem tratamento prévio de maneira que não se esperava que suas partículas tivessem uma morfologia específica.

O óxido de zinco também pode ser obtido a partir da decomposição térmica do hidroxinitrato de zinco (ZHN), como já foi observado previamente em nosso grupo de pesquisa [24,28]. Já se sabe que o óxido de zinco obtido a partir da decomposição hidrotérmica do ZHN, denominado nesse trabalho como ZnO_{ZHN} , mostra diferentes características quando comparado ao óxido de zinco obtido comercialmente (ZnO_C) quanto a sua morfologia e quanto a sua capacidade de imobilização de metaloporfirinas [24,28]. Sendo assim, o óxido de zinco resultante da decomposição térmica do ZHN também foi preparado nessa etapa do trabalho como suporte para a imobilização de metaloporfirinas.

A decomposição térmica de hidroxissais em seus respectivos óxidos já é bem relatada na literatura como uma maneira de se obter óxido de zinco com pureza razoável [107–109], este foi um motivo pelo qual optou-se por utilizar esta rota para converter o ZHN em ZnO_{ZHN} . Outro motivo para a utilização da rota de preparação do ZnO_{ZHN} adotada nesse trabalho [110,111] é que, como observado para materiais de estrutura similar, ela pode fazer com que o óxido preparado retenha parcialmente a morfologia do sólido lamelar precursor, enquanto que métodos hidrotérmicos, como o utilizados por Machado *et al.* anteriormente relatado em nosso grupo de pesquisa, levam à modificação da morfologia das partículas durante o processo de degradação térmica do hidroxissal lamelar [97]. Os óxidos denominados de ZnO_{NB} , ZnO_{NF} e ZnO_{NS} foram todos obtidos a partir da precipitação em meio básico [73,86,87].

Na preparação do ZnO_{NB} , a adição da solução básica aconteceu de maneira rápida e em uma única etapa e a dispersão obtida foi levada à estufa a 150 °C por 24 horas, enquanto que para a preparação do sólido ZnO_{NS} a adição de base foi feita gota a gota sob agitação.

Na preparação do sólido ZnO_{NF} , antes da adição da solução básica, houve a adição do surfactante TODA à solução do precursor de sal de zinco, na tentativa de direcionar a obtenção de uma morfologia específica, neste caso a de nanoflores, por meio da interação das cadeias oligoméricas das moléculas de TODA durante o crescimento das partículas de óxido de zinco. [73,112].

Os procedimentos descritos na literatura e adotados nas sínteses dos óxidos ZnO_{NB} , ZnO_{NF} , ZnO_{NS} e ZnO_{NF} foram seguidos da melhor maneira possível sem que alterações fossem feitas, porém a posterior caracterização dos materiais mostrou, em alguns casos, diferenças no material obtido com relação ao descrito pela literatura. Entretanto, este fato não afeta a possibilidade de comparar as variadas morfologias obtidas quanto ao seu potencial catalítico ou como suporte para imobilização de metaloporfirinas.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDO DE ZINCO PREPARADOS

Os cinco diferentes sólidos de óxidos de zinco (ZnO_C , ZnO_{NB} , ZnO_{NF} , ZnO_{NS} , ZnO_{ZHN}) tratados nesse trabalho foram caracterizados pela difração de raios X das amostras em pó (Figura 18).

Os difratogramas mostram, em todos os casos, que os sólidos apresentam perfil de difração característico da fase cristalina wurtzita do óxido de zinco; o que é esperado uma vez que todos os sólidos se referem ao óxido de zinco, apenas apresentando diferenças em suas morfologias e tamanhos de partícula [102,113].

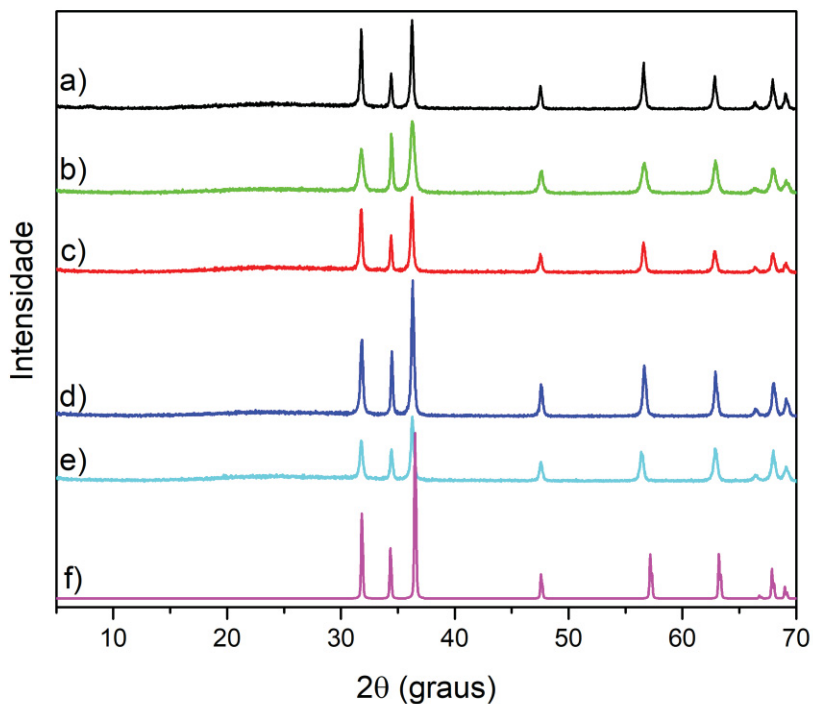


Figura 18. Difratogramas registrados para os sólidos de óxidos de zinco tratados nesse trabalho: a) ZnO_C , b) ZnO_{NB} , c) ZnO_{NF} , d) ZnO_{NS} , e) ZnO_{ZHN} . f) card JCPDS 01-1136 referente ao óxido de zinco (zincita).

O padrão de difração observado para todos os sólidos é composto por picos nas regiões de 2θ e seus respectivos índices de Mueller iguais a $31,8^\circ$ (100), $34,48^\circ$ (002) $36,46^\circ$ (101), $47,54^\circ$ (102) $65,62^\circ$ (110), $62,86^\circ$ (103). esse padrão observado em todos os sólidos pode ser atribuído ao sistema cristalino hexagonal do óxido de zinco tipo wurtzita [86]. Ao se observar com mais atenção pode-se notar que, para o sólido ZnO_{NB} (Figura 18 b)), a intensidade relativa dos picos com 2θ igual a $31,8^\circ$ (100), $34,48^\circ$ (002) é inversa ao que se observa para os outros óxidos. Sendo estes dois picos referentes a famílias de planos coincidentes com eixos cristalográficos, pode-se sugerir que no caso do ZnO_{NB} há um crescimento maior das partículas na direção que favorece o aumento de intensidade do pico em $34,48^\circ$ sendo a primeira evidência de que pode haver diferenças morfológicas entre os sólidos preparados [106].

Essa diferença pode ser notada quando se comparam os difratogramas apresentados pela literatura sendo que nos artigos em que são relatadas morfologias alongadas do tipo bastão ou agulha a intensidade do pico referente ao pico em 2θ igual $34,48^\circ$ é maior do que a referente ao pico em $31,8^\circ$, porém dependendo do quão alongadas essas estruturas são, ou da razão de aspecto do sólido nem sempre é possível observar este fenômeno.

Os sólidos também foram analisados por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível para amostra sólida (Figura 19).

É esperado que as diferentes rotas sintéticas empregadas nesse trabalho levem a sólidos como diferenças, por exemplo, no tamanho de partícula [87]. essas diferenças podem afetar as transições relacionadas ao seu *band-gap* [65, 114]. Porém, os espectros de UVVIS desses sólidos apresentaram-se muito semelhantes, contendo apenas uma banda intensa na região de comprimento de onda inferior a 400 nm (Figura 19).

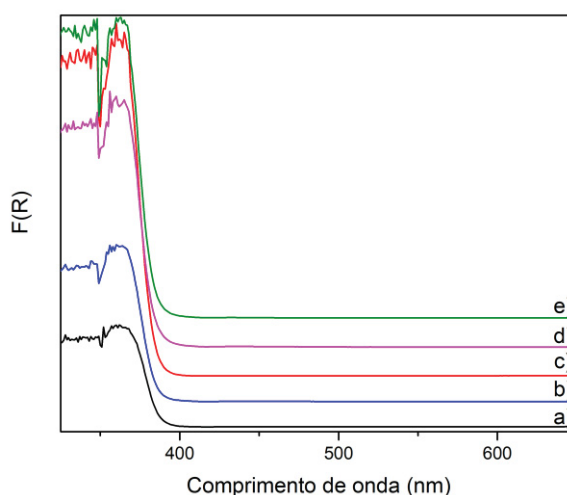


Figura 19. Espectros eletrônicos na região do UVVIS de amostras sólidas registrados para os sólidos de óxidos de zinco: a) ZnO_c, b) ZnO_{NB}, c) ZnO_{NF}, d) ZnO_{NS} e e) ZnO_{ZHN}.

A posição desta banda, no entanto nos permite estimar um valor de *band-gap* com base na extrapolação de uma linha tangente traçada na região onde há o início da absorção no espectro de acordo com o plot de Tauc chegando-se a um valor de cerca de 3,17 eV, que é concordante com os valores de *band-gap* descritos para o óxido de zinco na literatura [114], entretanto o perfil das bandas obtidas é mais semelhante ao esperado para o ZnO em sua forma massiva (*bulk*) do que para nano partículas, uma vez que o confinamento quântico gerado pela escala nano deveria propiciar variação

nos valores de *band-gap* sendo que partículas menores tendem a apresentar um deslocamento para o azul [65,92,113,115].

Como não há praticamente nenhuma diferença observada nos espectros coletados, não foi possível fazer nenhuma inferência quanto ao tamanho das partículas obtidas em cada uma das sínteses, o que pode estar relacionado com o fato de não haver monodispersão quanto aos seus tamanhos em uma mesma amostra, ou mesmo de elas não serem pequenas o suficiente para que os efeitos anteriormente mencionados sejam apreciáveis.

Os sólidos também foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho para amostra sólida e de forma semelhante ao observado para os difratogramas e para os espectros eletrônicos, os espectros vibracionais na região do infravermelho de todos os óxidos preparados também apresentam perfis semelhantes. Observa-se uma intensa banda alargada na região inferior a 750 cm^{-1} que é característica dos modos vibracionais da ligação Zn-O do material. Além disso, observa-se também uma banda larga e de menor intensidade na região de 3500 cm^{-1} que pode ser atribuída a modos vibracionais de ligações O-H provenientes de moléculas de água eventualmente adsorvidas no material [116,117].

Apesar de não discutidas ou atribuídas neste trabalho as bandas na região de 1500 cm^{-1} observadas com mais intensidade nos espectros d) e e) da Figura 20 também são observadas em espectros de ZnO reportados na literatura e obtidos por diferentes métodos [107,118,119].

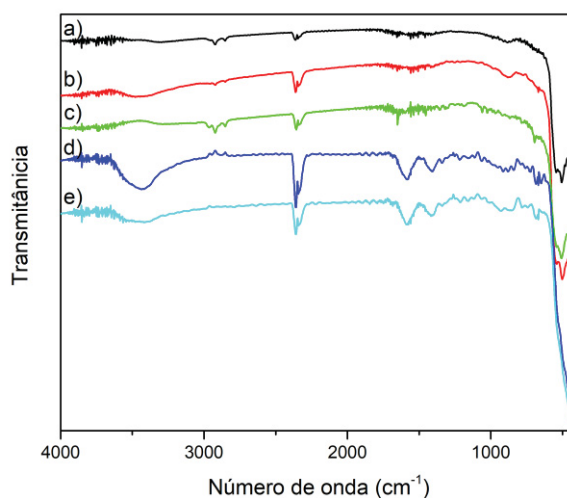


Figura 20. Espectros de FTIR registrados para os óxidos de zinco a) ZnO_c , b) ZnO_{NB} , c) ZnO_{NF} , d) ZnO_{NS} e) ZnO_{ZHN} .

Ao se analisar mais minuciosamente os espectros apresentados observam-se pequenas diferenças entre os espectros coletados para os diferentes materiais sintetizados, que podem indicar que os materiais preparados apresentam diferenças morfológicas entre eles. Particularmente foram observadas pequenas diferenças no perfil da banda na região de 750 cm^{-1} . Vergés *et al.* [106] discutiu que uma banda com perfil dividido como observado nas análises referentes aos sólidos ZnO_C , ZnO_{NB} e ZnO_{NF} podem ser provenientes da obtenção de partículas com características mais alongadas, enquanto que uma banda com perfil simples (sem divisão) sugere a obtenção de partículas com formato mais isotrópico, ou seja, tendendo a esferas.

Isso acontece pois segundo Vergés [106] quando se analisa os espectros vibracionais destes sólidos segundo a teoria da constante dielétrica média (TDAC) o espectro observado depende principalmente de três fatores além de sua estrutura cristalina sendo estes: a matriz na qual a amostra é diluída; agregação das partículas e forma dos microcristais. Como todas as amostras foram analisadas em KBr isso faz com que este fator perca relevância. Além disso, quando o fator de agregação pode ser negligenciável o fator de forma dos cristais descrito por g_1 ganha importância. Este fator tende a zero para partículas com forma de placa e cresce até 1 para partículas em forma de cilindro, sendo o valor de 0,33 descrito para uma esfera ideal.

O óxido de zinco com estrutura wurtzita apresenta, segundo Vergés dois modos vibracionais denominados pelo autor como modos óptico transversais (ω_{\perp} e ω_{\parallel}) que se sobrepõem quando g_1 é próximo de 0,33, ou seja, as partículas tem formato esférico, e conforme este valor cresce quando a forma das partículas tende à forma de cilindros ($g_1 = 1$) estes modos deixam de se sobrepor dando origem a duas bandas visíveis na região de 500 cm^{-1} do espectro.

Apesar de não esperado pelo procedimento sintético utilizado, os espectros registrados para os sólidos ZnO_{NS} e ZnO_{ZHN} (Figura 20 d e 19 e respectivamente) apresentam um conjunto de bandas que poderiam ser atribuídas a modos vibracionais de íon acetato, indicando uma possível contaminação destes sólidos com precursores.

Nos artigos utilizados como referência para os procedimentos sintéticos dos diferentes ZnO [73,86,87] as principais ferramentas para caracterização dos sólidos são as técnicas de microscopia eletrônica e de difração de raios X para amostras em pó, sendo que a presença de espectros vibracionais e suas discussões não são frequentes tornando difícil a comparação entre os resultados obtidos na coleta dos espectros para os diferentes sólidos e os obtidos pelas referências.

Em resumo, baseado no conjunto dos resultados das técnicas explorado até o momento (DRX, UVVIS e FTIR) a caracterização dos materiais preparados sugerem que todos os sólidos preparados são óxido de zinco relativamente puro.

Os difratogramas também sugerem que os sólidos apresentam padrão cristalino do óxido de zinco no sistema cristalino tipo wurtzita e a estimativa de *band-gap* obtida pelas análises de UVVIS também aponta para a obtenção de materiais semelhantes com relação a essa energia.

Quanto as diferenças morfológicas dos materiais preparados, diferenças essas, que são um dos alvos dessa pesquisa, a análise mais minuciosa dos resultados das análises de FTIR e de DRX sugere algumas possíveis diferenças entre as morfologias dos óxidos obtidos.

Para melhor entender se os sólidos preparados resultaram em materiais com diferentes morfologias ou mesmo com as morfologias desejadas, segundo as referências utilizadas em seu preparo, os materiais foram caracterizados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, as quais mostram, por meio das imagens obtidas, mais claramente que as diferentes metodologias de obtenção dos sólidos resultaram em materiais com diferentes morfologias.

Inicialmente, pode-se observar nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) que o óxido de zinco comercial (ZnO_c), analisado para fins comparativos para com os demais sólidos preparados. Este sólido apresenta uma morfologia irregular e pouco definida (Figura 21), não sendo observado uma morfologia predominante. Em geral são observados placa e aglomerados sem nenhum padrão ou forma definida. Não foram encontradas imagens de óxidos de zinco comerciais na literatura para que fosse possível fazer uma comparação.

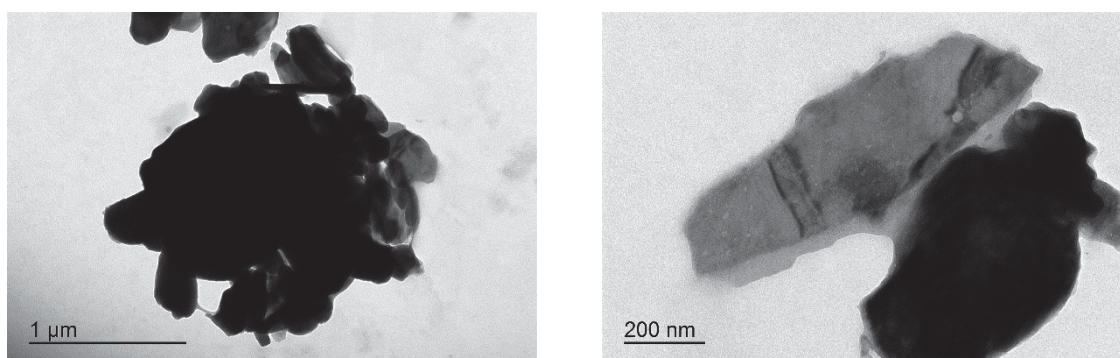


Figura 21. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão registradas para o sólido ZnO_c .

A mesma irregularidade de formas também é observada nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do sólido ZnO_c (Figura 22) que apresenta partículas com diversos formatos que compõem um grão do sólido.

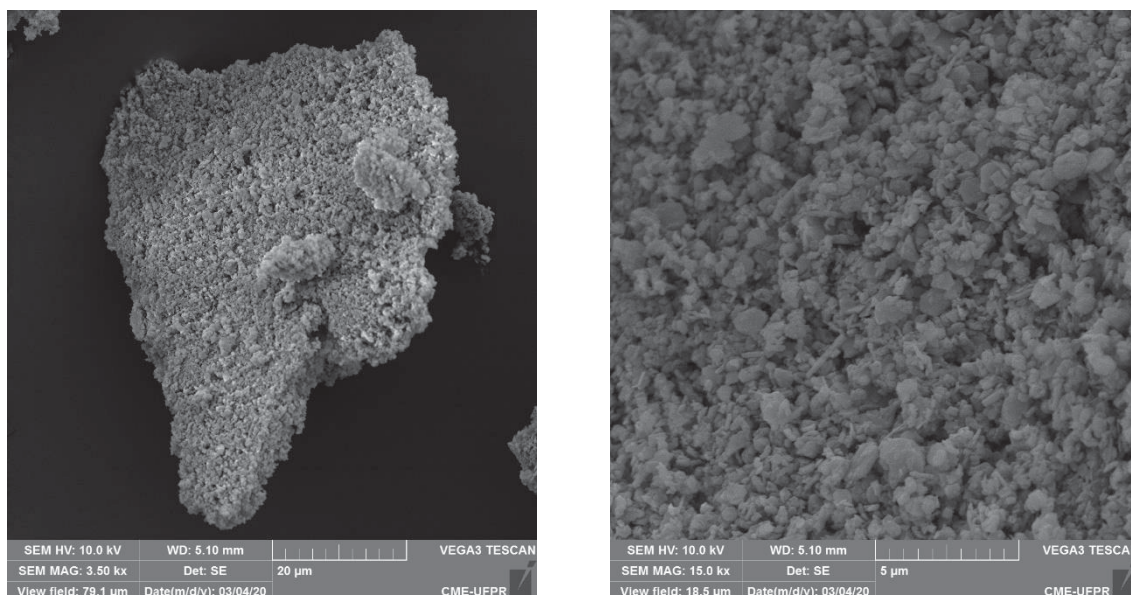


Figura 22. Imagens de microscopia eletrônica de varredura registradas para o sólido ZnO_c .

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 23) e varredura (Figura 24) do sólido ZnO_{NB} no entanto, mostram abundância de partículas alongadas quase como agulhas ou bastões.

A morfologia observada nas imagens obtidas para o sólido ZnO_{NB} (Figura 23 e Figura 24) diferem um pouco do que foi obtido por Cheng *et al.* [86] cujo procedimento de síntese foi adotado para a obtenção do óxido de zinco ZnO_{NB} . Apesar de nenhuma modificação do método ter sido feita o sólido preparado por esses autores cuja morfologia foi chamada de bastões continham partículas mais homogêneas e com as extremidades arredondadas (Figura 25) enquanto os obtidos neste trabalho possuem extremidades irregulares tornando-os mais semelhantes a agulhas do que a bastões como aqueles autores denominaram.

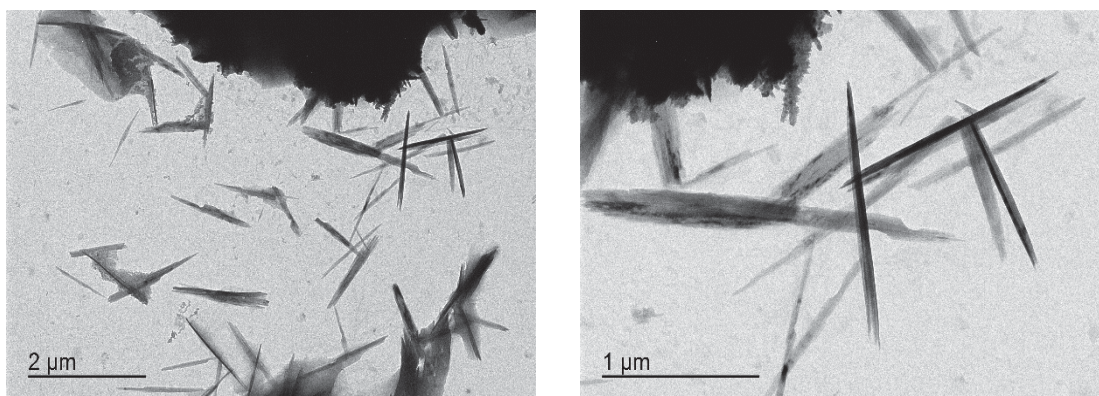


Figura 23. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão registradas para o sólido ZnO_{NB} .

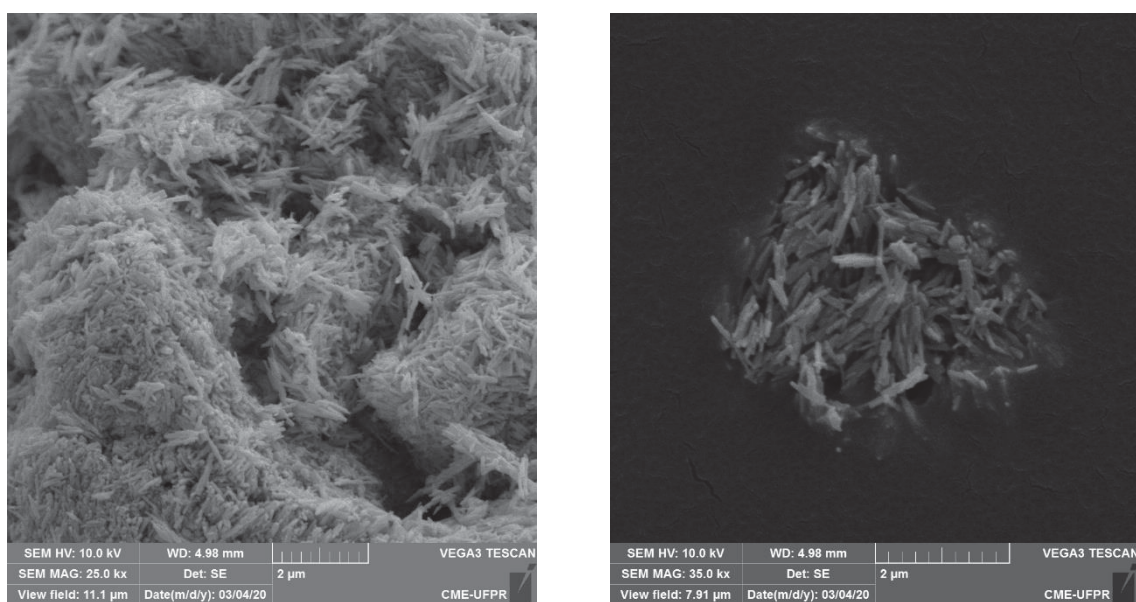


Figura 24. Imagens de microscopia eletrônica de varredura registradas para o sólido ZnO_{NB} .

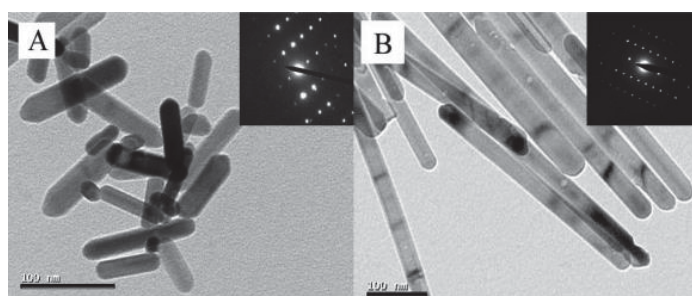


Figura 25. imagem de microscopia eletrônica de transmissão obtida por Cheng *et al.* [86] e retirada diretamente da referência mostrando em A) o material obtido em metanol e em B) em etanol.

Apesar de nenhuma modificação do procedimento descrito pelos autores ter sido feita o preparo de soluções metanólicas ou etanólicas de hidróxido de sódio requerido pelo procedimento, e descrito pelos autores apenas como típico, nem sempre é trivial quando soluções de concentrações mais elevadas são preparadas, tornando difícil a solubilização do NaOH. Concentração essa, que como mencionado anteriormente afeta o crescimento das partículas de ZnO, podendo ser essa a origem da diferença entre o resultado obtido e o apresentado por Cheng *et al.*

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão do sólido ZnO_{NF} (Figura 26) apresentam estruturas semelhantes a pseudoflores (ressaltado em vermelho na Figura 26), como era esperado, segundo o procedimento utilizado para o seu preparo [73]. No trabalho utilizado como referência no preparado do sólido ZnO_{NF}, Bernhardt *et al.* obtiveram sólidos com partículas mais definidas e de tamanhos menores cujos cristaltos lembram flores uma vez que crescem radialmente a partir de um ponto em comum [34] (Figura 27). As partículas obtidas neste trabalho, no entanto apresentam bordas com áreas enroladas e entrelaçadas.

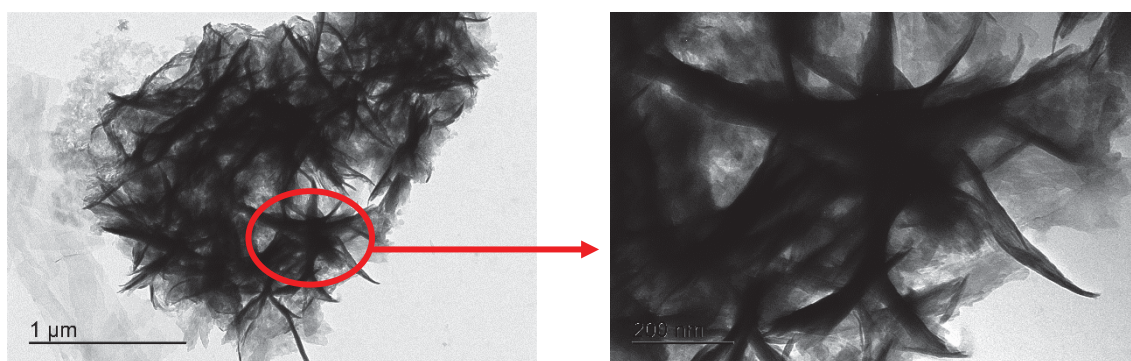


Figura 26. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão registradas para o sólido ZnO_{NF}.

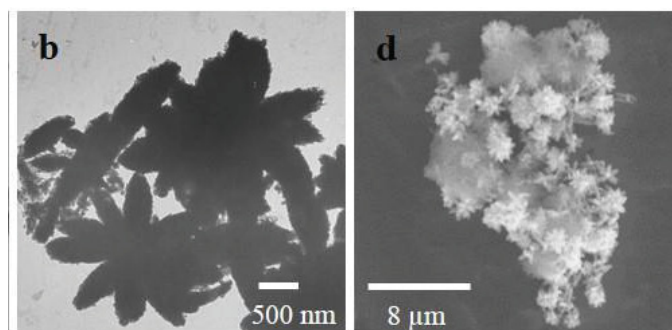


Figura 27. Imagens de microscopia eletrônica de B) transmissão e D) varredura obtidas por Bernhardt *et al.* e reproduzidas de seu trabalho [73] mostrando as estruturas por eles denominadas como do tipo “flower like”.

O procedimento descrito por Bernhardt *et al.* foi seguido sem que modificações fossem feitas, porém durante a etapa de adição da solução de hidróxido de sódio foi feita gota a gota, porém sem maiores informações sobre a velocidade do gotejamento, sendo esta etapa uma possível fonte da divergência entre os resultados obtidos pelos autores e neste trabalho, ademais todos os procedimentos foram seguidos o mais precisamente possível.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura do sólido ZnO_{NF} (Figura 28) mostram partículas de tamanhos variados e morfologia de placas que se aglomeram produzindo grãos de superfície mais irregular do que os outros óxidos produzidos, porém na magnificação de 15000 vezes parece similar ao mostrado por Bernhardt *et al.* (Figura 27 D))

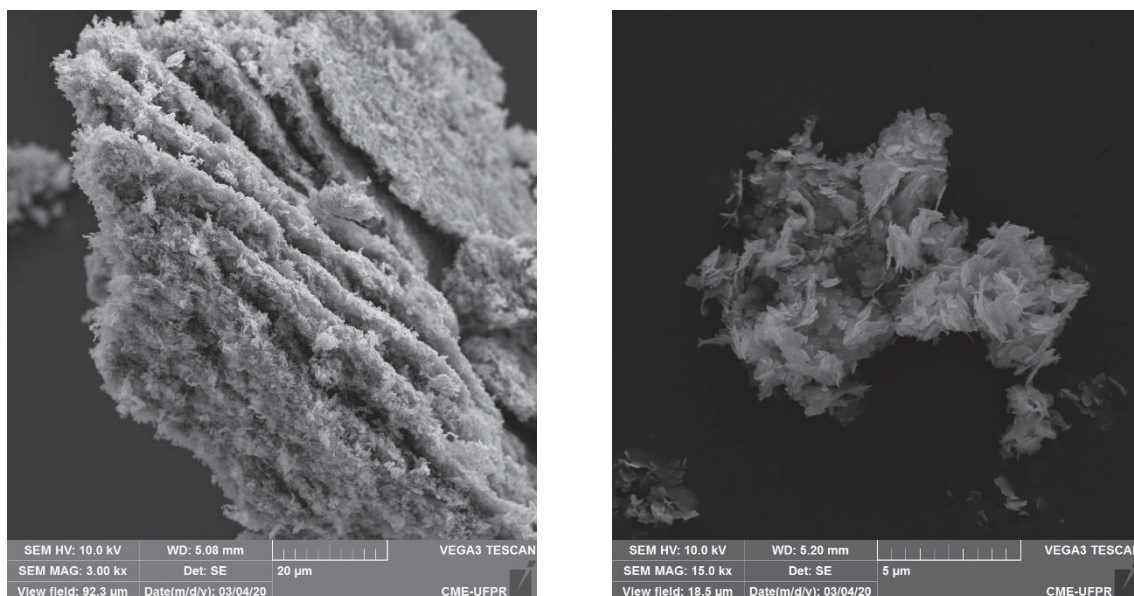


Figura 28. Imagens de microscopia eletrônica de varredura registradas para o sólido ZnO_{NF}.

Nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão do sólido ZnO_{NS} (Figura 29) podem ser observadas poucas partículas com formas semelhantes a bacilos ou cilindros arredondados associados com estruturas maiores e em maior quantidade de forma não homogênea, semelhantes a trapos desfiados sugerindo a presença de fibras.

O contraste entre essas duas formas de partículas presentes na micrografia do sólido ZnO_{NS} é grande, sugerindo que aquelas em formato arredondado são mais maciças e provavelmente compactas uma vez que o feixe de elétrons utilizado para

gerar as imagens não consegue penetrá-las, resultando nas imagens mais opacas ao feixe e escuras.

Na preparação do sólido ZnO_{NS} era esperado, segundo o método seguido na sua preparação a obtenção de esferas regulares com diâmetros inferiores a 50 nm, conforme foi observado por Kawano *et al* [73,87] (Figura 30). Mesmo seguindo estritamente a metodologia proposta pelos autores, como mencionado por eles em seu artigo, mesmo pequenas mudanças já podem ser o suficiente para que se obtenham partículas com morfologia diferentes como é o case neste trabalho, e alguma variação não intencional como a variações na temperatura durante a reação ou na velocidade de adição das soluções podem ter causado a obtenção de partículas muito maiores de forma menos definida

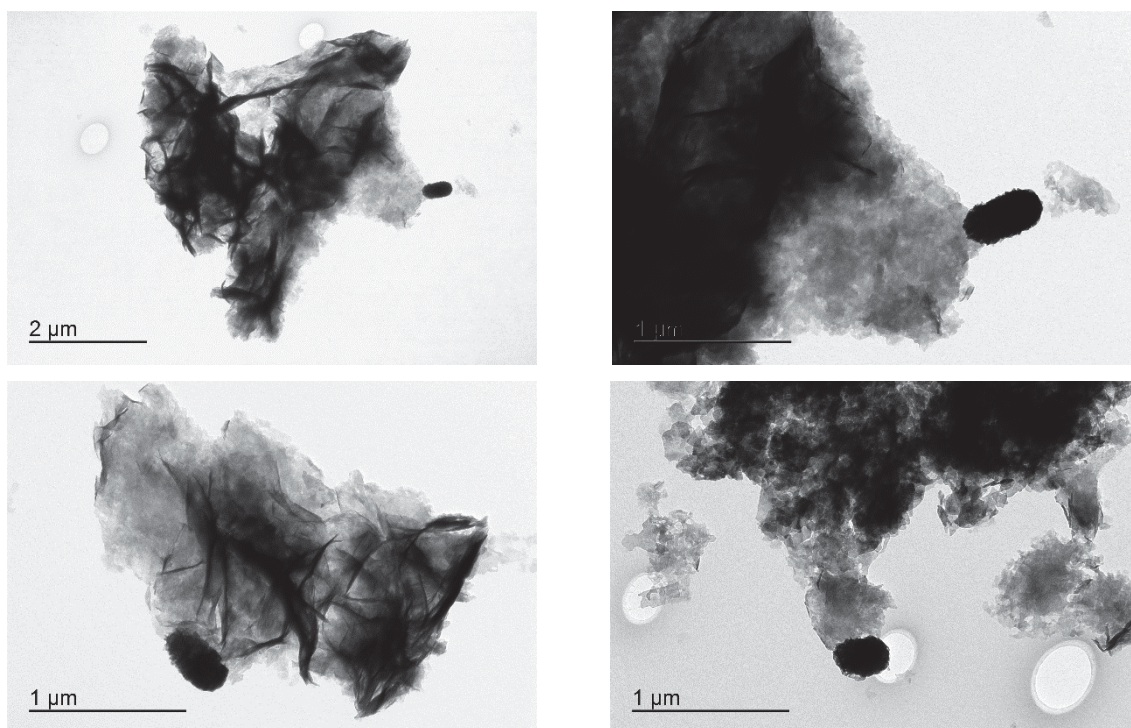


Figura 29. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão registradas para o sólido ZnO_{NS}.

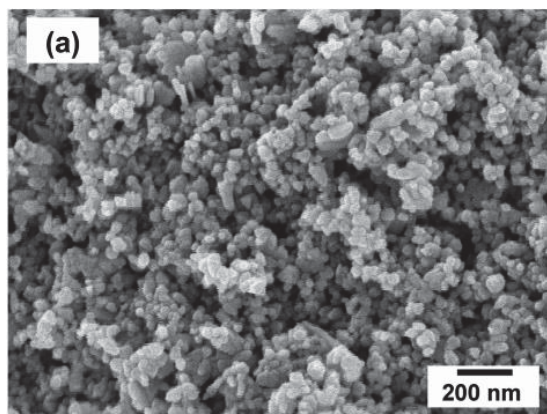


Figura 30. Imagem de microscopia eletrônica de varredura das partículas esféricas obtidas por Kawano *et al.* [87]

Por outro lado, as imagens de microscopia eletrônica de varredura para o sólido de ZnO_{NS} (Figura 31) mostram estruturas semelhante a corais marinhos. É possível observar também a presença de partículas aparentemente esféricas na superfície deste material, quando se observa a imagem na parte inferior da FIGURA onde a magnificação é de 35000 vezes, como esperado segundo a metodologia empregada para a síntese do material [87], porém muito menos uniformes quanto ao tamanho do que as obtidas pelos autores do procedimento sintético aqui seguido.

