UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ELIAS PAIVA FERREIRA NETO

**Partículas e Aerogéis nanoestruturados de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e
 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Azul da Prússia para aplicação em fotocatalise
heterogênea**

São Carlos
2018

ELIAS PAIVA FERREIRA NETO

Partículas e Aerogéis nanoestruturados de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Azul da Prússia para aplicação em fotocatalise heterogênea

Versão Simplificada

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, como requisito para obtenção do título de Doutor em Química

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Ubirajara Pereira Rodrigues Filho
Co-orientador: Marcus Andre Worsley

**São Carlos
2018**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: *Elias P F Neto*
Data: *25/07/18*

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Ferreira Neto, Elias Paiva

Partículas e Aerogéis nanoestruturados de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Azul da Prússia para aplicação em fotocatalise heterogênea / Elias Paiva Ferreira Neto. — São Carlos, 2018.
185 f.

Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2018.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho
Coorientador: Prof. Dr. Marcus Andre Worsley

1. Síntese inorgânica. 2. Materiais nanoestruturados. 3. TiO_2 . 4. Fotocatalise. 5. Azul da Prússia. I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

Eliana C.A. Cordeiro - CRB: 4295/8

Dedico este trabalho

à minha esposa Juliana Tamara Costa Ferreira
e à minha mãe Marisa Fernandez

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Vida e ao Universo.

Ao Brasil e ao povo brasileiro, que com todos os seus defeitos são únicos, grandiosos e muito queridos por mim. Sinto orgulho de ser brasileiro e ter tido o privilégio de estudar e fazer ciência em nome do meu país.

À todas as gerações de químicos e demais cientistas mundo afora, cujo trabalho que engrandece a humanidade e avança as fronteiras do conhecimento me inspira diariamente.

À minha querida esposa Juliana, alguém inestimável que sempre esteve ao meu lado, dedicando amor e apoio sem os quais não teria sido possível finalizar este trabalho.

Aos meus pais, Marisa e Duvanier, pelo apoio e amor incondicionais e pelos valores passados, que hoje constituem quem eu sou.

Aos meus irmãos Igor e Pedro, por serem o que eu sempre chamei de família.

À minha tia-avó Creuza, pela enorme generosidade para comigo, minha mãe e meus irmãos, sendo alguém que sempre nos estendeu a mão.

À minha sogra Toninha e meu sogro Reginaldo, pelo apoio, amizade e dedicação que sempre dedicaram a mim.

À toda a demais família da minha esposa, que me receberam tão bem e se tornaram minha família: Der, Bruna, Jé, Flaviane, Paula, Ricardo e Dona Teresa.

Ao professor Ubirajara, pela orientação e grande amizade durante todo o caminho trilhado em quase 10 anos como seu orientado, desde o primeiro ano da graduação em Química. Agradeço profundamente pelos seus ensinamentos, os quais definem o químico que sou hoje, e pela confiança depositada em mim.

Ao Instituto de Química de São Carlos, pela formação e pela oportunidade de realização do projeto de doutorado.

Aos amigos e padrinhos de casamento Mateus e Giuliana pelo grande companheirismo, ajuda e amizade em todos os momentos.

Ao meu amigo Giorgio pela grande amizade e discussões científicas sempre acompanhadas de muito café.

Ao meu amigo Sajjad, meu irmão de ciência, por estar sempre ao meu lado, ter me aconselhado e ajudado muito ao longo destes anos.

À todos os demais amigos que encontrei em São Carlos, pela ótima companhia e grande amizade: Anderson (Dodói), Giuliana, Márcio, Glauco (Pombo), Guilherme (Vegetal), Isaías (Mineiro), Lucas Quintal (Psycho), Lucas Sponton (Puff), Luís Felipe (Pininho), Marcus Vinicius, Maurício (Yena), Natan (Aborto), Pedro (Dorado), Pedro Martins (Taxinha), Ricardo Kita (Yoshi), Walter (Glô), dentre outros

Aos amigos de laboratório, pela ajuda e amizade (especialmente durante as noites em claro no LNLS): Mateus, Sajjad, Amanda, Prof. Hidetake, Guto, Júlia, Vitor, Taína, Marília, Caio, Elton, Florian, Rodrigo, Átila, Carlos, Zé Humberto, Jean, Lidianne, Luciana, Kelen, Fábio, Daniel, Renato e Orlando.

À Amanda e ao grupo do professor Fábio Vicente da UNESP-Rio Claro pelas medidas e ajuda na interpretação dos dados de adsorção de N₂.

Ao Dr. Paul-Ludwig Michael Noeske pelas medidas de XPS e grande ajuda na interpretação destes dados.

Ao meu co-orientador Marcus Worsley, pela amizade, ajuda e por ter me recebido tão bem durante minha estadia de 1 ano no Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), onde foram desenvolvidos os trabalhos com aerogéis.

Ao Lawrence Livermore National Laboratory pela oportunidade de realizar o estágio de pesquisa e pela infra-estrutura oferecida.

Aos pesquisadores Sarah Baker e James Lewicki do LLNL pela ajuda e disponibilização de seus laboratórios durante o estágio de pesquisa.

Ao pesquisador Tyler Fears pela discussão inicial e dicas em relação ao preparo de géis pela rota assistida por epóxido.

Aos colegas e amigos de LLNL que me auxiliaram durante o estágio, em especial a Lisa Palmer, Steve Lan e Megan Freyman.

Aos amigos que fiz em Livermore, Lemuel, Otávio e Joanna pela grande ajuda e amizade que tornaram minha estadia nos EUA muito mais fácil e agradável.

Ao Sensei Yashiro Yamamoto e aos amigos da Associação São Carlos de Kendo, que me ensinaram a vencer a mim mesmo diariamente, no Kendo e na vida.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e seus funcionários, por nos possibilitar a realização dos experimentos de XRD *in situ* dentro da proposta de pesquisa # XPD-19059.

Ao técnico Thiago Abrahão e ao grupo de Química Inorgânica pela ajuda na coleta dos dados de EPR.

À todos docentes e funcionários do Instituto de Química de São Carlos que me auxiliaram na realização do projeto e no depósito da tese. Gostaria de agradecer em especial aos técnicos Márcio de Paula e Marcelo Calegari, que me auxiliaram muito durante a coleta da grande quantidade de medidas de microscopia e difração de raios X. Também ao técnico José Augusto pelo auxílio nas tarefas do dia-a-dia no laboratório.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelas bolsas concedidas e apoio financeiro para a realização desta pesquisa: processos FAPESP 2013/24948-3 e 2016/10939-0

Muito obrigado à todos!

The chemists are a strange class of mortals, impelled by an almost insane impulse to seek their pleasures amid smoke and vapour, soot and flame, poisons and poverty; yet among all these evils I seem to live so sweetly that may I die if I were to change places with the Persian king.

Johann Joachim Becher

RESUMO

FERREIRA NETO, E.P. **Partículas e Aerogéis nanoestruturados de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Azul da Prússia para aplicação em fotocatalise heterogênea** 185p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Apesar de a fotocatalise heterogênea ser reconhecida como uma abordagem promissora e sustentável para promover processos de remediação ambiental, aplicações práticas de processos fotocatalíticos ainda são muito limitadas devido à baixa eficiência dos fotocatalisadores existentes. Neste contexto, a pesquisa na interface Química/Ciência dos Materiais é de grande relevância para o desenvolvimento de rotas sintéticas que permitam a obtenção e o controle das propriedades de novos fotocatalisadores multi-componentes visando desempenho fotocatalítico aprimorado. Os trabalhos descritos nesta tese abordam rotas sintéticas desenvolvidas ou aprimoradas para preparação de partículas e aerogéis nanoestruturados baseados na incorporação do fotocatalisador de alta atividade TiO_2 em escala nanométrica junto à estruturas de sílica, que atuam como suporte estrutural de alta estabilidade térmica. Adicionalmente, os materiais sintetizados foram modificados com o hexacianometalato $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, o Azul da Prússia (PB) como tentativa para aumento do desempenho fotocatalítico em reações de redução. A caracterização detalhada dos materiais foi realizada por amplo conjunto de técnicas visando correlacionar atividade fotocatalítica com propriedades físicas e estruturais. Na primeira etapa do trabalho partículas *core-shell* $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ foram preparadas pela adsorção e hidrólise controlada do precursor Isopropóxido de Titânio na superfície de partículas submicrométricas de sílica. Variando a composição do solvente (razão isopropanol/etanol) foi possível controlar a cinética de deposição do TiO_2 , levando à controle sobre composição e morfologia das partículas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ sintetizadas. Este material apresentou eficiência de fotodegradação do corante Cristal Violeta superior a do TiO_2 não-suportado, assim como elevada estabilidade térmica devido à formação de ligações interfaciais Si-O-Ti. Em uma segunda etapa, novas rotas de preparação de aerogéis de sílica-titânia foram desenvolvidas empregando TiCl_4 como precursor alternativo aos alcóxidos de titânio e processamento dos materiais por secagem em CO_2 supercrítico. Explorou-se a reação de termo-hidrólise do TiCl_4 para promover a deposição termo-induzida de titania em géis monolíticos de sílica, bem como o método de gelificação assistida por epóxido para formação de rede tridimensional porosa de titânia ao redor de partículas de aerogel de sílica, levando à

preparação de aerogéis *core-shell* $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ e aerogéis nanocompósitos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, respectivamente. A estrutura mesoporosa robusta dos aerogéis e a capacidade da sílica de inibir a transformação de fase anatase-rutilo se refletiram em um aumento de atividade fotocatalítica com o aumento da temperatura de calcinação, sendo que os aerogéis de sílica-titânia tratados a 1000°C apresentaram eficiência fotocatalítica superiores a dos aerogéis de titânia pura e do fotocatalisador comercial P25. Na parte final do trabalho, as partículas e aerogéis de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e TiO_2 foram modificados adicionalmente com o PB e com PB/MoS_2 por métodos de fotodeposição. Demonstrou-se que o PB pode atuar como co-catalisador na reação de redução fotocatalítica de espécie altamente tóxicas de Cr(VI) em compostos não tóxicos de Cr(III) , aumentando substancialmente a eficiência dos materiais baseados em TiO_2 sobre radiação UV. Finalmente, a modificação concomitante dos fotocatalisadores com PB e o semicondutor MoS_2 levam a aumento sinérgico de atividade redução fotocatalítica de Cr(VI) também sob luz visível. Os materiais desenvolvidos neste trabalho apresentam interessante potencial para aplicações em processos de remediação ambiental e desenvolvimento de revestimentos cerâmicos auto-limpantes.

Palavras-chave: Síntese Inorgânica. Materiais Nanoestruturados. TiO_2 . Fotocatálise. Aerogéis. Azul da Prússia.

ABSTRACT

FERREIRA NETO, E.P. **SiO₂/TiO₂ and SiO₂/TiO₂-Prussian Blue nanostructured particles and aerogels for application in heterogeneous photocatalysis** 183p. Thesis (Doctorate) – Institute of Chemistry of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2018.

Despite its potential as a promising and sustainable approach for environmental remediation, heterogeneous photocatalysis still has limited practical applicability due to the low efficiency of the existing photocatalysts. In this context, research on the Chemistry/Materials Science interface is of utmost importance for the development of synthetic routes that allow preparation of novel multi-component photocatalysts with controlled properties and enhanced photocatalytic performance. The studies reported in this thesis describe newly developed or improved synthetic routes for the preparation of nanostructured photocatalysts in the form of particles and aerogels through incorporation of highly photoactive TiO₂ nanoparticles in silica materials as thermally stable structural supports. Additionally, the prepared silica-titania photocatalysts were further modified with Prussian Blue (PB), hexacyanometallate Fe₄[Fe(CN)₆]₃, in order to enhance the efficiency of photocatalytic reduction reactions. In order to correlate the observed photocatalytic performance with the physical/structural properties of the photocatalysts, the prepared photocatalysts were characterized using an array of complimentary techniques. In the first part of the study, *core-shell* SiO₂@TiO₂ particles were prepared by the adsorption and controlled hydrolysis of titanium isopropoxide precursor on the surface of submicron silica particles. The rate of titania deposition and the resultant particle morphology as well as TiO₂ loading could be effectively controlled by changing solvent composition (isopropanol/ethanol ratio). The prepared SiO₂@TiO₂ core-shell particles showed superior performance for crystal violet dye photodegradation as compared to unsupported TiO₂, in addition to their improved thermal stability due to the formation of Si–O–Ti interfacial bonds. In the second part of thesis, new synthetic routes were developed for the preparation of high surface area silica-titania aerogels employing TiCl₄ as an alternative titania precursor. We explored the thermohydrolysis of TiCl₄ to promote thermo-induced deposition of titania on silica monolithic gels and epoxide-assisted gelation method for formation of titania gel network around silica aerogel particles, thus yielding SiO₂@TiO₂ core-shell and SiO₂/TiO₂ composite aerogels, respectively. The prepared silica-titania aerogels displayed remarkable physical properties,

including high surface area, large pore volume and outstanding thermal stability of the supported anatase nanoparticles. The robust thermally stable mesoporous structure of the prepared aerogels, coupled with the ability of silica to inhibit anatase-to-rutile transformation, led to the enhancement of photocatalytic activity with an increase in annealing temperature to as high as 1000 °C. In fact, the photocatalytic activity of silica-titania aerogels annealed at 1000 °C outperforms that of both pristine titania aerogels and Degussa P25 commercial photocatalyst. In the final part of the study, the prepared TiO₂-based particles and aerogels were further modified with PB and PB/MoS₂ by photodeposition method. We could demonstrate that PB can act as an efficient co-catalyst for the photocatalytic reduction of highly toxic Cr(VI) species to the non-toxic Cr(III), thus largely improving the photocatalytic performance of TiO₂-based photocatalysts under UV illumination. Finally, simultaneous modification of the titania-based photocatalysts with both PB and the visible-light active semiconductor MoS₂ lead to a synergistic enhancement of photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible-light as well. The photocatalytic materials developed in this study may find useful application in many areas such as environmental remediation, wastewater purification and the development of self-cleaning ceramic coatings.

Keywords: Inorganic synthesis. Nanostructured materials. TiO₂. Photocatalysis. Aerogels. Prussian Blue

INTRODUÇÃO

Introdução

1.1 Fotocatálise Heterogênea: fundamentos, aplicações potenciais e limitações

Fotocatálise heterogênea é um campo de pesquisa já bem estabelecido e com crescente interesse na comunidade científica. Pesquisas nesta área abordam conceitos fundamentais e aplicações tecnológicas de reações químicas desencadeadas na superfície de materiais sólidos após sua excitação eletrônica pela absorção de fótons de comprimento de onda adequado (na maioria dos casos radiação UV ou luz visível) [1–3]. Nos materiais semicondutores, a absorção de radiação ocorre por meio das transições eletrônicas interbandas, ou seja, pela excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Neste caso a absorção só ocorre se a energia dos fótons incidentes for maior do que a energia de *band-gap* (E_g) do semicondutor. Estes processos de excitação das transições interbandas resultam na formação de pares elétron-buraco (e^-h^+). Grande parte destes portadores de carga se recombinam por meio de processos de relaxação que envolvem a liberação da energia absorvida na forma de luz ou calor. Entretanto, uma fração deles migra para a superfície, onde podem desencadear reações redox. Enquanto elétrons foto-excitados para banda de condução podem promover a redução de compostos químicos, os buracos eletrônicos formados na banda de valência desencadeiam a oxidação de espécies adsorvidas na superfície do sólido [4].

