UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

AMANDA PASQUOTO PERISSINOTTO

Foto-sorção de metais alcalinos utilizando a heterojunção de SiO_2//TiO_2//PB

São Carlos
2021

AMANDA PASQUOTO PERISSINOTTO

Foto-sorção de metais alcalinos utilizando a heterojunção de SiO_2//TiO_2//PB

Versão Corrigida

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, como requisito para a obtenção do Título de Doutora em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

São Carlos

2021

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

P446f

Pasquoto Perissinotto, Amanda
Foto-sorção de metais alcalinos utilizando a heterojunção de SiO2//TiO2//PB / Amanda Pasquoto Perissinotto; orientador Ubirajara Pereira Rodrigues Filho. São Carlos, 2021.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2021.

1. Aerogéis. 2. Foto-sorção. 3. Titânia. 4. Azul da Prússia. 5. Césio. 6. Potássio. 7. Vinhaça. 8. Nanotecnologia. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharela **AMANDA PASQUOTO PERISSINOTTO.**

Título da tese: " Foto-sorção de metais alcalinos utilizando a heterojunção de SiO_2//TiO_2//PB".

Data da defesa: 01/07/2021.

Comissão Julgadora	**Resultado**
Prof. Associado **Ubirajara Pereira Rodrigues Filho (Orientador)** (Instituto de Química de São Carlos/IQSC-USP)	aprovada
Dr. **Marcus Andre Worsley** (Laboratório Nacional Lawrence Livermore/LLNL-EUA)	aprovada
Prof. Dr. **Andre Avelino Pasa** (Universidade Federal de Santa Catarina/UFSC)	aprovada
Dr. **Waldemar Augusto de Almeida Macedo** (Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/CDTN)	aprovada
Prof. Titular **Hamilton Brandão Varela de Albuquerque** (Instituto de Química de São Carlos/IQSC-USP)	aprovada

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais:
Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

Dedico este trabalho aos meus avós Nair (in memoriam) e Geraldo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente aos meus avós Nair Gatti Pasquoto e Geraldo Pasquoto pelo carinho, amor e apoio incondicional em todos os momentos da minha vida. Obrigada minha querida irmã gêmea Aline Pasquoto Perissinotto pelo companheirismo, carinho, amizade, paciência e imenso apoio. A minha mãe Sandra Regina Pasquoto por dedicar toda uma vida aos meus estudos e por sempre apoiar as minhas escolhas. Ao meu pai Oilson Perissinotto pelo apoio e sábios conselhos.

Ao Professor Dr. Ubirajara Pereira Rodrigue Filho, a quem estimo e admiro muito, pela oportunidade de realização deste trabalho, pelos ensinamentos passados, pela convivência no grupo de pesquisa GQMATHI onde aprendi demasiadamente nestes anos de doutorado.

Não posso deixar de agradecer Professor Adj. Dimas Roberto Vollet, pelos conhecimentos passados, imensa dedicação e paciência nos anos em que foi meu orientador de iniciação cientifica e mestrado. Ao Professor Adj. Dario Antonio Donatti pelos sábios conselhos, pelos ensinamentos passados nos anos de convivência na UNESP.

Ao Professor Dr. Fábio Simões de Vicente pela amizade e colaboração nas medidas de Adsorção de nitrogênio.

Ao Grupo de Eletroquímica no IQCS e ao Professor Dr. Germano Tremiliosi Filho pela colaboração nas medidas de cromatografia de íons.

A Professora Dra. Cristiani Campos Plá Cid pela colaboração e ajuda na interpretação dos dados obtidos das medidas de MEV e TEM realizadas Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) na universidade Federal de Santa Catarina UFSC.

Ao Professor Dr. Ariano de Giovanni Rodrigues do departamento de física da UFSCAR pela colaboração nas medidas de espectroscopia Raman.

Ao instituto de química e aos técnicos que me auxiliaram nas medidas de *XRD*, *XRF*, *EPR* e *FTIR*.

Agradeço ao Fabiano e Guto por toda ajuda nestes anos.

Aos amigos que fiz no laboratório GQMATHI: Elias, Mateus, Sajjad, Guilherme, Elton, Bianca, Juliana, Anderson, Florian, Caio, Guto e Professor Dr. Hidetake. Obrigada Elias pelos ensinamentos passados.

Aos amigos de longa data, Matheus Hansen, Kelly e Sabrina, obrigada pelo apoio nestes anos.

Ao Felipe pelo apoio, carinho e companheirismo.

À seção de pós graduação que me auxiliou no deposito da tese.

Ao apoio financeiro, CNPq, Capes e FAPESP.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Muito obrigada a todos aqueles que sempre me apoiaram e acreditaram na realização deste trabalho.