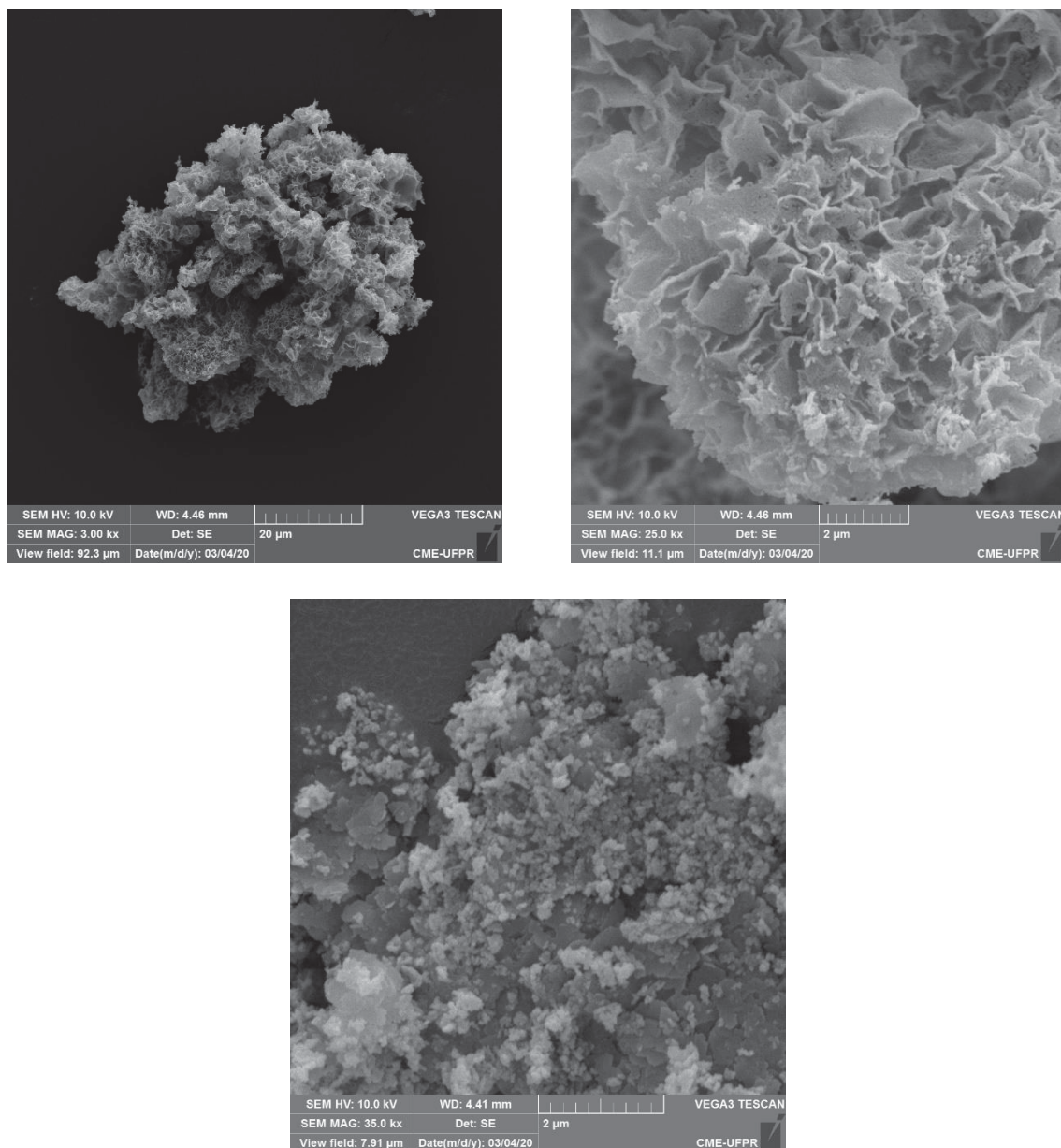


Figura 31. Imagens de microscopia eletrônica de varredura registradas para o sólido ZnO_{NS} em diferentes regiões da amostra e magnificações.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão do sólido ZnO_{ZHN} por outro lado (Figura 32), mostram boa quantidade de partículas pseudoesféricas formando pequenos aglomerados. A morfologia do reagente precursor utilizado na síntese, o sólido ZHN, é baseada em cristaltos com forma de plaquetas típicas dos materiais lamelares [24] sendo que a conversão do sólido ZHN em ZnO e portanto em pseudoesferas pode servir como indício de que a degradação térmica ao óxido tenha acontecido com sucesso.

Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 33) é possível ver estruturas que lembram corais, plaquetas ou flocos com que se empilham umas sobre as outras de forma razoavelmente ordenada formando os grãos do sólido. Provavelmente essa morfologia ocorre pois o material hidroxinitrato de zinco precursor do material ZnO, sendo um sólido hidroxissal lamelar e apresentando partículas tabulares (Figura 34) as quais quando sofrem degradação térmica originam as pseudoesferas observadas no sólido resultante ZnO_{ZHN} , e melhor observado por MET (Figura 32), de maneira que a morfologia inicial do hidroxinitrato de zinco é parcialmente preservada.

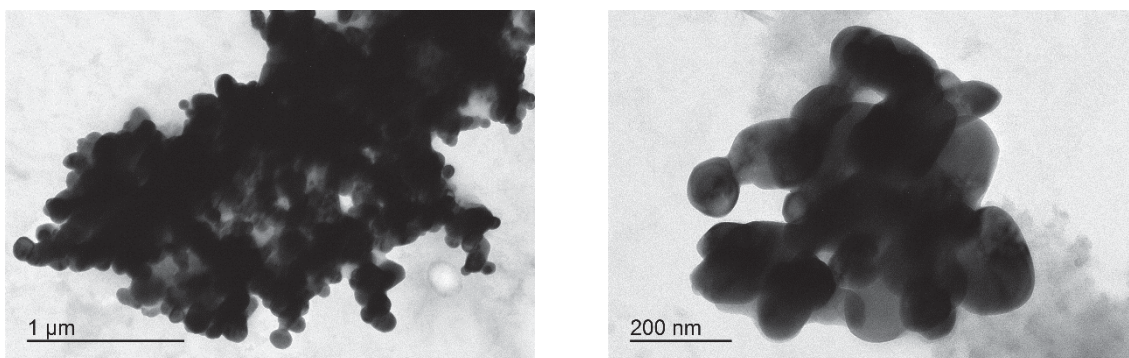


Figura 32. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão registradas para o sólido ZnO_{ZHN} .

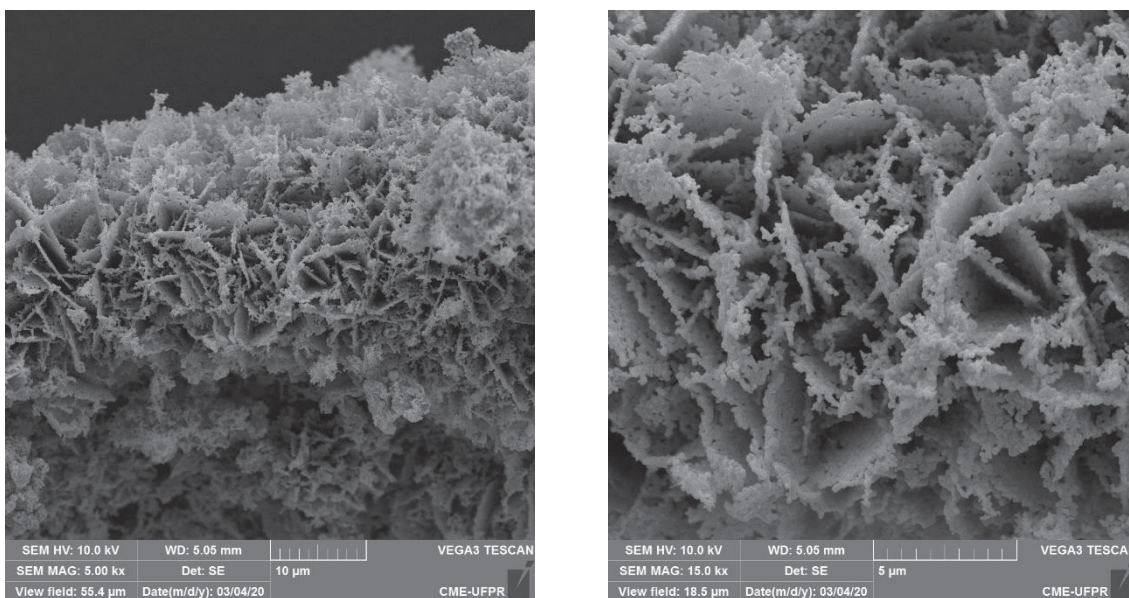


Figura 33. Imagens de microscopia eletrônica de varredura registradas para o sólido ZnO_{ZHN} .

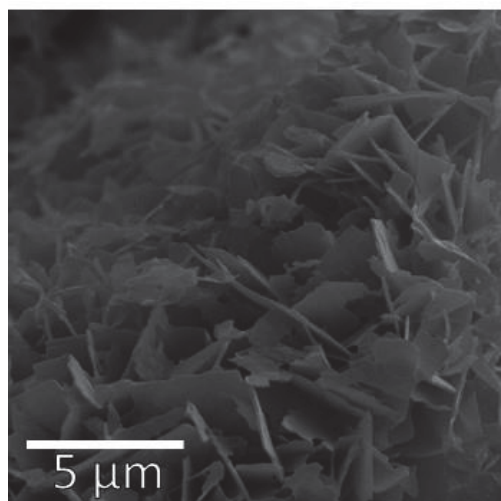


Figura 34. Imagens de microscopia eletrônica de varredura registradas para o sólido ZHN.

Em suma, pode-se concluir pelo conjunto das técnicas de caracterização que o indício de diferentes morfologias dos sólidos foi confirmado pelas técnicas de microscopia eletrônica, e que mesmo possuindo em alguns casos partículas que não são idênticas às descritas pelos procedimentos adotados ainda são diferentes o suficiente entre si, para que se este fator for importante ainda seja possível estudá-lo.

A análise das propriedades texturais por meio da adsorção e dessorção de nitrogênio mostraram que os sólidos apresentam diferentes valores de área superficiais e volume de poros (Tabela 4)

Tabela 4. Área superficial e volume de poro calculado para os ZnO preparados neste trabalho.

Material	Área superficial BET (m²/g)	Volume de poro BJH (adsorção) (cm³/g)
ZnO _C	17,58	0,088
ZnO _{NB}	30,26	0,234
ZnO _{NF}	22,50	0,198
ZnO _{NS}	37,04	0,139
ZnO _{ZHN}	3,78	0,203

Os valores de área superficial dos sólidos preparados, além do óxido de zinco comercial, apresentam-se variando entre 17 a 37 m²·g⁻¹. Exceção a esses valores é o sólido ZnO_{ZHN} que apresentou um valor cerca de 10 vezes menor que o maior valor observado.

Os valores de área superficial em torno de dezenas de $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ não é um valor muito grande quando comparado a outros materiais como sílicas mesoporosas como a SBA15 que apresentam áreas de centenas de $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [49]. Por outro lado, esta ordem de grandeza é o que parece ser o mais comum para diferentes óxidos de zinco já reportados na literatura [120,121].

O maior valor de área superficial obtido foi apresentado pelo sólido ZnO_{NS} que apresentava suas partículas com morfologia semelhante à de corais, o que pode ser esperado devido a grande irregularidade exibida pelas partículas mostradas na Figura 31.

A menor das áreas, por sua vez, foi obtida para o sólido ZnO_{ZHN} , ($3,78 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) muito semelhante a área superficial do precursor ZHN [28] que é de aproximadamente $7,12 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Em geral, materiais lamelares da família do hidroxissais apresentam baixa área superficial uma vez que o sólido é composto por lamelas empilhadas e somente uma menor parte de sua área é de fato acessível. Como ainda é possível observar, devido as semelhanças entre as morfologias do óxido ZnO obtido e do material lamelar ZHN precursor, é de se esperar que a área superficial do óxido não seja muito diferente da do precursor (Figura 33). Por outro lado, também pode haver relação da baixa área superficial observada com a possível presença da contaminação observada pelas bandas na região de 1500 cm^{-1} no espectro de FTIR que poderia de alguma maneira estar ocluindo parcialmente a área superficial do sólido.

As isotermas de adsorção e dessorção para todos os sólidos, com exceção do ZnO_{C} , apresentaram perfis muito semelhantes ao do exemplificado pela isoterma do sólido ZnO_{NF} e apresentado na Figura 35. Tal perfil também é bastante semelhante ao perfil apresentado para outros óxidos de zinco nanoestruturados observados na literatura [121].

O perfil observado como resultado das análises apresenta uma isoterma do tipo III segundo a classificação IUPAC, que normalmente descreve materiais macro ou não porosos [122]. Ainda, segundo a mesma classificação, a histerese apresentada pela isoterma pode ser classificada como do tipo H3, que segundo esta classificação geralmente é associada a sólidos macroporosos [122].

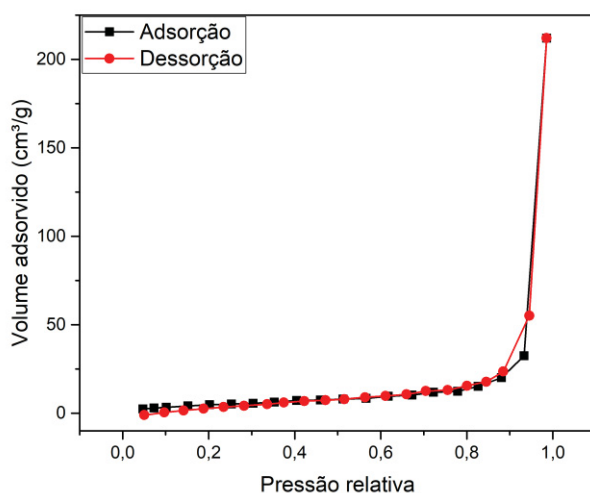


Figura 35. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio para o sólido ZnO_{NF}.

5. 4 CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE ZINCO CONTENDO MnP OU FeP IMOBILIZADAS

Tendo em vista essa versatilidade quanto ao seu caráter polar e também aos diversos tamanhos de partículas e morfologias dos óxidos de zinco comercial e preparados nesse trabalho, optou-se por explorar esta propriedade polar do material por meio de tentativas de imobilização de uma metaloporfirina catiônica (MnP), e uma aniônica (FeP) nos diferentes sólidos de óxido de zinco investigados (Figura 15)

A suspensão resultante da reação de imobilização da MnP ou da FeP nos sólidos de ZnO, passou por uma etapa de centrifugação/lavagem e todos os sobrenadantes resultantes foram analisados por UVVIS para que a quantidade de complexo imobilizada no sólido resultante pudesse ser estimada, de maneira indireta, pela determinação da concentração de complexo que não ficou retida no sólido. Isso foi possível por meio da determinação prévia do valor da absorvidade molar da banda Soret de cada complexo (MnP – 464 nm e FeP – 390 nm), em solução do solvente de reação de imobilização/lavagem. sendo assim, pode-se determinar o valor de *loading* (quantidade de matéria de metaloporfirina (mol) por massa em gramas de sólido) (Tabela 5).

Tabela 5. Quantidades de matéria dos complexos MnP (catiônica) e FeP (aniônica) imobilizadas nos sólidos suporte (*loading*), determinadas indiretamente por medidas de UVVIS.

Suporte	Sólido resultante	Loading (mol·g⁻¹)	Imobilização (%)	Sólido Resultante	Loading (mol·g⁻¹)	Imobilização (%)
ZnO _C	FeP-ZnO _C	6,75·10 ⁻⁶	50,62	MnP-ZnO _C	3,24·10 ⁻⁶	55,86
ZnO _{NB}	FeP-ZnO _{NB}	9,11·10 ⁻⁶	68,32	MnP-ZnO _{NB}	2,54·10 ⁻⁶	43,79
ZnO _{NF}	FeP-ZnO _{NF}	1,25·10 ⁻⁵	93,75	MnP-ZnO _{NF}	5,59·10 ⁻⁶	96,37
ZnO _{NS}	FeP-ZnO _{NS}	7,25·10 ⁻⁶	54,37	MnP-ZnO _{NS}	1,13·10 ⁻⁶	19,48
ZnO _{ZHN}	FeP-ZnO _{ZHN}	2,04·10 ⁻⁵	94,15	MnP-ZnO _{ZHN}	2,31·10 ⁻⁶	39,82

Pode-se observar que em todos os casos a metaloporfirina aniônica FeP apresenta-se imobilizada em maior quantidade nos sólidos estudados, o que pode sugerir que independentemente do tamanho e forma das partículas de ZnO haja uma predominância de cargas residuais positivas na superfície deste óxido, acarretando em uma maior imobilização da FeP. Por outro lado, todos os sólidos apresentaram também capacidade de imobilização do complexo catiônico MnP, porém a capacidade de imobilizar cargas positivas parece ser menor visto que independentemente do óxido de zinco usado como suporte menores valores de *loading* foram obtidos, quando comparados aos valores observados para o complexo aniônico FeP. a imobilização de cargas positivas nos sólidos sugere ser resultado do fenômeno de polaridade na estrutura sólida dos óxidos de zinco anteriormente mencionado, onde o crescimento da partícula acontece camada após camada alternando entre camadas atômicas de íons zinco e de íons oxigênio (Figura 14).

Os sólidos resultantes da imobilização da FeP ou da MnP em ZnO_{NF} apresentam os maiores valores de *loading* quando comparado aos outros sólidos, sugerindo uma maior capacidade de interação do sólido com os complexos. Esse fato não é fácil de racionalizar mas pode estar relacionado ao fato de que esse sólido, embora não possua a maior área superficial (Tabela 4) parece apresentar irregularidades na sua superfície, como visto nas micrografias eletrônicas de transmissão e de varredura (Figura 28), o que pode promover maior contato com a solução do complexo, levando a um maior valor de *loading*.

Quando se observam os valores de área superficial obtida pelo método BET (Tabela 4), observa-se que os sólidos com maior área superficial, sólidos ZnO_{NS} e ZnO_{NB}, não apresentam os maiores valores de *loading* (Tabela 5) que pudessem sugerir

uma maior superfície de interação das soluções das metaloporfirinas durante o processo de imobilização. Esses resultados levam a sugerir que talvez nem toda a área superficial determinada pelo método esteja acessível para interação com as metaloporfirinas devido ao seu tamanho e volume. Além disso, a carga residual que é responsável pela interação eletrostática entre o óxido e a metaloporfirina também pode não estar tão acessível, o que explicaria a diferença com relação ao comportamento esperado de que a maior área superficial viabilizaria a maior interação com a molécula hospede resultando em um maior valor de *loading* no sólido.

Todos os sólidos foram também analisados por espectroscopia eletrônica de UVVIS de amostras sólidas (Figura 36 e Figura 37) a fim de caracterizar qualitativamente a presença das metaloporfirinas nos diferentes sólidos.

Nos espectros resultantes da análise dos sólidos obtidos no processo de imobilização da FeP nos diferentes ZnO (Figura 36) observa-se o perfil característico e esperado para metaloporfirinas de ferro(III) contendo uma banda Soret na região de 409 nm. A FeP em solução, apresenta essa banda normalmente com máximo localizado ao redor de 390 nm (Figura 17). Sendo assim, observa-se que ao ser imobilizada nos diferentes óxidos houve um deslocamento batocrômico (para a região do vermelho) durante o processo de imobilização, o que pode sugerir que haja uma distorção do macrociclo neste processo de imobilização no sólido suporte de ZnO afetando então a transição eletrônica associada a banda Soret [31,56,97]. Este tipo de deslocamento não é raro e já foi observado anteriormente em diversos trabalhos do nosso grupo utilizando diferentes tipos de materiais como suporte para a imobilização das metaloporfirinas [31,97]. Esse deslocamento pode ser resultado de uma distorção do anel porfirínico quando se aproxima da superfície de um sólido carregado, visando maximizar as interações de cargas residuais positivas do suporte e o máximo de cargas negativas do complexo presentes na periferia do macrociclo do complexo FeP (Figura 15).

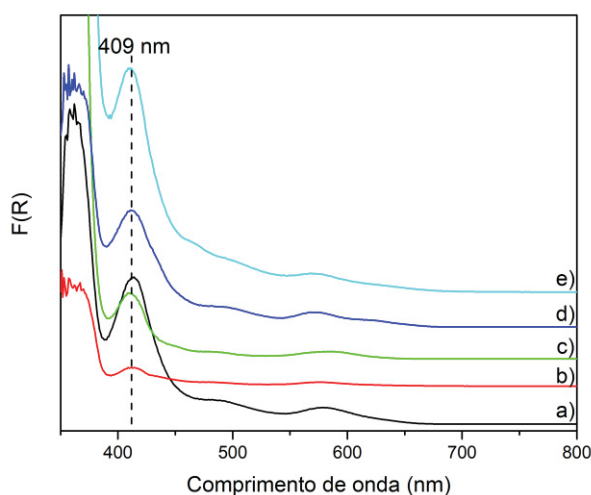


Figura 36. Espectros de UVVIS de amostra sólida registrados para os sólidos resultantes da imobilização da FeP nos óxidos de zinco estudados: a) FeP-ZnO_c, b) FeP-ZnO_{NB}, c) FeP-ZnO_{NF}, d) FeP-ZnO_{NS} e e) FeP-ZnO_{ZHN}.

Para os sólidos resultantes da imobilização da MnP nos sólidos de óxidos de zinco, os quais, como já mencionado, apresentaram os menores valores de *loading* (Tabela 5), é possível notar em todos os espectros (Figura 37) que há uma banda na região de 464 nm, região esperada para a banda Soret típica da MnP quando espectros são registrados em solução. Porém, diferentemente dos sólidos resultantes da imobilização da FeP, esses sólidos apresentam bandas de baixa intensidade devido a pouca quantidade de matéria de MnP por massa de sólido (*loading*) e apenas os sólidos MnP-ZnO_{NB} (Figura 37 b)) e MnP-ZnO_{ZHN} (Figura 37 e)) apresentam bandas Soret típicas da MnP com intensidade apreciável. Além disso, observa-se também principalmente nos espectros dos sólidos MnP-ZnO_c, MnP-ZnO_{NF} e MnP-ZnO_{NS} (Figura 37 a), c) e d) respectivamente) o aparecimento de bandas em regiões de menores comprimentos de onda que podem estar relacionadas com espécies de metaloporfirinas contendo manganês(II) como o observado por Westrup *et al.* [28]. pois durante a interação da MnP com a superfície do ZnO os defeitos estruturais, como as vacâncias de oxigênio ou superfícies não saturadas de ligações, podem acabar por reduzir alguma fração dos centros de manganês (III) das metaloporfirinas imobilizadas.

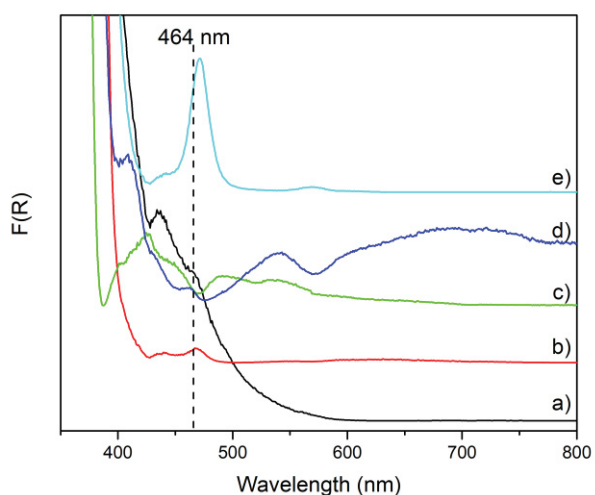


Figura 37. Espectros de UVVIS de amostra sólida registrados para os sólidos resultantes da imobilização da MnP nos óxidos de zinco estudados: a) MnP-ZnO_c, b) MnP-ZnO_{NB}, c) MnP-ZnO_{NF}, d) MnP-ZnO_{NS} e e) MnP-ZnO_{ZHN}.

As análises dos sólidos resultantes da imobilização dos complexos por meio da difração de raios X para amostras em pó exemplificado pelo sólido ZnO_c, (demais óxidos não mostrados por apresentarem o mesmo comportamento) mostram difratogramas que não apresentam diferenças significativas quando são comparadas aos difratogramas dos óxidos puros (Figura 18). Esse comportamento pode se exemplificado pela análise do sólido de ZnO_{NB} (Figura 38). Esses resultados sugerem que após o processo de imobilização dos complexos nos sólidos suporte de ZnO há a manutenção das estruturas dos óxidos e conseqüentemente do perfil de difração obtido. Além disso, a manutenção do perfil de difração também sugere que as metaloporfirinas devem estar interagindo apenas nas superfícies dos sólidos de maneira a não causar qualquer alteração significativa nas suas estruturas originais.

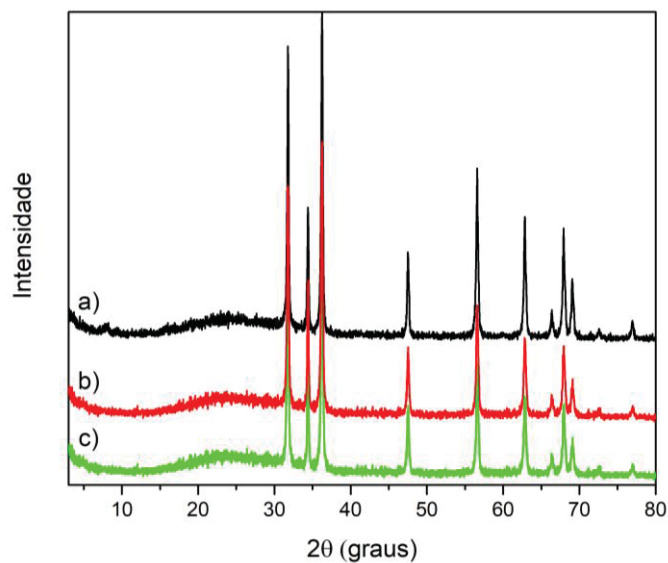


Figura 38. Difratograma de raios x registrado para os sólidos a) ZnO_c , b) FeP-ZnO_c e c) Mn-ZnO_c .

5.5 ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

5.5.1 Degradação do corante azul de metileno

O corante Azul de Metileno (MB), cuja estrutura é representada na Figura 39 foi escolhido para iniciar as investigações catalíticas dos diferentes materiais preparados nesse trabalho por ser uma molécula modelo amplamente estudada quando novas espécies catalíticas e fotocatalíticas capazes de atuarem em reações de oxidação e degradação de corantes em geral, são investigadas [73,93,123–125]

O corante MB é muito utilizado na indústria têxtil representando um contaminante ambiental de difícil degradação, necessitando de rotas catalíticas e fotocatalíticas para a sua remediação [70,124,126]. Somado a esses fatores, o grupo de pesquisa na Friedrich-Alexander Universität, onde uma pequena parte deste trabalho de pesquisa foi desenvolvido (6 meses entre os anos de 2018 e 2019), adota o uso desse corante para avaliar a atividade catalítica de sólidos potencialmente catalíticos. Portanto, era de nosso interesse, por meio da colaboração estabelecida com o grupo alemão, investigar novos catalisadores em sistemas semelhantes para estudos comparativos.

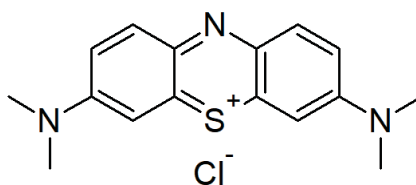


Figura 39. Representação da estrutura do corante MB.

As investigações a respeito da atividade catalítica dos diferentes óxidos de zinco produzidos bem como dos sólidos resultantes da imobilização das metaloporfirinas foram feitas utilizando condições experimentais descritas anteriormente na literatura para sistemas similares [127] e, como mencionado anteriormente, elas foram: uma proporção molar de catalisador/oxidante/substrato de 1:2500:50, solução aquosa de peróxido de hidrogênio como agente oxidante e um tempo de 3 horas de reação a 25 °C. Para as reações controle empregando apenas os óxidos de zinco a massa utilizada foi a mesma que a calculada para sua contraparte contendo a FeP imobilizada. Já a quantidade de corante degradada é expressa pela razão $100 \cdot C/C_0$ onde C é a concentração final determinada e C_0 é a concentração inicial da solução de corante.

Para que a quantificação da degradação do corante MB fosse feita de maneira indireta por meio do controle do quanto do corante resta em solução após reação catalítica de degradação ou seja, sua concentração ao fim da reação, foi necessário, primeiramente, se determinar o ϵ da banda do MB com máximo em 664 nm. Obteve-se experimentalmente o valor de $47904 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, o qual é similar ao valor relatado por Lemin e Vickerstaff [128] em água.

Durante as análises de UVVIS, ao se determinar a concentração inicial do corante com base nas medidas de absorbâncias e do ϵ obtido experimentalmente, sempre era observado um desvio do valor com relação ao valor esperado com base na massa utilizada para preparar a solução (Tabela 6).

Lemin e Vickerstaff fizeram a determinação do valor ϵ do MB em água em diferentes concentrações e constataram que esse valor pode variar de 7200 na concentração de $3,13 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ até 58300 quando a concentração é diminuída para $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Esses autores atribuíram esta variação do valor de ϵ ao aparecimento de agregados formados em solução em função do aumento da concentração de MB no meio analisado [128], sugerindo que algo similar pode estar acontecendo no sistema catalítico e conforme a concentração do MB é alterada em solução, isso pode estar afetando também o coeficiente de absorvidade observado.

Tabela 6. Alguns exemplos da divergência entre a absorvância observada para uma solução de MB de concentração conhecida e absorvância estimada para a mesma concentração com base no ϵ determinado experimentalmente.

Reação número	Concentração	Absorvância observada	Absorvância esperada segundo o ϵ determinado experimentalmente
58	$2,0 \cdot 10^{-3}$	1,1314	0,9439
66	$1,04 \cdot 10^{-4}$	1,11218	0,7595
68	$9,90 \cdot 10^{-5}$	0,75658	0,7105

Dessa maneira, após a realização de dezenas de reações e não se observar coerência nos resultados encontrados, um novo ϵ foi calculado com base nos valores de absorvância iniciais observados e concentrações das soluções de MB calculadas pela massa utilizada. Considerou-se que este novo valor poderia então ser representativo do sistema de reação como um todo (envolvendo solvente e todos os reagentes) e não apenas do MB em solução, como o que havia sido calculado experimentalmente a partir do preparo da solução do corante em água para a determinação do ϵ . O novo valor de ϵ obtido levando-se então essas considerações foi de $58210 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, o qual foi então utilizado para a quantificação do MB restante em solução nas reações de degradação catalítica realizadas.

A Figura 41 mostra os resultados catalíticos de degradação do MB empregando os diferentes sólidos preparados nesse trabalho.

Nas condições de reação escolhidas para essa investigação parece haver pouca degradação do corante. somente valores inferiores a 20% de degradação foram observados. Além disso, pode-se observar grandes variações dos resultados catalíticos associados aos valores de erro calculados tornando difícil concluir se existe algum padrão ou tendência no conjunto de dados analisados.

Os experimentos foram realizados, em alguns casos em sextuplicatas e, até mesmo o auxílio de um segundo experimentador foi testado com a finalidade de verificar se a grande variação dos resultados de uma mesma reação em suas multiplicatas estava associado a um erro sistemático cometido pelo experimentador. Porém, mesmo assim resultados negativos e flutuações entre os resultados nas multiplicatas de uma mesma reação ainda eram observados.

Uma possível explicação para os valores discrepantes obtidos nas reações envolvendo principalmente os catalisadores contendo metaloporfirinas é o fato de que tanto o corante quanto a FeP são moléculas planares altamente conjugadas o que talvez

possa proporcionar algum grau de interação do tipo empilhamento π que pode levar a divergências na quantificação do corante em solução ao final da reação (Figura 40).

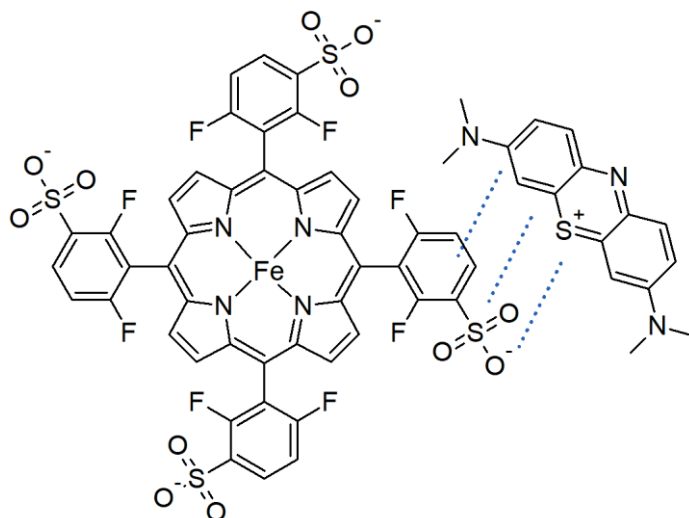


Figura 40. Representação da possível interação entre uma molécula de FeP e MB

Além disso, a FeP e o MB têm cargas opostas sendo possível também interagirem por forças eletrostáticas (Figura 40). Caso isso ocorra, os pares iônicos formados poderiam funcionar de maneira semelhante aos agregados observados por Lemin e Vickerstaff [128] que reportaram, como já dito anteriormente, que tais agregados podem levar informações discrepantes com relação a concentração real das espécies em solução, como foi observado por exemplo, nas tentativas de quantificação do MB com base no ϵ determinado experimentalmente. Esse fato parece ser mais marcante quando se analisam os resultados das reações utilizando apenas FeP em solução como catalisador da reação de degradação do corante MB, onde observou-se valores negativos de degradação (Figura 41).

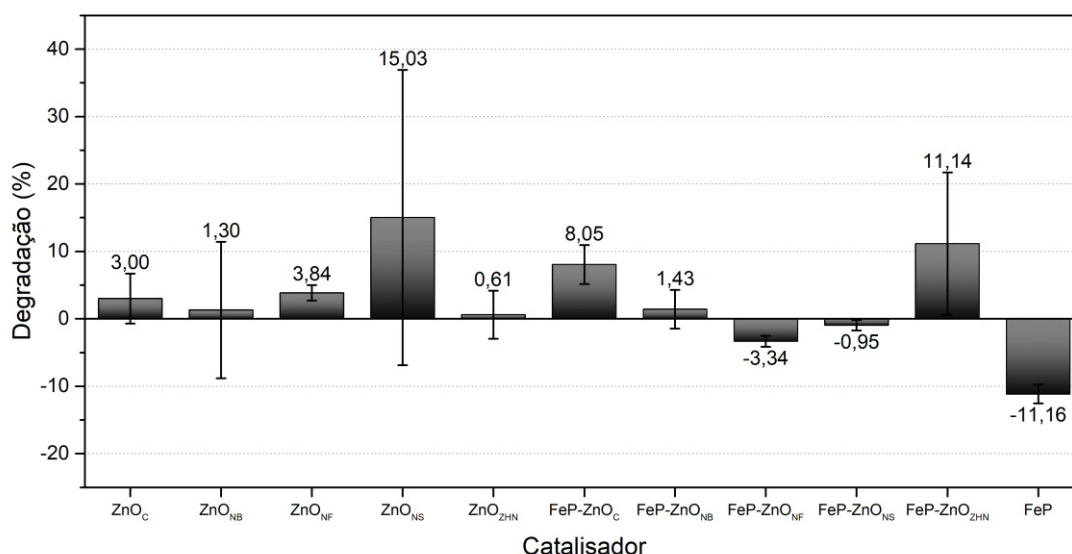


Figura 41. Resultados obtidos na degradação do corante MB por meio da oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio em proporção molar de catalisador/oxidante/substrato de 1:2500:50, 3 horas de reação a 25 °C sem irradiação. A porcentagem de degradação do corante foi calculada com base na proporção entre a concentração inicial (C_0) e final do corante no meio de reação ($\% \text{ de degradação} = 100 \cdot (C_0 - C/C_0)$), determinada com base na absorbância da sua banda em 664 nm ($\epsilon = 58210 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Os resultados apresentados se referem a análise de reações feitas em ao menos duplicatas, os valores das duplicatas foram utilizados para a determinação das estimativas de desvio padrão apresentadas em cada coluna na forma de barra de erro.

Os resultados preliminares de degradação do corante MB apresentados na Figura 41 (condições ainda não otimizadas) são ainda inferiores a resultados já reportados na literatura.

Por exemplo, Kazeminezhad *et al.* [129], em uma hora de reação utilizando óxido de zinco como catalisador e peróxido de hidrogênio como oxidante observaram em reações assistidas por luz cerca de 50% de degradação do corante rosa de bengala e resultados ligeiramente inferiores para o corante MB.

Düring *et al.* [77] obtiveram resultados de cerca de 30% de degradação do corante rosa de bengala utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante, em uma hora de reação e em um sistema de óxido de zinco, porém agora contendo duas diferentes metaloporfirinas imobilizadas.

Visto que muitos dos exemplos observados na literatura descrevem reações assistidas por alguma fonte luminosas, além das reações de degradação do corante MB no escuro, foram investigados também nesse trabalho, reações catalíticas empregando os sólidos preparados, em reações assistidas por luz a fim de se verificar se a presença

da luz poderia causar algum incremento nos resultados catalíticos obtidos em comparação com as mesmas reações (em condições semelhantes) efetuadas no escuro.

Para esses experimentos foram testadas duas fontes de radiação luminosa: uma lâmpada halógena convencional (250W) (representada por H) e uma lâmpada halógena dicróica (50W), cuja principal diferença é, além da potência, a emissão de calor, sendo que a lâmpada dicróica produz um aquecimento muito menor em seu entorno se comparada a lâmpada halógena convencional, facilitando assim o controle de temperatura durante a reação.