Os potenciais químicos dos elétrons e buracos gerados pelo processo de foto-excitação dependem da energia dos níveis eletrônicos do semicondutor. Para que os processos foto-oxidativos ocorram, o potencial redox das espécies doadoras de elétrons adsorvidas na superfície do fotocatalisador tem que ser mais negativo (maior em energia) que a energia da borda superior da banda de valência. Por outro lado, as moléculas aceptoras de elétrons devem apresentar potencial redox mais positivo (menor em energia) que a posição da borda inferior da banda de condução [1,5]. Portanto, a posição dos níveis energéticos de um semicondutor dita quais os processos fotocatalíticos que este pode promover. A eficiência com que esses processos ocorrem, entretanto, depende de diversos outros fatores, incluindo características físicas e químicas do fotocatalisador empregado, interação substrato-catalisador, presença de aditivos, intensidade de iluminação, dentre outros [1,6]. A Figura 1 ilustra os processos fotocatalíticos de oxidação e redução de espécies doadoras (D) e aceptoras (A) de elétrons.

Figura 1 - Esquema ilustrativo dos processos fotocatalíticos promovidos por uma partícula de material semicondutor.

Fonte: Autoria Própria.

A Figura 2 ilustra algumas das aplicações potenciais da fotocatalise heterogênea, sendo estas brevemente discutidas a seguir. Historicamente, os processos fotocatalíticos foram principalmente explorados para tecnologias de remediação ambiental, purificação de água e ar. O interesse neste tipo de aplicação advém da crescente preocupação mundial com a poluição ambiental decorrente de atividades antropogênicas que liberam poluentes orgânicos e metais pesados no ambiente. Neste contexto, a fotocatalise heterogênea apresenta-se como uma tecnologia promissora e sustentável para remoção de poluentes, uma vez que, idealmente, utiliza apenas luz solar como fonte de energia e O_2 e H_2O como reagentes [6,7]. Apesar da maioria dos trabalhos em fotocatalise utilizarem corantes orgânicos como poluentes modelos (devido à praticidade de se monitorar sua degradação apenas acompanhando mudanças de intensidade no espectro eletrônico de absorção [3]), diversos trabalhos demonstram a degradação oxidativa (e em alguns casos a mineralização) de diversas outras classes importantes de poluentes, tanto em fase líquida [8,9] quanto em fase gasosa [10]. Além disso, diferentemente da maioria dos processos oxidativos avançados empregados para remediação ambiental, a fotocatalise heterogênea permite também processos de foto-redução, o que pode ser aplicado para remoção de metais pesados e recuperação de metais nobres dissolvidos em fase líquida [11,12]. Como

exemplo, pode-se citar o uso de materiais semicondutores para promover a redução fotocatalítica de Cr(VI), espécie solúvel e de alta toxicidade presente em efluentes industriais de galvanoplastia, produção de tintas e curtumes. Uma vez que o Cr(VI) é reduzido a Cr(III), o resíduo passa a apresentar baixa toxicidade e os íons metálicos podem ser mais facilmente separados por processos convencionais de tratamento de efluente. Apesar disso, entretanto, observa-se que para que processo de redução fotocatalítica de Cr(VI) apresente a eficiência desejada, na maioria dos casos se faz necessário a acidificação do meio ou a presença de compostos orgânicos [13,14].

Figura 2 - Esquema ilustrativo de potenciais aplicações da fotocatalise heterogênea.

Fonte: Montada a partir de figuras adaptadas das referências [15–18] e reproduzidas com permissão das editoras Royal Society of Chemistry (Copyright 2014, 2016 Royal Society of Chemistry), American Chemistry Society (Copyright 2010 American Chemistry Society) e Elsevier (Copyright 2013 Elsevier).

A fotocatalise heterogênea propicia também tecnologias com aplicação mais cotidiana, como é o caso das cerâmicas fotocatalíticas e revestimentos auto-limpantes. Estes materiais podem ser aplicados na área externa de edificações sob iluminação solar para controle de poluição e prevenção de deterioração estética, ou em ambientes internos na forma de piso e ladrilhos com capacidades de auto-limpeza e foto-inativação de bactérias.

e fungos [19,20]. Entretanto, apesar de já estarem disponíveis no mercado materiais cerâmicos com estas interessantes propriedades, sua eficácia é ainda baixa e seu uso pouco difundido, havendo limitações na produção e desempenho destes produtos por conta da baixa estabilidade térmica dos fotocatalisadores à base de TiO_2 empregados, sendo estes incompatíveis com os processamentos a alta temperatura ($>900^\circ\text{C}$) tipicamente empregados na indústria cerâmica [19,21]. Ao serem submetidos a tais tratamentos os fotocatalisadores à base de nanopartículas de titânia sofrem grande perda de eficiência fotocatalítica por conta da transformação irreversível de fase anatase e fase rutilo e drástico crescimento de tamanho de cristalito, o que torna o revestimento auto-limpante ineficaz [22]. Para contornar parcialmente este problema, em geral adiciona-se na linha de produção dos materiais uma segunda etapa de processamento térmico a temperatura mais baixa ($600\text{--}800^\circ\text{C}$), para permitir a aplicação do fotocatalisador particulado e sua adesão na superfície cerâmica. Esta estratégia ainda acarreta perda parcial de desempenho fotocatalítico, além de trazer dificuldades operacionais e logísticas devido à inclusão da segunda etapa de processamento. Por conta disso, pesquisadores visam desenvolver fotocatalisadores com maior estabilidade térmica que permitam a produção de cerâmicas fotocatalíticas com maior eficiência e empregando uma única etapa de processamento térmico à alta temperatura [19].

Tendo em vista a procura intensa por fontes de energia alternativas, limpas e abundantes, recentemente a pesquisa em fotocatalise tem também se voltado para os desafiantes processos de conversão de energia solar em energia química, ou seja, produção de combustíveis e produtos químicos de maior valor agregado empregando energia solar através de processos de fotossíntese artificial. Dentre estes processos estão a produção de H_2 pela fotólise da água e a redução fotocatalítica de CO_2 [23,24]. Os processos de foto-conversão de CO_2 têm despertado especial interesse na comunidade científica por conta de oferecerem uma rota sustentável para aproveitamento deste sub-produto de processos industriais importantes (produção de concreto, usinas sucroalcooleiras, plantas de reforma à vapor e síntese de amônia, dentre outros) e resíduo da queima de combustíveis fósseis, cuja crescente acumulação na atmosfera é tida como a principal causa do aquecimento global e acidificação dos oceanos [25,26]. Entretanto, apesar da pesquisa crescente nesta área, a eficiência dos processos de fotossíntese artificial empregando materiais semicondutores é ainda muito baixa, sendo que o desenvolvimento de fotocatalisadores superiores se faz necessário para que a tecnologia se torne viável [27].

De fato, apesar do grande potencial já demonstrado acerca do uso de fotocatalise heterogênea em processos de remediação ambiental e conversão de energia, suas aplicações práticas ainda são muito limitadas devido à baixa eficiência dos fotocatalisadores

existentes. Idealmente, um bom fotocatalisador deve apresentar uma série de propriedades otimizadas de maneira a apresentar atividade fotocatalítica alta e estável, dentre as quais: estrutura eletrônica adequada para promover as reações de interesse, alta área superficial, alta estabilidade química, resistência à fotocorrosão, boa capacidade de adsorção, baixa taxa de recombinação elétron-buraco, alta capacidade de absorção de radiação na região do UV-visível, dentre outras [28,29]. Uma vez que este conjunto de características dificilmente é encontrado em materiais convencionais e constituídos de um só componente, abordagens promissoras para o desenvolvimento de fotocatalisadores aprimorados na maioria das vezes envolvem a preparação de materiais compósitos nanoestruturados que integrem diferentes componentes funcionais. Neste contexto, a pesquisa na interface Química/Ciência dos Materiais é de grande relevância para o desenvolvimento de rotas sintéticas que permitam a obtenção e o controle das propriedades de novos fotocatalisadores multi-componentes. A Figura 3 ilustra uma das possíveis abordagens para configuração de fotocatalisadores multi-componentes, incorporando suportes funcionais com alta área superficial, nanoestruturas semicondutoras e fotoativas sob radiação UV-vis como fotocatalisadores e modificadores depositados na superfície do material para aprimoramento das propriedades eletrônicas e catalíticas do sistema. Os trabalhos descritos nesta tese seguem essa estratégia geral de preparação de fotocatalisadores. Serão abordadas rotas sintéticas desenvolvidas ou aprimoradas para preparação de partículas e aerogéis nanoestruturados baseados na incorporação do fotocatalisador de alta atividade TiO_2 em escala nanométrica junto à estruturas de sílica, que atuam como suporte estrutural de alta estabilidade térmica e transparente à radiação UV-vis. Adicionalmente, os materiais sintetizados foram modificados com o hexacianometalato Azul da Prússia como tentativa para aumento do desempenho fotocatalítico em reações de redução.

Figura 3 - Esquema ilustrativo da estratégia geral de configuração e preparação de fotocatalisadores abordada nos estudos descritos na tese.

Fonte: Autoria Própria.

1.2 Dióxido de Titânio (TiO_2)

1.2.1 Propriedades físicas, eletrônicas e estruturais do TiO_2

O TiO_2 é um óxido de metal de transição binário cujas propriedades eletrônicas, óticas e estruturais permitem aplicações importantes nas áreas de energia e meio-ambiente, dentre as quais células fotovoltaicas, baterias de íons lítio, revestimentos auto-limpantes e materiais fotocatalíticos [30,31]. Apesar de uma quantidade considerável de polimorfos de TiO_2 ser reportada, suas três fases de ocorrência natural e que apresentam maior relevância em aplicações tecnológicas são a anatase (fase tetragonal), o rutilo (fase tetragonal) e a brookita (fase romboédrica) [32]. Estas três fases cristalinas do TiO_2 são constituídas por octaedros de Ti^{4+} coordenado a seis ânions O^{2-} , no entanto, a simetria local destes e a maneira como se conectam é distinta para cada uma das estruturas. O rutilo apresenta uma estrutura tetragonal em que octaedros distorcidos TiO_6 com simetria local D_{2h} ocupam os oito cantos da célula unitária de maneira que dois octaedros compartilham

uma aresta e se conectam aos vértices de um octaedro central rotacionado. A anatase também apresenta estrutura tetragonal, porém neste caso os octaedros apresentam ainda mais distorções, levando a redução de sua simetria local para D_{2D} , além de se conectarem de maneira a compartilhar quatro arestas. A brookita apresenta uma estrutura ainda menos simétrica e mais complexa, formada por octaedros de TiO_6 que compartilham tanto vértices quanto arestas e em que todos as distancias e ângulos de ligação são ligeiramente distintos, resultando em baixa simetria local (grupo C_1) [33,34]. Essas diferenças estruturais fazem com que os três polimorfos apresentem parâmetros de rede e propriedades físicas distintas, algumas das quais são resumidas na Tabela 1. Ilustrações dessas três fases cristalinas do TiO_2 são apresentadas na Figura 4

Figura 4 - Estruturas cristalinas dos polimorfos de TiO_2 rutilo, brookita e anatase.

Fonte: Figura adaptada de Zhu et al [32] e reproduzida com permissão da American Chemical Society (Copyright 2014 American Chemical Society).

Tabela 1 - Resumo de algumas propriedades físicas, termodinâmicas e estruturais dos polimorfos de TiO₂ rutilo, brookita e anatase.

Propriedade	Anatase	Brookita	Rutilo
Estrutura Cristalina	Tetragonal	Ortorrômbica	Tetragonal
Grupo espacial	$I4_1/amd$	$Pbca$	$P4_2/mnm$
Parâmetros de rede	$a = 3,785$	$a = 9,184$	$a = 4,593$
	$b = 3,785$	$b = 5,447$	$b = 4,593$
	$c = 9,514$	$c = 5,145$	$c = 2,959$
Energia de <i>band gap</i>	3,2 eV	2,96 eV	3,0 eV
Tipo de <i>Band-Gap</i>	Indireto	Direto	Direto
Densidade	3,79 g.cm ⁻³	3,99 g.cm ⁻³	4,13 g.cm ⁻³
Diferença de Entalpia <i>bulk</i> * (Calorimetria-Ranade et al)	+2,61 ± 0,41 kJ.mol ⁻¹	+0,71 ± 0,38 kJ.mol ⁻¹	0 kJ.mol ⁻¹
Entalpia de superfície (Calorimetria-Ranade et al)	0,4 ± 0,1 J.m ⁻²	1,0 ± 0,2 J.m ⁻²	2,2 ± 0,2 J.m ⁻²
Entalpia de superfície (Simulação-Zhang and Banfield)	1,34 J.m ⁻²	1,66 J.m ⁻²	1,93 J.m ⁻²
Entropia padrão	49,9 ± 0,3 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	52,6 ± 0,6 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	50,6 ± 0,6 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹

*Valores com relação à fase rutilo *bulk*.

Fonte: Dados das referências [35–41].

O TiO₂ é um semicondutor de banda larga, com energia de *band-gap* na faixa de 2,9-3,2 eV, dependendo da fase cristalina. A estrutura eletrônica dos três principais polimorfos semicondutores de TiO₂ foi amplamente estudada por meio de métodos teóricos, envolvendo cálculos de estrutura de bandas e densidade de estados, bem como por métodos experimentais espectroscópicos [32,34,42,43]. Tais estudos demonstraram que a estrutura eletrônica das três fases consiste de banda de valência com contribuição predominante de orbitais O_{2p} e de banda de condução constituída majoritariamente por orbitais Ti_{3d}. Observa-se ainda uma separação da banda de condução em duas sub-bandas, constituídas predominantemente de orbitais Ti_{3d} com caráter e_g e t_{2g}, sendo essa separação um reflexo dos efeitos de campo cristalino advindos da simetria local dos octaedros distorcidos de TiO₆ [34]. As diferenças estruturais das três fases levam também à diferenças

nas propriedades eletrônicas, como por exemplo, energias de *band gap* ligeiramente distintas (Tabela 1) e o fato do rutilo e da brookita serem semicondutores de *band-gap* direto e anatase apresentar *band-gap* indireto [42].

A compreensão da estabilidade termodinâmica das fases do TiO_2 é também de suma importância, uma vez que afeta as estratégias de síntese e processamento empregadas para obtenção de titânia com composição controlada de fase, o que é de grande interesse para otimização do desempenho fotocatalítico de materiais baseados em TiO_2 . Sabe-se que na forma bulk, ou seja, em amostras macrocristalinas, o rutilo é forma mais termodinamicamente estável, sendo a anatase e a brookita fases metaestáveis. Medidas calorimétricas indicam que a ordem de estabilidade termodinâmica das três fases em amostras de titania macrocristalina é Rutilo > Brookita > Anatase [38,44]. Entretanto, observa-se que nas amostras nanocristalinas de titânia, formadas por síntese química pelo método sol-gel ou métodos solvotérmicos em temperaturas moderadas, em sua grande maioria cristalizam na estrutura anatase e algumas vezes na fase brookita (em geral como fase minoritária), porém são raros os estudos que reportam a síntese de rutilo com tamanho inferior a 10 nm [31,39,45,46]. Estas observações indicam que a estabilidade de fases da titânia é bastante dependente do tamanho de cristalito.