EPÍGRAFE

“Atoms on a small scale behave like nothing on a large scale, for they satisfy the laws of quantum mechanics. So, as we go down and fiddle around with the atoms down there, we are working with different laws, and we can expect to do different things. We can manufacture in different ways. We can use, not just circuits, but some system involving the quantized energy levels, or the interactions of quantized spins, etc.”

Richard P. Feynman [1] (1960)

RESUMO

PERISSINOTTO, A. P. **Foto-sorção de metais alcalinos utilizando a heterojunção de SiO_2//TiO_2//PB**. 2021. 151 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

A poluição global resultante de atividades antrópicas e a potencial escassez de fontes de energia derivadas de hidrocarbonetos agravaram-se de maneira considerável nas últimas décadas. Algumas alternativas foram desenvolvidas para suprir a demanda energética mundial, como a utilização de biocombustíveis, energia nuclear e armazenamento de energia. Entretanto, a sustentabilidade destas tecnologias é limitada devido à liberação negligenciada de resíduos no ambiente. Sistemas fotocatalíticos baseados em semicondutores para foto-sorção destacam-se como uma das tecnologias promissoras para remediação ambiental tanto de contaminação por compostos orgânicos quanto inorgânicos. O objetivo deste trabalho foi de utilizar de nova rotas sintéticas ou aprimoradas para obtenção de materiais fotoativos nanoestruturados formados da junção do semicondutor titânia (TiO_2) e o hexacianometalato Azul da Prússia (PB) suportados em aerogéis de sílica e na sílica mesoporosa SBA-15 para remoção dos metais alcalinos, Césio, Lítio e Potássio. Aerogéis de sílica-titânia e a sílica mesoporosa SBA-15 decorada com TiO_2 foram obtidos a partir do processo sol-gel, enquanto que o semicondutor Azul da Prússia foi depositado na superfície da titânia pelo método de fotodeposição. Os suportes de sílica obtidos via processo sol-gel proporcionam propriedades físicas intrínsecas como alta área superficial, considerável volume de poros e boa estabilidade térmica. O controle de morfologia e deposição da titânia na superfície dos suportes de sílica foi obtido a partir de estratégias visando o controle inicial de síntese, principalmente na tentativa de diminuir a reatividade e cinética de hidrólise dos precursores de titânia. Os materiais obtidos foram caracterizados detalhadamente utilizando de um conjunto de técnicas apropriadas com objetivo de compreender como as propriedades estruturais e físicas influenciam na atividade foto-redução do semicondutor Azul da Prússia. A capacidade de incorporação dos metais alcalinos estimada a partir dos ensaios de foto-sorção mostrou-se dependente das heteroestruturas e da seletividade iônica. Os materiais desenvolvidos neste trabalho apresentaram potencial aplicação em descontaminação ambiental de soluções aquosas contendo íons césio ou potássio e, portanto, os habilitando para posteriores estudos com de resíduos nucleares ou agrícolas (vinhaça).

Palavras-chave: Aerogéis. Foto-sorção. Titânia. Azul da Prússia. Césio. Potássio. Vinhaça. Nanotecnologia.

ABSTRACT

PERISSINOTTO, A. P. **Photo-sorption of alkali metals using heterojunction SiO_2//TiO_2//PB**. 2021. 151 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

Global pollution resulting of anthropic activities and the potential shortage of energy sources derived from hydrocarbons has worsened considerably in recent decades. Alternatives were developed to supply global energy demand, such as the use of biofuels, nuclear energy and energy storage. However, the sustainability of these technologies is limited due to the neglected release of waste into the environment. Photocatalytic systems based on semiconductor for photo-sorption stand out as one of the promising technologies for environmental remediation of both organic and inorganic contamination. The aim of this work was to use new synthetic routes or enhanced to obtain nanostructured photoactive materials formed by semiconductors titanium dioxide (TiO_2) and Prussian Blue hexacyanometallate (PB) supported on silica aerogels and mesoporous silica SBA-15 to remove alkali metals, Cesium, Lithium and Potassium. Silica-titania aerogels and mesoporous silica SBA-15 decorated with TiO_2 were obtained from the sol-gel process, while the Prussian Blue semiconductor was deposited on the surface of titania by the photodeposition method. The silica supports obtained by sol-gel process provide intrinsic physical properties such as high surface area, considerable pore volume and good thermal stability. The control of titania morphology and deposition on the surface of silica supports was obtained from strategies aimed at the initial control of synthesis, mainly in an attempt to decrease the reactivity and hydrolysis kinetics of titania precursors. The materials obtained were characterized in detail using a set of appropriate techniques in order to understand how the structural and physical properties influence the photo-reduction activity of the Prussian Blue semiconductor. The capacity for incorporation of alkali metals estimated from the photo-sorption assays proved to be dependent on heterostructures and ion selectivity. The materials developed in this work showed potential application in environmental decontamination of aqueous solutions containing cesium or potassium ions and thus, enabling them for further studies with nuclear or agricultural residues (vinasse).