O espectro de emissão de ambas as lâmpadas são similares (Figura 42) considerando que ambas são lâmpadas halógenas, ou seja, são compostas por um filamento de tungstênio enclausurado em um bulbo de quartzo contendo uma mistura gasosa inerte, geralmente um gás halogênio como iodo, adicionado em sua composição [130].

O espectro de emissão é contínuo ao longo de toda a faixa do visível estendendo-se um pouco até o início da região do ultravioleta, com o máximo de emissão centrado na região em torno de 600 nm. Considerando esta distribuição é de se esperar que a maior parte da radiação emitida pela lâmpada seja capaz de interagir com ambas as metaloporfirinas utilizadas neste trabalho, porém apenas uma pequena parte deve ser capaz de interagir com os óxidos de zinco cujo *band-gap* fica na faixa do ultravioleta.

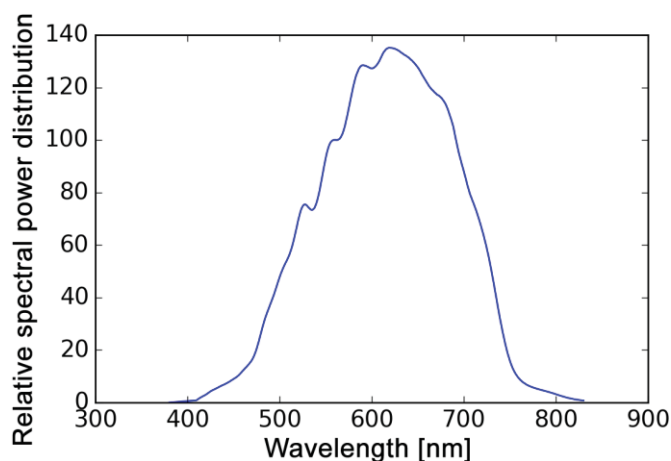


Figura 42. Espectro de emissão de uma lâmpada halógena de tungstênio reproduzido de Retzlaff *et al.* [131]

Nos experimentos na presença de luz manteve-se a mesma proporção molar entre os reagentes utilizada anteriormente, nos experimentos sem irradiação, bem como o mesmo tempo. Apesar do aquecimento gerado pela lâmpada, procurou-se manter a mesma temperatura de reação utilizando-se a refrigeração gerada pela circulação de líquido na câmara externa do reator construído para esta reação. O reator foi irradiado por cima de maneira a não haver nenhuma barreira entre a fonte de radiação e a solução de reação nele contida. A distância entre lâmpada irradiante e o sistema foi mantida em 10 cm tomando como referências o centro do filamento da lâmpada e a superfície da solução de MB (Figura 9).

Com a finalidade de se testar as condições de reação idealizadas as reações foto assistidas foram feitas utilizando-se apenas o sólido Fe-ZnO_{ZHN}, o qual contém a FeP imobilizada no óxido de zinco resultante da degradação térmica do ZHN e seu respectivo óxido de zinco, ZnO_{ZHN}, uma vez que dentre todos os materiais preparados este era o mais abundante.

Após a realização das reações com ambas as lâmpadas (Figura 43) pôde-se notar que a maior potência da lâmpada H parece promover resultados catalíticos mais elevados, porém o aquecimento gerado por essa lâmpada faz com que seja difícil ter um bom controle da temperatura da solução durante as três horas de reação, mesmo empregando a célula de reação com refrigeração idealizada para esse fim com a circulação de água pelo reator encamisado. Durante a reação a temperatura foi monitorada e observou-se que em média ela ficou em torno de 38 °C. Essa situação levou a adição de uma variável a mais no estudo, a temperatura de reação, a qual, no sistema de reação idealizado não poderia ser controlada de maneira eficiente.

Para a lâmpada H-d não se observou variação considerável da temperatura durante a reação até o seu final, sendo a temperatura do sistema monitorada e mantendo-se razoavelmente constante a 25 °C.

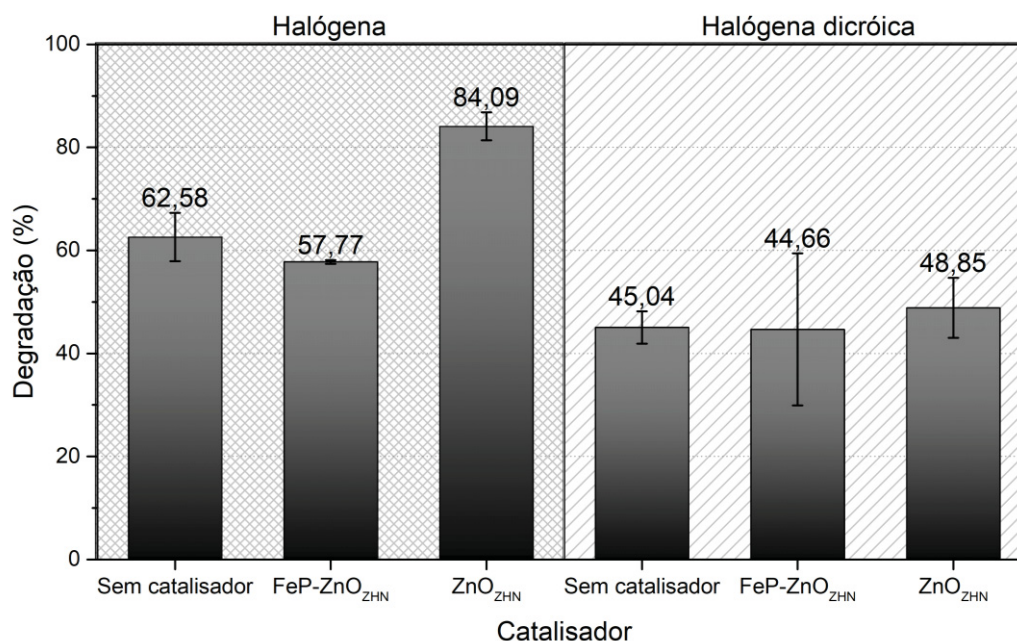


Figura 43. Resultados obtidos para as reações de degradação do corante MB sob as mesmas condições das reações realizadas na ausência de luz (escuro) (Figura 41) exceto pela presença de uma fonte de radiação luminosa. Esquerda: resultados empregando uma lâmpada halógena. Direita: resultados empregando uma lâmpada halógena dicrómica. A distância entre a fonte de radiação e o sistema contendo a reação catalítica foi mantida em 10 cm. A porcentagem de degradação do corante foi calculada com base na proporção entre a concentração inicial (C_0) e final do corante no meio de reação ($\% \text{ de degradação} = 100 \cdot (C_0 - C/C_0)$), determinada com base na absorvância da sua banda em 664 nm ($\epsilon = 58210 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Os resultados apresentados se referem a análise de reações feitas em ao menos duplicatas. Os valores das duplicatas foram utilizados para a determinação das estimativas de desvio padrão apresentadas em cada coluna na forma de barra de erro

Os resultados obtidos para ambas as fontes de radiação (Figura 43) mostram um perfil parecido de porcentagem de degradação quando se leva em conta as barras de erro das medidas, algo esperado tendo em vista a natureza semelhante da radiação proveniente das lâmpadas H e H-d, ou seja, a emissão de ambas em faixas similares de comprimento de onda. No entanto, como a potência da lâmpada H-d é cinco vezes menor que a de H consequentemente é esperado que em um mesmo período de tempo menos energia emitida pela lâmpada H-d e incidida sobre o sistema de reação e por consequência, os resultados provindos da irradiação com a lâmpada H-d também devam ser menores, o que de fato é observado na Figura 43.

Como já colocado anteriormente, o objetivo de se empregar uma metaloporfirina imobilizada no ZnO, ao exemplo do sólido FeP-ZnO_{ZHN}, era investigar se a metaloporfirina poderia apresentar um comportamento de antena, fazendo com que a radiação incidida sobre o catalisador resultante da imobilização de metaloporfirinas em

ZnO fosse melhor aproveitada pelo sólido catalítico e fotocatalítico, levando assim a um aumento na degradação do corante. Os resultados apresentados na Figura 43, sugerem que este comportamento antena idealizado para a FeP neste trabalho parece não estar acontecendo uma vez que os resultados da reação catalisada apenas pelo óxido de zinco ou pelo óxido de zinco contendo FeP são similares. Esses resultados sugerem que as razões mais plausíveis para isso estar ocorrendo poderiam ser: a incompatibilidade do sistema FeP/ZnO com a fonte de radiação ou as condições de reação estarem inadequadas para que a reação de degradação do corante aconteça.

Numa tentativa de se analisar as hipóteses levantadas e baseando-se no valor de *loading* do sólido, FeP-ZnO_{ZHN} empregado nesse estudo (Tabela 5), pode se estimar que a quantidade de matéria de FeP presente na quantidade de sólido usada na reação, quando se utiliza 1 mg de catalisador (quantidade média de catalisador utilizada nas reações), é de cerca de $2 \cdot 10^{-8}$ mol. Os resultados apresentados na Figura 43 sugerem que talvez essa quantidade de matéria de FeP na reação seja pouca e que por esse motivo não seja possível observar qualquer efeito antena da FeP no sólido FeP-ZnO_{ZHN}, ou mesmo efeito catalítico do complexo FeP como inicialmente esperado.

Sendo assim, foram realizadas reações catalíticas foto assistidas utilizando-se dez vezes mais massa de FeP-ZnO_{ZHN} como catalisador, e mantendo-se as outras condições inalteradas, de modo a tentar verificar se o aumento da quantidade de FeP no sistema de reação resultaria em alguma alteração nos resultados catalíticos observados na Figura 43. Os resultados desses estudos estão apresentados na Figura 44.

Quando se adiciona uma massa maior do catalisador nas reações, aparentemente o aumento da concentração de sólido disperso aumenta o efeito Tyndall, ou seja, causa mais espalhamento da radiação incidida sobre o sistema e leva a uma interação menos eficiente com a radiação se comparado com os resultados reportados na Figura 43.

No entanto, é possível observar que sob essa nova condição de reação houve um aumento na porcentagem de degradação do corante quando maior massa do sólido FeP-ZnO_{ZHN} foi utilizada como catalisador um incremento de quase 20 pontos percentuais quando se passa de 1,0 mg do sólido FeP-ZnO_{ZHN} para 10 mg, o que como mencionado no parágrafo anteriormente não ocorre na reação controle empregando somente o sólido ZnO_{ZHN}. Esses resultados sugerem que a FeP imobilizada no suporte está desempenhando um efeito antena no sólido FeP-ZnO_{ZHN} ou então um efeito catalítico assistido pela radiação, independente do óxido de zinco que estaria atuando

apenas como suporte para a espécie catalítica. No entanto, a natureza exata desse efeito infelizmente não pode ser comprovada pelos resultados aqui apresentados.

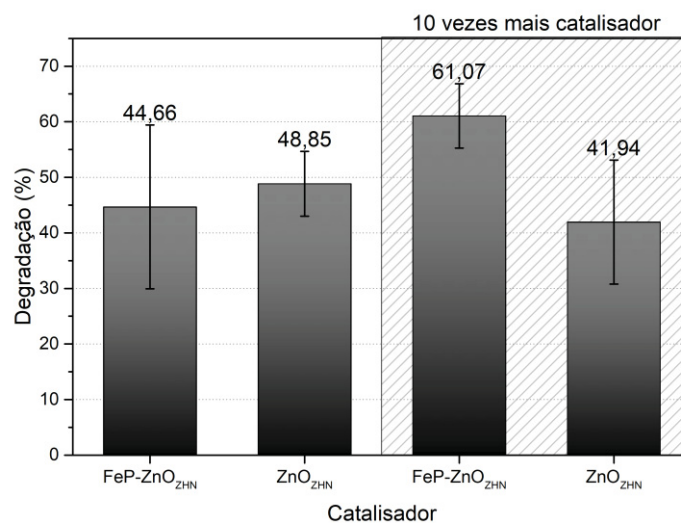


Figura 44. Resultados das reações irradiadas pela lâmpada H-d utilizando os sólidos ZnO_{ZHN} e FeP-ZnO_{ZHN} como catalisadores. Reações realizadas com 1 mg de catalisador a esquerda e 10 mg a direita. As demais condições de reação foram mantidas iguais às relatadas na Figura 43 para as reações sem irradiação e Figura 44 para as reações irradiadas. A porcentagem de degradação do corante foi calculada com base na proporção entre a concentração inicial (C_0) e final do corante no meio de reação ($\% \text{ de degradação} = 100 \cdot (C_0 - C/C_0)$), determinada com base na absorvância da sua banda em 664 nm ($\epsilon = 58210 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Os resultados apresentados se referem a análise de reações feitas em ao menos duplicatas. Os valores das duplicatas foram utilizados para a determinação das estimativas de desvio padrão apresentadas em cada coluna na forma de barra de erro

Outro aspecto de interesse a ser explorado acerca dos sólidos catalisadores preparados nesse trabalho é a possibilidade da sua reutilização. Nesse sentido a capacidade de reuso foi explorada para o sólido FeP-ZnO_{ZHN} (Figura 45). Essa investigação foi realizada nas condições de reação empregando 1 mg de catalisador cujos resultados são apresentados na Figura 43. Após o primeiro uso o sólido foi recuperado da reação por centrifugação e seco a 60 °C por 24 horas.

Os resultados (Figura 45) mostram que não houve mudança significativa na porcentagem de degradação do MB durante o segundo ciclo de uso do sólido, sugerindo assim sua potencial reusabilidade além de sugerir também que não há o envenenamento do catalisador por espécies não monitoradas geradas na decomposição do corante e que a espécie cataliticamente ativa no sistema não sofre degradação significativa mesmo sob iluminação da lâmpada H-d.

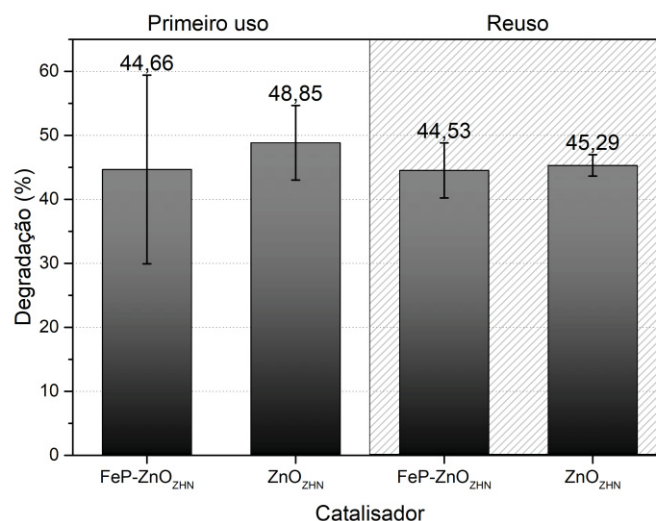


Figura 45. Resultados das reações irradiadas pela lâmpada H-d utilizando os sólidos ZnO_{ZHN} e FeP-ZnO_{ZHN} como catalisadores. Primeiro uso a esquerda e segundo uso, ou reuso a direita. As condições de reação do reuso foram mantidas iguais às do primeiro uso descritas anteriormente na Figura 43. . A porcentagem de degradação do corante foi calculada com base na proporção entre a concentração inicial (C_0) e final do corante no meio de reação (% de degradação = $100 \cdot (C_0 - C / C_0)$), determinada com base na absorbância da sua banda em 664 nm ($\epsilon = 58210 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Os resultados apresentados se referem a análise de reações feitas em ao menos duplicatas. Os valores das duplicatas foram utilizados para a determinação das estimativas de desvio padrão apresentadas em cada coluna na forma de barra de erro

5.5.2 Oxidação do cicloexano

A oxidação de hidrocarbonetos oriundos da indústria petroquímica em geral tem importância industrial para a obtenção de moléculas e produtos com maior valor agregado [48,132]. O cicloexano em específico é precursor para a obtenção do ácido adípico que serve como matéria prima para a produção de polímeros como o nylon-6,6 de infindável uso pela indústria química e de transformação em geral [133].

Outros produtos possíveis de serem obtidos na oxidação do cicloexano são a cicloexanona e o cicloexanol, sendo estes produtos menos oxidados que os produtos de mineralização completa de hidrocarbonetos ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) que, além de serem utilizados para a produção do próprio ácido adípico, podem ser explorados em reações de obtenção de diferentes produtos como a obtenção de caprolactama a partir da cicloexanona [133,134].

Os processos industriais ainda utilizados atualmente para a produção de fibras têxteis, como o já mencionado nylon-6,6, utilizam condições de elevadas temperatura e

pressão para, com o uso de sal de cobalto como catalisador (naftenato de cobalto), obter menos de 10% de conversão do alcano a mistura de álcool e cetona (Mistura A+K) os quais são produtos de interesse, além de uma grande quantidade de subprodutos, uma vez que a seletividade da conversão para a mistura A+K é de 80% (Figura 46) [134–137].

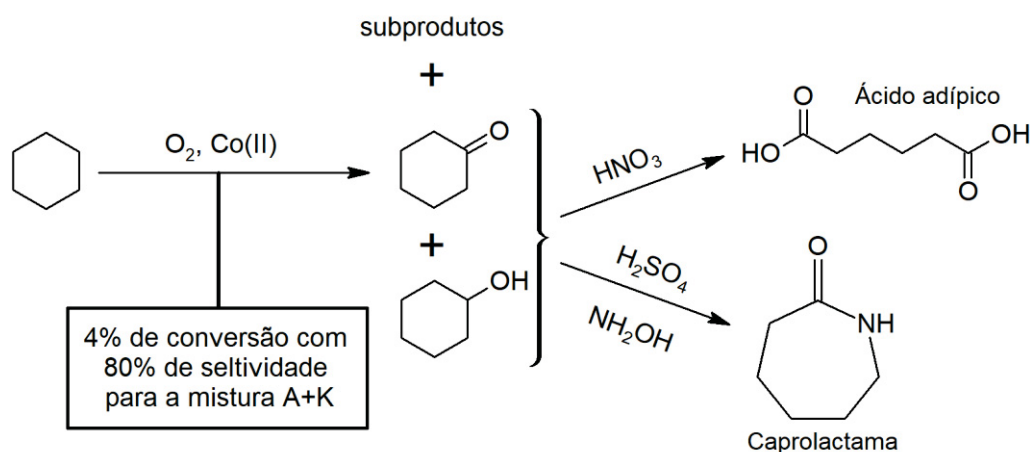


Figura 46. Representação esquemática do atual processo de obtenção de ácido adípico e caprolactama [134–137].

Com a baixa eficiência desse processo, energia e tempo demandados para reciclar o cicloexano que não reagiu e também purificar os produtos de interesse, mistura K+A, dos demais subprodutos, fica reafirmada a necessidade de catalisadores mais eficientes para este processo, como é o caso das metaloporfirinas e também metaloporfirinas imobilizadas em diversos suportes [39,44,49,138], na qual nosso grupo de pesquisa tem contribuído nos últimos 20 anos [51,54,55].

Desta maneira a investigação da atividade catalítica dos sólidos preparados neste trabalho quando aplicados como catalisadores na reação de oxidação do cicloexano foram conduzidas, como já mencionado, sob condições já empregadas em nosso grupo de trabalho, porém com algumas modificações para se adequarem a natureza dos sólidos aqui preparados. As seguintes condições foram inicialmente adotadas: 1:100:1000 (relação de quantidade de matéria catalisador/oxidante/substrato), tempo de reação fixado em uma hora, temperatura de 25 °C e oxidante escolhido o iodosilbenzeno.

Inicialmente estes estudos focaram as investigações nos sólidos cujas maiores quantidades de massa estavam disponíveis. Sendo assim as primeiras reações foram feitas com os sólidos $FeP-ZnO_{NF}$, $FeP-ZnO_{NS}$ e $FeP-ZnO_{ZHN}$, seus respectivos óxidos

sem a presença de metaloporfirina e os controles sem catalisador e utilizando apenas a metaloporfirina não imobilizada. Os resultados destas reações estão mostrados na Figura 47.

Inicialmente pode ser observado que quando não há a presença de qualquer espécie que possa ser utilizada como catalisador (conjunto de barras intitulado Sem catal.) uma quantidade muito pequena dos produtos de interesse (cicloexanol e cicloexanona) é formada sem que praticamente nenhuma seletividade para um ou outro produto seja observada.

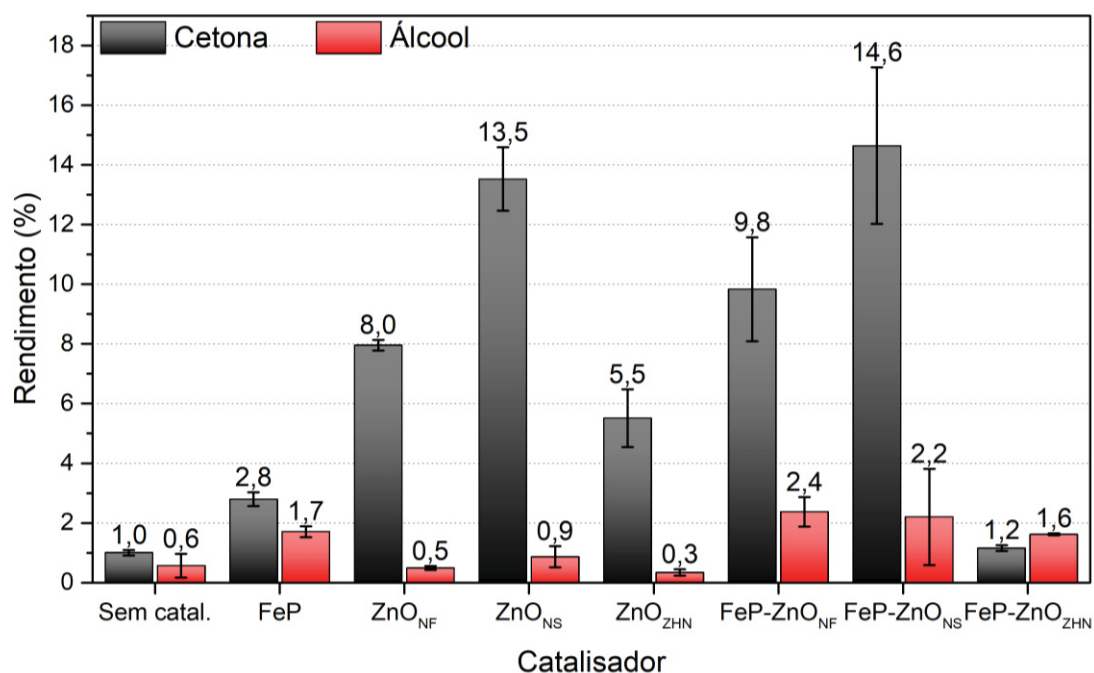


Figura 47. Resultados das reações de oxidação do cicloexano catalisadas pelos sólidos FeP-ZnO_{NF}, FeP-ZnO_{NS} e FeP-ZnO_{ZHN} e seus respectivos controles com os óxidos sem metaloporfirina. além disso, a FeP foi empregada como catalisador em processo homogêneo. A proporção molar entre catalisador/oxidante/substrato utilizada foi de 1:100:1000 respectivamente, em solvente a acetonitrila, em 1 hora de reação e a 25 °C sem irradiação. O rendimento da reação foi calculado com base na quantidade de oxidante utilizada.

Analisando apenas os resultados catalíticos dos diferentes óxidos de zinco (ZnO_{NF}, ZnO_{NS} E ZnO_{ZHN}) observa-se que aparentemente quanto maior a área superficial do ZnO envolvido (Tabela 4, área superficial: ZnO_{NS} > ZnO_{NF} > ZnO_{ZHN}), maior o rendimento total (% álcool + % cetona) observado (14,9% ZnO_{NS} > 8,5% ZnO_{NF} > 5,8% ZnO_{ZHN}). Esse resultado, em se tratando apenas dos óxidos de zinco preparados, é esperado tendo em vista que a área superficial aumentada facilitaria o contato entre o

substrato, o oxidante e o catalisador durante a reação levando aos rendimentos observados.

A maior área superficial do sólido ZnO_{NS} pode estar relacionada com a morfologia do sólido, composta de partículas esféricas, enquanto a menor área superficial apresentada pelo sólido ZnO_{ZHN} , deve ser proveniente da parcial retenção da morfologia do sólido lamelar precursor (ZHN). Sendo assim, os resultados catalíticos desses óxidos apresentados na Figura 47 a princípio podem sugerir que a morfologia dos óxidos e as áreas superficiais delas resultantes pode ser fator importante na atividade catalítica dos sólidos sintetizados, uma vez que eles são a princípio composicionalmente iguais.

Na Figura 47 também é observado que o emprego dos óxidos como catalisador da reação leva a produtos com grande seletividade a cetona (seletividade cetona/álcool: 15 ZnO_{NS} , 16 ZnO_{NF} , 18 ZnO_{ZHN}) sugerindo que o mecanismo clássico radicalar aceito para a reação de oxidação de alcanos pode ser utilizado para explicar os resultados catalíticos da reação.

O mecanismo clássico da reação de oxidação do cicloexano é apresentado na Figura 48 [90]. pode-se observar que na presença de um oxidante (exemplificado no mecanismo por oxigênio molecular) a reação procede por uma via radicalar levando aos produtos álcool e cetona com seletividade ao produto cetona sob condições de excesso de oxidante causado por, por exemplo, reoxidação do álcool a cetona.

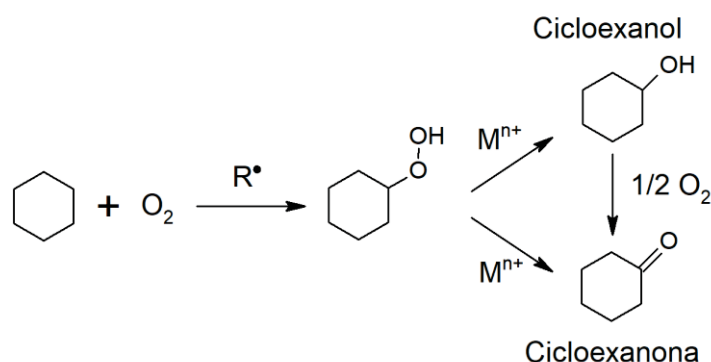


Figura 48. Esquema de reação adaptado do descrito por Schurdarcht *et al.* [134] como mecanismo clássico para oxidação do cicloexano.

Os resultados catalíticos observados para as reações utilizando os sólidos contendo metaloporfirinas ($\text{FeP-ZnO}_{\text{NF}}$, $\text{FeP-ZnO}_{\text{NS}}$ e $\text{FeP-ZnO}_{\text{NS}}$) como catalisador, também apresentaram a mesma tendência de rendimento total apresentado nas reações onde somente os óxidos foram usados (16,8% $\text{FeP-ZnO}_{\text{NS}}$ > 12,2% $\text{FeP-ZnO}_{\text{NF}}$

> 2,8% FeP-ZnO_{NS}). Os resultados mostram a mesma tendência que se observou nas reações utilizado apenas os óxidos no que diz respeito a área superficial e a morfologia, o catalisador contendo como suporte o sólido ZnO_{NS} (FeP-ZnO_{NS}) apresenta maior rendimento total que o sólido FeP-ZnO_{ZHN}, sugerindo que os efeitos de área superficial e de morfologia também são válidos para esses sólidos contendo a FeP.

Observa-se também que para os sólidos FeP-ZnO_{NS} e FeP-ZnO_{NF}, a quantidade de cetona produzida é muito semelhante ao resultado obtido quando somente os óxidos de zinco ZnO_{NS} e ZnO_{NF} foram empregados como catalisadores quando consideradas as barras de erro). No entanto, quando se observa a produção de álcool, os sólidos contendo a FeP apresentaram de duas a quatro vezes mais álcool do que os sólidos sem a FeP (% álcool produzida pelo ZnO_x / % álcool produzida pelo FeP-ZnO_x: ZnO_{NS} = 2,2/0,9 = 2,5 e ZnO_{NF} = 2,4/0,5 = 4,8). Tais resultados sugerem que a presença de FeP nos sólidos ZnO_{NS} e ZnO_{NF} contribui para a produção preferencial de álcool em relação a cetona.

Por outro lado, quando se compara os resultados do sólido FeP-ZnO_{ZHN} com os do sólido ZnO_{ZHN} um fenômeno interessante é observado, a produção de cetona cai de 5,5% para o sólido ZnO_{ZHN} para 1,2% FeP-ZnO_{ZHN}. Além disso, observa-se que a produção de álcool aumenta em 5,3 vezes sugerindo que também, como nos sólidos anteriores, a presença de FeP no sólido tornou a reação catalítica mais seletiva para o álcool.

Dois fatos chamam muito a atenção quando se analisa os resultados apresentados na Figura 47: 1) o resultado catalítico apresentado pela FeP, na reação catalítica em sistema homogêneo e controle sem ZnO, apresentou baixíssimos rendimentos (rendimento total álcool + cetona = 4,5%) e uma pequena predominância para o produto cetona em relação ao produto álcool; 2) o sólido FeP-ZnO_{ZHN} apresentou resultado muito semelhante ao resultado catalítico da reação empregando somente a FeP como catalisador (catalise homogênea) em termos de rendimento total (alcohol+cetona = 2,8%) com quase nenhuma seletividade para um ou outro produto.

Diferentes trabalhos apresentados na literatura nas últimas décadas empregando processos catalíticos homogêneos e heterogêneos com metaloporfirinas mostram que as metaloporfirinas são catalisadores eficientes para a oxidação de cicloexano [33,43,110,138–141] por iodosilbenzeno e outros oxidantes, apresentando também grande seletividade para o álcool em detrimento para com a produção de cetona chegando a uma relação de 10 para 1 em alguns casos.

A maior seletividade da reação ao produto álcool pode ser explicada pelo mecanismo apresentado e razoavelmente aceito para a reação de oxidação de alcanos cíclicos e lineares (Figura 49) [30,142–144]

O mecanismo proposto (Figura 49) consiste inicialmente da transferência do átomo de oxigênio do oxidante para a espécie metaloporfirínica (A) gerando um intermediário oxo-metaloporfirina π -cátion radical, onde o átomo metálico acaba sendo oxidado bem como o anel porfirínico em um elétron cada (B). Essa espécie formada então interage com o substrato de maneira a abstrair um dos seus átomos de hidrogênio promovendo uma quebra homolítica da ligação hidrogênio-substrato, gerando assim um radical baseado em uma molécula do substrato ($R-C\cdot$) e uma espécie hidroxometaloporfirina e, neste momento da reação, o ambiente químico em que estas espécies estão inseridas, chamado por vários autores de gaiola de solvente (C), apresenta forte influência no caminho seguido pela reação e conseqüentemente no produto majoritário a ser obtido [30,142–144]. A menor estabilidade da gaiola de solvente e seu rápido colapso leva majoritariamente ao álcool. Por outro lado, a maior estabilidade da espécie C pode possibilitar rearranjos envolvendo a espécie radicalar e traços de oxigênio levando preferencialmente a cetona.

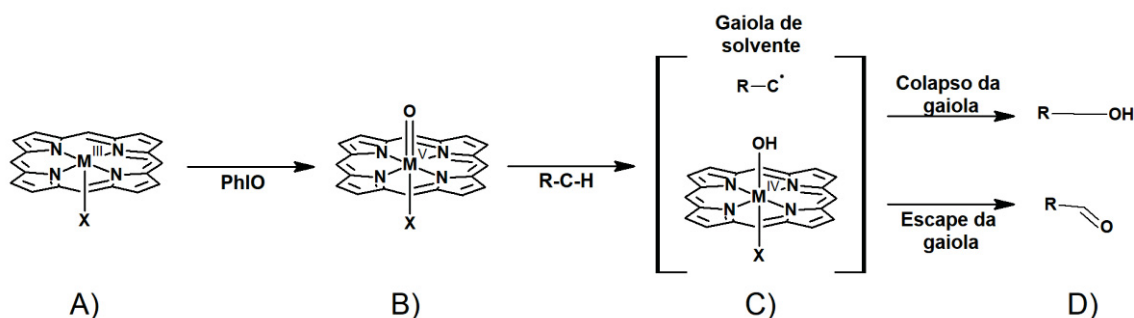


Figura 49. Representação simplificada do mecanismo aceito para a reação catalítica de oxidação de alcanos empregando como catalisadores metaloporfirinas, nesse caso, uma metaloporfirina genérica onde M = íon de um metal de transição. A metalo(III)porfirina (A) interage com o iodossilbenzeno (PhIO) recebendo um átomo de oxigênio gerando a espécie metal oxo (B) π -cátion radical, onde o metal m encontra-se em um estado formal de oxidação 5+, que então pode interagir com o substrato resultando nas espécie hidroxometalo(IV)porfirina e em um radical alquílico ($R-C\cdot$) em um arranjo hipotético denominado gaiola de solvente (C) a qual, dependendo de sua estabilidade pode levar a formação preferencial de um ou de outro produto de oxidação (D) [142,143].

O mais frequentemente observado, no entanto, é que devido a reatividade e proximidade das espécies na gaiola de solvente, aconteça a abstração da hidroxila pelo radical formado, gerando assim o álcool como produto.

Os resultados observados para os sólidos FeP-ZnO_{NF}, FeP-ZnO_{NS} e FeP-ZnO_{ZHN} em comparação com os resultados apresentados pelos sólidos sem a FeP apresentam quantidades aumentadas de cetona, o que talvez pudesse sugerir que nestes sólidos por alguma razão o mecanismo envolvendo o escape do radical seria favorecido. Entretanto, quando olhamos para o resultado da reação catalisada apenas pela FeP na catalise homogênea, além da quase ausência de seletividade para o produto álcool o rendimento total (álcool + cetona) é bastante reduzido.

Recentemente, Machado *et al.* [139] empregou essa mesma ferro porfirina em fase homogênea e também imobilizada em ZHN como catalisador da reação de oxidação de cicloexano empregando as seguintes condições: proporção molar entre catalisador, oxidante e substrato 1:20:2000 respectivamente; temperatura ambiente e 1 hora de reação. Nessas reações os autores observaram os seguintes valores de porcentagem de rendimento: catálise homogênea: 21% (mistura A + K) e catálise heterogênea 25% (mistura A + K).

Quando comparados os resultados obtidos por Machado *et al.* e os obtidos neste trabalho, surge uma discrepância que sugere que provavelmente nos resultados aqui apresentados as condições de reação adotadas (proporção molar catalisador/oxidante/substrato de 1:100:1000, como solvente acetonitrila; 1 hora de reação a 25 °C) não foram adequadas para que a FeP em solução ou imobilizada nos diferentes óxidos pudesse agir como catalisador nessa reação. Essa conclusão é corroborada também pela similaridade de resultados catalíticos já mencionada entre os sólidos FeP-ZnO_{NF}, FeP-ZnO_{NS}. Além disso, o resultado catalítico do sólido FeP-ZnO_{ZHN} em comparação com seu respectivo óxido de zinco puro e a FeP em solução sugerem também que esse sólido parece ser o melhor entre os sólidos estudado visto ter minimizado a produção de cetona em relação ao seu óxido sem FeP e apresentado quantidade de álcool similar à catálise homogênea empregando apenas a FeP.

Quando se analisa as condições de reação adotadas por Machado *et al.* e as empregadas nesse trabalho a principal diferença que se observa é a proporção em quantidade de matéria dos reagentes.

Apesar da robustez dessa metaloporfirina com relação a processo de destruição do anel por oxidação, atribuída a estrutura que a classifica como de segunda geração [13,34], o grande excesso de PhIO em relação a FeP poderia levar a destruição das espécies de FeP levando ao baixo resultado catalítico observado na Figura 47. De fato, quando se compara o resultado da catálise homogênea (álcool 1,7% e cetona 2,8%) e a reação controle sem catalisador (álcool 0,6% e cetona 1,0%) pouco ou quase nenhum

incremento é observado nos rendimentos sugerindo que o processo de destruição do catalisador deva estar acontecendo.

Quando imobilizada espera-se que a FeP seja ainda mais resistente a processos de destruição por oxidação por uma espécie ativada (Item B da Figura 49) agindo sobre uma espécie não ativada, visto que as espécies dificilmente se encontram quando imobilizadas em um suporte rígido. No entanto, os resultados catalíticos apresentados na Figura 47 sugerem que a grande quantidade de oxidante iodosilbenzeno em relação a quantidade de FeP de fato está contribuindo para a destruição da metaloporfirina não apenas em solução, mas também imobilizada nos diferentes ZnO.

Evidência de que alguma destruição do catalisador estaria acontecendo mesmo nos sólidos resultantes da imobilização da FeP nos diferentes óxidos foi percebida por meio da observação do descoloramento dos sólidos ao término da reação (Figura 50). Todos os sólidos contendo FeP imobilizada, independentemente do seu *loading*, apresentam cor ligeiramente amarelada, porém, como exemplificado na Figura 50, foi possível observar que alguns dos sólidos mostravam descoloração parcial ou total após a reação catalítica, sugerindo destruição da FeP nas condições catalíticas de reação utilizadas.