Em importantes contribuições para essa área, Zhang e Banfield realizaram análise termodinâmica e experimentos de caracterização estrutural para elucidar a estabilidade de fases do TiO_2 nanocristalino [39,45]. Esses trabalhos revelaram uma inversão na ordem de estabilidade dos polimorfos com a diminuição do tamanho de cristalito. Esta tendência foi atribuída à maior contribuição da energia livre de superfície para a estabilidade dos cristais em escala nanométrica devido ao aumento da razão superfície/volume, ou seja, para cristalitos com dimensão muito reduzida a fase com menor energia de superfície será a com maior estabilidade termodinâmica. Tendo em vista que os valores de entropia padrão para os três polimorfos são muito próximos [40,41] (Tabela 1) e que variam de maneira pouca significativa das formas bulk para as formas nanométricas, pode-se afirmar que a estabilidade de fases entre os polimorfos de TiO_2 é majoritariamente influenciada pelos fatores entálpicos [47]. Assim, a maior estabilidade termodinâmica da fase anatase para o TiO_2 nanocristalino e de alta área superficial é justificada qualitativamente pelos valores significativamente distintos de entalpia de superfície das três fases (Tabela 1), que seguem a ordem crescente Anatase < Brookita < Rutilo. Especificamente, o modelo proposto por Zhang e Banfield prevê a maior estabilidade da anatase para nanopartículas menores que 11 nm, a brookita como a fase mais estável em tamanhos intermediários na faixa de 11 a 35 nm, enquanto que em tamanhos superiores a 35 nm a estabilidade relativa é a mesma das formas bulk, sendo o rutilo a forma termodinamicamente mais estável [39]. Esse

interessante comportamento termodinâmico dos polimorfos de TiO_2 auxilia na compreensão do importante fenômeno de transformação das fases anatase e brookita, presentes em amostras de titânia nanocristalina, em fase rutilo com maior tamanho médio de cristalito após tratamentos térmicos pós-síntese, comumente empregados para aumentar a cristalinidade de fotocatalisadores ou em processamento à alta temperatura de cerâmicas à base de titânia [48].

1.2.2 Propriedades fotocatalíticas do TiO_2

Historicamente, o dióxido de titânio é o material mais estudado em fotocatalise heterogênea, sendo que seu desempenho como fotocatalisador é considerado excepcional em comparação a outros materiais semicondutores por conta deste apresentar alto potencial foto-oxidativo, bem como elevada estabilidade química e resistência à fotocorrosão. Outras vantagens do TiO_2 como fotocatalisador incluem seu relativo baixo custo, o fato de ser constituído de elementos abundantes na natureza e sua baixa toxicidade [30,49]. Tendo em vista este conjunto único e interessante de propriedades, métodos de preparação de materiais nanoestruturados baseados em TiO_2 são amplamente estudados com o intuito de se desenvolver fotocatalisadores avançados.

Por conta das propriedades fotocatalíticas de um material serem influenciadas de maneira distinta e simultaneamente por diversos fatores intrinsecamente correlacionados um ao outro, há, muitas vezes, grande dificuldade em atribuir o melhor ou pior desempenho de determinado fotocatalisador à diferenças em uma única característica, havendo na literatura inclusive observações e interpretações conflitantes, e por vezes equivocadas [3,50]. Entretanto, baseando-se no grande volume de pesquisas realizada acerca das propriedades fotocatalíticas do TiO_2 , pode-se traçar algumas tendências gerais e importantes sobre o impacto das propriedades físico-químicas e estruturais de amostras de titânia sobre seu desempenho fotocatalítico. De fato, sabe-se que a fotoatividade do TiO_2 é profundamente influenciada por características como porosidade, área superficial, cristalinidade, tipo de fase cristalina, morfologia, tamanho de partícula, estado de agregação, capacidades de espalhamento e absorção, dentre outros [51–55].

O tipo de fase cristalina é uma das características estruturais da titânia que mais impactam em suas propriedades fotocatalíticas, havendo ampla discussão sobre o assunto na literatura [56–63]. Por conta da difícil obtenção de amostras puras ou majoritariamente compostas por brookita, esta foi ainda pouco estudada como fotocatalisador em comparação à anatase e o rutilo, com apenas alguns trabalhos mais recentes demonstrando desempenho fotocatalítico promissor e interessante para determinadas aplicações [64].

Assim, a maior parte dos estudos comparam a atividade catalítica das formas anatase e rutilo. Apesar de algumas notáveis exceções, nas quais amostras de rutilo nanométrico com alta fotoatividade foram reportadas [46,65], a maioria dos estudos indica que a anatase apresenta atividade fotocatalítica muito superior, sendo sua formação almejada na síntese de fotocatalisadores à base de TiO_2 [56–63]. Além do fato das amostras de rutilo em geral apresentarem tamanho de cristalito elevado e baixa área superficial, acredita-se que a fase anatase apresenta fotoatividade intrinsecamente superior. Apesar de não haver consenso na literatura, a diferença das propriedades fotocatalíticas dos dois polimorfos é principalmente creditada aos seguintes fatores:

a) Menor taxa de recombinação elétron-buraco, como evidenciado experimentalmente pelo maior tempo de vida dos portadores de carga na anatase (ao menos 1 ordem de grandeza maior comparado com a fase rutilo [61]) e pelo maior rendimento de fotoluminescência na fase rutilo [66]. Essa diferença pode ser atribuída ao *band-gap* indireto da anatase em contraposição aos *band-gaps* diretos da brookita e rutilo, o que faz com que a recombinação elétron-buraco seja desfavorecida na anatase, já que este processo não pode ser realizado pela transição indireta (Figura 5a) [57].

b) Maior mobilidade dos portadores de carga na anatase do que no rutilo, permitindo a efetiva difusão deles através da estrutura cristalina até a superfície dentro de seu período de tempo de vida. Esta hipótese é corroborada pelos experimentos de Lutrell et al [58], que correlacionaram a atividade fotocatalítica de filmes finos epitaxiais de rutilo e anatase com a espessura destes, assim como pela menor massa efetiva dos portadores de carga na fase anatase calculada por método de teoria do funcional da densidade [57].

c) Diferenças nos mecanismos e espécies geradas pelos processos fotocatalíticos da anatase e do rutilo. Por exemplo, Goto *et al* atribuíram a diferença de fotoatividade dos dois fotocatalisadores para oxidação de 2-propanol ao diferente mecanismo da reação de redução de oxigênio molecular, ao demonstrar a formação preferencial de peróxido de hidrogênio como produto da redução fotocatalítica de oxigênio molecular em partículas de anatase, enquanto que o ânion superóxido formava-se majoritariamente em fotocatalisadores a base de rutilo [59]. Mais recentemente, em 2014, Choi e colaboradores [63] demonstraram pela primeira vez a formação de radicais hidroxila livres com mobilidade através da água após foto-excitação de nanopartículas de anatase, enquanto que estas espécies não foram detectadas empregando como fotocatalisador rutilo nanométrico com propriedades físicas similares as da amostra de anatase. Este estudo indicou que a anatase

é capaz de gerar radicais oxidativos com mobilidade, tendo ação mais versátil e campo de ação maior do que os processos foto-oxidativos promovidos pelo rutilo, que dependem da adsorção dos substratos na superfície das partículas, como ilustrado na Figura 5b [60,63].

Figura 5 - Esquemas ilustrativos de alguns fatores ligados à diferença de atividade fotocatalítica das fases rutilo e anatase: a) Diferentes probabilidades de recombinação por causa do *band-gap* indireto da anatase e *band-gap* direto do rutilo; b) Diferentes mecanismo e campo de ação dos radicais oxidativos gerados nos processos fotocatalíticos da anatase e do rutilo.

Fonte: Figuras adaptadas de: a) Zhang et al [57] e reproduzida com permissão da PCCP Owner Societies (Copyright 2014 PCCP Owner Societies); Kim et al [63] e reproduzida com permissão de Wiley-VCH (Copyright 2014 Wiley-VCH)

1.2.3 Limitações do uso de nanopartículas de TiO_2 como fotocatalisadores

Para possibilitar o uso de fotocatalisadores baseados em TiO_2 em diferentes aplicações, é importante desenvolver estratégias de síntese que permitam controle sobre as propriedades físicas, estruturais e eletrônicas da titânia. Tendo em vista a discussão anterior, fica evidente as vantagens do uso fotocatalisadores à base de TiO_2 com fase cristalina anatase. Adicionalmente, o uso destes materiais em forma nanométrica oferece grandes vantagens em relação às propriedades desejáveis em um material fotocatalítico, como por exemplo, o aumento expressivo de área de superfície catalítica e o aumento de foto-reatividade por conta do aumento do *band-gap* advindo de efeitos de confinamento quântico [37]. Entretanto, as nanopartículas de TiO_2 apresentam ainda problemas intrínsecos de natureza física e eletrônica, os quais ainda limitam sua aplicabilidade como fotocatalisadores:

a) Alta tendência à aglomeração e agregação de nanopartículas primárias de titânia, levando a formação de agregados com tamanho na ordem de centenas de nanômetros ou micrômetros. Além de acarretar perda de área de superfície cataliticamente ativa disponível, a formação destes agregados leva a diminuição da eficiência fotocatalítica por conta de aumentar a dispersão da radiação incidente por meio de processos de espalhamento, que competem com o processo de foto-absorção das partículas semicondutoras em suspensão, assim diminuindo a fração de radiação disponível para promoção das reações fotocatalíticas [53,68].

b) Alta suscetibilidade à transformação irreversível de fase anatase em fase rutilo e drástica queda de área superficial após tratamentos térmicos, mudanças estruturais que são prejudiciais ao desempenho fotocatalítico [48,69]. Modelos cinéticos e estudos de caracterização estrutural indicam que a transformação de fase anatase-rutilo ocorre preferencialmente por mecanismo de nucleação de rutilo na interface entre nanopartículas de anatase, sendo o processo facilitado quanto menor o tamanho de partícula e maior o estado de agregação destas, uma vez que estes fatores acarretam no aumento da área de contato interfacial partícula-partícula [70,71]. Além disso, o processo de transformação de fase é acompanhado por drástico aumento de tamanho de cristalito e perda de área superficial por conta do mecanismo de nucleação interfacial resultar na coalescência e consumo das nanopartículas de anatase para formação de partículas maiores de rutilo [72]. Assim, nanopartículas de anatase apresentam baixa estabilidade térmica, sendo que estas não são resistentes frente à tratamentos térmicos pós-síntese empregados para aumentar a

cristalinidade dos fotocatalisadores. Além disso, esta baixa estabilidade térmica limita seu uso em aplicações que demandam processamento a alta temperatura, como por exemplo, as anteriormente citadas aplicações do TiO_2 na indústria de construção civil, em cerâmicas fotocatalíticas, pisos e revestimentos auto-limpantes [19,21].

c) Alta taxa de recombinação elétron-buraco no bulk e superfície das partículas semicondutoras, baixando o rendimento quântico dos processos fotocatalíticos. Apesar de ainda pouco se saber sobre os mecanismos e a natureza dos sítios de recombinação [73], há certo consenso de que a presença de defeitos de estrutura cristalina resulta em maior na taxa de recombinação dos portadores de carga, sendo que estes defeitos são mais abundantes em materiais nanométricos. Por conta disso, o aumento controlado de cristalinidade e a diminuição de defeitos cristalinos comumente resultam em aumento de fotoatividade [51].

d) Incapacidade de atividade fotocatalítica sobre luz visível. Devido a alta energia do *band-gap* ($\sim 3,2$ eV), as nanopartículas de anatase só apresentam atividade fotocatalítica quando expostas à radiação UV. Uma vez que o espectro solar é majoritariamente composto de luz visível ($\sim 52\%$), com contribuição de cerca de apenas 6% de radiação UV [74], fotocatalisadores baseados em TiO_2 não conseguem fazer uso eficiente da energia solar para promoção dos processos fotocatalíticos, o que os tornaria muito mais atrativos e sustentáveis [75].

1.3 Síntese de nanoestruturas sílica e titânia pelo processo sol-gel

Uma estratégia interessante para contornar parte dos problemas associados às nanopartículas de TiO_2 , é a preparação de compósitos nanoestruturados pela deposição controlada de TiO_2 em materiais suporte adequados, tais como zeólitas, outros óxidos de metais de transição, nanoestruturas de carbono e sílica [76,77]. Especificamente, diversos estudos demonstraram que o uso de SiO_2 como um suporte funcional para nanopartículas de TiO_2 leva à uma maior capacidade de adsorção de moléculas orgânicas, aumento da área superficial, maior estabilidade térmica da fase anatase e, supostamente, um aumento do potencial de redução e oxidação dos portadores de carga por conta do alargamento do *band gap*. Tendo em vista estas vantagens, nanocompósitos baseados em SiO_2 - TiO_2 são amplamente investigados para uso em fotocatalise [78–80]. As propriedades estruturais e fotocatalíticas dos nanocompósitos de sílica-titânia são muito dependentes da proporção

dos dois componentes, da morfologia e forma do material, bem como da natureza da interface e do grau de interação existente entre o suporte de sílica e as nanopartículas de titânia. Para atingir o preciso controle dessas características se faz necessário a pesquisa e o desenvolvimento de rotas de síntese aprimoradas e eficazes para construção de nanoestruturas de sílica-titânia.

A preparação de nanomateriais à base de SiO_2 e TiO_2 é realizada principalmente pelo conhecido método sol-gel. Este método envolve a obtenção de sólidos a partir policondensação de precursores moleculares (alcóxidos, complexos de coordenação ou sais inorgânicos) solubilizados em solventes orgânicos [81]. A nucleação e o crescimento das cadeias inorgânicas leva a formação inicial de suspensões coloidais, que podem subsequentemente interligar-se e aprisionar o solvente em um estado semi-rígido, levando à formação de um gel, o que caracteriza a chamada transição sol-gel [82,83]. A versatilidade deste método de síntese advém do fato de que o controle das condições de síntese e processamento permite a obtenção de materiais em diversas formas e morfologias. Além de materiais particulados, podem-se obter monólitos, fibras e filmes finos empregando essa rota de síntese e métodos adequados de processamento, como ilustrado na Figura 6 [84]. Adicionalmente, diferentes processos de secagem dos géis obtidos pela rota sol-gel podem levar a materiais com características estruturais drasticamente distintas. O processo de evaporação do solvente leva ao colapso da estrutura de poros e encolhimento do gel por conta do aumento pressão capilar induzido pela evaporação. Assim, a secagem de géis úmidos por simples evaporação resulta em sólidos monolíticos densos e pouco porosos, os xerogéis. Empregando processos de secagem controlada como liofilização ou secagem em fluídos supercríticos é possível realizar a remoção do solvente preservando a estrutura do gel úmido, assim levando à obtenção de materiais de baixíssima densidade, alta porosidade e enorme área superficial, denominados aerogéis [85,86].

Figura 6 - Esquema ilustrativo das rotas de síntese e processamento para obtenção de materiais em diferentes formas e morfologias no processo sol-gel.

Fonte: Adaptada de Niederberger e Pinna [84] e reproduzida com permissão de Springer-Nature (Copyright 2009 Springer-Nature)

Os precursores mais comuns para síntese de sílica e titania pelo método sol-gel são os alcóxidos de silício ou titânio, tais como o Tetraetilortosilicato (TEOS) e o Tetraisopropóxido de titânio (TiP) [81]. A obtenção de materiais sólidos a partir destes precursores moleculares se dá pela hidrólise controlada e subsequente condensação das espécies intermediárias formadas. Fazendo um paralelo com reações tipicamente estudadas em Química Orgânica, as reações de hidrólise dos alcóxidos podem ser consideradas substituições nucleofílicas bimoleculares (SN_2), enquanto que as etapas de policondensação que levam a formação de redes tridimensionais inorgânicas são similares à síntese de polímeros por reticulação. A Figura 7 ilustra mecanismos propostos para as reações de hidrólise e condensação em condições ácidas ou básicas usando como exemplo um alcóxido de silício (mecanismos baseados na referência [87]).