Keywords: Aerogels. Photo-sorption. Titania. Prussian Blue. Cesium. Potassium. Vinasse. Nanotechnology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática do processo de foto-sorção na presença de metais alcalinos.....36

Figura 2 – Diagrama esquemático de energia para o processo de elétrons fotoinduzidos na superfície dos materiais formados da heterojunção TiO_2/PB.....36

Figura 3 – Heteroestruturas formadas a partir da modificação da superfície dos suportes distintos de sílica com TiO_2 e Azul da Prússia.....38

Figura 4 - Três fases cristalinas do TiO_2. (a) anatase, (b) rutilo e (c) brookita.....39

Figura 5 – Densidade de estados (DOS) para os três polimorfos do cristal de TiO_2: rutilo, anatase e brookita calculados por HSE06 XC funcional. São mostradas as contribuições Ti_{3d}; O_{2s} e O_{2p} para as densidades locais dos estados. Figura adaptada de Landmann et al.....41

Figura 6 – Esquema de preparação dos principais produtos obtidos pelo processo Sol – Gel..47

Figura 7 – Reações e mecanismos envolvidos no processo sol-gel para 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.....49

Figura 8 – Etapas do processo supercrítico de secagem mostradas no diagrama de fases do CO_2.....52

Figura 9 - Representação esquemática das células unitárias do Azul da Prússia (a) $M^IFe[Fe(CN)_6]$ ("solúvel") e (b) $Fe_4[Fe(CN)_6].nH_2O$ ("insolúvel"). Os átomos de Fe na estrutura são 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 cátions intersticiais K^+ são representados em verde. Figura adaptada de Wojdel.....55

Figura 10 – Mecanismo de foto-sorção dos metais alcalinos após a foto-redução do PB.....57

Figura 11 – Representação das etapas de hidrólise e condensação para obtenção de géis de sílica..... 66

Figura 12 – Representação esquemática do método de incorporação do TiO_2 na rede de sílica dos géis úmidos a partir do precursor $TiCl_4$.....67

Figura 13 – Representação do processo de incorporação do dióxido de titânio na estrutura dos géis de sílica utilizando o precursor TiP.....69

Figura 14 – Procedimento experimental para incorporação de TiO_2 na estrutura mesoporosa da SBA-15.....72

Figura 15 – Etapas do procedimento experimental realizado para modificação da superfície do TiO_2 nos materiais suportados em sílica e na nanopartícula de TiO_2.....74

Figura 16 – Esquema ilustrativo do processo de foto-deposição do Azul da Prússia na superfície do TiO_2.....75

Figura 17 – Diagrama de bandas mostrando as bandas de valência e condução para a titânia e PB.....76

Figura 18 – Difratogramas de raios-X obtidos para as amostras ST, ACT e AST.....84

Figura 19 – Espectros Raman obtidos para as amostras ST, ACT e AST.....86

Figura 20 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (*TEM*) no modo *Bright Field* (imagem (a) e (b)), *Dark Field* (imagem (c)), *Bright Field High Resolution* (imagem (d)) e o padrão de difração característico de um nanocristal oriundo da imagem (c) (canto superior esquerdo imagem (d)), obtidas para o aerogel AST.....87

Figura 21 – Imagens *HRTEM* e os respectivos padrões de difração para o aerogel AST (imagens (a), (b), (c) e (d)) e para o aerogel ACT (imagens (e) e (f)).....88

Figura 22 – Espectros de *EPR* após a reação com H_2O_2 28%.....90

Figura 23 – Isotermas de adsorção/desorção de Nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77 K) para as amostras NT, ST, ACT, AST. Nas isotermas as curvas de adsorção são aquelas representadas pelos símbolos preenchidos e a de desorção símbolos sem preenchimento..... 91

Figura 24 – Morfologia de poros após Modificação das diferentes estruturas de sílica por métodos distintos de deposição de TiO_2.....97

Figura 25 – Curvas de distribuição do tamanho médio de poros (PSD) para as amostras NT, ST, ACT e AST.....98

Figura 26 – Padrões de difração obtidos após a foto-deposição de PB.....100

Figura 27 – Espectros de *FTIR* obtidos para o aerogel ACTPB (figura a) e para amostra NTPB (figura b). Os modos vibracionais característicos da junção SiO_2/TiO_2 são mostrados em **a)** e em **b)** está mostrado o pico do estiramento da ligação C≡N característicos dos cianometalatos para as amostras NTPB e ACTPB.....102