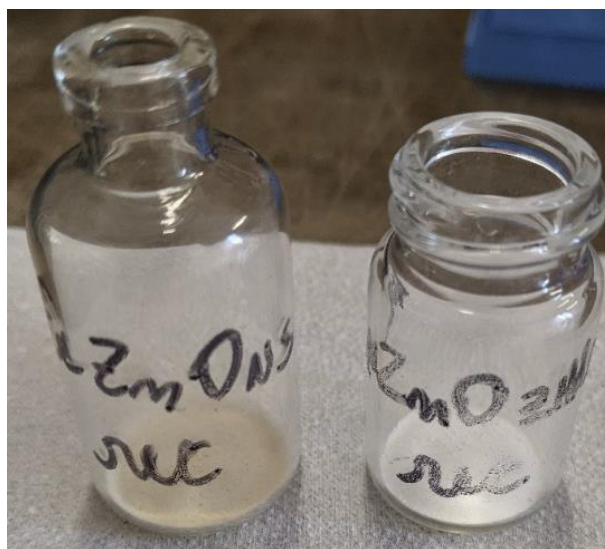


Figura 50. Fotografia ilustrando a diferença de cor apresentada por dois sólidos recuperados após sua utilização como catalisador em uma reação. Sólido FeP-ZnO_{NS} à esquerda ainda apresenta cor levemente amarelada, enquanto que o sólido FeP-ZnO_{ZH}, à direita, mostra-se completamente branco indicando a destruição da metaloporfirina previamente imobilizada.

Para se verificar se a maior quantidade de matéria de oxidante estava de fato causando a destruição da FeP, uma nova condição de reação foi investigada, utilizando-se a proporção em quantidade de matéria catalisador/oxidante/substrato de 1:20:1000, ou seja, reduzindo a quantidade de oxidante a um quinto do utilizado na condição inicial. Os experimentos utilizando esta nova condição resultaram nos rendimentos apresentados na Figura 51.

A Figura 51 apresenta os resultados da catálise homogênea e da reação controle sem catalisador empregando essa nova condição de quantidade de matéria (Figura 51 B) em comparação a apresentada anteriormente na Figura 47.

A mudança na proporção entre catalisador e oxidante de 1:100 para 1:20 fez com que reação catalisada pela FeP apresentasse maior rendimento de total (álcool + cetona = 5,9%) além de ser mais seletiva para o álcool como esperado para as metaloporfirinas (% álcool/% cetona = 3,2). Nas reações controle sem catalisador, como era esperado, não houve mudanças significativas, sendo o rendimento total menor que 2% com pequena seletividade para a produção de cetona.

No entanto, apesar dessa nova condição de reação levar a maior seletividade para o álcool, como é esperado para metaloporfirinas atuando como catalisadores na oxidação de cicloexano, o rendimento da reação foi ainda muito inferior ao apresentado por Machado et al [139] em condições similares como discutido anteriormente [31,49,138].

O baixo rendimento catalítico da FeP no sistema homogêneo, mesmo na condição otimizada, levou a sugerir que a quantidade efetiva de FeP no sistema, a qual por apresentar-se numa concentração muito baixa (cerca de $8 \cdot 10^{-5}$ mol/L) poderia não ser adequada e suficiente para promover encontros moleculares necessários durante a reação para de fato haver a formação eficiente de produtos. Assim, ainda adotando a proporção de reagentes em quantidade de matéria de 1:20:1000, aumentou-se em 10 vezes a massa de catalisador utilizada no sistema, porém mantendo-se o mesmo volume final de solvente adicionado, 1 mL (Figura 51 C)).

Nessa nova condição de reação, observou-se que na reação catalítica empregando a FeP foi obtido rendimento total de 17,1% (álcool + cetona) com ampla seletividade para o produto álcool (% álcool/% cetona = 9,7), resultado muito próximo ao observado por Machado *et al.*[139].

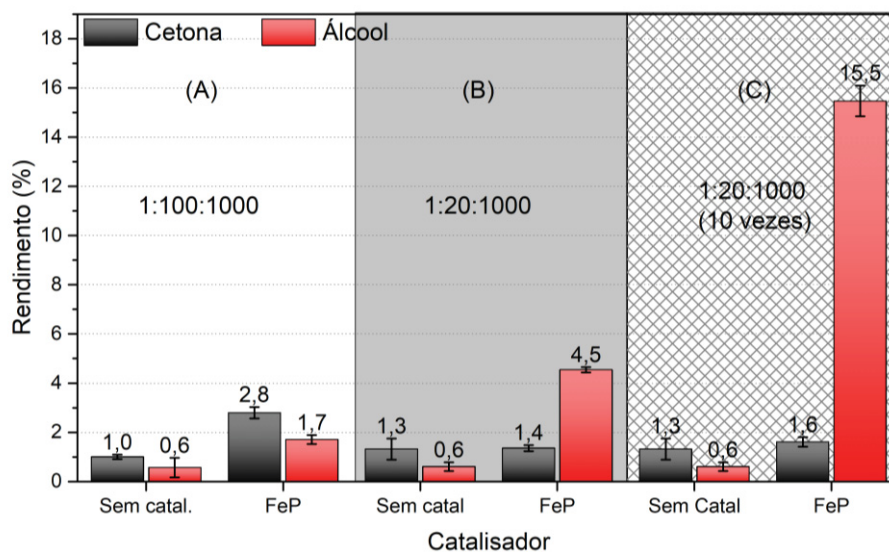


Figura 51. Resultados das reações de oxidação do cicloexano catalisada pela FeP após 1 hora de reação a 25 °C sem irradiação e solvente acetonitrila. A proporção molar entre catalisador/oxidante/substrato utilizada foi de 1:100:1000 (A), 1:20:1000 (B), e 1:20:1000, porém utilizando 1 mg de FeP ao invés de 0,1 mg como nas outras condições (C).

Uma vez otimizadas as condições de reação para a reação de catálise homogênea, foram efetuados experimentos com os óxidos de zinco e óxido contendo FeP imobilizada (catálise heterogênea) (Figura 52).

Os resultados apresentados na Figura 52 mostram que quando são utilizados apenas os óxido de zinco sem FeP como catalisadores na reação de oxidação do cicloexano, a mesma tendência anteriormente observada na Figura 47 é novamente mostrada (rendimento total álcool + cetona: ZnO_{NS} 3,8% > ZnO_{NB} 2,9% > ZnO_C 2,5% > ZnO_{ZHN} 2,3%), ou seja, o sólido ZnO_{NS} apresentando o maior rendimento total e o sólido ZnO_{ZHN} apresentando o menor resultado. Apesar de não ter sido possível apresentar resultados com o sólido ZnO_{NF} devido à falta de massa desse sólido para se concluir o estudo, pode-se novamente observar, nessas novas condições de reação, que o rendimento da reação empregando os óxidos como catalisadores seguem a tendência já vista de maior área superficial tende a gerar melhor resultado catalítico.

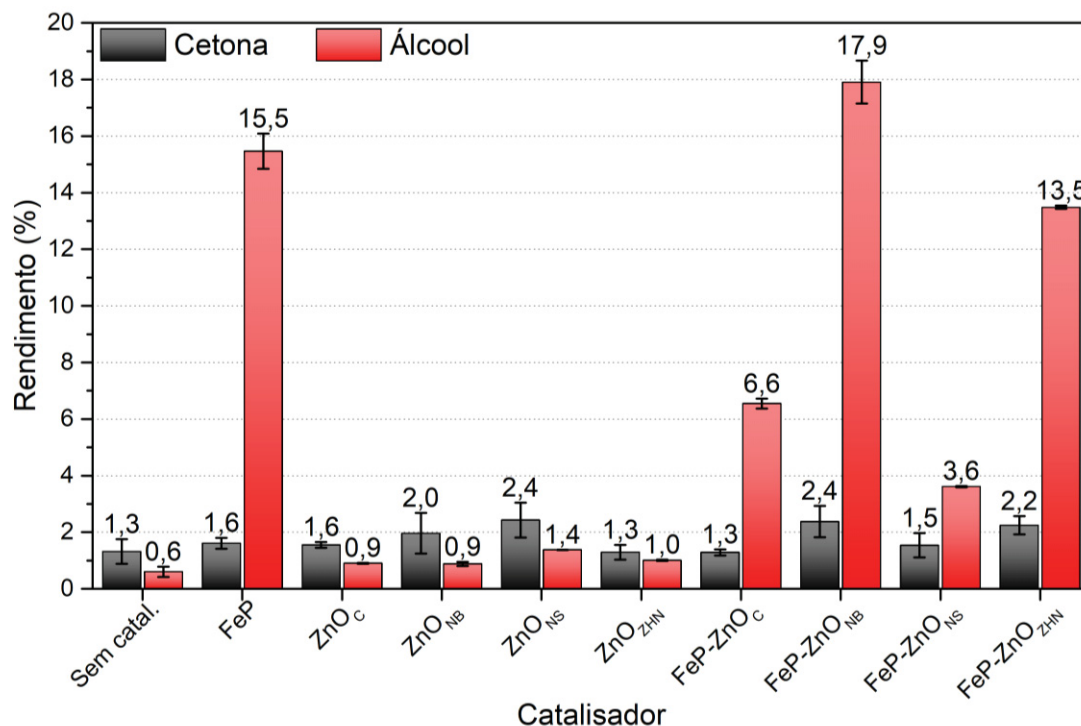


Figura 52. Resultados das reações de oxidação do cicloexano por iodossilbenzeno catalisadas pelos sólidos FeP-ZnO_C, FeP-ZnO_{NB}, FeP-ZnO_{NS} e FeP-ZnO_{ZHN} e seus respectivos controles com os óxidos sem metaloporfirina bem como a catálise homogênea empregando apenas a FeP e a reação controle sem catalisador. Condições de reação: 1 hora, a 25 °C sem irradiação. A proporção molar entre catalisador/oxidante/substrato utilizada foi de 1:20:1000 respectivamente, com o uso de 10 mg de catalisador, em solvente acetonitrila. O rendimento foi calculado com base na quantidade de oxidante utilizada. Condições semelhantes as já descritas na Figura 51 C).

Quando os resultados envolvendo os sólidos contendo FeP (FeP-ZnO_C, FeP-ZnO_{NB}, FeP-ZnO_{NS} e FeP-ZnO_{ZHN}) são analisados, observa-se que:

A) todos os sólidos contendo FeP foram catalisadores mais eficientes que os respectivos sólidos de óxido de zinco sem FeP; sugerindo o efeito catalítico da FeP;

B) todos os sólidos contendo FeP mostraram maior seletividade para o álcool em relação a cetona; confirmando que a FeP é o catalisador da reação;

C) o sólido FeP-ZnO_{NB} foi mais eficiente e com seletividade comparável com a da FeP em solução (% cetona + álcool: FeP = 17,1%; FeP-ZnO_{NB} = 20,3%; %álcool/%cetona: FeP = 9,7 e sólido FeP-ZnO_{NB} = 7,5), sugerindo que a imobilização do catalisador nesses suportes a torna ligeiramente mais robusta em relação ao seu uso em solução;

D) o rendimento total dos produtos de reação (álcool + cetona) não segue a tendência observada nos resultados catalíticos com sólido contendo FeP apresentados na Figura 47 ou usando os sólidos sem FeP já discutido, onde maior área superficial do suporte ZnO levava também a maior rendimento do respectivo sólido contendo FeP; no caso dos resultados apresentados na Figura 52 observa-se a seguinte tendência: rendimento total álcool + cetona: 20,3% FeP-ZnO_{NB} > 15,7% FeP-ZnO_{ZHN} > 7,9% FeP-ZnO_C > 5,1% FeP-ZnO_{NS}; essa falta de correlação dos resultados das reações empregando os diferentes sólidos e a área superficial do óxido de zinco utilizado como suporte e conseqüentemente as suas morfologias deve estar relacionada a atividade catalítica dos sólidos FeP-ZnO preparados ser majoritariamente atribuída à FeP e não ao suporte.

Quando tentamos correlacionar a tendência dos rendimentos observados na Figura 52 com os valores de *loading* dos sólidos FeP=ZnO preparados (Figura 53 C)) ou mesmo com a quantidade de matéria de FeP presente por reação (Figura 53 D)), podemos observar algum grau de correlação, ainda que não haja correspondência total entre cada um dos pares de dados corroborando a hipótese de que a FeP está sendo responsável pela maior produção de cicloexanol no sistema e pouca ou nenhuma influência do sólido suporte nas reações realizadas sem a assistência de luz pode ser inferida.

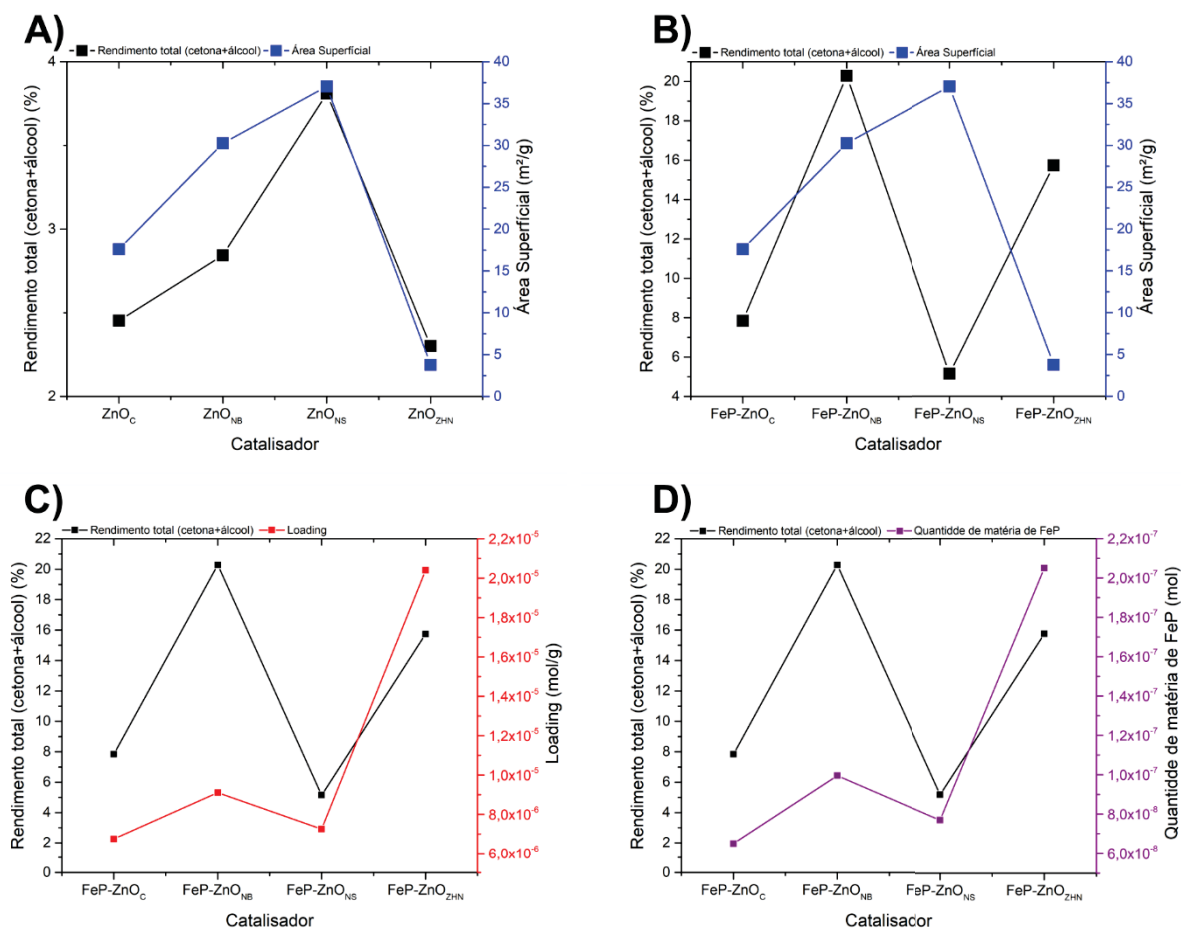


Figura 53. Tentativas de correlacionar o desempenho catalítico dos sólidos FeP-ZnO_C, FeP-ZnO_{NB}, FeP-ZnO_{NS} e FeP-ZnO_{ZHN} e seus respectivos ZnO sem FeP com suas áreas superficiais (B) e A) respectivamente), valores de *loading* (C) e quantidade de matéria de FeP por reação (D).

Quando comparados os resultados catalíticos para as reações de oxidação do ciclohexano por iodossilbenzeno para as reações irradiadas (Figura 54) com os das reações realizadas no escuro (não irradiadas) (Figura 47) pode-se notar que para todos os compostos investigados como catalisador, sejam apenas os óxidos de zinco, óxidos de zinco contendo FeP ou apenas FeP na catálise homogênea, a irradiação do sistema faz com que haja aumento de rendimento de ambos os produtos ou pelo menos do produto cetona.

Além disso, mesmo assistida por luz, na relação em quantidade de matéria dos reagentes não ideal de 1:100:1000, observa-se mesma tendência de aumento de rendimento seguindo o aumento da área superficial dos óxidos de zinco para todos os sólidos analisados contendo ou não FeP. Os resultados apresentados na Figura 54 em comparação com a Figura 47 sugerem que a assistência de luz nas reações catalíticas é benéfica e deve agir preferencialmente sobre o suporte visto que pouco resultado foi

observado em termos de incremento de rendimento, quando se analisa o resultado da catálise homogênea (Figura 54).

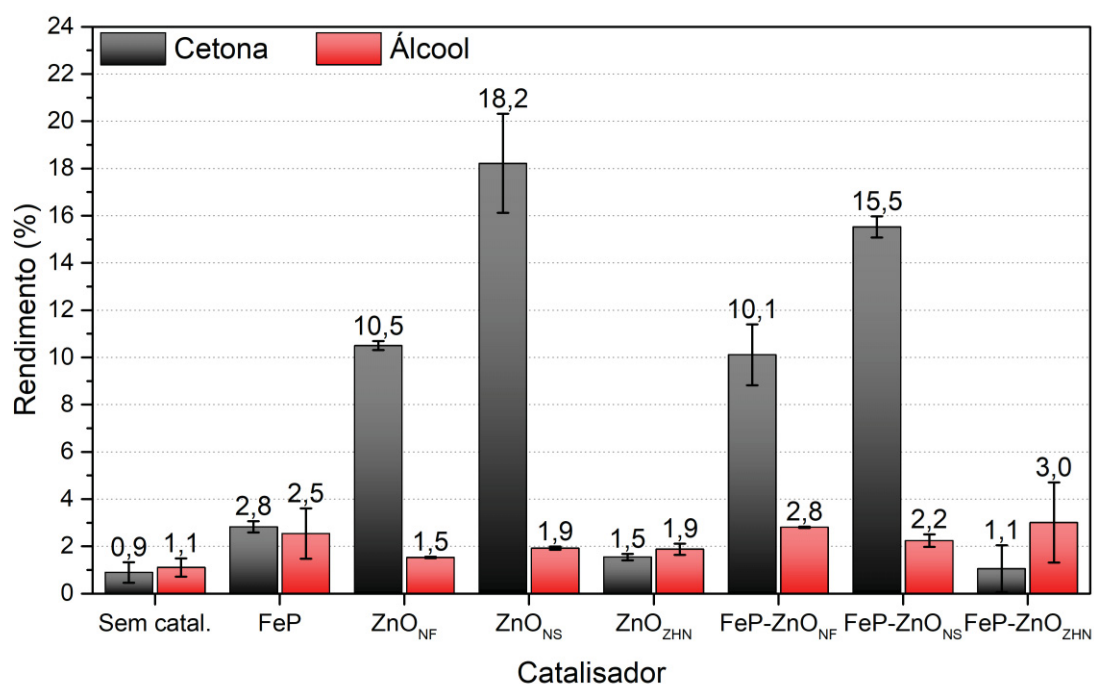


Figura 54. Resultados das reações de oxidação do ciclohexano catalisadas pelos sólidos FeP-ZnO_{NF}, FeP-ZnO_{NS} e FeP-ZnO_{ZHN} e seus respectivos controles (sem catalisador, catálise homogênea com FeP, diferentes ZnO preparados). Condições de reação: 1 hora de reação a 25 °C; proporção molar entre catalisador/oxidante/substrato de 1:100:1000, solvente acetonitrila, irradiação pela lâmpada H-d a 10 cm da superfície da solução. O rendimento foi calculado com base na quantidade de oxidante utilizada.

Na Figura 55 é apresentado um resumo comparativo dos resultados catalíticos de rendimentos totais (álcool + cetona) para cada conjunto de reações investigados provenientes dos resultados apresentado na Figura 47 e Figura 54. Em resumo, pode-se observar que mesmo nas condições não otimizadas já é possível notar que o menor rendimento total (cetona + álcool) obtido para os sólidos contendo FeP imobilizada fica acima dos 10% e com seletividade razoável para cetona, e conseqüentemente mais do que o obtido pelo método citado anteriormente utilizando cobalto que é adotado pela indústria previamente mencionado [134–137].

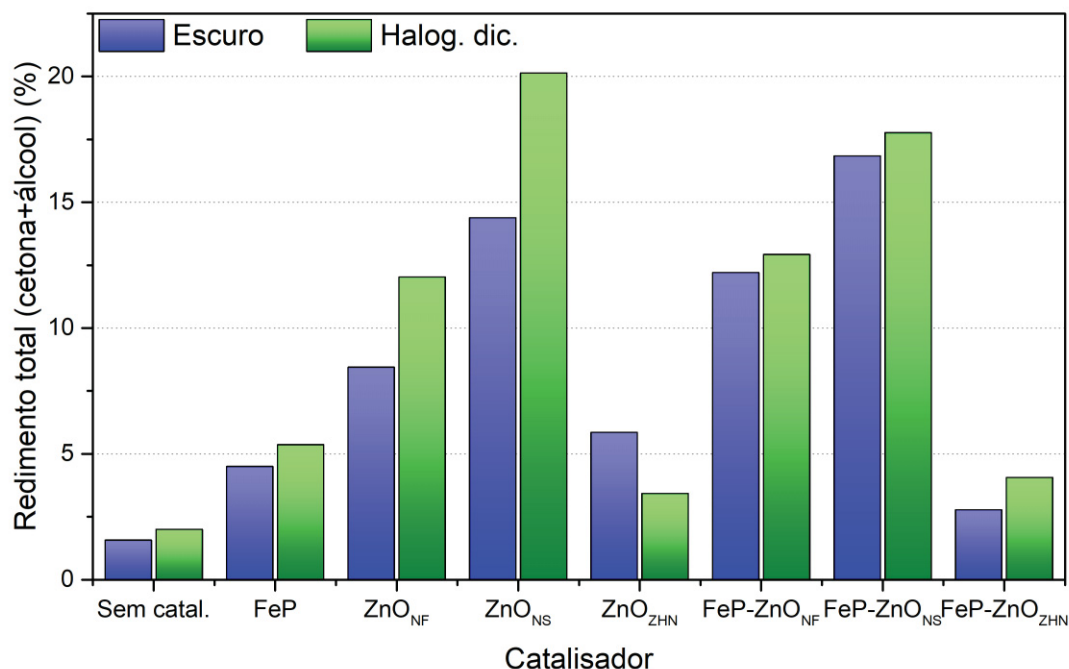


Figura 55. Comparação do rendimento total, cetona e álcool somados, para as reações descritas na Figura 47 (reações no escuro) e Figura 54 (reações irradiadas pela lâmpada H-d).

Também foram feitas reações catalíticas assistidas por luz (irradiação da lâmpada H-d), nas condições de reação otimizadas (quanto à proporção entre catalisador/oxidante/substrato e concentração) cujos resultados são apresentados na Figura 56. Inicialmente pode se observar que a reação sem a presença de qualquer catalisador, ou seja, apenas cicloexano, iodossilbenzeno, acetonitrila e irradiação da lâmpada H-d, não apresenta diferença significativa em relação ao experimento realizado sem a presença de luz.

No entanto, a reação de oxidação utilizando como catalisador a FeP em solução apresentou um resultado muito expressivo de rendimento total (álcool + cetona) de 46,9% e seletividade para o álcool (% álcool/% cetona = 19,4). O rendimento de álcool da reação irradiada (Figura 56) foi cerca de 2,9 vezes superior ao resultado da reação não irradiada (Figura 52), mostrando a influência da radiação na atividade catalítica dessa FeP e provavelmente direcionando o mecanismo de reação para o colapso mais rápido da gaiola de solvente (Figura 49 C)), visto que o rendimento de cetona aumentou apenas 1,43 vezes em relação a reação não irradiada (Figura 52).

Além disso, nessa condição de reação otimizada, parece ficar claro que a FeP é capaz de interagir com a radiação emitida pela lâmpada H-d levando ao incremento do rendimento total.

Nas reações envolvendo apenas os óxidos de zinco sem FeP (nesta etapa foram estudados apenas os sólidos ZnO_C , ZnO_{NS} e ZnO_{ZHN} por falta de material para a condução dos experimentos) é possível observar para todos os sólidos que a assistência da luz (Figura 56) causa um pequeno incremento do rendimento total de produtos se comparado ao que foi observado nas reações com os diferentes ZnO no escuro (Figura 52). No entanto, assim como nas reações no escuro, não se observa, nas reações irradiadas, predominância da seletividade para qualquer um dos dois produtos.

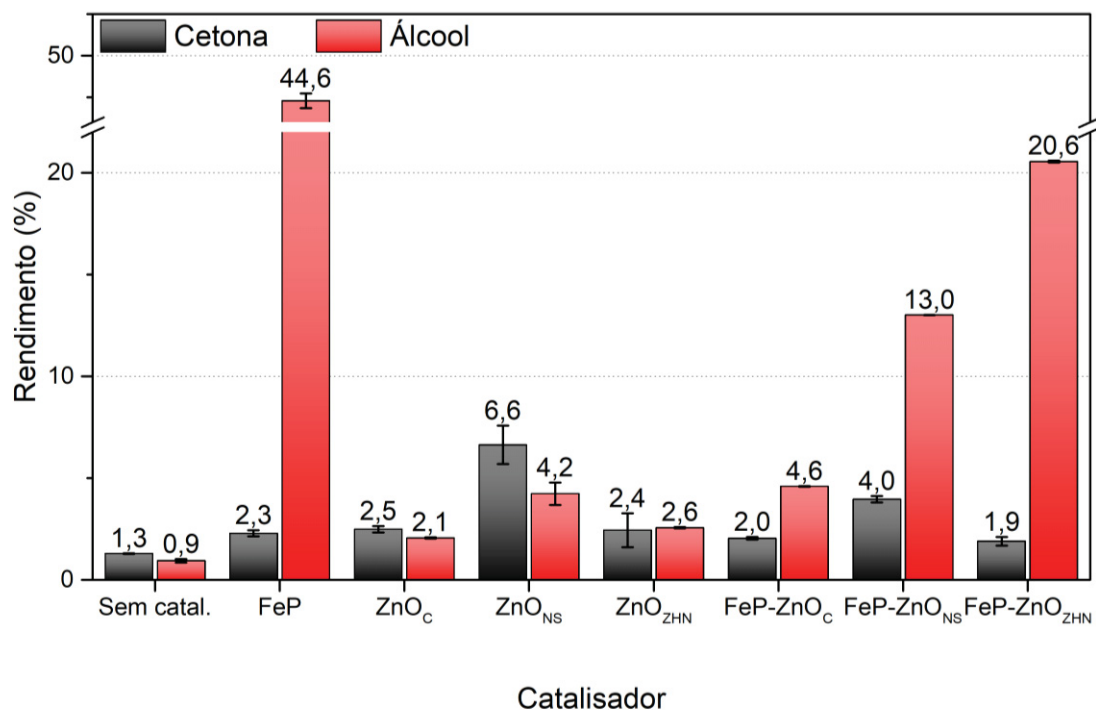


Figura 56. Resultados das reações de oxidação do cicloexano catalisadas pelos sólidos FeP- ZnO_C , FeP- ZnO_{NS} e FeP- ZnO_{ZHN} e seus respectivos controles (sem catalisador, catalise homogênea com FeP, diferentes ZnO preparados). Condições de reação: 1 hora de reação a 25 °C; proporção molar entre catalisador/oxidante/substrato de 1:20:1000, solvente acetonitrila, irradiação pela lâmpada H-d a 10 cm da superfície da solução. O rendimento foi calculado com base na quantidade de oxidante utilizada.

Nas reações utilizando os sólidos FeP- ZnO_C , FeP- ZnO_{NS} e FeP- ZnO_{ZHN} é possível notar, quando se compara os resultados das reações assistidas por luz (Figura

56) com os resultados das reações no escuro (Figura 52) (Tabela 7), que em geral todos os sólidos apresentaram incremento nos valores de rendimento total (álcool + cetona) e, novamente os resultados mostram a tendência de que maiores rendimentos são observados para os sólidos que apresentam maiores quantidades de FeP (*loading*) e de maneira geral não se correlacionam com as áreas superficiais do óxidos de zinco.

Esses resultados de rendimentos totais altos com grande seletividade para o álcool para todos os sólidos contendo FeP são expressivos visto que as condições de reação otimizadas levam a uma dispersão com maior concentração de sólido disperso no meio o que pode dificultar a boa interação dos componentes da reação com a luz, por efeito de espalhamento da radiação conhecido como efeito Tyndall.

Tabela 7. Comparação dos resultados catalíticos dos sólidos FeP-ZnO nas reações no escuro e assistidas por luz.

Condição de reação ¹	Sistema catalítico								
	FeP-ZnO _C			FeP-ZnO _{NS}			FeP-ZnO _{ZHN}		
	% rendimento			% rendimento			% rendimento		
	C-ona	C-ol	Total	C-ona	C-ol	Total	C-ona	C-ol	Total
Sem luz	1,3	6,6	7,9	1,5	3,6	5,1	2,2	13,5	15,7
Com luz	2,0	4,6	6,6	4,0	13,0	17,0	1,9	20,6	22,5

¹As condições de reação foram descritas nas Figura 52 (para reação sem luz) e Figura 56 (para reação com luz).

Considerando a maneira como os experimentos foram concebidos na condição otimizada de aumento da quantidade de matéria de FeP, emprega-se uma massa fixa de catalisador de cerca de 10 mg para todos os experimentos (Figura 52). Sendo assim observa-se que nessa situação as quantidades em matéria de FeP em cada reação era variável quando se emprega sólidos FeP-ZnO com diferentes, valores de *loading* como os observados na Tabela 5.

Sendo assim, a fim de se minimizar o efeito do *loading* maior ou menor nos resultados observados, novos experimentos foram feitos, porém desta vez igualando-se as quantidades de matéria de FeP em cada reação. Essa atitude levou ao uso de diferentes quantidades em massa dos sólidos FeP-ZnO em cada reação e não mais a massa padrão de 10 mg por reação como foi adotado nas reações cujos resultados foram apresentados na Figura 52 (reações sem irradiação). Os resultados dessas novas reações são apresentados na Figura 57.

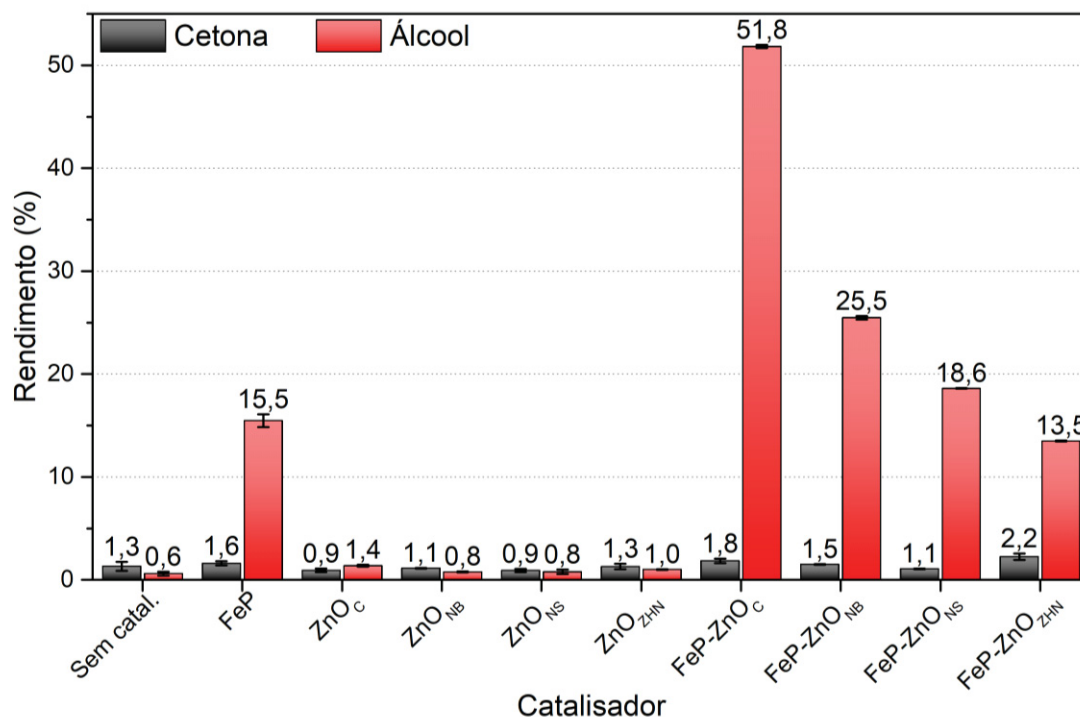


Figura 57. Resultados das reações de oxidação do cicloexano catalisadas pelos sólidos FeP-ZnO_C, FeP-ZnO_{NB}, FeP-ZnO_{NS} e FeP-ZnO_{ZHN} e seus respectivos controles (com os óxidos sem metaloporfirina bem como a catalise homogênea empregando apenas a FeP e a reação controle sem catalisador). Condições de reação: 1 hora de reação a 25 °C sem irradiação. A proporção molar entre catalisador/oxidante/substrato utilizada foi de 1:20:1000 respectivamente. O rendimento foi calculado com base na quantidade de oxidante utilizada. Além disso, a massa de catalisador utilizada variou para cada sólido FeP-ZnO e foi calculada visando-se igualar a quantidade de matéria de FeP em todos os sistemas (FeP-ZnO_C = 29 mg, FeP-ZnO_{NB} = 22 mg, FeP-ZnO_{NS} = 28 mg e FeP-ZnO_{ZHN} = 10 mg). A massa de ZnO sem FeP utilizada foi a mesma utilizada quando se empregou o FeP-ZnO correspondente.

Igualando-se as quantidades de matéria de FeP em cada reação e não mais utilizando a massa de catalisador fixa de 10 mg é possível observar que, nestas condições, em geral os resultados da catálise heterogênea empregando os sólidos FeP-ZnO, foram semelhantes (FeP-ZnO_{ZHN}) ou superiores (FeP-ZnO_C, FeP-ZnO_{NB} e FeP-ZnO_{NS}) aos resultados da catálise homogênea. Esses resultados fortemente sugerem que o fato de as moléculas de FeP estarem imobilizadas nos sólidos suportes faz com que estas sejam mais estáveis e eficientes do que em solução. Esse fato pode estar provavelmente relacionado ao fato de que a heterogeneização, como mencionado anteriormente, reduz a possibilidades de reações de oxidação envolvendo moléculas de FeP que causam sua destruição, fazendo com que uma mesma quantidade de FeP proporcione um rendimento maior do que o observado quando a FeP pura é utilizada em solução.

A tendência de rendimento total (álcool+cetona) observada para os sólidos FeP-ZnO apresentados na Figura 57 pode ser organizada da seguinte maneira: % rendimento total FeP-ZnO: 53,6% FeP-ZnO_C > 27% FeP-ZnO_{NB} > 19,7% FeP-ZnO_{NS} > 15,7% FeP-ZnO_{ZHN}.

Essa tendência não é igual a observada nos resultados apresentados na Figura 52 onde foram utilizadas quantidades de massa iguais de sólido catalítico e não de quantidade de matéria onde se observou a tendência %rendimento total FeP-ZnO: 20,3% FeP-ZnO_{NB} > 15,7% FeP-ZnO_{ZHN} > 7,9% FeP-ZnO_C > 5,1% FeP-ZnO_{NS}.

Tal discrepância de resultado novamente sugere que a atividade catalítica está centrada na FeP e sua quantidade de matéria na reação e não que a quantidade do sólido catalítico parece ser o fator predominante na reação.

Baseado nos resultados apresentados na Figura 57 para os sólidos FeP-ZnO_C, FeP-ZnO_{NB}, FeP-ZnO_{NS} e FeP-ZnO_{ZHN} onde a quantidade de matéria da espécie catalítica FeP e não mais a massa do sólido catalítico foi igualada, foi feita uma tentativa de correlacionar a tendência dos resultados catalíticos e demais parâmetros conhecidos dos sólidos preparados (área superficial dos sólidos de ZnO e *loading* dos sólidos FeP-ZnO).

A primeira vista, parece que os sólidos com maiores áreas superficiais tendem a rendimentos menores visto que considerando-se os valores de área temos a seguinte ordem: FeP-ZnO_{NS} > FeP-ZnO_{NB} > FeP-ZnO_C > FeP-ZnO_{ZHN} (Tabela 4) e, como visto, a tendência dos rendimentos totais observada na Figura 57 é: FeP-ZnO_C > FeP-ZnO_{NB} > FeP-ZnO_{NS} > FeP-ZnO_{ZHN}. A única exceção a essa tendência é o sólido FeP-ZnO_{ZHN} que, segundo esta lógica, deveria ter o maior rendimento de todos, mas este é aproximadamente igual ao resultado apresentado pela catálise homogênea empregando a FeP.

Quanto aos valores de *loading* (Tabela 5) observa-se como já dito anteriormente a seguinte tendência: FeP-ZnO_{ZHN} > FeP-ZnO_{NF} > FeP-ZnO_{NB} > FeP-ZnO_{NS} > FeP-ZnO_C.