Figura 7 - Mecanismos das reações de hidrólise e condensação alcóxidos de silício empregando catalisadores ácidos e básicos.

Catálise Ácida

Hidrólise

$\text{S}_{\text{N}}2\text{-Si}$ Condensação

Catálise Básica

Hidrólise

Condensação

Fonte: Adaptada de Ferreira Neto [88], mecanismos baseados na referência [87].

Os alcóxidos de silício apresentam baixa reatividade, sendo necessário o emprego de catalisadores ácidos ou básicos para promoção de suas reações de hidrólise e condensação. O tipo de catalisador empregado determina a estrutura e morfologia do material final. A hidrólise e condensação em meio ácido é mais lenta, e favorece o crescimento de estruturas tridimensionais mais abertas e compostas de cadeias menos ramificadas, sendo os catalisadores ácidos comumente empregados na preparação de géis. Já o uso de catalisadores básicos induz a rápida formação de estruturas mais fechadas e altamente ramificadas, muitas vezes levando à precipitação ou formação de partículas coloidais [81,87]. Por conta disso, diversos métodos de preparação nanopartículas inorgânicas empregam reações de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício ou de metais de transição em meio básico, como é o caso do clássico método de Stober para preparação de partículas esféricas monodispersas de SiO_2 [89]. Alguns métodos de preparação de géis empregam ainda ambos os tipos de catalisadores, utilizando ácidos para promover a hidrólise e formação inicial de cadeias inorgânicas, com subsequente adição de base para catalisar as reações de poli-condensação e promover intercruzamento das cadeias, assim acelerando o processo de gelificação [90].

A química e os processos de síntese para obtenção de óxidos de metais de transição via rota sol-gel são consideravelmente mais complexos e desafiadores em comparação aos processos análogos utilizados para síntese de materiais a base de sílica. A natureza química única dos metais de transição faz com que estes apresentem maior capacidade de variação de geometria e número de coordenação, possibilitando maior versatilidade em relação aos estados de transição, intermediários e mecanismos reacionais possíveis [87]. A obtenção de sólidos a partir de precursores de metais de transição em solução está intimamente ligada ao equilíbrio de íons metálicos hidratados e suas respectivas tendências à dissociação ácida (dependente do raio, eletropositividade e carga do centro metálico), assim como dos processos de formação de estruturas inorgânicas estendidas por meio dos mecanismos de condensação de olação (condensação por formação de ponte hidroxio M-OH-M) e oxalação (condensação por formação de pontes oxo M-O-M) [87,91], todos os quais são representados abaixo na Figura 8.

Figura 8 - Reações e mecanismos envolvidos na química sol-gel de precursores moleculares de metais de transição: a) Equilíbrio de dissociação de aquo complexos em solução levando a formação de espécies hidroxo e oxo; Reações de b) hidrólise e condensação por c) oxalação e d) olação.

a)

b)

Hidrólise

c)

Oxalação

d)

Olação

Fonte: Autoria própria, baseado nos mecanismos expostos na referência [92].

Por conta do alto caráter eletropositivo, por serem ácidos de Lewis mais fortes e por poderem apresentar número de coordenação maior, alcóxidos de metais de transição são muito mais reativos que os alcóxidos de silício [87]. Por exemplo, os alcóxidos de titânio empregados para síntese sol-gel de TiO₂ apresentam constante de hidrólise cerca de 10⁵ vezes maior do que a dos alcóxidos de silício. Esta altíssima reatividade faz com que haja precipitação assim que os alcóxidos entrem em contato com água, tornando mais difícil a obtenção de géis homogêneos, bem como a deposição controlada de titânia sobre materiais suporte [81,93]. Assim, se faz necessário empregar estratégias que resultem na diminuição

da reatividade e da cinética de hidrólise dos precursores de titânio para atingir a síntese controlada de materiais baseados em titânia, dentre as quais modificação química dos precursores com ligantes bidentados ou mais volumosos e controle preciso dos parâmetros reacionais (Ex: natureza do solvente, concentrações de precursores, pH, concentração de catalisador, dentre outros) [91,93,94].

1.4 Partículas *core-shell* SiO₂@TiO₂

A preparação de partículas SiO₂@TiO₂ na configuração caroço@casca, ou *core@shell*, tem atraído particular atenção por conta desta morfologia destacar o papel das partículas de SiO₂ como suporte para a camada depositada de TiO₂, de maneira que a exposição dos sítios cataliticamente ativos é favorecida. Além disso, estudos recentes têm demonstrado que as propriedades óticas e fotoativas destas partículas podem ser controladas pela composição química (proporção entre TiO₂ e SiO₂), assim como pela espessura e porosidade da casca de titânia [95–99]. A arquitetura composta de *core* com baixo índice de refração e *shell* com alto índice de refração resulta no aumento de caminho ótico e confinamento da luz incidente na partículas de SiO₂@TiO₂, o que está associado à múltiplos espalhamentos na região da interface *core/shell* [100], como ilustrado na Figura 9. Este processo se traduz em aumento na eficiência de absorção de radiação UV-vis, o que pode ser explorado para desenvolvimento de materiais fotoativos e dispositivos óticos avançados. Por exemplo, Son e colaboradores utilizaram partículas SiO₂@TiO₂ como elementos de espalhamento de luz para aprimorar a eficiência fotovoltaica de células solares de titânia sensibilizadas por corante [100]. Um segundo grupo de pesquisadores explorou as interessantes propriedades óticas das partículas SiO₂@TiO₂ para desenvolver cristais fotônicos com cor estrutural dependente da espessura da casca de titânia e do campo elétrico aplicado [99]. Recentemente nosso grupo de pesquisa iniciou estudo das propriedades fotocatalíticas das partículas SiO₂@TiO₂. Neste trabalho, de 2015, Ullah e colaboradores evidenciaram que a atividade fotocatalítica das SiO₂@TiO₂ é muito superior a de nanopartículas de titânia não suportadas sintetizadas em condições idênticas, mesmo estas apresentando maior área superficial específica e maior número de sítios ativos de superfície do que as partículas de SiO₂@TiO₂, como determinado por medidas Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR). Esta fotoatividade superior das partículas SiO₂@TiO₂ foi atribuída a múltiplos fatores, dentre os quais a capacidade superior de adsorção do substrato orgânico próximo a sítios catalíticos, melhor dispersão das nanopartículas de TiO₂ e maior capacidade de absorção de luz devido a morfologia *core-shell*. Além disso, o estudo

demonstrou que a atividade fotocatalítica das partículas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ é muito dependente do teor de TiO_2 , espessura da casca e a da morfologia dos materiais, demonstrando a importância do controle destes parâmetros durante o processo de síntese para obtenção de fotocatalisadores aprimorados [95].

Figura 9 - Esquema ilustrativo do diferente comportamento ótico de partículas de TiO_2 e $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$.

Fonte: Adaptada de Son et al [100] e reproduzida com permissão de American Chemical Society (Copyright 2013 American Chemical Society)

Apesar dos estudos já realizados, a preparação das partículas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ com controle preciso sobre a composição, morfologia e propriedades físico-químicas do material continua sendo desafiadora. Estes materiais são, na maioria das vezes, sintetizados pela rota sol-gel, empregando alcóxidos de titânio como precursores da camada de TiO_2 , sendo estes compostos bastante reativos, como já mencionado anteriormente. A rápida hidrólise e condensação dos precursores dificulta a deposição uniforme do TiO_2 na superfície das partículas de SiO_2 , podendo levar a aglomeração e formação de partículas não-suportadas de titânia via nucleação homogênea [91,93]. Diminuindo a concentração de reagentes e catalisador [93] é possível promover a deposição uniforme de titânia na superfície das partículas, mas tal estratégia resultaria em baixo teor depositado de TiO_2 , acarretando em diminuição da atividade fotocatalítica das partículas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ [95]. Portanto, o estudo de estratégias alternativas para controle da deposição de titânia, assim como a melhor compreensão do impacto de parâmetros de síntese e processamento sobre a morfologia e

propriedades das partículas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, podem contribuir significativamente para o desenvolvimento de fotocatalisadores de sílica-titania com desempenho fotocatalítico aprimorado.

Neste trabalho, damos continuidade ao estudo já iniciado em nosso grupo de pesquisa sobre a preparação das partículas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, visando aprimorar a síntese, compreender como as propriedades deste material podem ser controladas e avaliar como estas impactam na atividade fotocatalítica. Especificamente, exploramos a diferente reatividade de um precursor alcóxido de titânio em solvente mistos com teores variados de isopropanol e etanol, visando o controle da deposição do dióxido de titânio, além de investigar o efeito de tratamentos térmicos pós-síntese sobre a estrutura e atividade fotocatalítica das partículas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ sintetizadas.

1.5 Aerogéis baseados em sílica-titânia

Aerogéis constituem uma classe de sólidos porosos preparados a partir da secagem controlada de géis orgânicos, inorgânicos ou híbridos formados por redes tridimensionais interconectadas [86,101]. A preparação destes materiais foi pela primeira vez reportada no trabalho pioneiro de Kistler, que desenvolveu método de secagem em fluídos supercríticos capaz de substituir o solvente líquido aprisionado nos poros de géis por ar [102]. Tal método envolve a substituição do solvente inicial do gel úmido por solvente que apresente ponto crítico atingível em condições de pressão e temperatura moderadas, de maneira que o processamento não modifique ou danifique a estrutura do gel [103]. O CO_2 líquido, por exemplo, é um dos solventes mais empregados neste método, uma vez que apresenta transição para estado supercrítico em condições brandas e facilmente alcançáveis em equipamentos convencionais (Temperatura crítica = 31,1 °C, Pressão crítica = 7,6 Mpa) [85]. O aumento de temperatura e pressão faz com que o líquido sofra transição para fluído supercrítico, de maneira que não se ultrapassa a fronteira de fases líquido-gás (Figura 10). Atinge-se assim, um estado em que não há interface líquido-gás, evitando, portanto, os efeitos das forças capilares sobre a estrutura do gel. Com a ventilação e diminuição da pressão do sistema, o solvente passa de fluído supercrítico diretamente para gás, permitindo a obtenção de géis secos sem que haja colapso dos poros por pressão capilar ou encolhimento do material, de maneira que a estrutura porosa do gel úmido é preservada no material seco [85,103]. Obtêm-se, assim, sólidos extremamente leves, de baixa densidade e com porosidade de até mais de 90% [86,101].

Figura 10 - Esquema ilustrativo do diagrama de fases do CO₂ mostrando o caminho realizado no processo de secagem supercrítica.

Fonte: Adaptada de Leitner [104] e reproduzida com permissão de Springer-Nature (Copyright 2000 Springer-Nature)

A estrutura de aerogéis inorgânicos é, em geral, constituída de nanopartículas interconectadas formando redes tridimensionais envoltas por poros, como representado na ilustração da Figura 11. Assim, aerogéis são materiais únicos que unem características e propriedades dos materiais nanométricos em objetos com macroscópicos [103]. Por conta de suas propriedades estruturais e texturais únicas, dentre as quais alta área superficial, grande volume interno de poros e estrutura de poros abertos e interconectados, aerogéis apresentam grande potencial para aplicações ambientais [105]. Sua elevada área de superfície ativa disponível para adsorção de espécies e promoção de reações catalíticas faz com que aerogéis sejam excelentes adsorventes, bem como ótimos fotocatalisadores ou suportes de fotocatalisadores. Além disso, sua natureza macroscópica facilita o manejo, separação e reuso destes materiais, ampliando sua aplicabilidade em processos de tratamento de água [105–107]. Assim, observa-se que a obtenção de fotocatalisadores baseados em TiO₂ na forma de aerogéis é uma opção interessante para desenvolvimento de fotocatalisadores de alto desempenho.

Figura 11 - Esquema ilustrativo da estrutura interna de um aerogel monolítico.

Fonte: Autoria Própria.

A preparação de aerogéis de titânia em geral envolve a obtenção de géis monolíticos pela hidrólise e condensação de alcóxidos de titânio em condições bastante controladas. O uso de alcóxidos de titânio apresenta algumas desvantagens, incluindo alto custo, baixa disponibilidade comercial em larga escala, dificuldades para armazenamento e a necessidade de controle preciso dos parâmetros de síntese para obtenção de géis monolíticos homogêneos e de boa qualidade [108,109]. Um método interessante para síntese de géis de óxidos de metais de transição a partir de precursores diferentes dos alcóxidos é a chamada gelificação assistida por epóxido (*epoxide assisted gelation* ou *EAG*). Tal método consiste no uso da reação de abertura de epóxido para captura de prótons e aumento lento e progressivo do pH do meio, permitindo o processo de controlado de policondensação das espécies em solução e o intercruzamento de cadeias inorgânicas para obtenção de géis de boa qualidade, ao invés da rápida formação de precipitados que ocorre com o uso de bases fortes e variações abruptas de pH. Esta rota de síntese foi desenvolvida por Gash e colaboradores para obtenção de géis de óxido de ferro, níquel, cromo, alumínio, dentre outros, a partir de sais inorgânicos ao invés de alcóxidos [110,111]. Baseando-se nos estudos pioneiros de Gash, outros pesquisadores demonstraram a obtenção rápida e fácil de géis de titânia empregando o precursor alternativo TiCl_4 , que é um composto mais barato

que os alcóxidos de titânio é extraído diretamente de minerais de titânio, sendo empregado em larga escala como matéria-prima na produção de titânio metálico e pigmentos de TiO_2 [37,108,112]. De especial relevância é o trabalho de Chen *et al*, que descreveram a preparação de aerogéis de TiO_2 com alta atividade fotocatalítica empregando TiCl_4 como precursor e óxido de propileno como agente de gelificação [106]. Apesar disso, no geral, poucos estudos exploraram o uso de TiCl_4 para preparação de aerogéis, sendo que seria interessante o desenvolvimento de novas rotas de síntese empregando tal precursor [108].

Assim como outras nanoestruturas de titânia, aerogéis de TiO_2 apresentam a limitação intrínseca de baixa estabilidade térmica. Apesar de aerogéis TiO_2 recém sintetizados apresentarem altíssima área superficial, com valores variando de 450 a 1000 m^2/g , estes apresentam baixa cristalinidade, sendo necessário o emprego de tratamentos térmico pós-síntese para cristalização da titânia. Tratamentos térmicos em temperaturas na faixa de 600°C-800°C resultam em drástica perda de área superficial e volume de poros, bem como extensa formação de rutilo [112–114], fatores que contribuem para diminuição da atividade fotocatalítica dos aerogéis de TiO_2 . O uso de estruturas de sílica como suporte em aerogéis compósitos $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ pode aumentar significativamente a estabilidade térmica dos materiais. Por exemplo, em estratégia similar a empregada para preparação de partículas *core-shell* $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, Zu *et al* descreveram a preparação de aerogéis termo-estáveis de sílica recobertos com titânia (ou simplesmente, aerogéis *core-shell* $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$) empregando método de deposição líquida em múltiplas etapas usando alcóxidos de titânio como precursores [115]. Materiais similares foram também preparados pela deposição de TiO_2 sobre suportes de aerogel de sílica pela técnica de ALD (*atomic layer deposition*) [116,117]. Entretanto, ambos os procedimentos reportados são trabalhosos, uma vez que requerem muitos ciclos de deposição para que se atinja quantidade desejada de titânia depositada. Assim, para expandir a aplicabilidade de aerogéis de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ como fotocatalisadores termo-estáveis, é importante desenvolver rotas de síntese alternativas e aprimoradas para sua preparação.

No capítulo 4 desta tese, descrevemos duas novas rotas de preparação de aerogéis nanocompósitos de sílica-titânia empregando TiCl_4 como precursor alternativo. A primeira rota consiste da síntese de aerogéis de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ promovendo a gelificação assistida por epóxido de uma solução precursora de TiCl_4 na presença de partículas de aerogel de SiO_2 . Adicionalmente, a mesma solução precursora foi utilizada para preparar aerogéis *core-shell* $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ por novo método consistindo de uma única etapa deposição termo-induzida (*Thermo-induced deposition ou TID*) de TiO_2 sobre géis úmidos monolíticos de sílica.

1.6 Sistemas fotoativos contendo Azul da Prússia

Apesar do seu grande potencial como fotocatalisador, o TiO_2 e mesmo os nanocompósitos $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ainda apresentam limitações em relação a suas características eletrônicas, dentre as quais: baixo potencial de redução dos elétrons foto-excitados, o que é definido pela posição da borda inferior da banda de condução do TiO_2 ; rápida recombinação elétron-buraco, diminuindo o rendimento quântico do sistema e a probabilidade de que reações redox multieletrônicas ocorram; e alta energia de *band-gap* (3,2 eV para anatase), fazendo que o material seja apenas ativo na faixa do UV e tenha baixa capacidade de absorção do espectro solar [2,118]. A modificação do TiO_2 com metais, complexos metálicos e outros semicondutores são opções interessantes para aprimorar o desempenho do material em relação à atividade fotocatalítica, estabilidade, capacidade e faixa de absorção de luz, ou mesmo dar origem a novas propriedades [77,119].

Neste trabalho, estamos interessados no estudo da modificação dos fotocatalisadores de TiO_2 e $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ com o polímero de coordenação Ferrocianeto Férrico, o Azul da Prússia (Prussian Blue ou PB). Este complexo pertence à classe dos cianometalatos, sendo que o PB é possivelmente o primeiro composto de coordenação sintetizado em laboratório [120,121]. Trata-se de um material de valência mista, em que a presença de sítios Fe^{3+} (alto spin), coordenados a ligantes CN pelo átomo de nitrogênio, e de sítios Fe^{2+} (baixo spin), coordenados aos ligantes CN pelo átomo de carbono na mesma estrutura cúbica, dá origem as interessantes propriedades eletrônicas e magnéticas do Azul da Prússia [120–124]. Apesar de ser um material estudado a mais de 300 anos, alguns de seus aspectos não são ainda hoje totalmente compreendidos. Sua estrutura, por exemplo, é de natureza bastante complexa. A neutralidade de carga do material é atingida tanto pela incorporação de cátions intersticiais (geralmente metais alcalinos), quanto pela formação de vacâncias de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$, preenchidas por moléculas de água coordenadas ao sítios de Fe^{3+} alto-spin ($S=5/2$). Estas duas maneiras de balancear as cargas dentro da célula unitária levam a duas estequiometrias distintas: $\text{M}^+\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Figura 12), comumente denominadas formas solúvel e insolúvel do PB [120]. Esta nomenclatura de origem histórica não é relacionada à solubilidade em água, (o Azul da Prússia em qualquer estequiometria é altamente insolúvel em água), e sim a tendência da forma “solúvel” de formar suspensões coloidais estáveis, que a olho nu aparentam serem soluções azuis translúcidas. É importante notar que o PB é o representante mais famoso de uma família de compostos hexacianometalatos com estrutura idêntica, mas formados por outros metais de transição e conhecidos como análogos de Azul da Prússia [123].

Figura 12 - Representação esquemática das células unitárias do Azul da Prússia “solúvel” (a) e “insolúvel” (b). Os átomos de Fe na estrutura estão identificados por cores de acordo com seu ambiente de coordenação: Fe^{2+} no octaedro FeC_6 (Preto), Fe^{3+} no octaedro FeN_6 (Vermelho), Fe^{3+} no octaedro FeN_4O_2 (Azul). Os cations intersticiais K^+ estão representados em verde.

Fonte: Adaptada de Wojdel [124] e reproduzida com permissão de Springer-Nature (Copyright 2009 Springer-Nature)

Tada e colaboradores demonstraram a modificação de partículas de TiO_2 com PB pelo método de fotodeposição, tendo como foco do trabalho o estudo do mecanismo de preparação [125]. Este método de preparação consiste na iluminação com radiação UV de uma suspensão de TiO_2 em uma solução aquosa mista de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e FeCl_3 . Os elétrons promovidos para a banda de condução do TiO_2 reduzem os íons $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ em solução, o que, na presença de íons Fe^{3+} desencadeia a formação de uma casca de Azul da Prússia apenas na superfície das partículas. Sistemas similares foram preparados também por rotas química e eletroquímica [126,127].

Os estudos acerca do sistema TiO_2 -PB abordam principalmente aplicações em eletrocatalise e eletrocromismo, no entanto, alguns trabalhos exploraram também aplicações em materiais fotoativos [128–130]. O comportamento fotoativo destes sistemas se baseia na transferência foto-induzida de elétrons do caroço de óxido semiconductor de banda larga para a casca de Azul da Prússia. Ao absorverem fótons de comprimento de onda na faixa do UV, elétrons na banda de valência do TiO_2 são promovidos para a banda de condução, passando a ter potencial de redução suficiente para reduzir o Azul da Prússia a Branco da Prússia (Prussian White, PW). A redução dos sítios Fe (III) alto spin leva ao desaparecimento da cor e alteração da susceptibilidade magnética da casca de PB, dando

origem, portanto, a um material fotocrômico e fotomagnético. O processo é reversível, visto que o Branco da Prússia é re-oxidado por ação do O_2 .

Apesar do sistema TiO_2 -PB já ter sido utilizado em reações foto-assistidas de degradação de poluentes orgânicos pela fotoativação de peróxido de hidrogênio (reação foto-Fenton heterogênea) [130], o Azul da Prússia foi muito pouco explorado como possível co-catalisador em reações fotocatalíticas. Por conta disso, neste trabalho buscamos explorar o comportamento fotoativo de materiais a base de TiO_2 modificados com PB para o desenvolvimento de fotocatalisadores aprimorados. A motivação deste estudo é a hipótese de que o processo de transferência eletrônica da banda de condução do TiO_2 para a camada de PB pode levar a uma separação efetiva de carga na interface, diminuindo a taxa de recombinação elétron-buraco, e, possivelmente, aumentando a eficiência fotocatalítica do material. Sabe-se ainda que a forma reduzida do PB, o PW, pode promover reações de redução, como, por exemplo, a redução catalítica de $Cr(VI)$ a $Cr(III)$, bem como a redução seletiva de moléculas orgânicas, como anteriormente demonstrado por trabalhos na área de eletroanalítica [131,132]. Assim, o PB depositado em um fotocatalisador a base de TiO_2 poderia, supostamente, também atuar como um mediador de elétrons e co-catalisador em reações de redução, como esquematizado na ilustração da Figura 13. Adicionalmente, a incorporação de um segundo componente fotoativo com absorção na faixa do visível, pode tornar o sistema fotocatalítico TiO_2 -PB capaz de atividade fotocatalítica sob luz visível, como será demonstrado neste trabalho empregando modificação com o semiconductor MoS_2 .

Figura 13 - Esquema ilustrativo do comportamento fotocatalítico de materiais a base de TiO_2 modificados com Azul da Prússia.

1.7 Objetivos

O objetivo geral desta tese é a preparação de fotocatalisadores nanoestruturados de alta atividade fotocatalítica baseados em partículas e aerogéis de sílica-titânia modificados com o hexacianometalato Azul da Prússia, visando aplicação em reações de descontaminação ambiental (fotodegradação de poluentes orgânicos e remoção de metais pesados). Tal estratégia de desenvolvimento de fotocatalisadores baseia-se nas hipóteses de que partículas esféricas e aerogéis de SiO_2 podem atuar como suportes funcionais para nanopartículas de TiO_2 , aumentando a sua estabilidade térmica e atividade fotocatalítica, enquanto que o Azul da Prússia poderia hipoteticamente atuar como co-catalisador de reações fotocatalíticas de redução ao desempenhar papel de receptor/mediador de elétrons na interface. Como prova de conceito, também se objetiva incorporar o semicondutor de banda estreita MoS_2 como segundo elemento fotoativo, visando a sensibilização dos sistemas fotocatalíticos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{PB}$ também à luz visível.

Enquanto que por meio da química versátil do processo sol-gel propõe-se preparar partículas do tipo *core-shell* $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, aerogéis compósitos $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ e aerogéis $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ com propriedades físicas superiores, o co-catalisador Azul da Prússia será incorporado seletivamente na superfície do TiO_2 pelo método de fotodeposição. A principal motivação deste trabalho é promover avanços em relação à eficiência dos processos fotocatalíticos, assim como a melhor compreensão de aspectos fundamentais acerca da preparação de fotocatalisadores nanoestruturados, visando viabilizar rotas aprimoradas de síntese. Sobretudo, temos intenção de entender como a química, a estrutura e a morfologia dos materiais obtidos se correlacionam com a sua atividade fotocatalítica. Assim, os objetivos específicos do estudo são:

- 1) Preparar partículas *core-shell* $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ de maneira a controlar propriedades físicas como área superficial, estrutura cristalina e atividade fotocatalítica.
- 2) Preparar aerogéis de sílica-titânia com alta estabilidade térmica, de maneira que os materiais possam ser cristalizados por tratamentos térmicos sem que haja perda significativa das propriedades estruturais e texturais únicas dos aerogéis, resultando em atividade fotocatalítica superior a de aerogéis de titânia convencionais.
- 3) Modificar os fotocatalisadores de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e TiO_2 com o cianometalato Azul da Prússia $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$, visando testa-lo como possível co-catalisador em reações fotocatalíticas de

redução. Adicionalmente, incorporar o semicondutor MoS_2 nos materiais contendo Azul da Prússia visando aumento da atividade fotocatalítica do sistema sob radiação visível.

4) Caracterizar os materiais obtidos com o intuito de entender como os parâmetros de síntese influenciam as características químicas e físicas dos materiais.

5) Estudar as propriedades fotocatalíticas dos materiais preparados utilizando reações fotocatalíticas padrão (Ex: fotodegradação de corantes e foto-redução de Cr(VI)) buscando entender qual o impacto da estrutura, morfologia e química destes na atividade fotocatalítica.

Conclusões

Neste trabalho foram sintetizados materiais fotocatalíticos nanoestruturados centrados na sílica como suporte estrutural para nanopartículas de TiO_2 e no cianometalato Azul da Prússia como modificador incorporado visando aumento de desempenho fotocatalítico. O trabalho realizado foi dividido em três partes, tratando da preparação de partículas *core-shell* $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, do desenvolvimento de sínteses para obtenção de aerogéis termo-estáveis de sílica-titânia com alta área superficial e por fim a modificação dos materiais preparados de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e TiO_2 com o Azul da Prússia para aplicação na reação de redução fotocatalítica de Cr(VI) .

Para a preparação de partículas *core-shell* $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ explorou-se a diferente reatividade do precursor de tetraisopropóxido de titânio em isopropanol e etanol para controlar a etapa de deposição de casca (*shell*) de TiO_2 sobre os caroços (*core*) de SiO_2 . Ao variar as proporções de etanol e isopropanol, desloca-se o equilíbrio entre espécies oligoméricas (menos reativas) e monoméricas (mais reativas) dos precursores alcóxidos de titânio, efetivamente controlando a cinética de deposição da titânia sobre as partículas de sílica, o que, por sua vez permite controle sobre a morfologia e composição química das partículas *core-shell* $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Tal estratégia simples de controle da reatividade dos precursores alcóxidos de titânio pode ser útil também na síntese de outros materiais compósitos de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, bem como para desenvolvimento de outros sistemas fotoativos com estrutura *core-shell* por meio da deposição controlada de cascas mesoporosas de TiO_2 sobre partículas suportes de diferentes materiais. As partículas *core-shell* $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ preparadas neste trabalho apresentaram excelente atividade fotocatalítica e alta estabilidade térmica, o que foi atribuído à formação de ligações interfaciais Si-O-Ti, cuja formação foi provada pela técnica de XPS.

Na segunda etapa do trabalho que envolve a preparação de fotocatalisadores baseados em sílica-titânia, empregou-se o composto TiCl_4 como precursor alternativo aos alcóxidos de titânio para síntese de aerogéis termo-estáveis e de alta atividade fotocatalítica. O TiCl_4 é um precursor mais barato e largamente disponível no mercado com matéria prima de produtos industriais. A partir de nova rota de deposição termo-induzida a 80°C foi possível modificar a superfície interna e externa de géis monolíticos de SiO_2 com TiO_2 em uma única etapa simples de deposição, levando a síntese de aerogéis *core-shell* $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Esta rota é mais simples e prática do que a rotas de deposição líquida empregando alcóxidos de titânio descrita na literatura para síntese de aerogéis *core-shell*

$\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, uma vez que tal rota demanda múltiplos (15-20) ciclos de deposição e lavagem para se atingir quantidade apropriada de TiO_2 depositado [115]. O método desenvolvido de deposição termo-induzida a partir de solução precursora de TiCl_4 é ideal para modificação de materiais monolíticos, e pode ser útil para desenvolvimento de outros materiais de titânia suportada em objetos macroscópicos, estruturas porosas e outros aerogéis suporte. Adicionalmente, empregou-se o método de gelificação assistida por epóxido para obtenção de aerogéis compósitos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ pelo aprisionamento de partículas de aerogel de sílica na rede de aerogel de titânia. O método de gelificação iniciada pela adição do óxido de propileno permite a fácil incorporação das partículas de reforço estrutural na rede de TiO_2 , sendo que a composição do material pode ser controlada apenas mudando a quantidade adicionada de sílica. Ambos os tipos de aerogel de sílica-titânia apresentaram alta estabilidade térmica, mantendo estrutura mesoporosa e área superficial relativamente alta mesmo após tratamento severo a 1000°C por 2h. Dentre os dois tipos de aerogéis, a arquitetura do tipo *core-shell* levou a estabilidade térmica superior dos nanocristalitos de anatase, que não aumentaram de tamanho além de 9 nm e não sofreram transformação de fase mesmo em amostras contendo alto teor de TiO_2 (cerca de 65%). A alta estabilidade térmica dos materiais de sílica-titânia, aerogéis e partículas *core-shell* e aerogel nanocompósitos, faz com que sua atividade fotocatalítica aumente com tratamentos térmicos a alta temperatura, o que contrasta fortemente com o comportamento tipicamente observado para materiais baseados em TiO_2 , que tendem a sofrer drástica perda de atividade fotocatalítica por conta da enorme perda de área superficial e transformação de fase anatase em fase rutilo. Dentre os três tipos de materiais sintetizados, os aerogéis compósitos EAG tratados a 1000°C se destacaram como aqueles com melhor desempenho fotocatalítico, superior a do fotocatalisador padrão P25 tanto antes e quanto depois do tratamento térmico a alta temperatura. Até onde temos conhecimento, é a primeira vez que um material baseado em TiO_2 tratado a 1000°C apresenta tal nível de atividade fotocatalítica. Assim, conclui-se que tal material pode ter interessante potencial para aplicação no desenvolvimento de revestimentos fotocatalíticos suportados em materiais cerâmicos, uma vez que estes demanda processamento a alta temperatura que é incompatível com os fotocatalisadores convencionais baseados em TiO_2 .