Por outro lado, quando a tendência dos valores de *loading* é comparada a tendência dos valores de rendimentos totais dos sólidos (FeP-ZnO_C > FeP-ZnO_{NB} > FeP-ZnO_{NS} > FeP-ZnO_{ZHN}) observa-se um fato interessante, o sólido de menor valor de *loading* apresentou maior rendimento total (FeP-ZnO_C) e o sólido com maior valor de *loading* (FeP-ZnO_{ZHN}) apresentou o menor rendimento total.

Esses resultados diferentes observados com relação ao que foi anteriormente observado (massa fixa de catalisador – tendência do rendimento acompanha a

tendência do *loading*) com as tendências observadas quando os resultados analisados são os relativos ao emprego de quantidade de matéria de FeP equivalentes em todas as reações (Figura 57), sugerem que não só a FeP (e portanto sua quantidade de matéria) mas possivelmente também o sólido (e sua área superficial e portando sua morfologia) podem contribuir para resultados catalíticos diferentes.

Foram realizados também alguns experimentos a fim de se verificar a robustez dos sólidos catalíticos preparados frente ao seu reuso em repetidos ciclos de reação, uma vez que, como catalisadores preparados para atua em fase heterogênea, estes podem ser recuperados ao fim da reação por meio de centrifugação e reutilizados em novo ciclo. Entre um ciclo e outro os sólidos catalíticos foram submetidos à lavagem ao fim da reação, assim como descrito na sessão experimental, a fim de se extrair os produtos para quantificação, e apenas secos a 80 °C em estufa *overnight* para serem então novamente utilizados, ou seja, nenhum tratamento mais drástico foi empregado entre um ciclo e outro de reação. Os resultados obtidos para os sólidos em até 5 ciclos de reuso são mostrados na Figura 58.

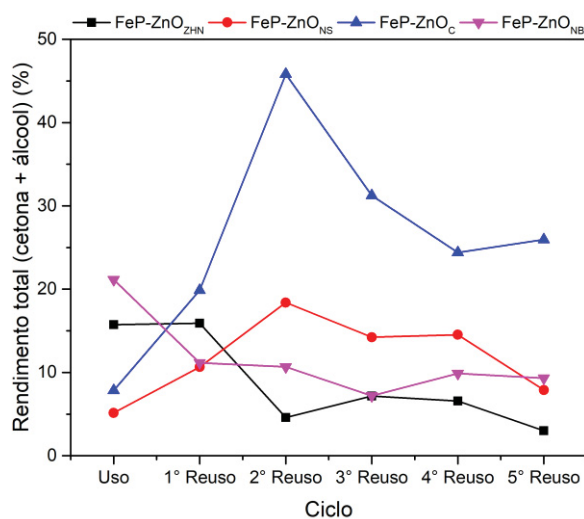


Figura 58. Resultados das reações de oxidação do cicloexano catalisadas pelos sólidos FeP-ZnO_C, FeP-ZnO_{NB}, FeP-ZnO_{NS} e FeP-ZnO_{ZHN} e seus respectivos reusos em até 5 ciclos, sob as condições de 1 hora de reação, 25 °C, proporção molar entre catalisador/oxidante/substrato utilizada de 1:20:1000 respectivamente, sem irradiação. O rendimento foi calculado com base na quantidade de oxidante utilizada.

Pode se observar que há variações nos rendimentos totais em todos os casos estudados e, aparentemente, após o quarto reuso há uma tendência de estabilização dos resultados de porcentagem de rendimento total álcool + cetona.

Observa-se também dois fatores que podem estar sendo responsáveis por esta variação de resultados de rendimentos observada. O primeiro fator que pode contribuir para a variação de rendimento entre os vários reusos seria a possível lixiviação de alguma quantidade de FeP durante os ciclos de reação, fazendo com que: parte do resultado observado seja proveniente de catálise em meio homogêneo. Além disso, pode-se também considerar que durante as etapas de uso-recuperação-reuso a FeP possa estar se realocando na superfície do sólido uma vez que pode haver lixiviação e reimplantação.

Por fim parte da FeP pode estar sendo efetivamente perdida durante os procedimentos de lavagem dos sólidos ao fim de cada reação. A possibilidade de lixiviação de alguma quantidade de FeP durante os processos de uso-recuperação-reuso, o sobrenadante das reações foi monitorado pela espectroscopia UVVIS (Figura 59). Foi observado que os sobrenadantes das reações, principalmente nos primeiros ciclos de reuso, apresentam bandas na região do UVVIS que apontam para a presença de alguma quantidade de FeP em solução de reação, sugerindo que a possibilidade de alguma lixivia do catalisador do sólido suporte não pode ser descartada. No entanto, como após o quarto uso observa-se uma tendência de estabilização nos resultados de rendimento total, é possível também inferir que parte da FeP que esteja interagindo mais fracamente com o ZnO vai sendo lixiviada durante seu reuso e, com o passar dos ciclos de reuso do sólido, isso deixa de acontecer.

Além desses fatores outro ponto que poderia ajudar a explicar o aumento do rendimento nos primeiros ciclos de reação é o fato de mesmo com a lavagem dos sólidos ao fim de cada ciclo, alguma quantidade de produtos poderia permanecer adsorvida e ser liberada para o sobrenadante durante o próximo ciclo de reação.

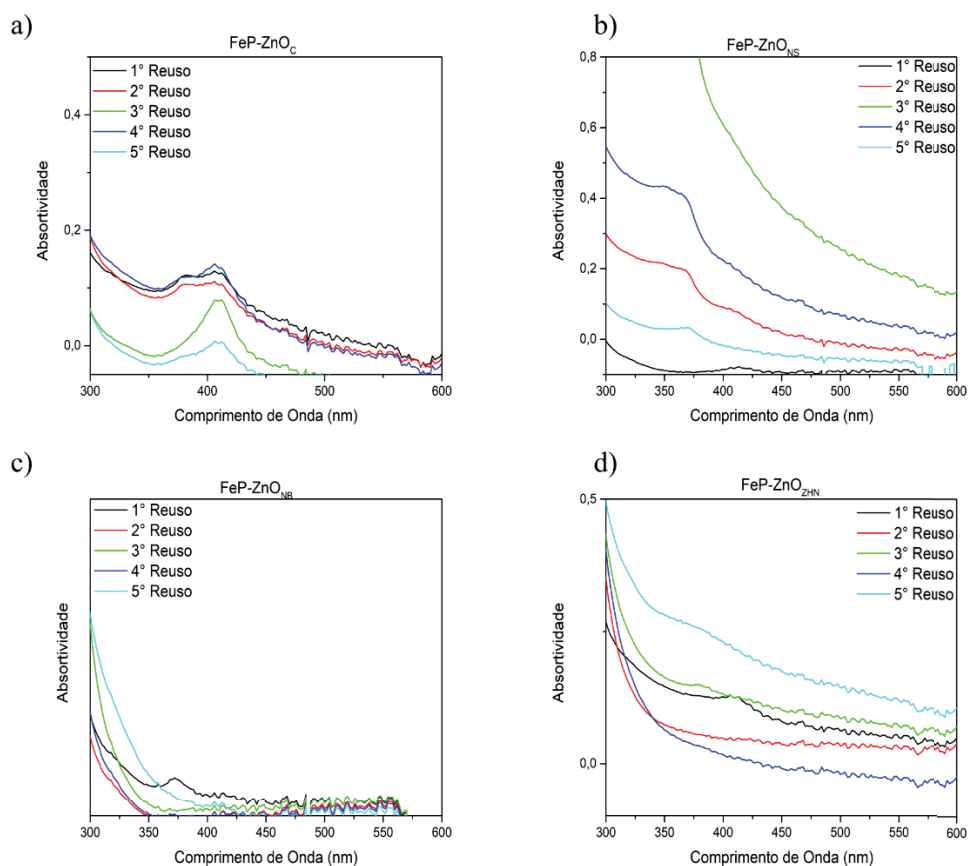


Figura 59. Espectros eletrônicos na região do UVVIS registrados para as soluções resultantes das reações de oxidação do cicloexano nos diversos ciclos de uso dos sólidos a) FeP-ZnO_C, b) FeP-ZnO_{NS}, c) FeP-ZnO_{NB}, e d) FeP-ZnO_{ZHN}

Como observado anteriormente (Figura 47) a área superficial dos sólidos parece interferir nos resultados obtidos com cada um dos sólidos, principalmente quando não há a presença de FeP. Sendo assim, associado com a lixiviação de FeP observada, o segundo fator que pode estar causando a flutuação observada nos resultados catalíticos de reuso dos sólidos seria a possível mudança da área superficial e morfologia causada pela moagem das partículas de catalisador pela agitação magnética durante cada um dos ciclos aos quais os sólidos foram submetidos. A fim de se tentar verificar a ocorrência deste fato os sólidos FeP-ZnO_C, FeP-ZnO_{NB}, FeP-ZnO_{NS} e FeP-ZnO_{ZHN} foram analisados quanto as suas áreas superficiais, medidas novamente após o quinto reuso, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Área superficial calculada pelo método BET para os sólidos FeP-ZnO_C, FeP-ZnO_{NB}, FeP-ZnO_{NS} e FeP-ZnO_{ZHN} após os ciclos de reuso nas reações de oxidação do cicloexano.

Sólido	Área superficial BET antes da imobilização da FeP (m ² ·g ⁻¹)	Área superficial BET após cinco reusos* (m ² ·g ⁻¹)
FeP- ZnO _C	17,58	6,66
FeP-ZnO _{NB}	30,26	43,56
FeP-ZnO _{NS}	37,04	35,63
FeP-ZnO _{ZHN}	3,78	5,56

* A massa de sólido utilizada nestes experimentos foi de cerca de 20 mg e não de 100 mg como para os demais com base na disponibilidade dos sólidos após reuso.

Pode se observar, que há variações nos valores das áreas superficiais e que o sólido FeP-ZnO_{NS} que apresenta a menor variação de área, também apresentou a menor variação de resultado catalítico nos reusos (Figura 59), enquanto para os sólidos FeP-ZnO_{NB} e FeP-ZnO_{ZHN} parece haver relação entre o aumento de área e a redução observada nos rendimentos ao longo dos ciclos de reuso. O sólido FeP-ZnO_C mostrou uma diminuição de área superficial e um aumento no rendimento obtido. Esse sólido apresentou o menor valor de *loading* se comparado aos demais (Tabela 5 FeP-ZnO_{ZHN} > FeP-ZnO_{NF} > FeP-ZnO_{NB} > FeP-ZnO_{NS} > FeP-ZnO_C). Assim como apresentou uma drástica diminuição da área superficial (Tabela 8). Porém estes fatores parecem ter feito com que a FeP presente nesse sólido fosse mais ativa durante os vários ciclos de reação de oxidação sendo o sólido FeP-ZnO_C o mais eficiente após 5 usos. A explicação para esse fato não pode ser racionalizada ainda. talvez numa área superficial total menor, cada molécula de FeP estivesse mais prontamente acessível às moléculas de oxidante e substrato.

A modificação de área superficial pode servir como indicativo de que mudanças ocorreram também na morfologia e que elas estão interferindo nos resultados obtidos, porém sem certeza de quais foram as mudanças ocorridas.

Quando comparamos as imagens de microscopia eletrônica de varredura para o sólido ZnO_C (Figura 21) com as imagens obtidas para o sólido FeP-ZnO_C após seu uso como catalisador na reação de oxidação do cicloexano em 5 ciclos de reuso (Figura 60) parece que houve o aumento do tamanho das partículas do sólido quando se compara ambas as imagens com magnificação de 15000 vezes o que poderia em parte explicar a diminuição de área superficial observada na Tabela 8. Além disso também são percebidas partículas que parecem ter formato alongado não observadas antes do uso do sólido nos ciclos catalíticos, confirmando que houve também mudança na morfologia das partículas, que juntamente com a hipótese previamente levantada quando a

lixiviação e realocação da FeP no sólido, poderiam ser responsáveis pela variação dos resultados catalíticos ao longo dos cinco ciclos monitorados Figura 58.

Quando a mesma comparação é feita para o sólido ZnO_{NB} (Figura 24) e FeP- ZnO_{NB} após ciclos de reuso (Figura 61), não é possível ver praticamente nenhuma diferença quanto ao tamanho ou forma das partículas mesmo sendo observada alguma diferença na área superficial após os ciclos de reuso Tabela 8. Quanto ao resultado catalítico apresentado pelo sólido ao longo dos ciclos de reuso também não há grandes divergências entre um ciclo e outro (Figura 58).

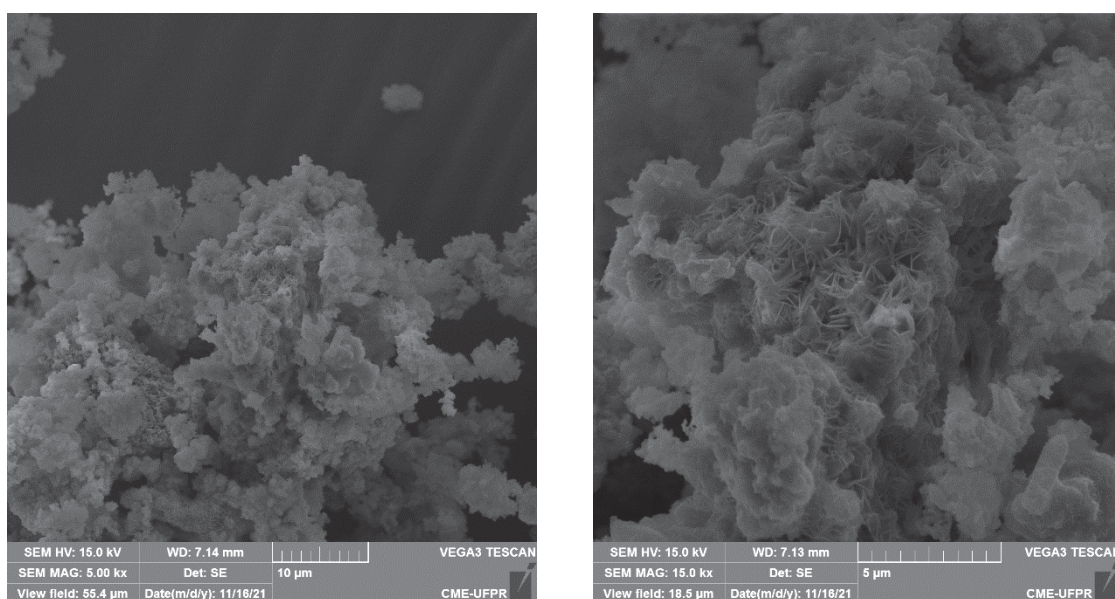


Figura 60. Imagens de microscopia eletrônica de varredura registradas para o sólido FeP-ZnO_c após 5 ciclos de reuso.

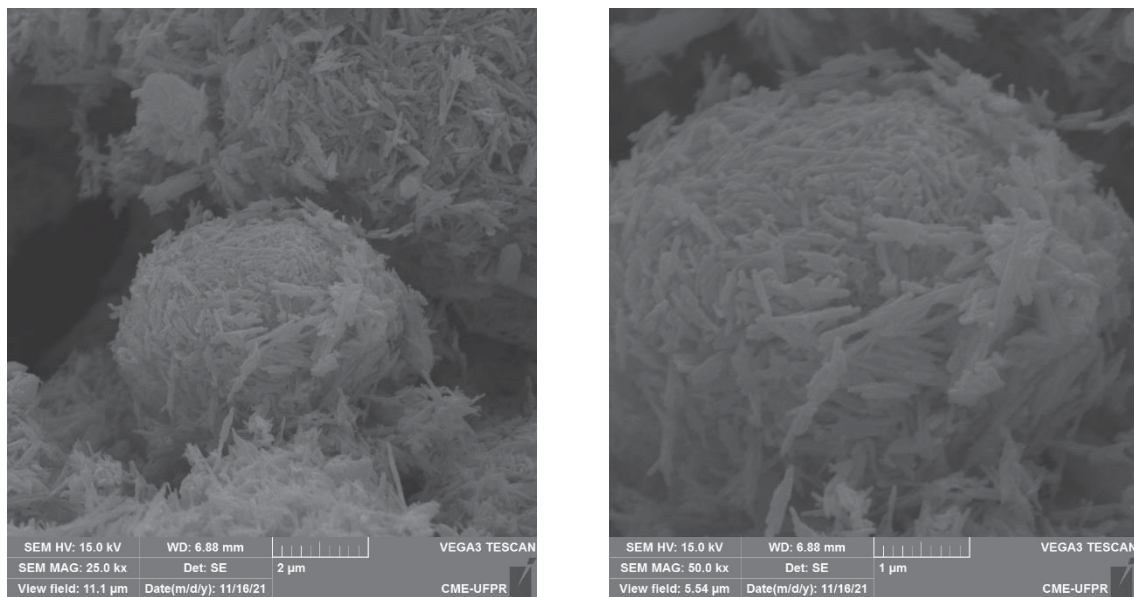


Figura 61. Imagens de microscopia eletrônica de varredura registradas para o sólido $\text{FeP-ZnO}_{\text{NB}}$ após 5 ciclos de reuso.

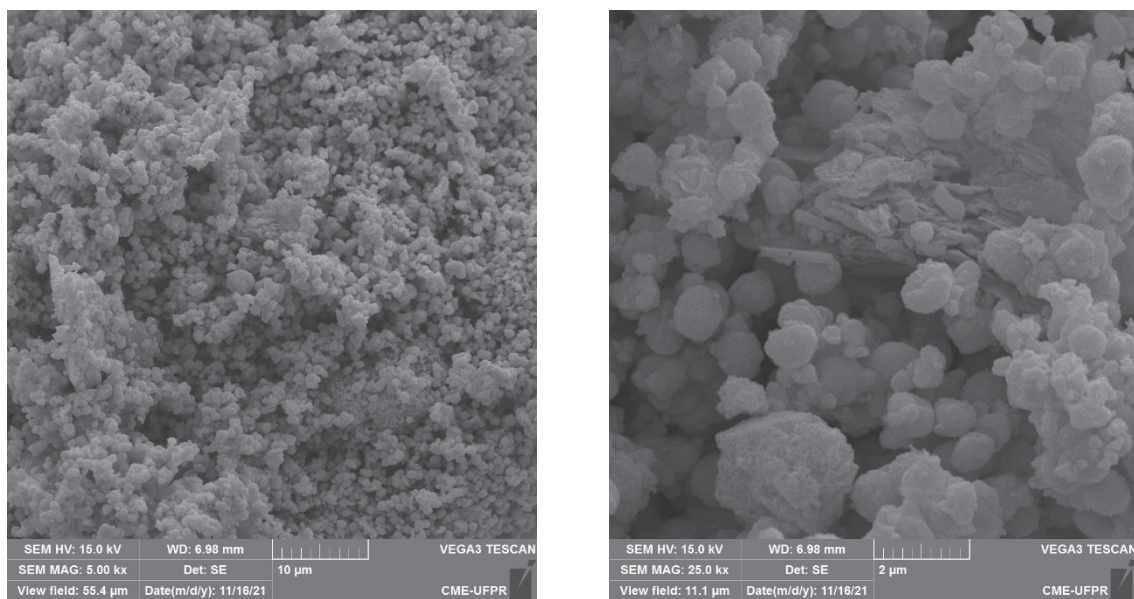


Figura 62. Imagens de microscopia eletrônica de varredura registradas para o sólido $\text{FeP-ZnO}_{\text{NS}}$ após 5 ciclos de reuso.

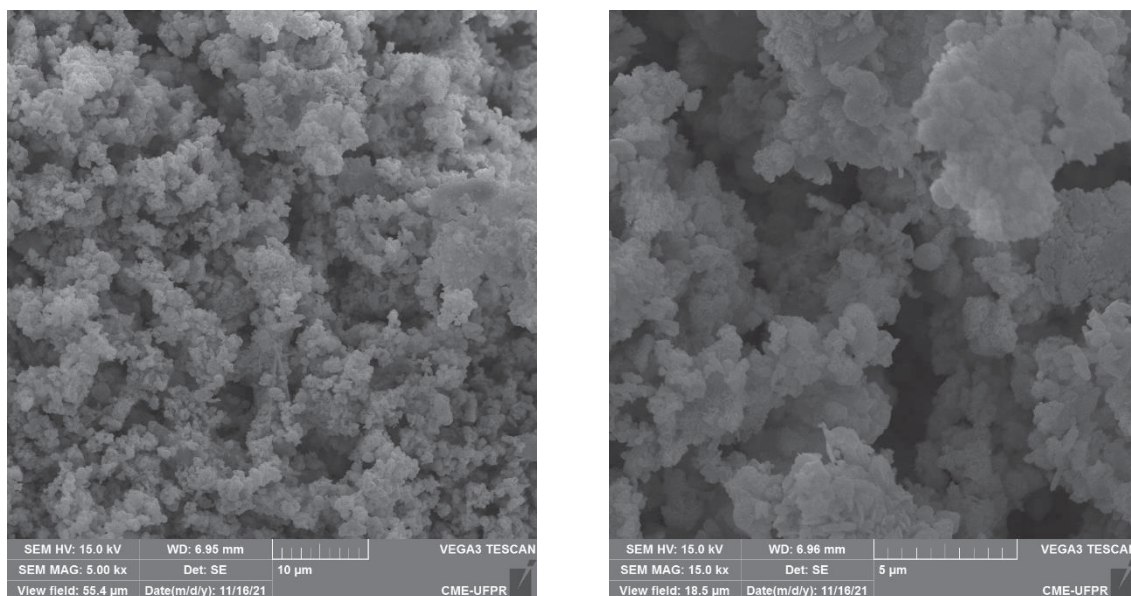


Figura 63. Imagens de microscopia eletrônica de varredura registradas para o sólido FeP-ZnO_{ZHN} após 5 ciclos de reuso.

Ao se comparar as imagens do sólido ZnO_{NS} (Figura 31) com as do sólido FeP-ZnO_{NS} (Figura 62), o qual mostrou a menor variação de área superficial após 5 ciclos de reuso (Tabela 8), é possível observar que os grandes aglomerados observados para o sólido ZnO_{NS} na magnificação de 3000 vezes não são mais observados no sólido FeP-ZnO_{NS} em magnificação similar (5000 vezes), fator este que poderia contribuir para o aumento da área superficial do material. Por outro lado, em magnificações maiores (25000 vezes) as partículas cuja, superfície, eram cheias de reentrâncias no sólido ZnO_{NS} passam a apresentar um aspecto mais esférico e com uma superfície simples, o que poderia diminuir a área superficial, de maneira que um fenômeno provavelmente balanceou o outro gerando a pequena mudança de área superficial.

Por fim quando observamos o sólido FeP-ZnO_{ZHN} após seu uso em cinco ciclos de reuso catalítico (Figura 63) e comparamos com o sólido ZnO_{ZHN} (Figura 33) o qual apresentava retenção parcial da morfologia de seu precursor lamelar (Figura 34), é possível observar que as partículas aproximadamente esféricas que formavam o material se reorganizaram de maneira que agora não é possível reconhecer nenhuma semelhança com a morfologia de material lamelar de maneira que o desmonte da estrutura parece ter levado ao aumento de área superficial notado na Tabela 8.

Também foram feitos testes comparando as diferentes metaloporfirinas, FeP e MnP, tanto imobilizada quanto em meio homogêneo (Figura 64). No entanto esses experimentos ficaram incompletos e prejudicados pela falta de tempo causada pelo

isolamento social imposto pela pandemia, principalmente durante o ano de 2020. No entanto, alguns resultados foram obtidos.

É possível notar que o comportamento dos sólidos envolvendo a MnP se difere em relação aos sólidos contendo FeP principalmente quanto à seletividade apresentada pelas reações aos produtos álcool e cetona.

Como discutido por Westrup *et al.* [28], apesar de o mecanismo de reação para ambas as metaloporfirinas serem semelhantes, no caso da MnP, sua estrutura deve ser tal que favoreça a rota de escape do radical, uma vez que a seletividade para o álcool nas reações envolvendo a MnP em catálise homogênea ou mesmo heterogênea é menor do que a observada para a FeP nas mesmas condições de reação.

No escuro, considerando o rendimento total, cetona + álcool, a catalise homogênea empregando a MnP resulta em rendimentos maiores (19,2%) se comparado a reação catalisada por FeP (17,1%). No entanto, como já mencionado, a reação catalisada por FeP é bem mais seletiva para o álcool (% álcool/% cetona = 9,7) se comparado a MnP (1,4).

No entanto, quando imobilizadas em ZnO_{ZHN} e atuando como catalisadores na reação de oxidação do cicloexano sem irradiação, ambas as metaloporfirinas apresentam rendimentos totais muito semelhantes (MnP =13,4% e FeP 15,7%) porém, novamente, o sólido contendo a FeP é amplamente mais seletivo para o álcool.

Porém, nas reações de catálise homogênea irradiadas por luz enquanto a FeP praticamente triplica seu rendimento em relação à reação no escuro, a MnP praticamente não mostra variação. O mesmo comportamento também é observado observa quando se compara os resultados obtidos pelo emprego dos sólidos de óxido de zinco contendo as MnP. Esses resultados sugerem que a fonte de radiação escolhida, neste caso a lâmpada H-d, pode não ser adequada para que haja interação adequada com essa MnP para que haja incremento considerável como observado para a FeP.

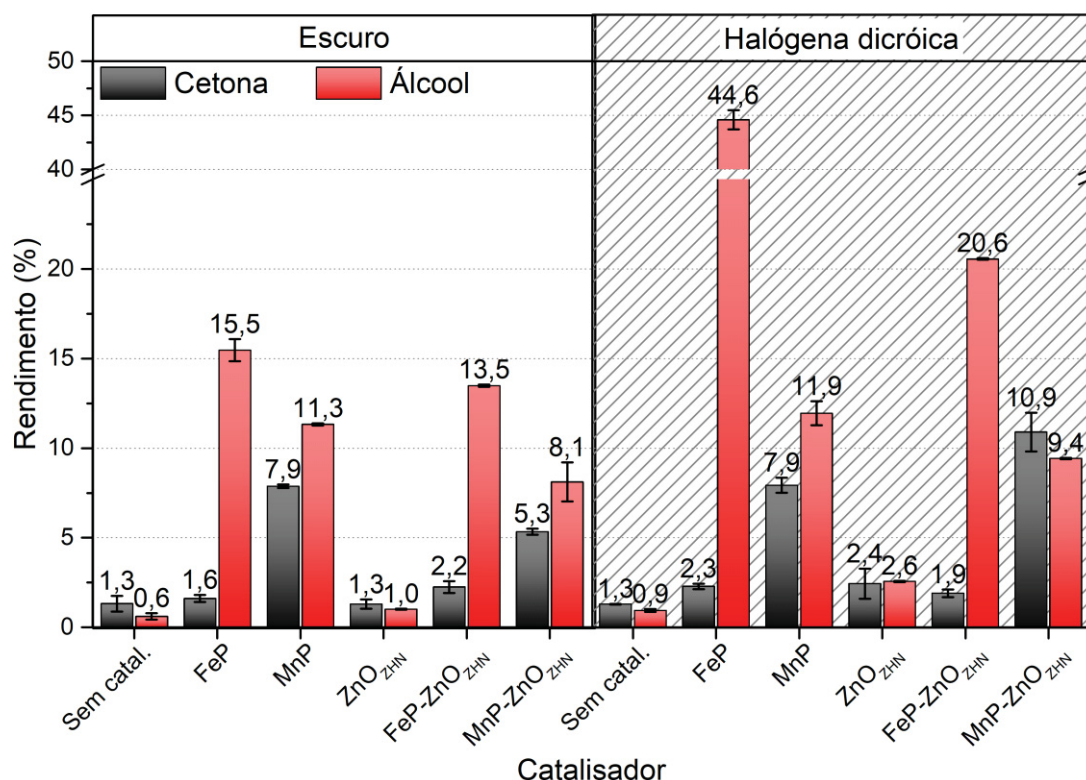


Figura 64. Resultados das reações de oxidação do cicloexano catalisadas pelos sólidos FeP-ZnO_{ZHN}, MnP-ZnO_{ZHN} e seus respectivos controles (sem catalisador, catalise homogênea com FeP ou MnP e diferentes ZnO preparados). Condições de reação: 1 hora de reação a 25 °C; proporção molar entre catalisador/oxidante/substrato de 1:20:1000, solvente acetonitrila. Resultados a esquerda: reações realizadas no escuro. Resultados a direita: reações realizadas com irradiação pela lâmpada H-d a 10 cm da superfície da solução. O rendimento foi calculado com base na quantidade de oxidante utilizada.

5.6 CONSIDERAÇÕES PARCIAIS REFERENTES À PARTE 1

Seguindo diferentes procedimentos sintéticos foram obtidos óxidos de zinco com diferentes morfologias as quais foram escolhidas por serem diferentes entre si e também não conter nenhum passo muito complexo em suas sínteses. No entanto os materiais obtidos, em alguns dos casos apresentaram divergência com relação ao resultado descrito na referência utilizada para a sua preparação já que esta aparentemente é muito sensível a variações.

Mesmo com divergências com relação ao esperado, os sólidos ainda sim apresentavam diferenças morfológicas marcantes entre si e foram utilizados para a imobilização da FeP e também da MnP, mostrando que em média os diferentes sólidos de ZnO, independente da sua morfologia, têm mais afinidade pela metaloporfirina aniônica FeP se comparado a MnP. Além disso também foram observados diferentes

valores de *loading* das metaloporfirinas dependendo do ZnO usado na imobilização podendo esse ser um indício de que as morfologias das partículas e a sua área superficial podem atuar no processo de imobilização.

Inicialmente os sólidos resultantes da imobilização da FeP nos diferentes óxidos de zinco foram estudados como catalisador na reação de degradação do corante MB, primeiramente em reação feitas sem irradiação e posteriormente irradiadas por duas fontes de radiação diferentes. Ambas as fontes possuem perfil de emissão espectral semelhante já que ambas são lâmpadas halógenas de tungstênio.

Os rendimentos de degradação do MB nas reações irradiadas e catalisadas por algum dos sólidos preparados neste trabalho apesar de altos não mostram uma grande diferença quando comparamos estes resultados com as reações controle sem o uso de nenhuma espécie que pudesse servir de catalisador ou também com as reações catalisadas pelo sólido FeP-ZnO_{ZHN} de maneira que não parece haver vantagem alguma em se utilizar o ZnO_{ZHN} ou o sólido FeP-ZnO_{ZHN} como catalisadores nesta reação.

Além disso, a lâmpada H e sua potência de 250W acaba por inserir uma variável extra no sistema catalítico que seria o aquecimento do sistema gerado por ela fazendo com que apenas a lâmpada H-d fosse utilizada nos experimentos seguintes.

Quando os sólidos FeP-ZnO foram empregados como catalisadores na reação de oxidação do cicloexano os resultados iniciais obtidos nas condições de reação não otimizadas, ou seja, 1:100:1000 (catalisador/oxidante/substrato), tanto no escuro quanto sob irradiação da lâmpada H-d, foram úteis para que se verificasse que há influência da área superficial de cada um dos óxidos de zinco produzidos para o resultado das reações empregando estes como catalisadores, os resultados também mostram uma seletividade aumentada para a produção de cetona, uma vez que, segundo os mecanismos descritos na literatura para estes sólidos tende a levar à cetona por diversas rotas.

Após o ajuste das condições de reação para que houvesse FeP suficiente na reação catalítica (aumento de 10 vezes na quantidade de matéria) para garantir que ela não fosse destruída durante as reações pelo excesso de oxidante, foi possível então observar resultados catalíticos de eficiência e seletividade para o produto álcool, de maneira semelhante ao que acontece quando em geral metaloporfirinas são empregadas como catalisadores neste tipo de reação. Uma vez que a atividade catalítica desempenhada pela FeP parece ser muito maior do que a observada pelos diferentes ZnO não contendo FeP, as diferenças antes observadas com relação às diferentes morfologias dos sólidos, passaram a ficar em segundo plano, sendo a

quantidade de FeP fator predominante no melhor desempenho catalítico dos sólidos FeP-ZnO preparados.

O reuso dos sólidos contendo FeP mostrou que os sólidos são capazes de resistir a ao menos 5 ciclos de reuso, porém não sem serem modificados pela provável lixiviação de FeP e possivelmente também pela alteração dos sólidos devido a moagem promovida durante os ciclos de reação. Essa alteração afeta o rendimento total obtido, porém sem perturbar de maneira significativa a seletividade para o álcool em todos os casos observados, mantendo-o como produto majoritário da reação. Uma vez que esta seletividade se mostrou dependente da presença da FeP no sistema, isso também nos leva a crer que apesar de haver lixiviação e provável destruição de alguma FeP, ao fim dos ciclos de reuso estudado, ainda há FeP o suficiente para manter a seletividade para o álcool, bem como rendimentos razoáveis.

De maneira geral é possível observar que nas reações irradiadas pela lâmpada H-d mantêm a mesma seletividade apresentada por suas contrapartes sem irradiação, porém com aumentos dos rendimentos totais, entretanto, a julgar pelos maiores incrementos nas reações irradiadas contendo a FeP no sistema há a possibilidade de que a FeP não está atuando como sensibilizador do ZnO, como era a premissa proposta nesse trabalho, mas interagindo com a radiação de maneira a aumentar sua própria eficiência como espécie cataliticamente ativa, atuando pelo mecanismo tradicionalmente descrito para este tipo de reação.

Após otimizadas as condições de reação, todos os sistemas contendo FeP mostraram grande seletividade para álcool, e apesar da baixa potência da lâmpada H-d (50 W), os resultados foram comparáveis aos obtidos em outros trabalhos com fontes de radiação muito mais energéticas [28,44].

Por outro lado, quando a MnP foi inserida nos sistemas, não foi observado o mesmo tipo de incremento, o que pode ser devido às diferenças na estrutura da MnP quando comparada à FeP, o que também acarreta diferenças espectrais que são provavelmente as responsáveis tanto pelo fato de a MnP não interagir eficientemente com a radiação proveniente da lâmpada H-d bem como a menor seletividade apresentada, e resultados com maior quantidade de cetona produzida.

PARTE 2

**GERAÇÃO DE GÁS HIDROGÊNIO A PARTIR DA
FOTÓLISE DA ÁGUA**

6 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA REFERENTE À PARTE 2

Além dos desafios já mencionados na introdução deste trabalho quanto aos aspectos relacionados com a química verde [1], outro aspecto importante também relacionado ao impacto causado pela ação do homem no meio ambiente é a demanda energética [145,146].

O gás hidrogênio, gerado a partir do uso de energia solar por meio da semi-reação mostrada na Figura 65, tem se mostrado como uma alternativa viável ao uso de combustíveis fósseis já que sua combustão gera apenas água, fazendo com que, se produzido a partir da energia solar, este seja um combustível limpo ou também chamado de “carbono neutro” ou “carbono zero” [145–149].

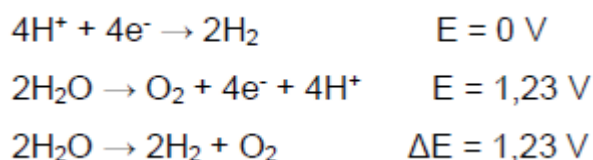


Figura 65. Representação das semi-reações e reação global da fotólise da molécula de água

Atualmente há dois principais arranjos possíveis para a geração de hidrogênio utilizando-se a energia solar (Figura 66). O primeiro se refere a um painel fotovoltaico o qual é acoplado a um sistema eletrolítico (Figura 66 A)). Como o sistema fotovoltaico e o eletrolítico são separados, pode haver a otimização independente de cada um desses componentes, de maneira que esta é uma das vantagens desse tipo de sistema. Além disso, este sistema é muito empregado quando os materiais utilizados na célula fotovoltaica são instáveis na presença de água. No entanto, este tipo de sistema tende a ser mais complexo e gerar perdas de energia reduzindo assim sua eficiência total [148].

Outro arranjo possível para a geração de hidrogênio é o fotoeletroquímico (PEC) (Figura 66 B)), onde o cátodo e/ou ânodo são fotoativos e, por isso, dispensam a presença de uma célula fotovoltaica. Desta forma faz com que as espécies portadoras de carga sejam geradas diretamente no sistema a ser eletrolisado já que a diferença de potencial requerida para quebrar a molécula de água é gerada diretamente na interface semicondutor-eletrólito quando iluminada, uma situação dita ideal para este tipo de sistema, a qual ainda necessita aprimoramento [148].

Como mencionado anteriormente, o uso de semicondutores como, por exemplo, os óxidos de zinco ou titânio em sistemas PEC apresentam o problema de ter seus *band-gap* correspondentes a radiação na faixa de comprimento de onda do ultravioleta, portanto, não são capazes de aproveitar eficientemente a radiação solar para fazer reações químicas, uma vez que a radiação na região do ultravioleta é um componente minoritário da radiação solar incidente em nosso planeta [58,70,71,149].