No última parte do trabalho, demonstrou-se que o Azul da Prússia pode ser depositado de maneira controlada e seletiva na superfície de fotocatalisadores de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ou TiO_2 utilizando método de fotodeposição. Tal modificação leva a grande aumento de eficiência dos fotocatalisadores na reação de redução fotocatalítica do Cr(VI) , que pode auxiliar na remoção deste contaminante altamente tóxico de efluentes industriais e águas contaminadas. Acredita-se que ao atuar como receptor e medidor de elétrons, o Azul da

Prússia promove a separação de cargas na interface TiO_2/PB e diminui a taxa de recombinação elétron, além de facilitar a transferência de elétrons para as espécies de Cr(VI) em solução. Uma vez que outros trabalhos demonstraram a capacidade do Azul da Prússia reduzido eletroquimicamente de promover a redução de outras espécies, é possível que os fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-PB}$ apresentem potencial para aplicação em outras reações de redução fotocatalítica, como por exemplo a redução seletiva de nitroaromáticos. Finalmente, demonstrou-se como prova de conceito, que a modificação de materiais de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ simultaneamente com Azul da Prússia e um segundo semiconductor, neste caso um material com menor energia de band-gap, o MoS_2 , resulta em aumento sinérgico da atividade de redução fotocatalítica de Cr(VI) promovida sob luz visível. Este resultado sugere que o Azul da Prússia pode ser incorporado em diferentes sistemas fotocatalíticos como co-catalisador e que pode também aumentar a atividade de materiais com fotoatividade sob luz visível. Acredita-se, portanto, que o trabalho aqui desenvolvido pode fomentar a produção de novos fotocatalisadores com maior eficiência para processos de remediação ambiental, sobretudo remoção de metais pesados, bem como, ainda hipoteticamente, para redução seletiva de compostos orgânicos.

Sugestões para trabalhos futuros

O trabalho realizado abre caminho e justifica a realização de novos estudos acerca de questões fundamentais e aplicações dos materiais desenvolvidos, sendo algumas sugestões de trabalhos futuros elencadas abaixo:

- Demonstrou-se que as partículas e aerogéis nanoestruturados de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ apresentam grande potencial para aplicações tecnológicas que demandam processamento térmico a temperaturas elevadas, tendo em vista a excelente estabilidade térmica destes materiais. Entretanto, para viabilizar a aplicação dos fotocatalisadores de sílica-titânia com alta estabilidade térmica em pisos e revestimentos cerâmicos auto-limpantes, por exemplo, é imprescindível um estudo acerca da metodologia de aplicação e processamento dos materiais particulados na forma de filmes sobre a superfície de peças cerâmicas, bem como avaliação da atividade fotocatalítica e capacidade auto-limpantes dos materiais após tratamento térmicos em condições similares as empregadas na indústria cerâmica.
- O estudo desenvolvido abordando o comportamento fotocatalítico dos materiais de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e TiO_2 modificados com Azul de Prússia demonstrou a capacidade deste cianometalato de atuar com eficiente co-catalisador na reação de redução de Cr(VI) .

Visando a melhor compreensão dos sistemas fotocatalíticos contendo PB, seria interessante explorar sua reatividade frente a outros substratos de interesse, com o intuito de testar se o Azul da Prússia pode atuar como co-catalisador em outras reações fotocatalíticas de redução ou mesmo aumentar a eficiência de reações de foto-oxidação promovidas por semicondutores. Ademais, estudos empregando técnicas espectroscópicas *in-situ* (EPR, XANES, UV-vis, espectroscopia Mossbauer, dentro outras) são necessários para melhor elucidar o mecanismo responsável pela atividade fotocatalítica aprimorada dos fotocatalisadores modificados com Azul da Prússia.

- Os resultados apresentados acerca dos materiais modificados com PB/MoS₂ sugerem que o Azul da Prússia pode ser incorporado em diferentes sistemas fotocatalíticos como co-catalisador atuando de maneira sinérgica com elementos fotossensibilizantes para o aumento de atividade fotocatalítica sob luz visível. Assim, seria interessante explorar diferentes semicondutores modificados com PB como novos fotocatalisadores ativos na região do UV-visível. Além disso, considerando que existe grande número de cianometalatos com estrutura análoga a do PB constituídos de diferentes metais de transição (PBAs), os resultados expostos nesta tese podem fomentar a pesquisa desta classe de materiais como possíveis co-catalisadores em sistemas fotocatalíticos, uma vez que estes ainda foram muito pouco explorados para este fim.

Referências

- [1] SCHIAVELLO, M.; SCLAFANI, A. Thermodynamic and kinetic aspects in photocatalysis. In: SERPONE, N.; PELIZZETTI, E. (Ed.). **Photocatalysis: fundamentals and applications**. New York: John Wiley, 1989. p. 159-173.
- [2] SCHNEIDER, J.; MATSUOKA, M.; TAKEUCHI, M.; ZHANG, J.; HORIUCHI, Y.; ANPO, M.; BAHNEMANN, D. W. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9919–9986, 2014.
- [3] OHTANI, B. Preparing articles on photocatalysis: beyond the illusions, misconceptions, and speculation. **Chemistry Letters**, v. 37, n. 3, p. 216–229, 2008.
- [4] GRATZEL, M. Colloidal Semiconductors. In: SERPONE, N.; PELIZZETTI, E. (Ed.). **Photocatalysis: fundamentals and applications**. New York: John Wiley, 1989. p. 123-157.
- [5] OHTANI, B. Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogeneous photocatalysis: its thermodynamics and kinetics. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 1788–1797, 2014.
- [6] HERRMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 115–129, 1999.
- [7] CHEN, C.; MA, W.; ZHAO, J. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 11, p. 4206–4219, 2010.
- [8] REDDY, P. A. K.; REDDY, P. V. L.; KWON, E.; KIM, K.-H.; AKTER, T.; KALAGARA, S. Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media. **Environment International**, v. 91, p. 94–103, 2016.
- [9] BYRNE, C.; SUBRAMANIAN, G.; PILLAI, S. C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 3, p. 3531–3555, 2018.
- [10] VERBRUGGEN, S. W. TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 64–82, 2015.
- [11] CHEN, D.; K. RAY, A. Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 4, p. 1561–1570, 2001.
- [12] CHOWDHURY, P.; ELKAMEL, A.; RAY, A. K. Photocatalytic processes for the removal of toxic metal ions. In: SHARMA, S. (Ed.). **Heavy metals in water: presence, removal and safety**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2015. p. 25–43.
- [13] WANG, L.; WANG, N.; ZHU, L.; YU, H.; TANG, H. Photocatalytic reduction of Cr(VI) over different TiO₂ photocatalysts and the effects of dissolved organic species. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 93–99, 2008.

- [14] CHENG, Q.; WANG, C.; DOUDRICK, K.; CHAN, C. K. Hexavalent chromium removal using metal oxide photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176–177, p. 740–748, 2015.
- [15] GREWE, T.; TUYSUZ, H. Alkali metals incorporated ordered mesoporous tantalum oxide with enhanced photocatalytic activity for water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 8, p. 3007–3017, 2016.
- [16] ROY, S. C.; VARGHESE, O. K.; PAULOSE, M.; GRIMES, C. A. Toward solar fuels : photocatalytic hydrocarbons. **ACS Nano**, v. 4, n. 3, p. 1259–1278, 2010.
- [17] MURUGAN, K.; SUBASRI, R.; RAO, T. N.; GANDHI, A. S.; MURTY, B. S. Synthesis, characterization and demonstration of self-cleaning TiO₂ coatings on glass and glazed ceramic tiles. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 12, p. 1756–1760, 2013.
- [18] KEANE, D. A.; MCGUIGAN, K. G.; IBANEZ, P. F.; POLO-LOPEZ, M. I.; BYRNE, J. A.; DUNLOP, P. S. M.; O'SHEA, K.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Solar photocatalysis for water disinfection: materials and reactor design. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 5, p. 1211–1226, 2014.
- [19] DA SILVA, A. L.; DONDI, M.; RAIMONDO, M.; HOTZA, D. Photocatalytic ceramic tiles: challenges and technological solutions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 4, p. 1002–1017, 2018.
- [20] BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176–177, p. 396–428, 2015.
- [21] FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI JR., A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos: parte I: síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 59, n. 352, p. 620–632, 2013.
- [22] TEZZA, V. B.; SCARPATO, M.; OLIVEIRA, L. F. S.; BERNARDIN, A. M. Effect of firing temperature on the photocatalytic activity of anatase ceramic glazes. **Powder Technology**, v. 276, p. 60–65, 2015.
- [23] KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 1, p. 253–278, 2009.
- [24] HABISREUTINGER, S. N.; SCHMIDT-MENDE, L.; STOLARCZYK, J. K. Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 29, p. 7372–7408, 2013.
- [25] EGGLESTON, H.S.; BUENDIA, L.; MIWA, K.; NGARA, T.; TANABE, K. **The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): guidelines for national greenhouse gas inventories**. Hayama: Institute for Global Environmental Strategies, 2006. (Relatório técnico)
- [26] ARESTA, M. Carbon dioxide: utilization options to reduce its accumulation in the atmosphere. In: ARESTA, M. (Ed.). **Carbon dioxide as chemical feedstock**. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. p. 1–13.
- [27] BARTON COLE, E.; BOCARSLY, A. B. Photochemical, electrochemical, and photoelectrochemical reduction of carbon dioxide. In: ARESTA, M. (Ed.). **Carbon dioxide as chemical feedstock**. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. p. 291–316.

- [28] CHEN, J.; QIU, F.; XU, W.; CAO, S.; ZHU, H. Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO₂-based materials. **Applied Catalysis A: General**, v. 495, p. 131–140, 2015.
- [29] QU, Y.; DUAN, X. Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 7, p. 2568–2580, 2013.
- [30] NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169–189, 2012.
- [31] CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 2007.
- [32] ZHU, T.; GAO, S.-P. The stability, electronic structure, and optical property of TiO₂ polymorphs. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 21, p. 11385–11396, 2014.
- [33] CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials: science and engineering**. 2^a ed. New York: Springer-Verlag, 2013. 766 p.
- [34] LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 24, n. 19, p. 195503–195509, 2012.
- [35] CROMER, D. T.; HERRINGTON, K. The structures of anatase and rutile. **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, n. 18, p. 4708–4709, 1955.
- [36] BAUR, W. H. Atomabstände und Bindungswinkel im Brookit, TiO₂. **Acta Crystallographica**, v. 14, n. 3, p. 214–216, 1961.
- [37] GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639–1657, 2011.
- [38] RANADE, M. R.; NAVROTSKY, A.; ZHANG, H. Z.; BANFIELD, J. F.; ELDER, S. H.; ZABAN, A.; BORSE, P. H.; KULKARNI, S. K.; DORAN, G. S.; WHITFIELD, H. J. Energetics of nanocrystalline TiO₂. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 99, n. 2, p. 6476–6481, 2002.
- [39] ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 15, p. 3481–3487, 2000.
- [40] CHE, X.; LI, L.; ZHENG, J.; LI, G.; SHI, Q. Heat capacity and thermodynamic functions of brookite TiO₂. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 93, p. 45–51, 2016.
- [41] ROBIE, R. A.; HEMINGWAY, B. S. **Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ pascals) pressure and at higher temperatures**. Washington: U.S. Geological Survey, 1995. 461 p. (Relatório técnico, Bulletin 2131).
- [42] KAPILASHRAMI, M.; ZHANG, Y.; LIU, Y.-S.; HAGFELDT, A.; GUO, J. Probing the optical property and electronic structure of TiO₂ nanomaterials for renewable energy applications. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9662–9707, 2014.

- [43] MO, S.-D.; CHING, W. Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase, and brookite. **Physical Review B**, v. 51, n. 19, p. 13023–13032, 1995.
- [44] MITSUHASHI, T.; KLEPPA, O. J. Transformation enthalpies of the TiO_2 polymorphs. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 62, n. 7–8, p. 356–357, 1979.
- [45] ZHANG, H.; F. BANFIELD, J. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 9, p. 2073–2076, 1998.
- [46] LI, L.; YAN, J.; WANG, T.; ZHAO, Z.-J.; ZHANG, J.; GONG, J.; GUAN, N. Sub-10 nm rutile titanium dioxide nanoparticles for efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production. **Nature Communications**, v. 6, p. 5881–5891, 2015.
- [47] LEVCHENKO, A. A.; LI, G.; BOERIO-GOATES, J.; WOODFIELD, B. F.; NAVROTSKY, A. TiO_2 stability landscape: polymorphism, surface energy, and bound water energetics. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 26, p. 6324–6332, 2006.
- [48] HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 855–874, 2011.
- [49] HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. TiO_2 photocatalysis: a historical overview and future prospects. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 12, p. 8269–8285, 2005.
- [50] RAJESHWAR, K.; THOMAS, A.; JANÁKY, C. Photocatalytic activity of inorganic semiconductor surfaces: myths, hype, and reality. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 1, p. 139–147, 2015.
- [51] KOMINAMI, H.; MURAKAMI, S.; KATO, J.; KERA, Y.; OHTANI, B. Correlation between some physical properties of titanium dioxide particles and their photocatalytic activity for some probe reactions in aqueous systems. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 40, p. 10501–10507, 2002.
- [52] RIVERA, A. P.; TANAKA, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of pollutant over TiO_2 in different crystal structures. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 3, n. 1, p. 37–44, 1993.
- [53] PELLEGRINO, F.; PELLUTIÈ, L.; SORDELLO, F.; MINERO, C.; ORTEL, E.; HODOROABA, V.-D.; MAURINO, V. Influence of agglomeration and aggregation on the photocatalytic activity of TiO_2 nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 216, p. 80–87, 2017.
- [54] PRIETO-MAHANEY, O.-O.; MURAKAMI, N.; ABE, R.; OHTANI, B. Correlation between photocatalytic activities and structural and physical properties of titanium(IV) oxide powders. **Chemistry Letters**, v. 38, n. 3, p. 238–239, 2009.
- [55] WANG, X.; SØ, L.; SU, R.; WENDT, S.; HALD, P.; MAMAKHEL, A.; YANG, C.; HUANG, Y.; IVERSEN, B. B.; BESENBACHER, F. The influence of crystallite size and crystallinity of anatase nanoparticles on the photo-degradation of phenol. **Journal of Catalysis**, v. 310, p. 100–108, 2014.

[56] DING, Z.; LU, G. Q.; GREENFIELD, P. F. Role of the crystallite phase of TiO_2 in heterogeneous photocatalysis for phenol oxidation in water. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 19, p. 4815–4820, 2000.

[57] ZHANG, J.; ZHOU, P.; LIU, J.; YU, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO_2 . **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 38, p. 20382–20386, 2014.

[58] LUTTRELL, T.; HALPEGAMAGE, S.; TAO, J.; KRAMER, A.; SUTTER, E.; BATZILL, M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? model studies on epitaxial TiO_2 films. **Scientific Reports**, v. 4, p. 4043, 2014.

[59] SUN, Q.; XU, Y. Evaluating intrinsic photocatalytic activities of anatase and rutile TiO_2 for organic degradation in water. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 44, p. 18911–18918, 2010.

[60] ODLING, G.; ROBERTSON, N. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? the importance of free hydroxyl radicals. **ChemSusChem**, v. 8, n. 11, p. 1838–1840, 2015.

[61] XU, M.; GAO, Y.; MORENO, E. M.; KUNST, M.; MUHLER, M.; WANG, Y.; IDRIS, H.; WÖLL, C. Photocatalytic activity of bulk TiO_2 anatase and rutile single crystals using infrared absorption spectroscopy. **Physical Review Letters**, v. 106, n. 13, p. 138302, 2011.

[62] AHMED, A. Y.; KANDIEL, T. A.; OEKERMANN, T.; BAHNEMANN, D. Photocatalytic activities of different well-defined single crystal TiO_2 surfaces: anatase versus rutile. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 19, p. 2461–2465, 2011.