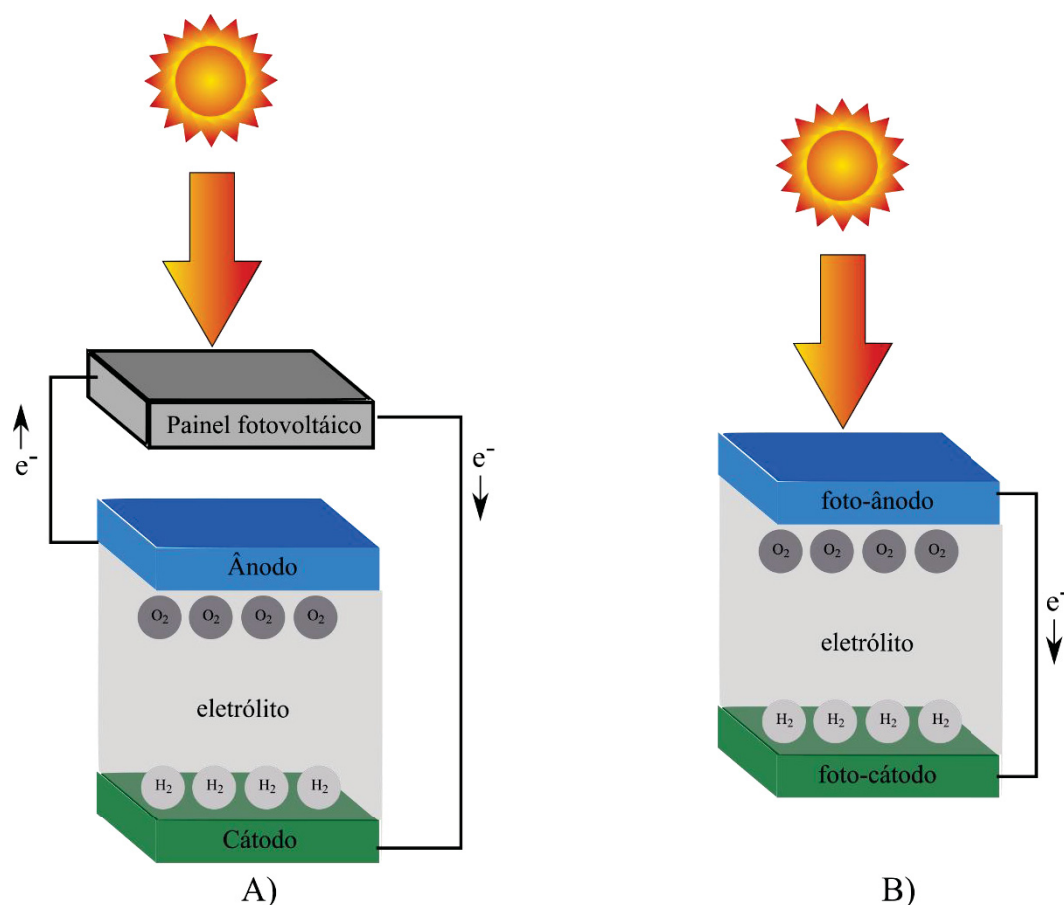


Figura 66. Representação esquemática das duas principais possíveis configurações para sistemas de geração de hidrogênio a partir da energia solar. A) célula/painel fotovoltaico acoplado a um sistema eletrolítico e B) sistema fotoeletroquímico. Adaptado de Kegel *et al.* [148].

Outra possível maneira de se gerar hidrogênio, em um sistema mais simples que não necessite de uma fonte de energia externa para criar a diferença de potencial necessária nos métodos eletroquímicos, são os sistemas fotoquímicos ou de fotólise.

A fotólise da água necessita de um material semicondutor que atua como fotocatalisador para promover a geração de hidrogênio. Para que ocorra a redução da H_2O a espécie H_2 pelos elétrons promovidos para a banda de condução do

semicondutor, o potencial desta banda deve ser mais negativo que o potencial de redução do par H^+/H_2 (0,00 V). Simultaneamente, o potencial da banda de valência do fotocatalisador deve ser mais positivo que o potencial de redução do par O_2/H_2O (1,23 V) para que ocorra a oxidação da H_2O a O_2 , regenerando a vacância gerada pela promoção eletrônica na BV.

Assim, para que ocorra uma eficiente fotólise da água e consequente geração de hidrogênio, o potencial redox do fotocatalisador semicondutor requer um *band gap* acima de 1,23 V o que corresponderia a um comprimento de onda de cerca de 1000 nm, porém há ainda barreiras cinéticas e perdas por efeitos vibracionais, aquecimento ou mesmo espalhamento da luz a serem compensadas neste processo, fazendo com que essa energia tenha de ser maior, cerca de 2 a 3 eV [150,151]. Esse fato acaba gerando problemas de estabilidade dos semicondutores perante a incidência dessa grande energia [151] e também os problemas já mencionados quanto a capacidade desses semicondutores em interagir com a radiação apenas em comprimentos de onda próximos ou na região do ultravioleta [58,70].

Dessa maneira, a pesquisa por novos materiais ou compósitos que possam interagir eficientemente com uma faixa mais ampla do espectro de emissão solar é alvo de diversos estudos [44,72,126,152,153] os quais poderiam ser mencionados aqui, porém por questão de tempo e de estarem um pouco mais distantes do escopo deste trabalho não serão detalhados. Assim serão explorados aqui apenas casos envolvendo óxidos de zinco e metaloporfirinas, bem como metaloporfirinas por si só, em sistemas desenhados para a produção de hidrogênio.

Em buscas realizadas nos bancos de dados Web of Science e Google Scholar foi possível verificar que catalisadores baseados em porfirinas ou metaloporfirinas imobilizadas em óxido de zinco para a produção fotocatalítica de hidrogênio são, até o momento de escrita deste trabalho, pouco explorados.

Segundo Yuan *et al.* [146], até 2015 ainda não haviam sido reportados trabalhos envolvendo ZnO sensibilizado por corantes (metaloporfirinas) como catalisadores na geração fotocatalítica de hidrogênio. Nesta publicação os autores apresentam a preparação de sulfeto de molibdênio na superfície de um óxido de zinco comercial, seguida da imobilização da zinco(II) 5,10,15,20-tetrakis carboxifenilporfina [Zn(TCPP)]. O compósito gerado, chamado de ZnTCPP-MoS₂/ZnO foi caracterizado por técnicas como FTIR, DRX, microscopias eletrônicas de varredura e transmissão e UVVIS que mostraram principalmente a capacidade do compósito em absorver luz na região do visível e a presença do óxido de zinco na fase wurtzita como matriz para a imobilização

da [Zn(TCPP)]. Os experimentos de evolução de hidrogênio foram feitos utilizando um filtro para comprimentos de onda menores do que 420 nm, de maneira a garantir que apenas radiação na faixa do visível chegasse até o sistema, como fonte de radiação foi utilizada uma lâmpada de xenônio com 300 W de potência.

Após otimização das condições de reação e proporções entre os componentes do sistema ZnTCPP-MoS₂/ZnO, este foi usado como catalisador para a produção de hidrogênio a partir da fotólise da água. Os resultados mostraram a obtenção de cerca de 75 μmol de H₂/g/h (quantidade de matéria de gás hidrogênio produzida por massa (g) de catalisador empregado por hora de fotólise realizada) e um TOF de 57,3 para um período de 9 horas de irradiação. Valores estes que, segundo os autores, apesar de modestos quando comparados aos resultados catalíticos de evolução de hidrogênio por metais como a platina, representam um grande avanço com relação aos resultados quando apenas o óxido de zinco é utilizado.

Em um trabalho mais recente, Xi *et al.* [154] reportaram um sistema constituído por nanobastões de óxido de zinco dopado com partículas de cobre metálico aos quais posteriormente é imobilizada uma porfirina base livre [H₂(TSPP)] gerando o sólido chamado pelos autores de ZnO NR-Cu-TSPP. Após caracterização, o compósito gerado foi utilizado para evolução de hidrogênio usando TEOA (trietanolamina) como reagente de sacrifício e, como fonte de radiação, uma lâmpada de xenônio de 300 W. Como controles também foram feitas reações de evolução de hidrogênio sob as mesmas condições utilizando somente o óxido de zinco com cobre, o óxido de zinco com cobre no qual foi imobilizada uma metaloporfirina [Cu(TSPP)] e a porfirina [H₂(TSPP)]. imobilizada diretamente no ZnO sem a presença das partículas de cobre. O resultado de produção de hidrogênio obtido empregando o sólido ZnO NR-Cu-TSPP foi o mais elevado, gerando cerca de 690 μmol de H₂/g/h, cerca de 9 vezes mais do que o reportado por Yuan *et al.* [146].

Também não são muito comuns relatos de estudos utilizando apenas metaloporfirinas ou porfirinas para a produção fotocatalítica de hidrogênio. Leng *et al.* [155] mostraram em seu trabalho no qual um sólido de metal organic framework(MOF) constituído de um complexo porfirinico de ions índio(III) ([In(TCPP)]) ligados pelas periferias das porfirinas coordenadas a hidróxido de índio é o primeiro exemplo do gênero a utilizar um sólido desta família de complexos e sólidos estruturados com a finalidade de gerar hidrogênio. Os experimentos de geração de hidrogênio fotocatalisada descritos neste trabalho foram feitos em uma solução de acetonitrila e água contendo trimetilamina como reagente de sacrifício, e irradiadas por uma lâmpada

de xenônio de 300 W de potência, equipada com um filtro para cortar os comprimentos de onda menores que 380 nm, resultando em uma taxa de evolução de hidrogênio de 341,3 $\mu\text{mol/g/h}$, que é cerca de 14 vezes maior do que o resultado obtido para o mesmo MOF, porém utilizando níquel ou cobre no lugar do índio. Fato este que os autores atribuem à localização do íon índio(III), quando coordenado ao centro da porfirina. Por causa de seu tamanho, este íon metálico tende a ficar localizado acima do plano do ligante porfirina, o que segundo os autores promove a possibilidade de estes íons índio se descoordenarem do macrociclo quando foto-excitados, de maneira que a atividade de geração de hidrogênio neste caso é atribuída aos íons índio antes de que estes voltem a se ligar ao centro da porfirina [155].

Wang *et al.* [156] descrevem a utilização de surfactantes para direcionar a obtenção de partículas da porfirina base livre [$\text{H}_2(\text{T4PyP})$] e do complexo [$\text{Zn}(\text{T4PyP})$] em morfologias específicas, sendo a base livre na forma de nanooctaedros e a metaloporfirina na forma de nanofios. Quando utilizados como fotocatalisadores para a reação de evolução de hidrogênio usando Pd como co-catalisador numa solução aquosa de ácido ascórbico cujo pH foi ajustado para 3,5 com solução de NaOH e irradiado por uma lâmpada de xenônio com 300 W de potência com um filtro para reter comprimentos de onda menores do que 420 nm.

Segundo os autores, a porfirina base livre assume geometria octaédrica, pois este processo de auto montagem é dirigido pelas interações de empilhamento π possíveis pela estrutura do macrociclo, enquanto que a metaloporfirina [$\text{Zn}(\text{T4PyP})$] forma fios moleculares por meio da ligação de unidades de metaloporfirina, por meio de ligações axiais viabilizadas pela presença dos íons zinco. Quando as nanopartículas, tanto de [$\text{H}_2(\text{T4PyP})$] quanto de [$\text{Zn}(\text{T4PyP})$], foram empregadas como catalisador para evolução de H_2 uma velocidade de evolução de hidrogênio de 471 $\mu\text{mol/g/h}$ foi obtida para a reação utilizando os nanofios de [$\text{Zn}(\text{T4PyP})$] como catalisador. Segundo o mostrado pelos autores em seu trabalho este é um resultado melhor do que alguns outros compósitos reportados utilizando outros fotocatalisadores baseados em compostos orgânicos para o mesmo fim e, o desempenho do material preparado foi atribuído em parte à grande organização estrutural obtida nos nanofios.

Partindo de uma estratégia similar à utilizada por Wang *et al.* [156] e utilizando surfactantes para direcionar o crescimento de partículas ou nanocristais de metaloporfirinas com morfologias específicas, Tian *et al.* [157] utilizaram a ferro(III)tetrafenilporfirina [$\text{Fe}(\text{TPP})$] em reação com íons perclorato em diferentes pHs e concentrações de CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio), conseguiram sintetizar de

maneira controlada, diferentes nanocristais de $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{X}]$ (onde X pode ser um ligante axial da metaloporfirina sendo possível ser Cl, O ou OH), sendo que os cristais de $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}]$ apresentaram forma octaédrica, enquanto que os cristais de $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{OH}]$ resultaram em flocos e, finalmente, complexo dimérico $[(\text{FeTPP})_2\text{O}]$ resultou em partículas alongadas como bastões.

Quando os compostos preparados foram investigados como catalisadores em experimentos de evolução de hidrogênio em um sistema irradiado por uma lâmpada de xenônio de 300 W de potência e TEOA como reagente de sacrifício, cada um dos compostos com as diferentes morfologias obtidas apresentou resultados catalíticos diferentes os quais os autores associaram com as diferenças no ligante axial (Cl, O ou OH) sendo as partículas em forma de floco as que mais geraram hidrogênio ($660 \mu\text{mol}$ de $\text{H}_2/\text{h/g}$). Segundo os autores, o ligante axial influencia na etapa de foto redução para gerar a espécie que eles acreditam ser a cataliticamente ativa $[\text{Fe}(\text{II})(\text{TPP})]$, de maneira que o menor resultado de geração catalítica de hidrogênio foi obtido com o composto dimérico $[(\text{FeTPP})_2\text{O}]$ visto serem necessários dois fótons para gerar as duas espécies $[\text{Fe}(\text{II})(\text{TPP})]$.

Por outro lado, o trabalho descrito por Natali *et al.* [158] reporta o uso de uma cobalto(II) tetrametilpiridilporfirina ($[\text{Co}(\text{T4MPyP})]$) em solução aquosa, utilizando como reagente de sacrifício ácido ascórbico e como sensibilizador o complexo rutênio tris-bipiridina e irradiação por uma lâmpada de xenônio de 175 W. Segundo os autores, este é o primeiro uso reportado de uma cobaltoporfirina solúvel em água sendo utilizada para a foto-geração de hidrogênio em meio puramente aquoso. Os autores compararam o resultado para a geração de hidrogênio do sistema após 4 horas de reação ($14,5 \mu\text{mol}$) com a do complexo de cobalto cobaloxima ($0,5 \mu\text{mol}$). Porém os autores também reportam que após este período de tempo de reação, parece haver a degradação do catalisador uma vez que a banda Soret da cobaltoporfirina não pode mais ser observada por meio da análise de UVVIS, que segundo os autores é o fator limitante do seu sistema catalítico. Por esse motivo, os autores propuseram que novos estudos com porfirinas com estruturas modificadas mais robustas aos processos de destruição poderiam contornar este problema.

Joseph *et al.* [149] apresentou recentemente uma revisão onde apresenta a compilação de trabalhos que usam porfirinas e metaloporfirinas como foto catalisadores ou como sensibilizadores para reações de evolução de hidrogênio foto catalisadas. Nessa revisão é possível constatar que o número de trabalhos que exploram os sistemas os quais poderiam de alguma maneira se assemelhar às reações que serão

desenvolvidas na **Parte 2** desta tese são escassas. No entanto, é possível constatar pelos relatos apresentados na revisão que a proposta da geração de hidrogênio empregando como fotocatalisadores os diferentes óxidos de zinco e óxidos de zinco contendo metaloporfirinas sintetizados neste trabalho são viáveis, uma vez que, dependendo da estrutura quanto do íon metálico envolvido nas metaloporfirinas estudadas, elas podem apresentar potencial tanto para atuar como catalisador na geração de hidrogênio quanto serem empregadas como sensibilizadores para a geração de hidrogênio catalisada pelo óxido de zinco. Além disso, alguns relatos mostram também a possibilidade de se avaliar o efeito das diferentes morfologias de ZnO obtidas bem como das diferentes metaloporfirinas previamente imobilizadas, no resultado final da reação fotocatalítica de evolução de hidrogênio.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE 2

7.1 ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

7.1.1 Geração de hidrogênio pela fotólise da molécula de água

Os diferentes sólidos preparados neste trabalho e resultantes da imobilização de metaloporfirinas em óxido de zinco com diferentes morfologias foram estudados como catalisadores para reação de evolução de hidrogênio a partir da quebra da molécula de água, sob irradiação de um simulador solar com uma lâmpada de xenônio 300 W em reações de 6 horas, 10 mg do catalisador em 20 mL de água contendo 10% de trietanolamina (TEOA) como reagente de sacrifício. Essas condições foram empregadas visto essa parte do trabalho ter sido realizada em colaboração com o grupo de pesquisa liderado pelo Prof. Ernesto S. Lang, onde tais condições já são empregadas com sucesso para a investigação inicial de candidatos a espécie fotocatalítica para essa classe de reações.

Foram feitos estudos utilizando tão somente os sólidos ZnO_{NB} , ZnO_{NS} e ZnO_{ZHN} e seus respectivos óxidos contendo as metaloporfirinas FeP e MnP imobilizadas (sólidos esses já investigados e empregados na Parte 1 dessa tese). Somente esses sólidos foram estudados nessa Parte 2 visto serem esses sólidos os que apresentavam as quantidades de massa razoáveis e adequadas a realização desse estudo

A Figura 67 apresenta os resultados obtidos na evolução de gás hidrogênio em valores de micromols de gás por massa (g) de catalisador empregada. Os sólidos investigados são os diferentes óxidos de zinco preparados, porém não contendo ainda as metaloporfirinas FeP ou MnP neles imobilizadas.

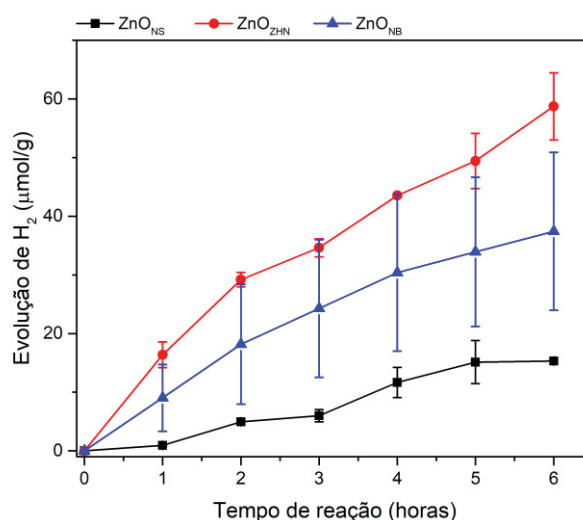


Figura 67. Resultados catalíticos de evolução de hidrogênio a partir da quebra da molécula de água utilizando como catalisadores os sólidos preparados neste trabalho (ZnO_{NB} , ZnO_{NS} e ZnO_{ZHN}) não contendo ainda as metaloporfirinas imobilizadas. A reação foi feita a 6 horas irradiada por uma lâmpada de xenônio de 300 W ajustada para irradiância solar por um piranometro, a temperatura ambiente utilizando-se 10 mg do catalisador em 20 mL de uma solução aquosa 10% de TEOA. Todos os valores apresentados se referem a resultados envolvendo reações feitas em ao menos duplicata.

A Figura 67 mostra que o sólido ZnO_{ZHN} apresenta maior produção de H_2 por massa (g) de catalisador utilizado, sendo seguido pelo sólido de ZnO_{NB} e ZnO_{NS} .

Como observado na Tabela 4, o sólido ZnO_{ZHN} apresentou a menor área superficial seguido pelos demais óxidos ($ZnO_{ZHN} = 3,78 \text{ m}^2/\text{g}$, $ZnO_{NB} = 30,26 \text{ m}^2/\text{g}$ e $ZnO_{NS} = 37,04 \text{ m}^2/\text{g}$). Logo, o melhor desempenho catalítico foi apresentado pelo sólido com menor área superficial enquanto que o pior resultado catalítico foi apresentado pelo sólido com maior área superficial ($ZnO_{ZHN} = 58$; $ZnO_{NB} = 37$ e $ZnO_{NS} = 15 \text{ µmol de } H_2$ em 6 horas respectivamente).

Observa-se que esse resultado catalítico foi contrário ao que foi observado nas reações controle de oxidação do cicloexano irradiadas pela lâmpada H-d (Figura 54 ou

Figura 56) onde a tendência observada foi que maiores rendimentos foram apresentados pelos sólidos com maiores áreas superficiais.

De fato, o pior desempenho catalítico do sólido de ZnO_{NS} que apresenta maior área superficial não é facilmente entendido. No entanto, esses resultados podem estar relacionados a maior ou menor facilidade de dispersão dos diferentes sólidos de ZnO em água, levando a maior ou menor interação das partículas com a luz incidente na dispersão de reação, resultando no resultado catalítico observado. Foi observado que durante a reação catalítica o sólido de ZnO_{ZHN} apresentava melhor dispersão na água o que pode explicar o seu melhor desempenho catalítico.

Quando os resultados apresentados na Figura 67 são comparados a resultados apresentados com sistemas que utilizam compósitos baseados em ZnO e algum outro componente [149] observa-se que as quantidades de hidrogênio gerada são pequenas tendo em vista o fato de o ZnO puro só pode interagir com a parcela da radiação incidente correspondente aos comprimentos de onda na região do ultravioleta.

A Figura 68 apresenta os resultados catalítico empregando os diferentes sólidos de óxido de zinco contendo as MnP ou FeP.

De maneira geral, pode ser observado que, independentemente do sólido avaliado, a presença de qualquer uma das metaloporfirinas imobilizadas sempre leva a maior produção de H_2 , sugerindo que as metaloporfirinas presentes no ZnO, independente da sua origem, parecem atuar como antenas de maneira a interagir com a radiação emitida pela fonte de radiação do simulador solar e usando esta energia para produzir maiores quantidades de H_2 , como inicialmente foi idealizado na concepção dos sólidos preparados neste trabalho.

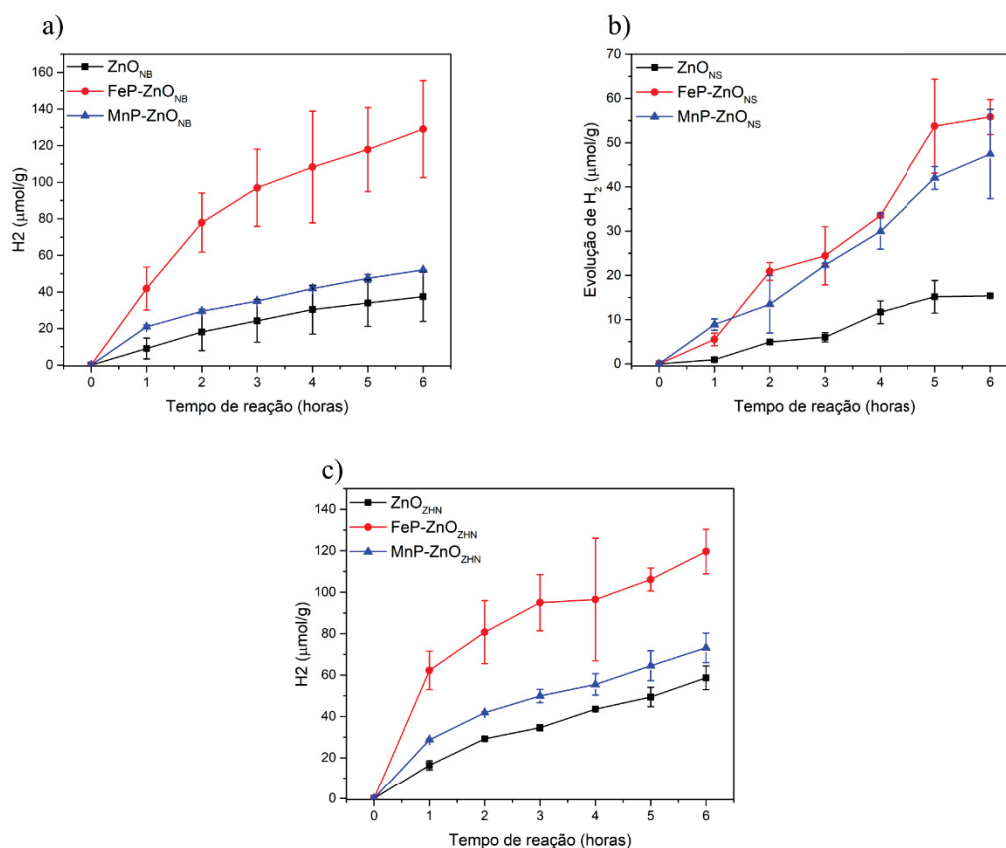


Figura 68. Resultados catalíticos de evolução de hidrogênio a partir da quebra da molécula de água utilizando como catalisadores os sólidos: a) ZnO_{NB}, FeP-ZnO_{NB}, MnP-ZnO_{NB}; b) ZnO_{NS}, FeP-ZnO_{NS}, MnP-ZnO_{NS} e c) ZnO_{ZHN}, FeP-ZnO_{ZHN}, MnP-ZnO_{ZHN}. As condições experimentais adotadas são as mesmas condições já descritas para as reações apresentadas na Figura 67.

Além disso, também é possível observar nos resultados apresentados na Figura 68 que os sólidos catalíticos contendo a FeP imobilizada levam a maiores resultados de produção de gás hidrogênio ao final de 6 horas de reação quando comparado aos sólidos contendo a MnP imobilizada independente de qual o ZnO. Por exemplo, H_2 produzido por FeP-ZnO_{NB}/ H_2 produzido por ZnO_{NB} = $129,04/37,42 = 3,42$ enquanto que H_2 produzido por MnP-ZnO_{NB}/ H_2 produzido por ZnO_{NB} = $52,16/37,42 = 1,39$. Esses resultados sugerem que, considerando o sistema fotocatalítico escolhido, a FeP parece ser mais adequada do que a MnP para a interação com a radiação incidida sobre o sistema eficientemente, causando um aumento significativo na produção catalítica de H_2 o que provavelmente é determinado pela relação entre sensibilizador e o semicondutor. No entanto, esses resultados não permitem inferir se é a estrutura do ligante porfirina, se é o diferente íon metálico usado nos complexos, ou ambos, o responsável pelo incremento na atividade catalítica de produção de hidrogênio quando os sólidos de ZnO contém os complexos porfirínicos imobilizados.

A fim de se entender melhor nossos resultados catalíticos obtidos para os óxidos de zinco contendo a FeP ou a MnP foram feitos estudos de voltametria cíclica (Figura 69). O objetivo de se realizar estes estudos foi de se investigar os potenciais anódicos e catódicos, desses complexos e tentar estabelecer um posicionamento relativo entre as bandas de valência e de condução do ZnO, bem como ganhar algum entendimento com relação aos orbitais que devem estar envolvidos nas reações envolvendo as metaloporfirinas (HOMO e LUMO).

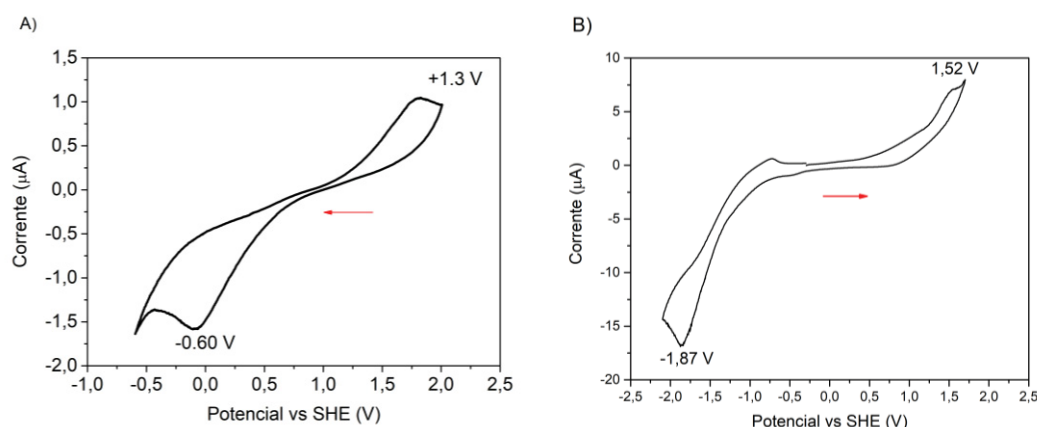


Figura 69. Voltamogramas registrados para: a) MnP e b) FeP. A seta vermelha indica o sentido da varredura, e a análise foi conduzida em uma solução de DMF seco, a temperatura ambiente e utilizando hexafluorofosfato de tetrabutílamônio 0,1 mol/L como eletrólito suporte em um sistema padrão de três componentes: eletrodo de trabalho de carbono vítreo; eletrodo auxiliar de fio de platina e eletrodo de pseudo-referência de fio de prata. Para monitorar o eletrodo de referência, o par redox ferroceno/ferrocênio foi usado como referência interna.

Em ambos os voltamogramas obtidos (Figura 69) pode se observar que há um processo na região de potencial catódico e outro na região de potencial anódico que podem ser atribuídos aos pares redox M^{3+}/M^{2+} e M^{3+}/M^{4+} respectivamente [159]. Como é observado apenas um processo redox nas regiões analisadas pode-se associar tais processos à retirada de um elétron do HOMO, ou à inserção de um elétron no LUMO da metaloporfirina em questão, de maneira que é possível se construir o diagrama da posição relativa dos orbitais e bandas envolvidas no sistema em relação ao que se conhece do óxido de zinco e do processo de oxirredução da água (Figura 70). Os valores utilizados para as bandas do ZnO foram baseados no trabalho reportado por Wang *et al.* [152] e muito próximos ao reportado por outros autores [160,161].

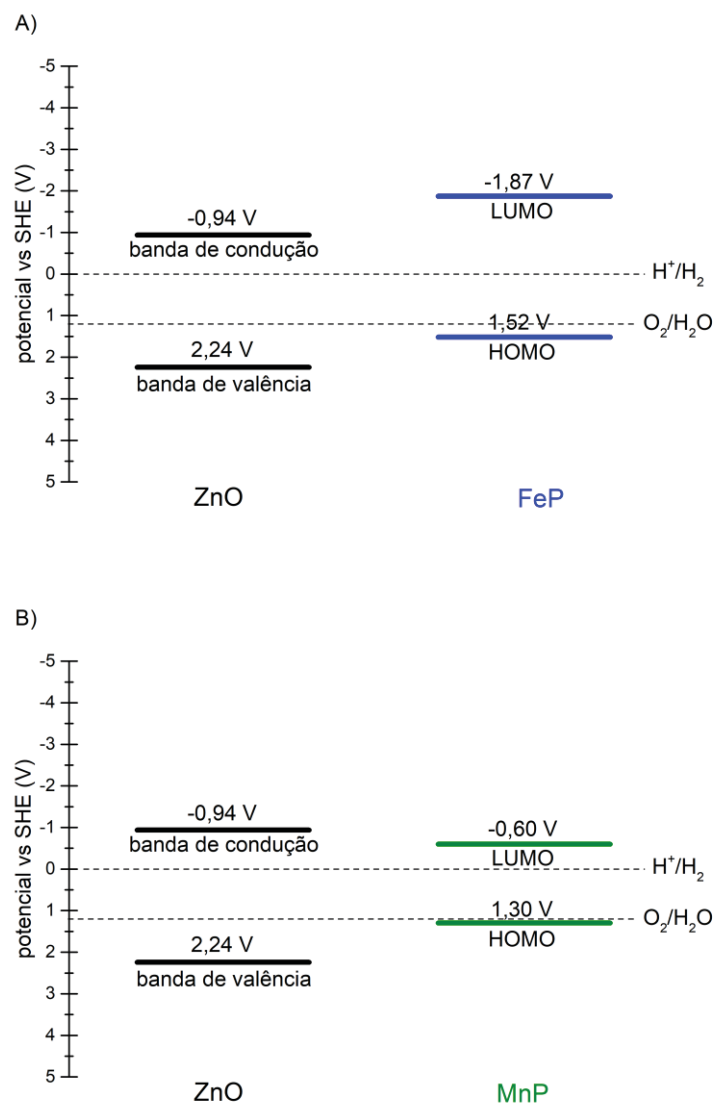


Figura 70. Diagramas mostrando a posição relativa entre os potenciais dos orbitais HOMO e LUMO das metaloporfirinas usadas neste trabalho: a) FeP e b) MnP com relação às bandas de condução e valência do ZnO. Os potenciais dos orbitais das metaloporfirinas foram obtidos com base nos voltamogramas registrados para esses materiais (Figura 69) e os valores utilizados para as bandas do ZnO foram baseados no trabalho reportado por Wang *et al.* [152] e muito próximos ao reportado por outros autores [160,161].

Com base no posicionamento das bandas e orbitais HOMO e LUMO proposto na Figura 70 pode-se observar que, ao menos em teoria, tanto a FeP quanto a MnP podem apresentar o seu LUMO em potencial mais negativo do que o potencial do par H^+/H_2 , ou seja, devem ser capazes de, por si só, realizarem a reação de redução da molécula de água levando ao gás hidrogênio. Entretanto um fato interessante a ser observado nos diagramas propostos na Figura 70 é que enquanto a MnP tem seu orbital LUMO em potencial ligeiramente mais positivo que o da banda de condução do ZnO, a

FeP tem seu LUMO com um potencial mais negativo do que a banda de condução do ZnO. Esse fato pode estar relacionado aos diferentes resultados catalíticos observados para os sólidos contendo as metaloporfirinas apresentados na Figura 68.

Como a FeP tem seu orbital LUMO localizado em potencial mais negativo do que a banda de condução do ZnO (-1,87 V e -0,94 V respectivamente), isso torna possível que os elétrons excitados pela radiação na região do visível na FeP possam ser transferidos para a banda de condução do ZnO que é então responsável por transferir estes elétrons para a molécula de água de maneira a gerar H₂ (Figura 70). Dessa maneira pode haver o aproveitamento da radiação incidente sobre o sistema na região do visível pela FeP e pelo ZnO na região do ultravioleta; sendo que, além de produzir H₂ por si só tendo em vista o potencial fortemente negativo de seu LUMO, a FeP pode também, sinergicamente, transferir elétrons para a banda de condução do óxido de zinco. Esse fato poderia justificar o excelente desempenho catalítico dos sólidos contendo a FeP imobilizada em relação aos sólidos contendo a MnP.

Por outro lado, quando analisamos o diagrama que relaciona a MnP com o ZnO se observa que o potencial do LUMO da MnP é menos negativo do que o da banda de condução do ZnO (-0,60 V e -0,94 V respectivamente) o que faz com que não seja possível a transferência dos elétrons excitados ao LUMO para a banda de condução do ZnO fazendo com que, apesar de haver absorção da radiação incidente na região do visível, a geração de H₂ continue ocorrendo apenas pela ação do ZnO porém, neste caso, sem que haja a injeção de elétrons por parte da MnP, gerando um incremento catalítico menor do que o observado para os sólidos contendo a FeP.

Com base no fato de que segundo os diagramas obtidos (Figura 70) tanto a FeP quanto a MnP poderiam ser capazes de produzir H₂, foram feitas reações controles utilizando apenas os ligantes porfirinas base livre bem como com as metaloporfirinas em meio homogêneo de maneira a se ter ideia da quantidade de hidrogênio que poderia ser gerada nesse sistema (Figura 71).

É esperado que, por conta da ausência dos problemas associados com a difusão e contato entre as espécies reagentes que em sistemas homogêneos os rendimentos catalíticos devam ser superiores aos observado na catálise heterogênea. Os resultados catalíticos de produção de hidrogênio mostrados na Figura 71 mostram que ambas as metalopofrinas bem como suas respectivas bases livres apresentam resultado superior aos obtidos pelos sólidos catalíticos envolvendo óxidos de zinco contendo as metaloporfirinas imobilizadas (Figura 68). Além disso, o melhor resultado é apresentado pela FeP. Esses resultados sugerem que, como mostrado anteriormente pelo diagrama

de potencial dos orbitais da FeP e MnP (Figura 70), ambos os complexos possuem o seu LUMO em um potencial mais negativo do que o do par H^+/H_2 (FeP = -1,87 V e MnP = -0,94 V), o que pode ajudar a explicar o motivo de a FeP ser mais eficiente que a MnP nesta reação.

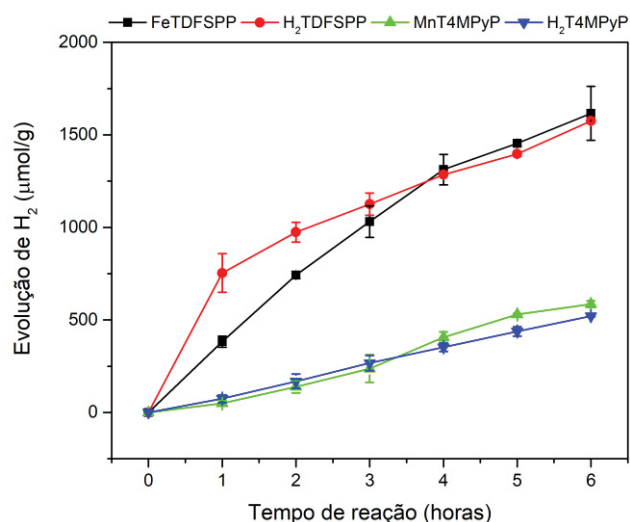


Figura 71. Resultados catalíticos de evolução de hidrogênio a partir da quebra da molécula de água utilizando como catalisadores em meio homogêneo a FeP ([Fe(T4DFSPP)], a MnP ([Mn(T4MPyP)]) e suas respectivas bases livres ([H₂(TDFSPP)] e [H₂(T4MPyP)]). A reação foi feita por 6 horas de irradiação com uma lâmpada de xenônio de 300 W ajustada para irradiância solar por um piranômetro, a temperatura ambiente, utilizando-se 2 mg do catalisador em 20 mL de uma solução aquosa 10% de TEOA para a MnP e sua base livre, e 1 mg do catalisador em 10 mL de solução aquosa 10% de TEOA para a FeP e sua base livre.