[63] KIM, W.; TACHIKAWA, T.; MOON, G.; MAJIMA, T.; CHOI, W. Molecular-level understanding of the photocatalytic activity difference between anatase and rutile nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 51, p. 14036–14041, 2014.

[64] PAOLA, A. DI; BELLARDITA, M.; PALMISANO, L. Brookite, the least known TiO_2 photocatalyst. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 36–73, 2013.

[65] KIM, S. J.; LEE, E. G.; PARK, S. D.; JEON, C. J.; CHO, Y. H.; RHEE, C. K.; KIM, W. W. Photocatalytic effects of rutile phase TiO_2 ultrafine powder with high specific surface area obtained by a homogeneous precipitation process at low temperatures. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 22, n. 1–2, p. 63–74, 2001.

[66] JUNG, H. S.; KIM, H. Origin of low photocatalytic activity of rutile TiO_2 . **Electronic Materials Letters**, v. 5, n. 2, p. 73–76, 2009.

[67] GOTO, H.; HANADA, Y.; OHNO, T.; MATSUMURA, M. Quantitative analysis of superoxide ion and hydrogen peroxide produced from molecular oxygen on photoirradiated TiO_2 particles. **Journal of Catalysis**, v. 225, n. 1, p. 223–229, 2004.

[68] SUTTIPONPARNIT, K.; JIANG, J.; SAHU, M.; SUVACHITTANONT, S.; CHARINPANITKUL, T.; BISWAS, P. Role of surface area, primary particle size, and crystal phase on titanium dioxide nanoparticle dispersion properties. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, n. 1, p. 1–8, 2010.

- [69] PORTER, J. F.; LI, Y.-G.; CHAN, C. K. The effect of calcination on the microstructural characteristics and photoreactivity of Degussa P-25 TiO_2 . **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 7, p. 1523–1531, 1999.
- [70] ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation. **Journal of Materials Research**, v. 15, n. 2, p. 437–448, 2000.
- [71] SABYROV, K.; BURROWS, N.; PENN, R. Size-dependent anatase to rutile phase transformation and particle growth. **Chemistry of Materials**, v. 25, p. 1408–1415, 2012.
- [72] DING, X.; LIU, X. Correlation between anatase-to-rutile transformation and grain growth in nanocrystalline titania powders. **Journal of Materials Research**, v. 13, n. 09, p. 2556–2559, 2011.
- [73] OHTANI, B. Titania photocatalysis beyond recombination: a critical review. **Catalysts**, v. 3, n. 4, p. 942–953, 2013.
- [74] MOAN, J. Visible light and UV radiation. In: BRUNE, D.; HELLBORG, R.; PERSSON, B. R. R.; PÄÄKKÖNEN, R. (Ed.). **Radiation at home, outdoors and in the workplace**. Oslo: Scandinavian Science Publishers, 2001. p. 69-85.
- [75] PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331–349, 2012.
- [76] DAMME, H. VAN. Supports in photocatalysis. In: SERPONE, N.; PELIZZETTI, E. (Ed.). **Photocatalysis: fundamentals and applications**. New York: John Wiley, 1989. p. 175-215.
- [77] DAHL, M.; LIU, Y.; YIN, Y. Composite titanium dioxide nanomaterials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9853–9889, 2014.
- [78] ANDERSON, C.; BARD, A. J. Improved photocatalytic activity and characterization of mixed $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ materials. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 14, p. 2611–2616, 1997.
- [79] BELLARDITA, M.; ADDAMO, M.; PAOLA, A. DI; MARCÌ, G.; PALMISANO, L.; CASSAR, L.; BORSA, M. Photocatalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1–3, p. 707–713, 2010.
- [80] KIBOMBO, H. S.; PENG, R.; RASALINGAM, S.; KOODALI, R. T. Versatility of heterogeneous photocatalysis: synthetic methodologies epitomizing the role of silica support in TiO_2 based mixed oxides. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 9, p. 1737–1766, 2012.
- [81] SCHUBERT, U. Chemistry and fundamentals of the sol–gel process. In: LEVY, D.; ZAYAT, M. (Ed.). **The sol-gel handbook**. Weinheim: Wiley-VCH, 2015. p. 1–28.
- [82] HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171–180, 1995.

- [83] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Introduction. In: BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. (Ed.). **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990. p. 1-18.
- [84] NIEDERBERGER, M.; PINNA, N. . Aqueous and nonaqueous sol-gel chemistry In: NIEDERBERGER, M.; PINNA, N. (Ed.) **Metal oxide nanoparticles in organic solvents: synthesis, formation, assembly and application**. London: Springer, 2009. p. 7–18.
- [85] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Drying In: BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. (Ed.). **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990. p. 452–513.
- [86] PIERRE, A. C. History of aerogels. In: AEGERTER, A. M.; LEVENTIS, N.; KOEBEL, M. M. (Ed.). **Aerogels handbook**. New York: Springer, 2011. p. 3–18.
- [87] WRIGHT, J. D.; SOMMERDIJK, N. A. J. M. **Sol-gel materials: chemistry and applications**. Boca Raton: CRC, 2000. 136 p.
- [88] FERREIRA NETO, Elias Paiva. **Filmes híbridos fotocromicos de Ormosil-fosfotungstato dopados com os cátions divalentes Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}** . 2014. 85 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- [89] STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 69, p. 62–69, 1968.
- [90] SOLEIMANI DORCHEH, A.; ABBASI, M. H. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 199, n. 1, p. 10–26, 2008.
- [91] LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 259–341, 1988.
- [92] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Hydrolysis and condensation I: nonsilicates In: BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. (Ed.). **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990. p. 20–95.
- [93] LI, W.; YANG, J.; WU, Z.; WANG, J.; LI, B.; FENG, S.; DENG, Y.; ZHANG, F.; ZHAO, D. A Versatile kinetics-controlled coating method to construct uniform porous TiO_2 shells for multifunctional core-shell structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 29, p. 11864–11867, 2012.
- [94] SANCHEZ, C.; LIVAGE, J.; HENRY, M.; BABONNEAU, F. Chemical modification of alkoxide precursors. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, n. 1, p. 65–76, 1988.
- [95] ULLAH, S.; FERREIRA-NETO, E. P.; PASA, A. A.; ALCÂNTARA, C. C. J.; ACUÑA, J. J. S.; BILMES, S. A.; MARTÍNEZ RICCI, M. L.; LANDERS, R.; FERMINO, T. Z.; RODRIGUES-FILHO, U. P. Enhanced photocatalytic properties of core@shell $SiO_2@TiO_2$ nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 333–343, 2015.
- [96] ULLAH, Sajjad. **Materiais nanoestruturados e filmes finos baseados em TiO_2 para aplicação em fotocatalise**. 2014. 139 f. Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

- [97] LIM, S. H.; PHONTHAMMAHACHAI, N.; PRAMANA, S. S.; WHITE, T. J. Simple route to monodispersed silica–titania core–shell photocatalysts. **Langmuir**, v. 24, n. 12, p. 6226–6231, 2008.
- [98] HU, J.-L.; QIAN, H.-S.; LI, J.-J.; HU, Y.; LI, Z.-Q.; YU, S.-H. Synthesis of mesoporous SiO₂@TiO₂ core/shell nanospheres with enhanced photocatalytic properties. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 30, n. 4, p. 306–310, 2013.
- [99] LUO, Y.; ZHANG, J.; SUN, A.; CHU, C.; ZHOU, S.; GUO, J.; CHEN, T.; XU, G. Electric field induced structural color changes of SiO₂@TiO₂ core-shell colloidal suspensions. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 11, p. 1990–1994, 2014.
- [100] SON, S.; HWANG, S. H.; KIM, C.; YUN, J. Y.; JANG, J. Designed synthesis of SiO₂/TiO₂ core/shell structure as light scattering material for highly efficient dye-sensitized solar cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 11, p. 4815–4820, 2013.
- [101] PIERRE, A. C.; PAJONK, G. M. Chemistry of aerogels and their applications. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 11, p. 4243–4266, 2002.
- [102] KISTLER, S. S. Coherent expanded-aerogels. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 36, n. 1, p. 52–64, 1931.
- [103] ZIEGLER, C.; WOLF, A.; LIU, W.; HERRMANN, A.-K.; GAPONIK, N.; EYCHMÜLLER, A. Modern inorganic aerogels. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 56, n. 43, p. 13200–13221, 2017.
- [104] LEITNER, W. Designed to dissolve. **Nature**, v. 405, p. 129–130, 2000.
- [105] MALEKI, H. Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 98–118, 2016.
- [106] MALEKI, H.; HÜSING, N. Current status, opportunities and challenges in catalytic and photocatalytic applications of aerogels: environmental protection aspects. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 221, p. 530–555, 2018.
- [107] WAN, W.; ZHANG, R.; MA, M.; ZHOU, Y. Monolithic aerogel photocatalysts: a review. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 3, p. 754–775, 2018.
- [108] SCHAFFER, H.; MILOW, B.; RATKE, L. Synthesis of inorganic aerogels via rapid gelation using chloride precursors. **RSC Advances**, v. 3, n. 35, p. 15263–15272, 2013.
- [109] KESSLER, V. G. Sol–gel precursors. In: LEVY, D.; ZAYAT, M. (Ed.) **The sol-gel handbook**. Weinheim: Wiley-VCH, 2015. p. 195–224.
- [110] BAUMANN, T. F.; GASH, A. E.; SATCHER, J. H. A robust approach to inorganic aerogels: the use of epoxides in sol–gel synthesis. In: AEGERTER, M. A.; LEVENTIS, N.; KOEBEL, M. M. (Ed.). **Aerogels handbook**. New York: Springer, 2011. p. 155–170.
- [111] GASH, A. E.; TILLOTSON, T. M.; SATCHER, J. H.; POCO, J. F.; HRUBESH, L. W.; SIMPSON, R. L. Use of epoxides in the sol–gel synthesis of porous iron(III) oxide monoliths from Fe(III) salts. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 3, p. 999–1007, 2001.

- [112] CHEN, L.; ZHU, J.; LIU, Y.-M.; CAO, Y.; LI, H.-X.; HE, H.-Y.; DAI, W.-L.; FAN, K.-N. Photocatalytic activity of epoxide sol–gel derived titania transformed into nanocrystalline aerogel powders by supercritical drying. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 255, n. 1–2, p. 260–268, 2006.
- [113] ŠTENGL, V.; BAKARDJIEVA, S.; ŠUBRT, J.; SZATMARY, L. Titania aerogel prepared by low temperature supercritical drying. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 91, n. 1, p. 1–6, 2006.
- [114] CAMPBELL, L. K.; NA, B. K.; KO, E. I. Synthesis and characterization of titania aerogels. **Chemistry of Materials**, v. 4, n. 6, p. 1329–1333, 1992.
- [115] ZU, G.; SHEN, J.; WANG, W.; ZOU, L.; LIAN, Y.; ZHANG, Z. Silica–titania composite aerogel photocatalysts by chemical liquid deposition of titania onto nanoporous silica scaffolds. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 9, p. 5400–5409, 2015.
- [116] GHOSAL, S.; BAUMANN, T. F.; KING, J. S.; KUCHEYEV, S. O.; WANG, Y.; WORSLEY, M. A.; BIENER, J.; BENT, S. F.; HAMZA, A. V. Controlling atomic layer deposition of TiO₂ in aerogels through surface functionalization. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 9, p. 1989–1992, 2009.
- [117] HAMANN, T. W.; MARTINSON, A. B. F.; ELAM, J. W.; PELLIN, M. J.; HUPP, J. T. Atomic layer deposition of TiO₂ on aerogel templates: new photoanodes for dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 27, p. 10303–10307, 2008.
- [118] NAVALÓN, S.; DHAKSHINAMOORTHY, A. Photocatalytic CO₂ reduction using non-titanium metal oxides and sulfides. **ChemSusChem**, v. 6, p. 562–577, 2013.
- [119] WANG, H.; ZHANG, L.; CHEN, Z.; HU, J.; LI, S.; WANG, Z.; LIU, J.; WANG, X. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 15, p. 5234–5244, 2014.
- [120] LUDI, A. Prussian blue, an inorganic evergreen. **Journal of Chemical Education**, v. 58, n. 12, p. 1013, 1981.
- [121] WARE, M. Prussian blue: artists' pigment and chemists' sponge. **Journal of Chemical Education**, v. 85, n. 5, p. 612, 2008.
- [122] BUSER, H. J.; SCHWARZENBACH, D.; PETTER, W.; LUDI, A. The crystal Structure of prussian blue: crystal structure of Prussian Blue. **Inorganic Chemistry**, v. 16, n. 11, p. 2704–2710, 1977.
- [123] DUNBAR, K.; HEINTZ, R. Chemistry of transition metal cyanide compounds: modern perspectives. **Progress in Inorganic Chemistry**, v. 45, p. 283–391, 1997.
- [124] WOJDEŁ, J. C. First principles calculations on the influence of water-filled cavities on the electronic structure of prussian blue. **Journal of Molecular Modeling**, v. 15, p. 567–72, 2009.
- [125] TADA, H.; SAITO, Y.; KAWAHARA, H. Photodeposition of prussian blue on TiO₂ particles. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 138, n. 1, p. 140–144, 1991.

- [126] SZACIŁOWSKI, K.; MACYK, W.; STOCHEL, G. Synthesis, structure and photoelectrochemical properties of the TiO_2 -prussian blue nanocomposite. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 47, p. 4603–4611, 2006.
- [127] SEELANDT, B.; WARK, M. Electrodeposited prussian blue in mesoporous TiO_2 as electrochromic hybrid material. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 164, p. 67–70, 2012.
- [128] YAMAMOTO, T.; SASO, N.; UMEMURA, Y.; EINAGA, Y. Photoreduction of prussian blue intercalated into titania nanosheet ultrathin films. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 37, p. 13196–13197, 2009.
- [129] HAN, L.; BAI, L.; DONG, S. Self-powered visual ultraviolet photodetector with prussian blue electrochromic display. **Chemical Communications**, v. 50, n. 7, p. 802–804, 2014.
- [130] LI, X.; WANG, J.; RYKOV, A. I.; SHARMA, V. K.; WEI, H.; JIN, C.; LIU, X.; LI, M.; YU, S.; SUN, C.; DIONYSIOU, D. D. Prussian blue/ TiO_2 nanocomposites as a heterogeneous photo-fenton catalyst for degradation of organic pollutants in water. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 1, p. 504–514, 2015.
- [131] CHEN, R.; ZHANG, Q.; GU, Y.; TANG, L.; LI, C.; ZHANG, Z. One-pot green synthesis of prussian blue nanocubes decorated reduced graphene oxide using mushroom extract for efficient 4-nitrophenol reduction. **Analytica Chimica Acta**, v. 853, p. 579–587, 2015.
- [132] XING, S.; XU, H.; SHI, G.; CHEN, J.; ZENG, L.; JIN, L. A simple and sensitive method for the amperometric detection of trace chromium(VI) based on prussian blue modified glassy carbon electrode. **Electroanalysis**, v. 21, n. 15, p. 1678–1684, 2009.
- [133] TAMON, H.; KITAMURA, T.; OKAZAKI, M. Preparation of silica aerogel from TEOS. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 197, n. 2, p. 353–359, 1998.
- [134] KANDA, S.; AKITA, T.; FUJISHIMA, M.; TADA, H. Facile synthesis and catalytic activity of $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ by a photodeposition-based technique and its oxidized derivative $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ with a unique photochromism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 354, n. 2, p. 607–610, 2011.
- [135] HO, W.; YU, J. C.; LIN, J.; YU, J.; LI, P. Preparation and photocatalytic behavior of MoS_2 and WS_2 nanocluster sensitized TiO_2 . **Langmuir**, v. 20, n. 14, p. 5865–5869, 2004.
- [136] FERREIRA, F. F.; GRANADO, E.; CARVALHO, W.; KYCIA, S. W.; BRUNO, D.; DROPPA, R. X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ double perovskite. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 13, n. 1, p. 46–53, 2006.
- [137] SPURR, R. A.; MYERS, H. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an x-ray diffractometer. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 5, p. 760–762, 1957.
- [138] WEST, A.R. **Solid state chemistry and its applications**. New York: Wiley, 1984. 734p.

- [139] YSNAGA, Orlando Armando Elguera. **Métodos de análise de materiais híbridos: um estudo comparativo entre fluorescência de raios-x com detecção dispersiva em energia usando fonte tradicional e luz síncroton**. 2015. 404 f. Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- [140] LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1, p. 207–219, 1998.
- [141] THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- [142] LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 1–7, 2012.
- [143] UENO, K.; IMAMURA, T.; CHENG, K. L. **Handbook of organic analytical reagents**. 2^a ed. Boca Raton : CRC, 1992. 615p.
- [144] WU, Y.-C.; TAI, Y.-C. Effects of alcohol solvents on anatase TiO₂ nanocrystals prepared by microwave-assisted solvothermal method. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 6, p. 1686, 2013.
- [145] CALLEJA, G.; SERRANO, D. P.; SANZ, R.; PIZARRO, P.; GARCÍA, A. Study on the synthesis of high-surface-area mesoporous TiO₂ in the presence of nonionic surfactants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 10, p. 2485–2492, 2004.
- [146] CHEN, W.; TAKAI, C.; KHOSROSHAHI, H. R.; FUJI, M.; SHIRAI, T. A modified sol–gel method using acetone–ethanol mixed solvent for fast constructing nanometric TiO₂ shells. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, p. 559–568, 2016.
- [147] HU, L.; YOKO, T.; KOZUKA, H.; SAKKA, S. Effects of solvent on properties of sol-gel-derived TiO₂ coating films. **Thin Solid Films**, v. 219, n. 1–2, p. 18–23, 1992.
- [148] NABAVI, M.; DOEUFF, S.; SANCHEZ, C.; LIVAGE, J. Chemical modification of metal alkoxides by solvents: a way to control sol-gel chemistry. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, n. 1, p. 31–34, 1990.
- [149] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Hydrolysis and condensation II: silicates In: BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. (Ed.). **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990. p. 96–233.
- [150] PARK, S. K.; KIM, K. DO; KIM, H. T. Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 197, n. 1–3, p. 7–17, 2002.
- [151] LEAUSTIC, A.; BABONNEAU, F.; LIVAGE, J. Structural investigation of the hydrolysis-condensation process of titanium alkoxides Ti(OR)₄ (OR = OPr-iso, OEt) modified by acetylacetone. 1. study of the alkoxide modification. **Chemistry of Materials**, v. 1, n. 2, p. 240–247, 1989.

[152] BABONNEAU, F.; DOEUFF, S.; LEAUSTIC, A.; SANCHEZ, C.; CARTIER, C.; VERDAGUER, M. XANES and EXAFS study of titanium alkoxides. **Inorganic Chemistry**, v. 27, n. 18, p. 3166–3172, 1988.

[153] FRICKE, J.; LIVAGE, J.; SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 145, p. 11–19, 1992.

[154] LASSALETTA, G.; FERNANDEZ, A.; ESPINOS, J. P.; GONZALEZ-ELIPE, A. R. Spectroscopic characterization of quantum-sized TiO_2 supported on silica: influence of size and TiO_2 - SiO_2 interface composition. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 5, p. 1484–1490, 1995.

[155] INGO, G. M.; DIRÈ, S.; BABONNEAU, F. XPS studies of SiO_2 - TiO_2 powders prepared by sol-gel process. **Applied Surface Science**, v. 70, p. 230–234, 1993.

[156] ORIGNAC, X.; CRISTINA VASCONCELOS, H.; ALMEIDA, R. M. Structural study of SiO_2 - TiO_2 sol-gel films by x-ray absorption and photoemission spectroscopies. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 217, n. 2, p. 155–161, 1997.

[157] SIMONSEN, M. E.; LI, Z.; SØGAARD, E. G. Influence of the OH groups on the photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of microwave assisted sol-gel TiO_2 film. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 18, p. 8054–8062, 2009.

[158] JIANG, Y.; JIN, Z.; CHEN, C.; DUAN, W.; LIU, B.; CHEN, X.; YANG, F.; GUO, J. Cerium-doped mesoporous-assembled $\text{SiO}_2/\text{P25}$ nanocomposites with innovative visible-light sensitivity for the photocatalytic degradation of organic dyes. **RSC Advances**, v. 7, n. 21, p. 12856–12870, 2017.

[159] IWAMOTO, S.; IWAMOTO, S.; INOUE, M.; YOSHIDA, H.; TANAKA, T.; KAGAWA, K. XANES and XPS study of silica-modified titanias prepared by the glycothermal method. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 3, p. 650–655, 2005.

[160] GAULTOIS, M. W.; GROSVENOR, A. P. XANES and XPS investigations of $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$: the contribution of final-state relaxation to shifts in absorption and binding energies. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 6, p. 1829–1836, 2011.

[161] STIR, M.; TRAYKOVA, T.; NICULA, R.; BURKEL, E.; BAEHTZ, C.; KNAPP, M.; LATHE, C. In situ high-pressure and high-temperature diffraction experiments on pure and Ag-doped TiO_2 nanopowders. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 199, p. 59–63, 2003.

[162] SONG, K. C.; PRATSINIS, S. E. The effect of alcohol solvents on the porosity and phase composition of titania. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 231, n. 2, p. 289–298, 2000.

[163] ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline TiO_2 . **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9613–9644, 2014.

[164] SUDHAKAR, N.; SINGH, R. K.; MISHRA, S. K.; KANNAN, S. Quantitative studies on the size induced anatase to rutile phase transformation in TiO_2 - SiO_2 binary oxides during heat treatments. **RSC Advances**, v. 4, n. 91, p. 49752–49761, 2014.

- [165] STAYKOV, A.; FERREIRA-NETO, E. P.; CRUZ, J. M. Y. S.; ULLAH, S.; RODRIGUES-FILHO, U. P. The stability of titania-silica interface. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 118, n. 4, p. e25495, 2018.
- [166] OHNO, T.; TOKIEDA, K.; HIGASHIDA, S.; MATSUMURA, M. Synergism between rutile and anatase TiO_2 particles in photocatalytic oxidation of naphthalene. **Applied Catalysis A: General**, v. 244, n. 2, p. 383–391, 2003.
- [167] KHO, Y. K.; IWASE, A.; TEOH, W. Y.; MÄDLER, L.; KUDO, A.; AMAL, R. Photocatalytic H_2 evolution over TiO_2 nanoparticles. The synergistic effect of anatase and rutile. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 6, p. 2821–2829, 2010.
- [168] D'ELIA, D.; BEAUGER, C.; HOICHEPIED, J.-F.; RIGACCI, A.; BERGER, M.-H.; KELLER, N.; KELLER-SPITZER, V.; SUZUKI, Y.; VALMALETTE, J.-C.; BENABDESSELAM, M.; ACHARD, P. Impact of three different TiO_2 morphologies on hydrogen evolution by methanol assisted water splitting: nanoparticles, nanotubes and aerogels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 22, p. 14360–14373, 2011.
- [169] DAGAN, G.; TOMKIEWICZ, M. Titanium dioxide aerogels for photocatalytic decontamination of aquatic environments. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 49, p. 12651–12655, 1993.
- [170] ZHAO, L.; WANG, S.; WANG, Y.; LI, Z. Thermal stability of anatase TiO_2 aerogels. **Surface and Interface Analysis**, v. 49, n.3, p. 173-176, 2017
- [171] ARCHAMBAULT, J.; RIVEST, R. Donor acceptor reactions of titanium tetrachloride with formamide and N,N-dimethyl formamide. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 36, n. 11, p. 1461–1466, 1958.
- [172] YANQING, Z.; ERWEI, S.; ZHIZHAN, C.; WENJUN, L.; XINGFANG, H. Influence of solution concentration on the hydrothermal preparation of titania crystallites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 5, p. 1547–1551, 2001.
- [173] THANH, N. T. K.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 15, p. 7610–7630, 2014.
- [174] PAOLA, A. DI; BELLARDITA, M.; CECCATO, R.; PALMISANO, L.; PARRINO, F. Highly active photocatalytic TiO_2 powders obtained by thermohydrolysis of TiCl_4 in water. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 34, p. 15166–15174, 2009.
- [175] WANG, W.; GU, B.; LIANG, L.; HAMILTON, W. A.; WESOLOWSKI, D. J. Synthesis of rutile ($\alpha\text{-TiO}_2$) nanocrystals with controlled size and shape by low-temperature hydrolysis: effects of solvent composition. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 39, p. 14789–14792, 2004.
- [176] KIM, S.-J.; PARK, S.-D.; JEONG, Y. H.; PARK, S. Homogeneous precipitation of TiO_2 ultrafine powders from aqueous TiOCl_2 solution. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 4, p. 927–932, 1999.
- [177] FRANK, O.; ZUKALOVA, M.; LASKOVA, B.; KURTI, J.; KOLTAI, J.; KAVAN, L. Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18). **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 42, p. 14567–14572, 2012.

- [178] KANG, C.; JING, L.; GUO, T.; CUI, H.; ZHOU, J.; FU, H. Mesoporous SiO₂-modified nanocrystalline TiO₂ with high anatase thermal stability and large surface area as efficient photocatalyst. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 3, p. 1006–1013, 2009.
- [179] MOROZOV, R.; KRIVTSOV, I.; AVDIN, V.; AMGHOUS, Z.; KHAINAKOV, S. A.; GARCÍA, J. R. Peroxo method for preparation of composite silica–titania spheres. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 435, p. 8–16, 2016.
- [180] BRACONNIER, B.; PÁEZ, C. A.; LAMBERT, S.; ALIÉ, C.; HENRIST, C.; POELMAN, D.; PIRARD, J.-P.; CLOOTS, R.; HEINRICHS, B. Ag- and SiO₂-doped porous TiO₂ with enhanced thermal stability. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 122, n. 1–3, p. 247–254, 2009.
- [181] OKADA, K.; YAMAMOTO, N.; KAMESHIMA, Y.; YASUMORI, A.; MACKENZIE, K. J. D. Effect of silica additive on the anatase-to-rutile phase transition. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 7, p. 1591–1596, 2001.
- [182] VALARI, M.; ANTONIADIS, A.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I. Photocatalytic reduction of Cr(VI) over titania suspensions. **Catalysis Today**, v. 252, p. 190–194, 2015.
- [183] TADA, H.; TSUJI, S.; ITO, S. Photodeposition of prussian blue films on TiO₂: additive effect of methanol and influence of the TiO₂ crystal form. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 239, n. 1, p. 196–199, 2001.
- [184] MURASHKEVICH, A. N.; LAVITSKAYA, A. S.; BARANNIKOVA, T. I.; ZHARSKII, I. M. Infrared absorption spectra and structure of TiO₂-SiO₂ composites. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 75, n. 5, p. 730–734, 2008.
- [185] KETTLE, S. F. A.; DIANA, E.; MARCHESE, E. M. C.; BOCCALERI, E.; STANGHELLINI, P. L. The vibrational spectra of the cyanide ligand revisited: the $\nu(\text{CN})$ infrared and raman spectroscopy of prussian blue and its analogues. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, n. 11, p. 2006–2014, 2011.
- [186] DREW, D. M. Simultaneous determination of ferrocyanide and ferricyanide in aqueous solutions using infrared spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 45, n. 14, p. 2423–2424, 1973.
- [187] KULESZA, P. J.; MALIK, M. A.; DENCA, A.; STROJEK, J. In situ FT-IR/ATR spectroelectrochemistry of prussian blue in the solid state. **Analytical Chemistry**, v. 68, n. 14, p. 2442–2446, 1996.
- [188] UCHIDA, H.; SASAKI, T.; OGURA, K. Dark catalytic reduction of CO₂ over prussian blue-deposited TiO₂ and the photo-reactivation of the catalyst. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 93, n. 94, p. 269–277, 1994.
- [189] SAMAIN, L.; GRANDJEAN, F.; LONG, G. J.; MARTINETTO, P.; BORDET, P.; STRIVAY, D. Relationship between the synthesis of prussian blue pigments, their color, physical properties, and their behavior in paint layers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 19, p. 9693–9712, 2013.
- [190] UMAPATHY, S.; MCQUILLAN, A. J.; HESTER, R. E. An in situ resonance raman and infrared spectroscopic study of hexacyanoferrate (II) ion adsorbed to aqueous colloidal TiO₂. **Chemical Physics Letters**, v. 170, n. 1, p. 128–132, 1990.

- [191] ABRAGAM, A.; BLEANEY, B. **Electron paramagnetic resonance of transition ions**. Oxford: Claredon Press, 1970. 911 p.
- [192] JAISWAL, A.; COLINS, J.; AGRICOLE, B.; DELHAES, P.; RAVAINÉ, S. Layer-by-layer self-assembly of prussian blue colloids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 261, n. 2, p. 330–335, 2003.
- [193] ZAKHARCHUK, N. F.; NAUMOV, N.; STÖSSER, R.; SCHRÖDER, U.; SCHOLZ, F.; MEHNER, H. Solid state electrochemistry, x-ray powder diffraction, magnetic susceptibility, electron spin resonance, Mössbauer and diffuse reflectance spectroscopy of mixed iron(III)-cadmium(II) hexacyanoferrates. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 3, n. 5, p. 264–276, 1999.
- [194] CHEN, B.; MENG, Y.; SHA, J.; ZHONG, C.; HU, W.; ZHAO, N. Preparation of MoS₂/TiO₂ based nanocomposites for photocatalysis and rechargeable batteries: progress, challenges, and perspective. **Nanoscale**, v. 10, n. 1, p. 34–68, 2018.
- [195] WOJDEŁ, J. C.; MOREIRA, I. D. P. R.; BROMLEY, S. T.; ILLAS, F. On the prediction of the crystal and electronic structure of mixed-valence materials by periodic density functional calculations: the case of prussian blue. **The Journal of chemical physics**, v. 128, n. 4, p. 44713, 2008.
- [196] KUC, A.; ZIBOUCHE, N.; HEINE, T. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS₂. **Physical Review B**, v. 83, n. 24, p. 245213, 2011.
- [197] NAPPINI, S.; MATRUGLIO, A.; NAUMENKO, D.; DAL ZILIO, S.; LAZZARINO, M.; GROOT, F. M. F. DE; KOCABAS, C.; BALCI, O.; MAGNANO, E. Graphene nanoreactors: photoreduction of prussian blue in aqueous solution. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 40, p. 22225–22233, 2017.
- [198] LUO, S.; XIAO, Y.; YANG, L.; LIU, C.; SU, F.; LI, Y.; CAI, Q.; ZENG, G. Simultaneous detoxification of hexavalent chromium and acid orange 7 by a novel Au/TiO₂ heterojunction composite nanotube arrays. **Separation and Purification Technology**, v. 79, n. 1, p. 85–91, 2011.
- [199] LITTER, M. I. Mechanisms of removal of heavy metals and arsenic from water by TiO₂-heterogeneous photocatalysis. **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 6, p. 557–567, 2015.