Além dos resultados apresentados na Figura 71 mostrarem que o par FeP – [H₂(TDFSPP)] ao final de 6 h de reação apresentou rendimento superior ao par MnP – [H₂(T4MPyP)]; os resultados obtidos também mostram que os resultados dos ligantes e complexos nos pares FeP – [H₂(TDFSPP)] e MnP – [H₂(T4MPyP)] ao fim das 6 horas de reação são muito parecidos entre si. Esses resultados sugerem que a presença do íon metálico na FeP ou na MnP parece não afetar significativamente o resultado catalítico final sugerindo por fim que o ligante porfirina e não o complexo porfirinico pode estar predominantemente envolvido no mecanismo pelo qual a reação catalítica se desenvolve, o que, até onde se sabe, não foi reportado na literatura disponível para esse sistema comparativo porfirina-metaloporfirina. Ao se observar a compilação de resultados apresentada por Joseph *et al.* [149] no entanto é possível notar que porfirinas base livre são usadas nestes estudos e apesar das particularidades de cada sistema parecem ser capazes de gerar gás hidrogênio assim como suas contrapartes metaladas.

Durante as reações catalíticas de evolução de hidrogênio empregando como catalisadores as porfirinas e metaloporfirinas (catálise homogênea), foi observado que assim que o processo de irradiação do sistema era iniciado, a cor da solução de porfirina ou metaloporfirina mudava, permanecendo com uma cor pouco intensa durante quase que a totalidade do tempo de irradiação e, ao final da reação, após a abertura do sistema de reação nova mudança de cor era observada como está ilustrado na sequência de fotos apresentadas entre a Figura 72 e a Figura 75.

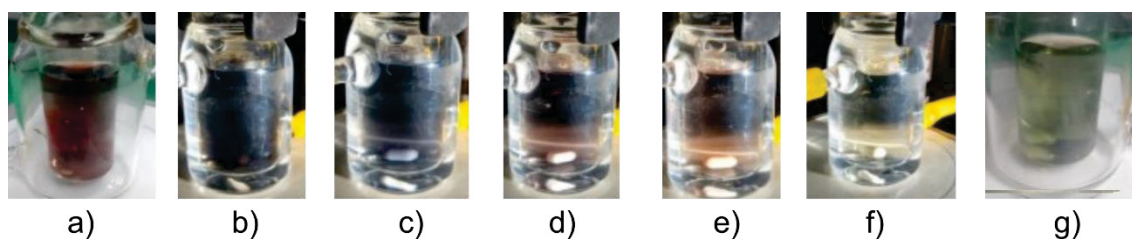


Figura 72. Fotos ilustrando a mudança de cor observada para na reação catalítica de fase homogênea empregando como catalisador a porfirina $[H_2(T4MPyP)]$. a) Solução da $[H_2(T4MPyP)]$ em água contendo 10% de TEOA; b); c); d) e e) mostram as variações de cor observadas na solução de reação segundos após o início da irradiação do sistema; f) representa a cor mantida na solução durante a quase totalidade do tempo de irradiação e g) a cor da solução após a abertura do sistema de reação ao fim das 6 horas de reação.

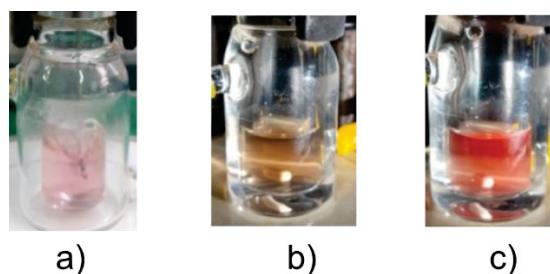


Figura 73. Fotos ilustrando a mudança de cor observada para na reação catalítica de fase homogênea empregando como catalisador a porfirina $[H_2(TDFSP)]$. a) Solução da porfirina $[H_2(TDFSP)]$ em água contendo 10% de TEOA, b), mostra a variação da cor da solução após o início da irradiação do sistema; c) representa a cor mantida na solução durante quase todo o tempo de irradiação e após a abertura do sistema de reação.

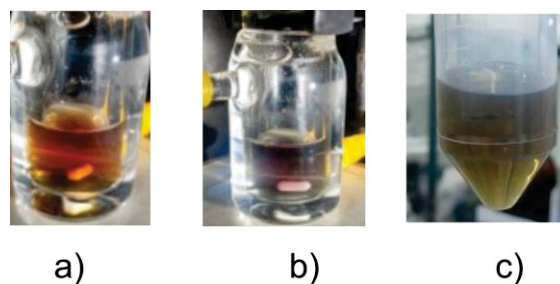


Figura 74. Fotos ilustrando a mudança de cor observada para na reação catalítica de fase homogênea empregando como catalisador a FeP. a) Solução da FeP em água contendo 10% de TEOA; b) mostra a mudança de cor da solução após o início da irradiação do sistema mantida na solução durante quase todo o tempo de irradiação e c) cor da solução após a abertura do sistema.

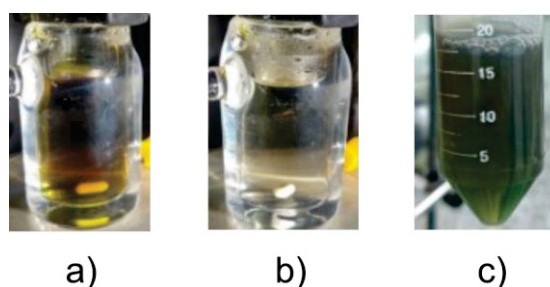


Figura 75. Fotos ilustrando a mudança de cor observada para na reação catalítica de fase homogênea empregando como catalisador a MnP. a) Solução da MnP em água contendo 10% de TEOA; b) mostra a mudança de cor da solução após o início da irradiação do sistema mantida na solução durante quase todo o tempo de irradiação e c) cor da solução após a abertura do sistema.

A cor das porfirinas e metaloporfirinas está relacionada à estrutura conjugada deste ligante e pequenas variações das cores tipicamente observadas sugerem que alterações no sistema eletrônico π -conjugado desses compostos macrocíclicos possam estar ocorrendo.

Os espectros registrados para as soluções das metaloporfirinas e porfirinas base livre durante o processo de irradiação, quando se observa um mudança de cor além da menor intensidade dessa cor, independente da porfirina ou metaloporfirina analisada, mostra o aparecimento de uma banda na região de 380 nm, assim como uma banda na região de 650 nm as quais podem ser associadas com a presença de anéis macrocíclicos tetrapirrólicos reduzidos em relação ao anel porfirínico inicial, a saber estruturas de clorinas e/ou bacterioclorinas em solução ilustrado na Figura 76.

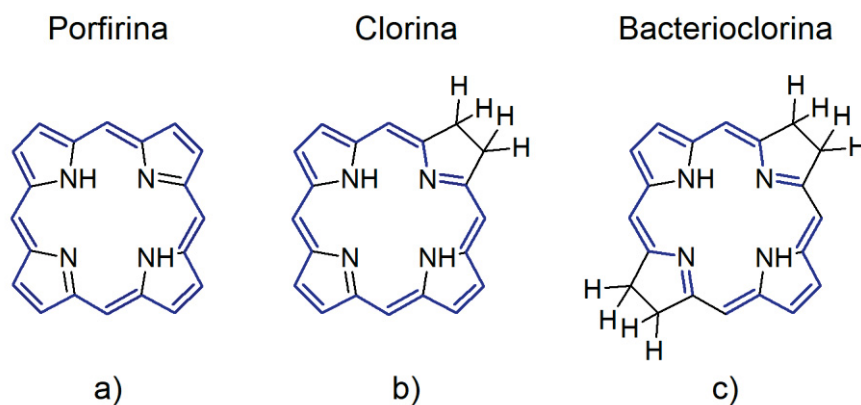


Figura 76. Representação da estrutura dos macrocíclos tetra pirrólicos a) porfirina, b) clorina e c) bacterioclorina, em azul estão as ligações que delimitam o contorno da nuvem de elétrons deslocalizada pela ressonância no anel.

Clorinas são derivados porfirínicos resultantes da redução do anel porfirínico por 2 elétrons enquanto bacterioclorinas ou iso-bacterioclorinas são derivados resultante da redução de clorinas em mais dois elétrons (Figura 76) Dessa maneira, os espectros apresentados na Figura 77 mostrando o aparecimento de bandas relacionadas a estas espécies (principalmente na região de 650 nm), sugerem fortemente que durante o processo de irradiação das porfirinas e metaloporfirinas, nas reações catalíticas de produção de hidrogênio, processos envolvendo a redução do anel das porfirinas e das clorinas resultando em isobacterioclorinas podem estar acontecendo, o que poderia explicar a mudança e redução na intensidade da cor da solução observada [162,163]. A presença de hidrogênio no meio de reação poderia talvez justificar os processos de redução observados.

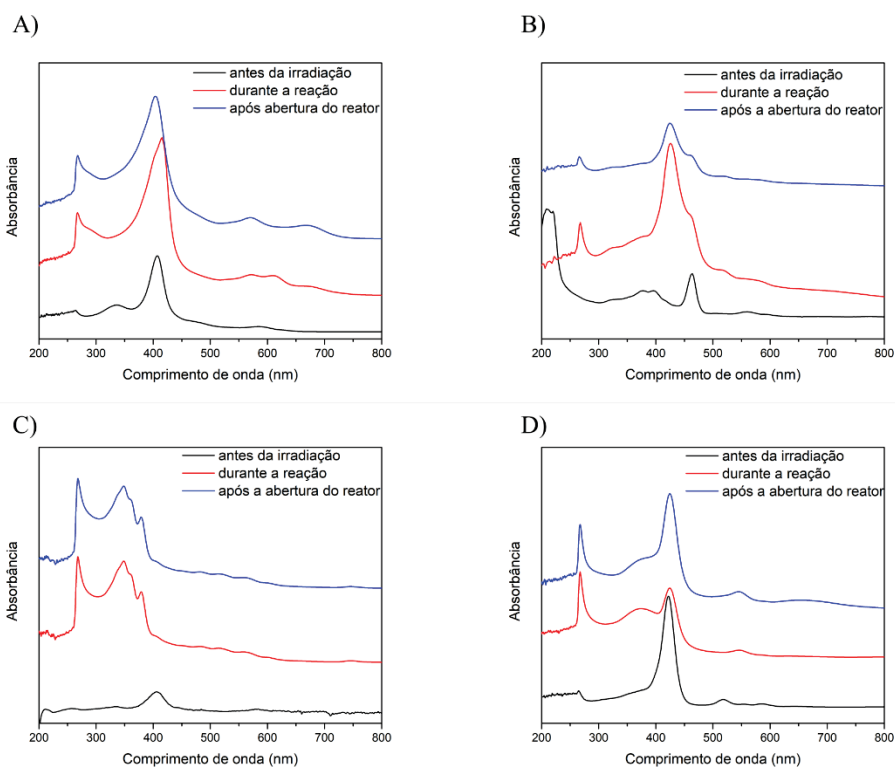


Figura 77. Espectros eletrônico na região do UVVIS registrados para as soluções de: A) FeP, B) MnP, C) [H₂(TDFSP)] e D) [H₂(T4MPyP)] durante e após seu uso como catalisadores nas reações descritas na Figura 71, mostrando as diferenças espectrais correspondentes às mudanças de cor observadas entre a Figura 72 e a Figura 75

Ao final da reação quando os sistemas de reação são abertos, expondo a reação a atmosfera ambiente, observa-se que as soluções adquirem uma cor verde característica de espécies clorina. Tal resultado sugere que após redução total ou parcial das porfirinas e metaloporfirinas a isobacterioclorinas, ao serem expostas ao ar, essas espécies são oxidadas a clorina e possivelmente também a porfirina, visto que, pelos espectros apresentados nas linhas azuis da Figura 77, fica claro a presença de diferentes bandas que podem ser atribuídas a diferentes espécies em solução. A presença em solução de diferentes espécies de macrociclos tetrapirrólicos, como sugerem os espectros de UVVIS registrados, durante a reação catalítica sugerem o envolvimento de tais espécies na reação catalítica de produção de hidrogênio aqui estudada em meio de água/TEOA.

Devido à natureza do sistema de reação e velocidade das mudanças das espécies envolvidas na reação, só foi possível monitorar a reação por UVVIS durante a etapa em que a cor persistiu após o início da reação por meio da transferência de uma

alíquota da reação para uma célula espectrofotométrica purgada com argônio e selada com filme plástico e da cor esverdeada ao fim da reação após a abertura do sistema.

A Figura 78 apresenta os resultados de TOF (frequência de *turnover* = (quantidade de matéria de produto/quantidade de matéria de catalisador)/por hora) para a evolução de hidrogênio (apresentados na Figura 68). Para tanto foi considerada a quantidade de matéria total de hidrogênio produzida em 6 horas de reação. Para a obtenção do gráfico descrevendo os resultados catalíticos na forma de frequência de *turnover* foram considerados para os experimentos realizados com os sólidos de óxido de zinco que toda a massa de sólido utilizada correspondia a quantidade de matéria de catalisador. Por outro lado, nos experimentos empregando os sólidos contendo metaloporfirinas immobilizadas em ZnO apenas a quantidade de metaloporfirina no sólido foi considerada como cataliticamente ativa e a quantidade de matéria do catalisador metaloporfirina utilizada na reação foi determinada por meio do conhecimento do valor do *loading* de cada material descrito na Tabela 5. Além disso, na Tabela 9 encontram-se os valores de TOF calculados a cada hora ao longo das reações para cada sólido.

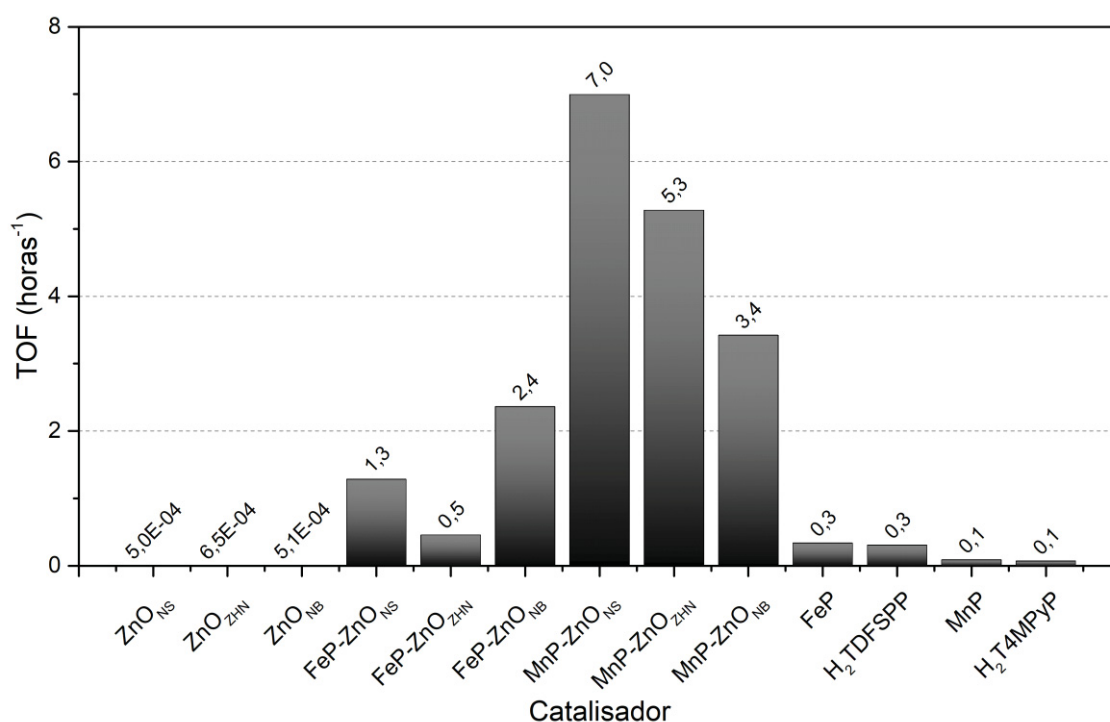


Figura 78. Dados dos resultados de evolução de hidrogênio apresentados na Figura 68 representados na forma de frequência de *turnover*, ou seja a (quantidade de matéria de H₂ produzida/quantidade de matéria do catalisador)/6 horas)

Tabela 9. Frequência de *turnover* calculada hora a hora para os sólidos utilizados como catalisadores na reação de evolução de gás hidrogênio neste trabalho.

	Catalisadores	Tempo usado para o cálculo (h)					
		1	2	3	4	5	6
Valor de TOF (h ⁻¹)	ZnO _{NS}	0,00071	0,00071	0,00059	0,00088	0,00053	0,00050
	ZnO _{ZHN}	0,0010	0,00096	0,00080	0,00075	0,00068	0,00065
	ZnO _{NB}	0,00074	0,00074	0,00066	0,00062	0,00055	0,00051
	FeP-ZnO _{NS}	0,76	1,44	1,12	1,16	1,48	1,28
	FeP-ZnO _{ZHN}	3,05	1,98	1,55	1,18	1,04	0,45
	FeP-ZnO _{NB}	4,59	4,28	3,55	2,97	2,59	2,36
	MnP-ZnO _{NS}	7,87	5,96	6,58	6,63	7,44	7,00
	MnP-ZnO _{ZHN}	12,40	9,07	7,20	6,01	5,59	5,28
	MnP-ZnO _{NB}	8,25	5,79	4,60	4,12	3,74	3,42
	FeP	0,48	0,46	0,43	0,51	0,36	0,30
	[H ₂ (TDFSPP)]	0,88	0,57	0,44	0,37	0,33	0,30
	MnP	0,045	0,063	0,072	0,092	0,096	0,089
	[H ₂ (T4MPyP)]	0,061	0,069	0,073	0,072	0,072	0,071

Os resultados apresentados na Figura 78 e na Tabela 9 mostram que nas reações onde apenas os óxidos ZnO_{NB}, ZnO_{NS} e ZnO_{ZHN} são empregados como catalisadores os menores valores de TOF nas 6 horas analisadas são obtidos, sugerindo que os óxidos não atuam como catalisadores eficientes na reação investigada e assistida por luz, e em geral quando são analisados os valores de TOF em tempos menores que o de 6 horas (Tabela 9) a mesma tendência é observada.

Os valores de TOF para as reações envolvendo porfirinas e metaloporfirinas (catalise homogênea) apresentam-se levemente superiores aos resultados apresentados pelos óxidos. No entanto, esses valores de TOF não ultrapassam 0,5 h⁻¹. Os valores de TOF aumentam um pouco pois como já discutido anteriormente, essas moléculas (ou seus derivados reduzidos) são capazes de gerar hidrogênio por si só quando irradiadas sugerindo que são capazes de aproveitar mais da radiação incidida sobre o sistema durante a reação.

Para a MnP e sua respectiva porfirina base livre [H₂(T4MPyP)] os valores de TOF observado na primeira e segunda hora são menores do que os demais, o que talvez possa estar relacionado com o fenômeno de mudança de cor observado para este

sistema, sendo que se as espécies responsáveis pela produção de gás hidrogênio no sistema são os derivados reduzidos, nestas duas primeiras horas, estes ainda devem estar sendo formados no sistema afetando assim sua cinética.

Ainda com relação a catalise homogênea e os valores de TOF, observa-se novamente que os valores de TOF ao fim da reação parecem não ser dependente da presença do íon metálico para uma mesma porfirina visto que os valores de TOF para o ligante e o complexo dele derivado são iguais.

Por outro lado, quando se analisa a TOF dos sólidos de ZnO contendo FeP e MnP imobilizadas os valores de TOF se diferem dependendo da metaloporfirina e do ZnO suporte.

Analisando os valores de TOF, os sólidos contendo MnP apresentaram os maiores valores se comparado aos sólidos contendo FeP. Além disso para os sólidos contendo MnP, o sólido de ZnO_{NS} apresentou o maior valor enquanto que para os sólidos contendo FeP, o sólido que apresentou o maior TOF foi o ZnO_{NB}.

Os resultados catalíticos quando expressos em valores de TOF são diferentes dos resultados catalíticos quando expressos em valores de quantidade de matéria de gás hidrogênio por massa de catalisador (Figura 68). Esse fato aparentemente contraditório pode ser explicado se for considerado a diferença relativa de potencial entre o LUMO das porfirinas e a banda de condução do ZnO.

Com relação aos sólidos contendo MnP, uma vez que o LUMO da MnP tem potencial menor do que o da banda de condução do ZnO (Figura 70) pode-se considerar que, além do incremento catalítico gerado pela interação com a radiação no visível, a MnP também pode receber elétrons da banda de condução do ZnO que está sendo excitada pela radiação na faixa do ultravioleta, fazendo com que neste sistema o óxido de zinco atue como antena para a MnP aumentando a sua eficiência catalítica. Como no cálculo do TOF só se considera a quantidade de matéria de MnP e não de ZnO, podemos inferir então que uma grande quantidade de matéria de produto produzida pela ação da luz sobre ZnO e MnP está sendo dívida por uma pequena quantidade de matéria de somente uma das espécies catalíticas, a MnP. Além disso a diferença de energia entre HOMO e LUMO nesse caso é menor do que na FeP, o que pode favorecer cineticamente a reação, também contribuindo para os valores de TOF aumentados.

Por outro lado, no caso da FeP, que tem seu LUMO em potencial mais negativo do que a banda de condução do ZnO o mesmo comportamento observado para os sólidos contendo MnP não é possível, sendo que o único incremento da atividade da

FeP é proveniente de sua interação com a radiação na região do visível. Sendo assim, essa aparente contradição de apresentação de resultados catalíticos pode ser entendida a luz do diagrama proposto na Figura 70.

Finalmente, é interessante notar que o sólido resultante da imobilização de MnP em ZnO_{NS} apresentou um resultado muito superior aos demais sólidos investigados (Figura 78) sugerindo que as diferenças morfológicas desses sólido de ZnO bem como as diferenças na sua área superficial (ZnO_{NS} área superficial 37,04 m²/g, Tabela 4) de fato podem agir positivamente nos resultados catalíticos observados.

De qualquer forma, os resultados apresentados nas Figura 68 e Figura 78 sugerem que a imobilização de metaloporfirinas, a exemplo da FeP e MnP estudadas nesse trabalho, em sólidos ZnO resulta em melhores catalisadores para a produção de hidrogênio a partir da água, nas condições aqui investigadas, que os sólidos semicondutores ZnO produzidos de diferentes maneiras, resultando em matérias com pequenas diferenças morfológicas e texturais.

7.2 CONCLUSÕES PARCIAIS REFERENTES À PARTE 2

Os diferentes sólidos de óxido de zinco com diferentes morfologias e texturas sintetizados neste trabalho bem como os sólidos resultantes da imobilização de uma MnP ou FeP foram investigados como catalisadores em reações fotocatalíticas de produção de hidrogênio a partir da água. Os diferentes sólidos de ZnO estudados mostraram desempenho catalítico modesto e nenhuma correlação com a área superficial ou a morfologia desses sólidos pode ser feita. Porém, considerando os ZnO contendo metaloporfirinas FeP e MnP imobilizadas o desempenho catalítico foi muito superior, mostrando uma ação sinérgica do sólido suporte-metaloporfirina-luz.

Por meio dos estudos de voltametria cíclica foi possível estimar os valores de energia dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO das metaloporfirinas e relacioná-los com os potenciais das bandas de valência e de condução do ZnO. Desta forma foi possível propor, baseado nos resultados catalíticos e no diagrama de energia que para os sólidos contendo a FeP, que a metaloporfirina serve como antena para o ZnO captando a radiação na região do visível e transferindo elétrons para a banda de condução do óxido, explicando assim o grande incremento do desempenho catalítico dos materiais FeP-ZnO em relação ao desempenho do ZnO correspondente e quando se compara com os sistemas contendo MnP.

Por outro lado, quando se analisa os valores de frequências de *turnover* (TOF) dos diferentes sistemas estudados, é possível notar, que apesar do grande desempenho catalítico dos sistemas FeP-ZnO, de fato o sistema que apresenta o maior efeito sinérgico metaloporfirina-ZnO-Luz são os sólidos de MnP-ZnO. Esse fato pode ser explicado levando-se em consideração as relações em quantidade de matéria das espécies catalíticas envolvidas na reação. Além disso, observa-se as maiores diferenças de valores de TOF entre os resultados das reações da catalise homogênea (utilizando somente a MnP) e os da catálise heterogênea (utilizando MnP-ZnO).

Tabela 10. Resumo dos resultados obtidos para a geração de gás hidrogênio nas reações catalisadas pelos diversos sólidos ao fim do tempo de 6 horas.

Catalisador	Fase	Quantidade de H ₂ produzida em 6 horas (μmol de H ₂ /g)	TOF em 6 horas (horas ⁻¹)
H2TDFSP	Homogênea	1575,64	0,3
H2T4MPyP	Homogênea	520,25	0,1
FeP	Homogênea	1616,37	0,3
MnP	Homogênea	585,81	0,1
ZnO _{NB}	Heterogênea	37,42	5,1·10 ⁻⁴
ZnO _{NS}	Heterogênea	15,33	5·10 ⁻⁴
ZnO _{ZHN}	Heterogênea	58,74	6,5·10 ⁻⁴
FeP-ZnO _{NB}	Heterogênea	129,04	2,4
FeP-ZnO _{NS}	Heterogênea	55,82	1,3
FeP-ZnO _{ZHN}	Heterogênea	119,63	0,5
MnP-ZnO _{NB}	Heterogênea	52,16	3,4
MnP-ZnO _{NS}	Heterogênea	47,42	7,0
MnP-ZnO _{ZHN}	Heterogênea	73,16	5,3

Por fim, é possível concluir que, apesar de ainda preliminares, os resultados catalíticos aqui apresentados e compilados na Tabela 10 mostraram-se promissores apresentando sistemas catalíticos para a geração fotocatalítica de hidrogênio baseados em sólidos resultantes da imobilização de metaloporfirinas em ZnO preparados com metodologias que resultaram em pequenas diferenças morfológicas e texturais. Esses sistemas catalíticos de maneira geral são simples se comparados aos compósitos multi-componentes explorados pela literatura relacionada.

8 CONCLUSÕES DESSE TRABALHO

Baseando-se nos resultados mostrados a longo deste trabalho foi possível notar que a síntese de óxidos de zinco com morfologias nem sempre é tão trivial, e que pequenas mudanças ao longo do procedimento sintético podem resultar em produtos com diferentes propriedades. Um dos objetivos deste trabalho era o de se verificar se as diferenças morfológicas causadas pelos diferentes procedimentos sintéticos levariam a sólidos com diferentes atividades catalíticas em função de suas morfologias e, eventualmente, propriedades texturais. Findado esse trabalho, observamos que dependendo do sistema catalítico estudados os fatores morfologia e textura podem afetar substancialmente o resultado catalítico.

Quando avaliados somente os diferentes óxidos utilizados neste trabalho, ZnO_C , ZnO_{NB} , ZnO_{NF} , ZnO_{NS} e ZnO_{ZHN} algumas diferenças de comportamento já são notadas durante a imobilização de metaloporfirinas, visto que mesmo partindo-se de quantidades similares dos diferentes ZnO preparados e de metaloporfirinas de ferro ou de manganês, diferentes valores de *loading* foram obtidos.

Quanto ao uso dos ZnO preparados como catalisadores em reações no escuro ou assistidas por luz, tanto de oxidação de substratos orgânicos (corante MB e cicloexano) quanto de geração de hidrogênio, os experimentos mostraram também diferentes resultados que sugerem a influências das diferentes morfologias bem como propriedades texturais dos sólidos preparados

Com relação as reações de oxidação, de forma geral observou-se que as metaloporfirinas presentes nos sólidos catalíticos imobilizadas em ZnO são de fato as espécies catalíticas relevantes nos sólidos estudados e os resultados catalíticos sugerem o envolvimento de mecanismos catalíticos consagrados e relacionados a ação das metaloporfirinas como catalisadores de oxidação.

Esse fato pode ser confirmado pela observação de que tanto os resultados de rendimento quanto de seletividade obtidos para os diferentes sólidos investigados são semelhantes aos resultados obtidos quando apenas as metaloporfirinas foram utilizadas como catalisadores (catálise homogênea).

Semelhantemente ao observado nas reações de oxidação, as reações catalíticas de redução de água para a geração hidrogênio fotoassistida empregando apenas os óxidos preparados apresentou baixo rendimento de produção de hidrogênio. No entanto quando óxidos contendo metaloporfirinas imobilizadas foram utilizados como

catalisadores da reação, grande incremento catalítico foi observado mostrando o efeito positivo da presença das metaloporfirinas no semiconductor oxido de zinco nas reações fotocatalíticas de produção de hidrogênio.

Com base nos resultados da voltametria cíclica, pode se inferir que, apesar de tanto os sólidos de ZnO contendo a MnP quanto os contendo a FeP apresentarem incremento dos resultados catalíticos com relação as reações empregando os solidos de ZnO correspondentes, apenas nos sólidos contendo a FeP imobilizada esse complexo pode estar desempenhando o papel inicialmente idealizado a ele, onde atuaria como uma antena na captação de energia luminosa na região do visível gerando espécies excitadas capazes de transferir elétrons para a banda de condução do ZnO. Apesar da MnP ser capaz de interagir com a radiação na faixa do visível, os resultados de voltametria sugerem que ela não é capaz de promover a injeção de elétrons para a banda de valência do semiconductor.

A semelhança dos resultados catalíticos apresentados pelos compostos metaloporfirinas FeP e MnP e suas respectivas bases livres ($[H_2(TDFSPP)]$ e $[H_2(T4MPyP)]$) sugeriram que talvez não haja uma influência direta do íon metálico no resultado catalítico de produção de hidrogênio obtido. Além disso, os resultados apresentados nesse trabalho sugerem que outras espécies macrocíclicas resultantes da redução das porfirinas e metaloporfirinas também podem estar envolvidas no mecanismo catalítico de redução de água a hidrogênio.

Finalmente, as pequenas diferenças observadas nos resultados catalíticos empregando os diferentes sólidos resultantes da imobilização de uma FeP e uma MnP nos diferentes sólidos de ZnO preparados neste trabalho sugerem que as diferenças morfológicas e principalmente texturais resultaram em diferenças sutis de comportamento catalítico.

REFERÊNCIAS

- [1] J. Eilks, Ingo Sjöström, V. Zuin, The responsibility of Chemists for a better world: challenges and potentialities beyond the lab, *Rev. Bras. Ensino Química*. 12 (2017) 97–106.
- [2] V. Polshettiwar, R.S. Varma, Green chemistry by nano-catalysis, *Green Chem.* 12 (2010) 743. doi:10.1039/b921171c.
- [3] M. Burmeister, F. Rauch, I. Eilks, Education for Sustainable Development (ESD) and chemistry education, *Chem. Educ. Res. Pract.* 13 (2012) 59–68. doi:10.1039/c1rp90060a.
- [4] UN, Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future, (1987). <http://www.un-documents.net/wced-ocf.htm> (accessed November 9, 2021).
- [5] P. Anastas, N. Eghbali, Green Chemistry: Principles and Practice, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 301–312. doi:10.1039/B918763B.
- [6] S.A. Matlin, G. Mehta, H. Hopf, A. Krief, The role of chemistry in inventing a sustainable future, *Nat. Chem.* 7 (2015) 941–943. doi:10.1038/nchem.2389.
- [7] R.T. Baker, W. Tumas, Toward greener chemistry, *Science* (80-.). 284 (1999) 1477–1479. doi:10.1126/science.284.5419.1477.
- [8] G.J. Hutchings, C.R.A. Catlow, C. Hardacre, M.G. Davidson, Catalysis making the world a better place: Satellite meeting, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 374 (2016). doi:10.1098/rsta.2015.0358.
- [9] D.L. Nelson, M.M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*, 4th ed., Freeman and Company, New York, NY, 2005.
- [10] J.T. Groves, High-valent iron in chemical and biological oxidations, *J. Inorg. Biochem.* 100 (2006) 434–447. doi:10.1016/j.jinorgbio.2006.01.012.
- [11] J.D. Lipscomb, Biochemistry of the Soluble Methane Monooxygenase, *Annu. Rev. Microbiol.* 48 (1994) 371–399. doi:10.1146/annurev.mi.48.100194.002103.
- [12] A.B. McQuarters, M.W. Wolf, A.P. Hunt, N. Lehnert, 1958 - 2014: After 56 years of research, cytochrome p450 reactivity is finally explained, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 53 (2014) 4750–4752. doi:10.1002/anie.201402404.
- [13] B. Meunier, Metalloporphyrins as versatile Catalysts for oxidation Reactions and oxidative DNA Cleavage, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1411–1456.
- [14] D. Mansuy, Biomimetic catalysts for selective oxidation in organic chemistry, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 741–746.
- [15] M. Fontecave, D. Mansuy, Monooxygenase-like oxidations of olefins and alkanes catalyzed by manganese porphyrins : comparison of systems involving either O₂ and ascorbate or iodosylbenzene, *Tetrahedron.* 40 (1984) 4297–4311. doi:10.1016/S0040-4020(01)98805-2.
- [16] V.W. Rodwell, R.K. Murray, *Porphyrins & Bile Pigments*, in: Harper's *Illus. Biochem.*, McGraw-Hill Education, New York, NY, 2015. <http://mhmedical.com/content.aspx?aid=1106058082>.
- [17] D. Mansuy, A brief history of the contribution of metalloporphyrin models to

- cytochrome P450 chemistry and oxidation catalysis, *Comptes Rendus Chim.* 10 (2007) 392–413. doi:10.1016/j.crci.2006.11.001.
- [18] W. Kaim, B. Schwederski, A. Klein, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, John Wiley and Sons INC., New York, NY, 1994.
- [19] S. Jin, T.M. Makris, T.A. Bryson, S.G. Sligar, J.H. Dawson, Epoxidation of olefins by hydroperoxo-ferric cytochrome P450, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 3406–3407. doi:10.1021/ja029272n.
- [20] W. Liu, M.J. Cheng, R.J. Nielsen, W.A. Goddard, J.T. Groves, Probing the C-O Bond-Formation Step in Metalloporphyrin-Catalyzed C-H Oxygenation Reactions, *ACS Catal.* 7 (2017) 4182–4188. doi:10.1021/acscatal.7b00655.
- [21] S. Nakagaki, G.K.B. Ferreira, G.M. Ucoski, K.A.D.F. Castro, Chemical Reactions Catalyzed by Metalloporphyrin-Based Metal-Organic Frameworks, *Molecules.* 18 (2013) 7279–7308. doi:10.3390/molecules18067279.
- [22] G.S. Machado, P.B. Groszewicz, K.A.D. de F. Castro, F. Wypych, S. Nakagaki, Catalysts for heterogeneous oxidation reaction based on metalloporphyrins immobilized on kaolinite modified with triethanolamine., *J. Colloid Interface Sci.* 374 (2012) 278–86. doi:10.1016/j.jcis.2012.02.014.
- [23] S. Nakagaki, K.A.D.F. Castro, G.M. Ucoski, M. Halma, V. Prévot, C. Forano, F. Wypych, Anionic iron(III) porphyrin immobilized on/into exfoliated macroporous layered double hydroxides as catalyst for oxidation reactions, *J. Braz. Chem. Soc.* 25 (2014) 2329–2338. doi:10.5935/0103-5053.20140241.
- [24] G.S. Machado, G.G.C. Arízaga, F. Wypych, S. Nakagaki, Immobilization of anionic metalloporphyrins on zinc hydroxide nitrate and study of an unusual catalytic activity, *J. Catal.* 274 (2010) 130–141. doi:10.1016/j.jcat.2010.06.012.
- [25] L.R. Milgrom, *The Colours of Life: An introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*, Oxford University Press, New York, United States of America, 1997.
- [26] R.J. Fiel, Porphyrin-nucleic acid interactions: a review., *J. Biomol. Struct. Dyn.* 6 (1989) 1259–1274. doi:10.1080/07391102.1989.10506549.
- [27] W. Kaim, B. Schwederski, A. Klein, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, 2013.
- [28] K.C.M. Westrup, R.M. da Silva, K.M. Mantovani, L. Bach, J.F. Stival, P.G.P. Zamora, F. Wypych, G.S. Machado, S. Nakagaki, Light-assisted cyclohexane oxidation catalysis by a manganese(III) porphyrin immobilized onto zinc hydroxide salt and zinc oxide obtained by zinc hydroxide salt hydrothermal decomposition, *Appl. Catal. A Gen.* 602 (2020) 117708. doi:10.1016/j.apcata.2020.117708.
- [29] J.T. Groves, T.E. Nemo, R.S. Myers, Hydroxylation and epoxidation catalyzed by iron-porphine complexes. Oxygen transfer from iodobenzene, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1032–1033. doi:10.1021/ja00498a040.
- [30] J.R. Lindsay Smith, Y. Iamamoto, F.S. Vinhado, Oxidation of alkanes by iodobenzene (PhIO) catalysed by supported Mn(III) porphyrins: Activity and mechanism, *J. Mol. Catal. A Chem.* 252 (2006) 23–30. doi:10.1016/j.molcata.2006.01.064.
- [31] G.M. Ucoski, K.A.D.F. Castro, K.J. Ciuffi, G.P. Ricci, J.A. Marques, F.S. Nunes, S. Nakagaki, Use of iron and manganese porphyrins in solution and immobilized on silica obtained by the sol-gel process as catalyst in the oxidation of organic

- substrates, *Appl. Catal. A Gen.* 404 (2011) 120–128. doi:10.1016/j.apcata.2011.07.019.
- [32] S. Nakagaki, F.L. Benedito, F. Wypych, Anionic iron(III) porphyrin immobilized on silanized kaolinite as catalyst for oxidation reactions, *J. Mol. Catal. A Chem.* 217 (2004) 121–131. doi:10.1016/j.molcata.2004.03.004.
- [33] M. Halma, F. Wypych, S.M. Drechsel, S. Nakagaki, Synthesis, characterization and catalytic behavior of iron porphyrins immobilized in layered double hydroxides, *J. Porphyr. Phthalocyanines.* 06 (2002) 502–513. doi:10.1142/S1088424602000634.
- [34] D. Dolphin, T.G. Traylor, L.Y. Xie, Polyhaloporphyrins: Unusual Ligands for Metals and Metal-Catalyzed Oxidations, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 251–259. doi:10.1021/ar960126u.
- [35] Z. Gross, L. Simkhovich, Hydroxylation of simple alkanes by iodosylbenzene is catalyzed more efficiently by second than by third generation iron(III) porphyrins, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 8171–8174. doi:10.1016/S0040-4039(98)01820-6.
- [36] G. de Freitas Silva, D.C. da Silva, A.S. Guimarães, E. do Nascimento, J.S. Rebouças, M.P. de Araujo, M.E.M.D. de Carvalho, Y.M. Idemori, Cyclohexane hydroxylation by iodosylbenzene and iodobenzene diacetate catalyzed by a new β -octahalogenated Mn-porphyrin complex: The effect of meso-3-pyridyl substituents, *J. Mol. Catal. A Chem.* 266 (2007) 274–283. doi:10.1016/j.molcata.2006.11.003.
- [37] J.T. Groves, T.E. Nemo, Epoxidation reactions catalyzed by iron porphyrins. Oxygen transfer from iodosylbenzene, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5786–5791. doi:10.1021/ja00356a015.
- [38] A.M. Meireles, A.S. Guimarães, G.R. Querino, K.A.D. de F. Castro, S. Nakagaki, G. DeFreitas-Silva, Exploring manganese pyridylporphyrin isomers for cyclohexane oxidation: First-generation catalysts are better than third-generation ones, *Appl. Organomet. Chem.* 35 (2021). doi:10.1002/aoc.6400.
- [39] M. Halma, K.A.D.F. Castro, V. Prévot, C. Forano, F. Wypych, S. Nakagaki, Immobilization of anionic iron(III) porphyrins into ordered macroporous layered double hydroxides and investigation of catalytic activity in oxidation reactions, *J. Mol. Catal. A Chem.* 310 (2009) 42–50. doi:10.1016/j.molcata.2009.05.017.
- [40] M. Halma, A. Bail, F. Wypych, S. Nakagaki, Catalytic activity of anionic iron(III) porphyrins immobilized on grafted disordered silica obtained from acidic leached chrysotile, *J. Mol. Catal. A Chem.* 243 (2006) 44–51. doi:10.1016/j.molcata.2005.08.019.
- [41] M.G. da Rocha, S. Nakagaki, G.M. Ucoski, F. Wypych, G. Sippel Machado, Comparison between catalytic activities of two zinc layered hydroxide salts in brilliant green organic dye bleaching, *J. Colloid Interface Sci.* 541 (2019) 425–433. doi:10.1016/j.jcis.2019.01.111.
- [42] G.M. Ucoski, F.S. Nunes, G. Freitas-Silva, Y.M. Idemori, S. Nakagaki, Metalloporphyrins immobilized on silica-coated Fe₃O₄ nanoparticles: Magnetically recoverable catalysts for the oxidation of organic substrates, *Appl. Catal. A Gen.* 459 (2013) 121–130. doi:10.1016/j.apcata.2013.03.012.
- [43] S. Nakagaki, K.M. Mantovani, G.S. Machado, K.A.D.F. Castro, F. Wypych, Recent advances in solid catalysts obtained by metalloporphyrins immobilization on layered anionic exchangers: A short review and some new catalytic results,

- Molecules. 21 (2016). doi:10.3390/molecules21030291.
- [44] K.M. Mantovani, J.F. Stival, F. Wypych, L. Bach, P.G. Peralta Zamora, M. Luiza Rocco, S. Nakagaki, Unusual catalytic activity after simultaneous immobilization of two metalloporphyrins on hydrozincite/nanocrystalline anatase, *J. Catal.* 352 (2017) 442–451. doi:10.1016/j.jcat.2017.06.015.
- [45] S. Nakagaki, G.S. Machado, M. Halma, A.S. Maragon, K.A.D.F. Castro, N. Mattoso, F. Wypych, Immobilization of iron porphyrins in tubular kaolinite obtained by an intercalation/delamination procedure, *J. Catal.* 242 (2006) 110–117. doi:10.1016/j.jcat.2006.06.003.
- [46] K.A.D.F. Castro, F. Wypych, A. Antonangelo, K.M. Mantovani, A. Bail, G.M. Ucoski, K.J. Ciuffi, T.E. Cintra, S. Nakagaki, Selective oxidation catalysts obtained by immobilization of iron(III) porphyrins on thiosalicylic acid-modified Mg-Al layered double hydroxides, *J. Colloid Interface Sci.* 478 (2016) 374–383. doi:10.1016/j.jcis.2016.06.023.
- [47] G.M. Ucoski, V.H.A. Pinto, G. DeFreitas-Silva, J.S. Rebouças, I. Mazzaro, F.S. Nunes, S. Nakagaki, Magnetic HMS silica as a Support to Immobilization of Catalysts Based on Cationic Manganese Porphyrins, *ChemistrySelect.* 2 (2017) 3703–3715. doi:10.1002/slct.201700501.
- [48] J.M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell, Molecular Sieve Catalysts for the Regioselective and Shape- Selective Oxyfunctionalization of Alkanes in Air, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 191–200. doi:10.1021/ar970020e.
- [49] G.M. Ucoski, V.H.A. Pinto, G. de Freitas-Silva, J.S. Rebouças, R. Marcos da Silva, I. Mazzaro, F.S. Nunes, S. Nakagaki, Manganese porphyrins immobilized on magnetic SBA-15 mesoporous silica as selective and efficient catalysts for cyclic and linear alkane oxidation, *Microporous Mesoporous Mater.* 265 (2018) 84–97. doi:10.1016/j.micromeso.2018.02.003.
- [50] J. Kaizer, E.J. Klinker, N.Y. Oh, J.U. Rohde, W.J. Song, A. Stubna, J. Kim, E. Münck, W. Nam, L. Que, Nonheme FeIVO Complexes That Can Oxidize the C-H Bonds of Cyclohexane at Room Temperature, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 472–473. doi:10.1021/ja037288n.
- [51] F. Wypych, G.A.A. Bubniak, M. Halma, S. Nakagaki, Exfoliation and immobilization of anionic iron porphyrin in layered double hydroxides, *J. Colloid Interface Sci.* 264 (2003) 203–207. doi:10.1016/S0021-9797(03)00374-6.
- [52] F.L. Benedito, S. Nakagaki, A.A. Saczk, P.G. Peralta-Zamora, C.M.M. Costa, Study of metalloporphyrin covalently bound to silica as catalyst in the ortho-dianisidine oxidation, *Appl. Catal. A Gen.* 250 (2003) 1–11. doi:10.1016/S0926-860X(02)00663-4.
- [53] L. Barloy, J.P. Lallier, P. Battioni, D. Mansuy, Manganese-porphyrins absorbed and intercalated in different mineral matrices: preparation and compared properties as catalysts for alkene and alkane oxidation, *New J. Chem.* 16 (1992) 71.
- [54] S. Nakagaki, K.A.D.F. Castro, G.S. Machado, M. Halma, S.M. Drechsel, F. Wypych, Catalytic activity in oxidation reactions of anionic iron(III) porphyrins immobilized on raw and grafted chrysotile, *J. Braz. Chem. Soc.* 17 (2006) 1672–1678.
- [55] S. Nakagaki, M. Halma, A. Bail, G.G.C. Arízaga, F. Wypych, First insight into catalytic activity of anionic iron porphyrins immobilized on exfoliated layered

- double hydroxides., *J. Colloid Interface Sci.* 281 (2005) 417–23. doi:10.1016/j.jcis.2004.08.098.
- [56] S. Nakagaki, A.R. Ramos, F.L. Benedito, P.G. Peralta-Zamora, A.J.G. Zarbin, Immobilization of iron porphyrins into porous vycor glass: characterization and study of catalytic activity, *J. Mol. Catal. A Chem.* 185 (2002) 203–210. doi:10.1016/S1381-1169(02)00025-0.
- [57] A.M. Machado, F. Wypych, S.M. Drechsel, S. Nakagaki, Study of the Catalytic Behavior of Montmorillonite/Iron(III) and Mn(III) Cationic Porphyrins, *J. Colloid Interface Sci.* 254 (2002) 158–164. doi:10.1006/jcis.2002.8488.
- [58] Y. Lan, Y. Lu, Z. Ren, Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications, *Nano Energy.* 2 (2013) 1031–1045. doi:10.1016/j.nanoen.2013.04.002.
- [59] J. Barber, Photosynthetic energy conversion: natural and artificial., *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 185–96. doi:10.1039/b802262n.
- [60] K. Kurimoto, T. Yamazaki, Y. Suzuri, Y. Nabetani, S. Onuki, S. Takagi, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, Hydrogen evolution coupled with the photochemical oxygenation of cyclohexene with water sensitized by tin(IV) porphyrins by visible light., *Photochem. Photobiol. Sci.* 13 (2014) 154–6. doi:10.1039/c3pp50271f.
- [61] Y. Zhou, W. Yang, M. Qin, H. Zhao, Self-assembly of metal-organic framework thin films containing metalloporphyrin and their photocatalytic activity under visible light, *Appl. Organomet. Chem.* 30 (2016) 188–192. doi:10.1002/aoc.3415.
- [62] C.-W. Lee, H.-P. Lu, C.-M. Lan, Y.-L. Huang, Y.-R. Liang, W.-N. Yen, Y.-C. Liu, Y.-S. Lin, E.W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, Novel Zinc Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells: Synthesis and Spectral, Electrochemical, and Photovoltaic Properties, *Chem. – A Eur. J.* 15 (2009) 1403–1412. doi:10.1002/chem.200801572.
- [63] W.H. Hirschwald, Zinc Oxide: An Outstanding Example of a Binary Compound Semiconductor, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 228–234. doi:10.1021/ar00116a001.
- [64] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33–177. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001.
- [65] V.R. Venu Gopal, S. Kamila, Effect of temperature on the morphology of ZnO nanoparticles: a comparative study, *Appl. Nanosci.* 7 (2017) 75–82. doi:10.1007/s13204-017-0553-3.
- [66] R. Koutavarapu, C.V. Reddy, K. Syed, K.R. Reddy, N.P. Shetti, T.M. Aminabhavi, J. Shim, Ultra-small zinc oxide nanosheets anchored onto sodium bismuth sulfide nanoribbons as solar-driven photocatalysts for removal of toxic pollutants and photoelectrocatalytic water oxidation, *Chemosphere.* 267 (2021) 128559. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.128559.
- [67] J. Becker, K.R. Raghupathi, J. St. Pierre, D. Zhao, R.T. Koodali, Tuning of the crystallite and particle sizes of ZnO nanocrystalline materials in solvothermal synthesis and their photocatalytic activity for dye degradation, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 13844–13850. doi:10.1021/jp2038653.
- [68] C. Pan, L. Dong, B. Qu, J. Wang, Facile synthesis and enhanced photocatalytic performance of 3D ZnO hierarchical structures, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2011) 5042–5048. doi:10.1166/jnn.2011.3887.

- [69] F. Lu, W. Cai, Y. Zhang, ZnO hierarchical micro/nanoarchitectures: Solvothermal synthesis and structurally enhanced photocatalytic performance, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 1047–1056. doi:10.1002/adfm.200700973.
- [70] J.S. Souza, K. Krambrock, M.V.B. Pinheiro, R.A. Ando, S. Guha, W.A. Alves, Visible-light photocatalytic activity of NH₄NO₃ ion-exchanged nitrogen-doped titanate and TiO₂ nanotubes, *J. Mol. Catal. A Chem.* 394 (2014) 48–56. doi:10.1016/j.molcata.2014.06.036.
- [71] J.H. Cai, J.W. Huang, H.C. Yu, L.N. Ji, Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of TiO₂ Microspheres Functionalized with Porphyrin, *Int. J. Photoenergy.* 2012 (2012) 1–10. doi:10.1155/2012/348292.
- [72] X. Li, L. Liu, S.Z. Kang, J. Mu, G. Li, Titanate nanotubes co-sensitized with cadmium sulfide nanoparticles and porphyrin zinc: Preparation and enhanced photocatalytic activity under visible light, *Catal. Commun.* 17 (2012) 136–139. doi:10.1016/j.catcom.2011.10.032.
- [73] S. Bernhardt, J. Düring, M. Wagner, S. Haschke, L. Stiegler, A. Hirsch, F. Gröhn, P.J. Bachmann, P.A. Hirsch, P.F. Gröhn, Tuneable Photocatalytic Activity of PEO-Stabilized ZnO+Polyoxometalate Particles in Aqueous Solution, (2018). doi:10.1002/macp.2018.
- [74] W.J. Sun, J. Li, G. Mele, Z.Q. Zhang, F.X. Zhang, Enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B by surface modification of ZnO with copper (II) porphyrin under both UV-vis and visible light irradiation, *J. Mol. Catal. A Chem.* 366 (2013) 84–91. doi:10.1016/j.molcata.2012.09.010.
- [75] X. Li, Y. Cheng, S. Kang, J. Mu, Preparation and enhanced visible light-driven catalytic activity of ZnO microrods sensitized by porphyrin heteroaggregate, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 6705–6709. doi:10.1016/j.apsusc.2010.04.074.
- [76] J. Düring, F. Gröhn, ZnO nanorods assembled with different porphyrins – size-tunable hybrid particles, *RSC Adv.* 7 (2017) 3321–3330. doi:10.1039/C6RA26964H.
- [77] J. Düring, S. Bernhardt, F. Gröhn, Zinc Oxide-Porphyrin Hybrid Rhombuses: Catalytically Active Microstructures via Self-Assembly, *Part. Part. Syst. Charact.* 34 (2017) 1600421. doi:10.1002/ppsc.201600421.
- [78] J.G. Sharefkin, H. Saltzman, Iodobenzene Diacetate, *Org. Synth.* 43 (1963) 62. doi:10.15227/orgsyn.043.0062.
- [79] G.H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, R.C. Denney, Quantitative Chemical Analysis, 1989. doi:10.1016/0160-9327(90)90087-8.
- [80] A.M.R. Gonsalves, M.M. Pereira, A new look into the rothemund meso-tetraalkyl and tetraarylporphyrin synthesis, *J. Heterocycl. Chem.* 22 (1985) 931–933. doi:10.1002/jhet.5570220363.
- [81] J.S. Lindsey, I.C. Schreiman, H.C. Hsu, P.C. Kearney, A.M. Marguerettaz, Rothmund and Adler-Longo reactions revisited: synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 827–836. doi:10.1021/jo00381a022.
- [82] A.M.R. Gonsalves, J.M.T.B. Varejão, M.M. Pereira, Some new aspects related to the synthesis of meso-substituted porphyrins, *J. Heterocycl. Chem.* 28 (1991) 635–640. doi:10.1002/jhet.5570280317.
- [83] H. Turk, W.T. Ford, Epoxidation of styrene with aqueous hypochlorite catalyzed

- by a manganese(III) porphyrin bound to colloidal anion-exchange particles, *J. Org. Chem.* 56 (1991) 1253–1260. doi:10.1021/jo00003a058.
- [84] A.D. Adler, F.R. Longo, F. Kampas, J. Kim, On the preparation of metalloporphyrins, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 2443–2445. doi:10.1016/0022-1902(70)80535-8.
- [85] M. Gouterman, Spectra of porphyrins, *J. Mol. Spectrosc.* 6 (1961) 138–163. doi:10.1016/0022-2852(61)90236-3.
- [86] B. Cheng, E.T. Samulski, Hydrothermal synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios, *Chem. Commun.* (2004) 986. doi:10.1039/b316435g.
- [87] T. Kawano, H. Imai, Fabrication of ZnO nanoparticles with various aspect ratios through acidic and basic routes, *Cryst. Growth Des.* 6 (2006) 1054–1056. doi:10.1021/cg050338a.
- [88] G.G.C. Arizaga, K.G. Satyanarayana, F. Wypych, Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications, *Solid State Ionics.* 178 (2007) 1143–1162. doi:10.1016/j.ssi.2007.04.016.
- [89] M. Dehghani, A. Fadaei, Photocatalytic oxidation of organophosphorus pesticides using zinc oxide, *Res. J. Chem. Environ.* 16 (2012) 104–109.
- [90] M. Muruganandham, J.J. Wu, Synthesis, characterization and catalytic activity of easily recyclable zinc oxide nanobundles, *Appl. Catal. B Environ.* 80 (2008) 32–41. doi:10.1016/j.apcatb.2007.11.006.
- [91] N.A. Mirgane, V.S. Shivankar, S.B. Kotwal, G.C. Wadhawa, M.C. Sonawale, Degradation of dyes using biologically synthesized zinc oxide nanoparticles, *Mater. Today Proc.* 37 (2020) 849–853. doi:10.1016/j.matpr.2020.06.037.
- [92] D. Dodoo-Arhin, T. Asiedu, B. Agyei-Tuffour, E. Nyankson, D. Obada, J.M. Mwabora, Photocatalytic degradation of Rhodamine dyes using zinc oxide nanoparticles, *Mater. Today Proc.* 38 (2021) 809–815. doi:10.1016/j.matpr.2020.04.597.
- [93] M. Rabbani, J. Shokraiyani, R. Rahimi, R. Amrollahi, Comparison of photocatalytic activity of ZnO, Ag-ZnO, Cu-ZnO, Ag, Cu-ZnO and TPPS/ZnO for the degradation of methylene blue under UV and visible light irradiation, *Water Sci. Technol.* 00 (2021) 1–13. doi:10.2166/wst.2021.360.
- [94] S.P. Sharma, M.V.S. Suryanarayana, A.K. Nigam, A.S. Chauhan, L.N.S. Tomar, [PANI/ZnO] composite: Catalyst for solvent-free selective oxidation of sulfides, *Catal. Commun.* 10 (2009) 905–912. doi:10.1016/j.catcom.2008.12.021.
- [95] G. Wu, G. Zhao, J. Sun, X. Cao, Y. He, J. Feng, D. Li, The effect of oxygen vacancies in ZnO at an Au/ZnO interface on its catalytic selective oxidation of glycerol, *J. Catal.* 377 (2019) 271–282. doi:10.1016/j.jcat.2019.06.030.
- [96] Z. Feng, Y. Xie, F. Hao, P. Liu, H. Luo, Catalytic oxidation of cyclohexane to KA oil by zinc oxide supported manganese 5,10,15,20-tetrakis(4-nitrophenyl)porphyrin, *J. Mol. Catal. A Chem.* 410 (2015) 221–225. doi:10.1016/j.molcata.2015.09.027.
- [97] G.S. Machado, F. Wypych, S. Nakagaki, Immobilization of anionic iron(III) porphyrins onto in situ obtained zinc oxide, *J. Colloid Interface Sci.* 377 (2012) 379–386. doi:10.1016/j.jcis.2012.03.083.

- [98] S. Musić, Đ. Dragčević, S. Popović, Influence of synthesis route on the formation of ZnO particles and their morphologies, *J. Alloys Compd.* 429 (2007) 242–249. doi:10.1016/j.jallcom.2006.03.084.
- [99] S.B. Eadi, S. Kim, S.W. Jeong, Effect of Surfactant on Growth of ZnO Nanodumbbells and Their Characterization, *J. Chem.* 2017 (2017) 1–8. doi:10.1155/2017/1728345.
- [100] P. V. Adhyapak, S.P. Meshram, I.S. Mulla, S.K. Pardeshi, D.P. Amalnerkar, Controlled synthesis of zinc oxide nanoflowers by succinate-assisted hydrothermal route and their morphology-dependent photocatalytic performance, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 27 (2014) 197–206. doi:10.1016/j.mssp.2014.06.040.
- [101] Y.-K. Hsu, Y.-G. Lin, Y.-C. Chen, Polarity-dependent photoelectrochemical activity in ZnO nanostructures for solar water splitting, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 1383–1386. doi:10.1016/j.elecom.2011.08.016.
- [102] D. Mora-Fonz, T. Lazauskas, M.R. Farrow, C.R.A. Catlow, S.M. Woodley, A.A. Sokol, Why Are Polar Surfaces of ZnO Stable?, *Chem. Mater.* 29 (2017) 5306–5320. doi:10.1021/acs.chemmater.7b01487.
- [103] A.H. Moharram, S.A. Mansour, M.A. Hussein, M. Rashad, Direct precipitation and characterization of ZnO nanoparticles, *J. Nanomater.* 2014 (2014). doi:10.1155/2014/716210.
- [104] E. Erdem, Microwave power, temperature, atmospheric and light dependence of intrinsic defects in ZnO nanoparticles: A study of electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy, *J. Alloys Compd.* 605 (2014) 34–44. doi:10.1016/j.jallcom.2014.03.157.
- [105] S. Zavar, A novel three component synthesis of 2-amino-4H-chromenes derivatives using nano ZnO catalyst, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S67–S70. doi:10.1016/j.arabjc.2012.07.011.
- [106] M.A. Vergés, A. Mifsud, C.J. Serna, M.A. Verges, A. Mifsud, Formation of rod-like zinc oxide microcrystals in homogeneous solutions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 959–963. doi:https://doi.org/10.1039/FT9908600959.
- [107] L. Wang, M. Muhammed, Synthesis of zinc oxide nanoparticles with controlled morphology, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2871–2878. doi:10.1039/a907098b.
- [108] T. Biswick, W. Jones, A. Pacuła, E. Serwicka, J. Podobinski, The role of anhydrous zinc nitrate in the thermal decomposition of the zinc hydroxy nitrates $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ and $ZnOHNO_3 \cdot H_2O$, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 1171–1179. doi:10.1016/j.jssc.2007.01.012.
- [109] W. Stählin, H.R. Oswald, The infrared spectrum and thermal analysis of zinc hydroxide nitrate, *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 252–255. doi:10.1016/0022-4596(71)90037-5.
- [110] K.A.D.F. Castro, A. Bail, P.B. Groszewicz, G.S. Machado, W.H. Schreiner, F. Wypych, S. Nakagaki, New oxidation catalysts based on iron(III) porphyrins immobilized on Mg-Al layered double hydroxides modified with triethanolamine, *Appl. Catal. A Gen.* 386 (2010) 51–59. doi:10.1016/j.apcata.2010.07.031.
- [111] A. Roy, C. Forano, J.P. Besse, Layered Double Hydroxides: Present and Future, 2001. doi:10.1177/1090820X10380861.
- [112] M. Öner, J. Norwig, W.H. Meyer, G. Wegner, Control of ZnO Crystallization by a

- PEO-b-PMAA Diblock Copolymer, *Chem. Mater.* 10 (1998) 460–463. doi:10.1021/cm970450z.
- [113] H. Kumar, R. Rani, Structural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles Synthesized by Microemulsion Route, *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.* 19 (2013) 26–36. doi:10.18052/www.scipress.com/ILCPA.19.26.
- [114] H. Zhou, A. Hofstaetter, D. Hofmann, B. Meyer, Magnetic resonance studies on ZnO nanocrystals, *Microelectron. Eng.* 66 (2003) 59–64. doi:10.1016/S0167-9317(03)00025-X.
- [115] B.S. Avinash, V.S. Chaturmukha, H.S. Jayanna, C.S. Naveen, M.P. Rajeeva, B.M. Harish, S. Suresh, A.R. Lamani, Effect of particle size on band gap and DC electrical conductivity of TiO₂ nanomaterial, *AIP Conf. Proc.* 1728 (2016). doi:10.1063/1.4946477.
- [116] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganica and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, 6th ed., 2009.
- [117] R.A. Nyquist, R.O. Kagel, *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts*, Elsevier, 1971. doi:10.1016/C2009-0-22109-X.
- [118] A. Becheri, M. Dürr, P. Lo Nostro, P. Baglioni, Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers, *J. Nanoparticle Res.* 10 (2008) 679–689. doi:10.1007/s11051-007-9318-3.
- [119] G. Jain, M. Macias-Montero, T. Velusamy, P. Maguire, D. Mariotti, Porous zinc oxide nanocrystalline film deposition by atmospheric pressure plasma: Fabrication and energy band estimation, *Plasma Process. Polym.* 14 (2017) 1700052. doi:10.1002/ppap.201700052.
- [120] D. Bao, P. Gao, X. Zhu, S. Sun, Y. Wang, X. Li, Y. Chen, H. Zhou, Y. Wang, P. Yang, ZnO/ZnS Heterostructured Nanorod Arrays and Their Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution, *Chem. - A Eur. J.* 21 (2015) 12728–12734. doi:10.1002/chem.201501595.
- [121] Y. Xu, J. Jin, X. Li, Y. Han, H. Meng, T. Wang, X. Zhang, Simple synthesis of ZnO nanoflowers and its photocatalytic performances toward the photodegradation of metamitron, *Mater. Res. Bull.* 76 (2016) 235–239. doi:10.1016/j.materresbull.2015.11.062.
- [122] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. doi:10.1515/pac-2014-1117.
- [123] X. Guo, K. Wang, Y. Xu, Tartaric acid enhanced CuFe₂O₄-catalyzed heterogeneous photo-Fenton-like degradation of methylene blue, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 245 (2019) 75–84. doi:10.1016/j.mseb.2019.05.015.
- [124] A. Sandoval, C. Hernández-Ventura, T.E. Klimova, Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis, *Fuel* 198 (2017) 22–30. doi:10.1016/j.fuel.2016.11.007.
- [125] M. Shao, J. Han, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, The synthesis of hierarchical Zn–Ti layered double hydroxide for efficient visible-light photocatalysis, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 519–524. doi:10.1016/j.cej.2011.01.016.

- [126] W. Vallejo, C. Diaz-Urbe, Á. Cantillo, Methylene blue photocatalytic degradation under visible irradiation on TiO₂ thin films sensitized with Cu and Zn tetracarboxyphthalocyanines, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 299 (2015) 80–86. doi:10.1016/j.jphotochem.2014.11.009.
- [127] G.S. Machado, Desenvolvimento de sólidos destinados à catálise heterogênea a partir da interação de metalporfirinas e suportes inorgânicos para reações de oxidação de alcenos, alcanos e corantes orgânicos, Universidade Federal do Paraná, 2013.
- [128] D.R. Lemin, T. Vickerstaff, The aggregation of direct dyes and of Methylene Blue 2B in aqueous solution, *Trans. Faraday Soc.* 43 (1947) 491. doi:10.1039/tf9474300491.
- [129] I. Kazeminezhad, A. Sadollahkhani, Influence of pH on the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 4206–4215. doi:10.1007/s10854-016-4284-0.
- [130] A. Halberstdt, Tungsten-halogen lamp development, *Light. J.* 3 (1969) 14–20. <http://www.lamptech.co.uk/Documents/Journals/Thorn Lighting Journal 3.pdf>.
- [131] M.G. Retzlaff, J. Hanika, J. Beyerer, C. Dachsbacher, Physically based computer graphics for realistic image formation to simulate optical measurement systems, *J. Sensors Sens. Syst.* 6 (2017) 171–184. doi:10.5194/jsss-6-171-2017.
- [132] Y. Yamamoto, M.D. Assis, K.J. Ciuffi, H.C. Sacco, L. Iwamoto, A.J.B. Melo, O.R. Nascimento, C.M.C. Prado, Factors which affect the catalytic activity of iron(III) meso tetrakis(2,6-dichlorophenyl) porphyrin chloride in homogeneous system, *J. Mol. Catal. A Chem.* 109 (1996) 189–200. doi:10.1016/1381-1169(96)00030-1.
- [133] R.A. Sheldon, J. Dakka, Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals, *Catal. Today.* 19 (1994) 215–246.
- [134] U. Schuchardt, W.A. Carvalho, E.V. Spinacé, Why is it Interesting to Study Cyclohexane Oxidation?, *Synlett.* 1993 (1993) 713–718. doi:10.1055/s-1993-22583.
- [135] H. Yu, F. Peng, J. Tan, X. Hu, H. Wang, J. Yang, W. Zheng, Selective catalysis of the aerobic oxidation of cyclohexane in the liquid phase by carbon nanotubes, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 3978–3982. doi:10.1002/anie.201007932.
- [136] C.C. Guo, M.F. Chu, Q. Liu, Y. Liu, D.C. Guo, X.Q. Liu, Effective catalysis of simple metalloporphyrins for cyclohexane oxidation with air in the absence of additives and solvents, *Appl. Catal. A Gen.* 246 (2003) 303–309. doi:10.1016/S0926-860X(03)00061-9.
- [137] U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R.S. da Cruz, M.C. Guerreiro, D. Mandelli, E.V. Spinacé, E.L. Pires, Cyclohexane oxidation continues to be a challenge, *Appl. Catal. A Gen.* 211 (2001) 1–17. doi:10.1016/S0926-860X(01)00472-0.
- [138] G.S. Machado, G.M. Ucoski, O.J. Lima, K.J. Ciuffi, F. Wypych, S. Nakagaki, Cationic and anionic metalloporphyrins simultaneously immobilized onto raw halloysite nanoscrolls catalyze oxidation reactions, *Appl. Catal. A Gen.* 460–461 (2013) 124–131. doi:10.1016/j.apcata.2013.04.014.
- [139] G.S. Machado, F. Wypych, S. Nakagaki, Anionic iron(III) porphyrins immobilized on zinc hydroxide chloride as catalysts for heterogeneous oxidation reactions, *Appl. Catal. A Gen.* 413–414 (2012) 94–102. doi:10.1016/j.apcata.2011.10.046.

- [140] L.B. Bolzon, H.R. Airoldi, F.B. Zanardi, J.G. Granado, Y. Iamamoto, Metalloporphyrin-functionalized hexagonal mesoporous silica: Synthesis, structural properties and catalytic activity as cytochrome P450 model, *Microporous Mesoporous Mater.* 168 (2013) 37–45. doi:10.1016/j.micromeso.2012.09.039.
- [141] K.A.D.F. Castro, M.M.Q. Simoes, M.G.P.M.S. Neves, J.A.S. Cavaleiro, F. Wypych, S. Nakagaki, Glycol metalloporphyrin derivatives in solution or immobilized on LDH and silica: synthesis, characterization and catalytic features in oxidation reactions, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 129–141. doi:10.1039/C3CY00472D.
- [142] J. Bernadou, B. Meunier, “Oxo-hydroxo tautomerism” as useful mechanistic tool in oxygenation reactions catalysed by water-soluble metalloporphyrins, *Chem. Commun.* 1 (1998) 2167–2173. doi:10.1039/a802734j.
- [143] J.T. Groves, J. Lee, S.S. Marla, Detection and characterization of an oxomanganese(V) porphyrin complex by rapid-mixing stopped-flow spectrophotometry, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 6269–6273. doi:10.1021/ja962605u.
- [144] Y. Tatsuno, A. Sekiya, K. Tani, T. Saito, Factors affecting the oxygen atom transfer in metalloporphyrin-catalyzed epoxidation of cyclohexene, a model for P-450 catalyzed oxidation, *Chem. Lett.* 15 (1986) 889–892. doi:10.1246/cl.1986.889.
- [145] A.J. Esswein, D.G. Nocera, Hydrogen production by molecular photocatalysis, *Chem. Rev.* 107 (2007) 4022–4047. doi:10.1021/cr050193e.
- [146] Y.J. Yuan, J.R. Tu, Z.J. Ye, H.W. Lu, Z.G. Ji, B. Hu, Y.H. Li, D.P. Cao, Z.T. Yu, Z.G. Zou, Visible-light-driven hydrogen production from water in a noble-metal-free system catalyzed by zinc porphyrin sensitized MoS₂/ZnO, *Dye. Pigment.* 123 (2015) 285–292. doi:10.1016/j.dyepig.2015.08.014.
- [147] I. Okura, N. Kim-Thuan, Hydrogen generation by visible light with zinc(II) tetraphenylporphyrin in aqueous micellar solutions, *J. Mol. Catal.* 6 (1979) 227–230. doi:10.1016/0304-5102(79)85004-X.
- [148] J. Kegel, I.M. Povey, M.E. Pemble, Zinc oxide for solar water splitting: A brief review of the material’s challenges and associated opportunities, *Nano Energy.* 54 (2018) 409–428. doi:10.1016/j.nanoen.2018.10.043.
- [149] M. Joseph, S. Haridas, Recent progresses in porphyrin assisted hydrogen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy.* 45 (2020) 11954–11975. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.02.103.
- [150] K. Maeda, Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 12 (2011) 237–268. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2011.07.001.
- [151] M. Ge, J. Cai, J. Iocozzia, C. Cao, J. Huang, X. Zhang, J. Shen, S. Wang, S. Zhang, K.Q. Zhang, Y. Lai, Z. Lin, A review of TiO₂ nanostructured catalysts for sustainable H₂ generation, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 8418–8449. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.12.052.
- [152] J. Wang, G. Wang, J. Jiang, Z. Wan, Y. Su, H. Tang, Insight into charge carrier separation and solar-light utilization: rGO decorated 3D ZnO hollow microspheres for enhanced photocatalytic hydrogen evolution, *J. Colloid Interface Sci.* 564 (2020) 322–332. doi:10.1016/j.jcis.2019.12.111.
- [153] N. Serpone, A. V. Emeline, Semiconductor photocatalysis - Past, present, and

- future outlook, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 673–677. doi:10.1021/jz300071j.
- [154] M. Xi, P. Wang, M. Zhang, L. Qin, S.Z. Kang, X. Li, ZnO nanorods/sulfophenylporphyrin nanocomposites facily embedded with special copper for improved photocatalytic hydrogen evolution, *Appl. Surf. Sci.* 529 (2020) 147200. doi:10.1016/j.apsusc.2020.147200.
- [155] F. Leng, H. Liu, M. Ding, Q.P. Lin, H.L. Jiang, Boosting Photocatalytic Hydrogen Production of Porphyrinic MOFs: The Metal Location in Metalloporphyrin Matters, *ACS Catal.* 8 (2018) 4583–4590. doi:10.1021/acscatal.8b00764.
- [156] J. Wang, Y. Zhong, L. Wang, N. Zhang, R. Cao, K. Bian, L. Alarid, R.E. Haddad, F. Bai, H. Fan, Morphology-Controlled Synthesis and Metalation of Porphyrin Nanoparticles with Enhanced Photocatalytic Performance, *Nano Lett.* 16 (2016) 6523–6528. doi:10.1021/acs.nanolett.6b03135.
- [157] X. Tian, C. Lin, Z. Zhong, X. Li, X. Xu, J. Liu, L. Kang, G. Chai, J. Yao, Effect of Axial Coordination of Iron Porphyrin on Their Nanostructures and Photocatalytic Performance, *Cryst. Growth Des.* 19 (2019) 3279–3287. doi:10.1021/acs.cgd.9b00125.
- [158] M. Natali, A. Luisa, E. Iengo, F. Scandola, Efficient photocatalytic hydrogen generation from water by a cationic cobalt(II) porphyrin, *Chem. Commun.* 50 (2014) 1842–1844. doi:10.1039/c3cc48882a.
- [159] O.P. Anderson, A.B. Kopelove, D.K. Lavalley, Structures and properties of N-methyltetraphenylporphyrin complexes. Crystal and molecular structure and cyclic voltammetry of an air-stable iron(II) porphyrin: chloro(N-methyl-5,10,15,20-tetraphenylporphinato)iron(II), *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2101–2107. doi:10.1021/ic50209a053.
- [160] H.L. Guo, Q. Zhu, X.L. Wu, Y.F. Jiang, X. Xie, A.W. Xu, Oxygen deficient ZnO_{1-x} nanosheets with high visible light photocatalytic activity, *Nanoscale.* 7 (2015) 7216–7223. doi:10.1039/c5nr00271k.
- [161] J. Wang, G. Wang, X. Wei, G. Liu, J. Li, ZnO nanoparticles implanted in TiO₂ macrochannels as an effective direct Z-scheme heterojunction photocatalyst for degradation of RhB, *Appl. Surf. Sci.* 456 (2018) 666–675. doi:10.1016/j.apsusc.2018.06.182.
- [162] C. Brückner, D. Dolphin, B,B~'-Dihydroxylation of Meso-Tetraphenylchlorins and Metallochlorins, *Tetrahedron Lett.* 36 (1995) 9425–9428. doi:10.1016/0040-4039(95)02052-7.
- [163] H.W. Whitlock, R. Hanauer, M.Y. Oester, B.K. Bower, Diimide Reduction of Porphyrins, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 7485–7489. doi:10.1021/ja01054a044.

ANEXOS

Anexo I – Fotos do reator desenvolvido para a realização das reações de oxidação de substratos orgânicos.