Figura 28 – Espectros Raman obtidos para as amostras compostas da heterojunção SiO_2/TiO_2/PB. Na figura são mostrados os espectros descritos por uma geometria local octaédrica característica de ligações do tipo M-CN-M ativos na espectroscopia Raman.....103

Figura 29 - Imagens *HRTEM* e os respectivos padrões de difração para o aerogel ASTPB (imagens (a), (b)) e para o aerogel ACTPB (imagens (c) e (d)).....104

Figura 30 – Micrografias de *MEV-FEG* obtidas para os matérias após a foto-deposição de PB.....105

Figura 31 – Imagens de *MEV-FEG* e os respectivos espectros de *EDS* mostrando a composição da hetrojunção de TiO_2/PB (figuras a e b) e SiO_2/TiO_2/PB (figuras de c a i).....106

Figura 32 – Isotermas de adsorção de N_2 obtidas para as amostras após a foto-deposição de PB.....107

Figura 33 – Curvas de distribuição do tamanho médio de poros (PSD) obtidas para as amostras formadas a partir da heterojunção de SiO_2/TiO_2/PB.....111

Figura 34 – Estrutura porosa proposta para amostras suportadas em sílica após a deposição de PB.....112

Figura 35 – Mecanismo de adsorção química de metais alcalinos via eliminação de um próton

da molécula de coordenação de água do Fe(III). Figura adaptada de.....116

Figura 36 – Esquema experimental do ensaio de foto-sorção.....119

Figura 37 – Antes e depois da redução para amostra ASTPB, em relação ao césio, potássio e lítio (posição da figura).....120

Figura 38 – Curva analítica obtida para o cátion Césio (Cs^+).....122

Figura 39 – Curva analítica obtida para o cátion Lítio (Li^+).....122

Figura 40 – Curva analítica obtida para o cátion Potássio (K+).....123

Figura 41 – Etapas do ensaio de foto-sorção assistida realizado com o metal alcalino Li^+.....124

Figura 42 – Valores de q_t em função da área superficial (S_{BET})estimados para as amostras NTPB, STPB, ACTPB e ASTPB.....126

Figura 43 – Quantidade máxima adsorvida de Li^+ em função da concentração Fe/TiO_2.....127

Figura 44 – Etapas do ensaio de foto-sorção assistida realizado para o metal alcalino Cs^+.....128

Figura 45 - Percentual de remoção (%R) após a primeira etapa do ensaio de foto-sorção assistida com metal alcalino Cs^+ estimado para as amostras sem PB.....130

Figura 46 – Valores de q_t em função da área superficial (S_{BET})estimados para as amostras NTPB, STPB, ACTPB e ASTPB.....131

Figura 47 – Quantidade máxima adsorvida de Cs^+ em função da concentração Fe/TiO_2.....132

Figura 48 – Ensaio de Foto-redução com o metal alcalino Cs^+ utilizando a amostra ASTPB..133

Figura 49 – Valores de q_t estimados para o Cs^+ em função do tempo em comparação com o primeiro ensaio ($C_0 = 160\ \mu M$) e o segundo ($C_0 = 2180\ \mu M$).....134

Figura 50 – Foto-redução completa do PB a PW no ensaio de foto-sorção com Cs^+.....135

Figura 51 – Etapas do ensaio de foto-sorção assistido realizado para o metal alcalino K^+.....136

Figura 52 – Valores de q_t obtidos após a segunda etapa do ensaio de foto-sorção assistida com K^+.....137

Figura 53 – Quantidade máxima adsorvida de K^+ em função da concentração Fe/TiO_2.....138

Figura 54 – Curva cinética de sorção de íons K^+ utilizando a amostra ASTPB.....139

Figura 55 – Curva do modelo cinético de pseudo-segunda-ordem aplicado nos dados experimentais obtidos a partir da cinética de sorção com o K^+..... 141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas, termodinâmicas e estruturais dos polimorfos de TiO_2 anatase, rutilo e brookita. Valores baseados nas referências [42-47].....40

Tabela 2 – Percentagem em massa de SiO_2 e TiO_2 determinada a partir da técnica XFR..... 83

Tabela 3 – Tamanho médio dos cristalitos obtidos para a fase anatase do TiO_2.....85

Tabela 4 – Densidade de spins obtida para cada amostra a partir do sinal de *EPR*..... 90

Tabela 5 – Valores da massa especifica $\boldsymbol{\rho_{TiO_2}}$, $\boldsymbol{\rho_{SiO_2}}$, ρ_S e diâmetro médio da partícula de sílica l_s.....94

Tabela 6 – Parâmetros estruturais obtidos a partir da técnica de adsorção de N_2 para as amostras NT, ST, ACT e AST.....95

Tabela 7 – Percentagem de Ferro determinada a partir da técnica *XRF*.....99

Tabela 8 – Tamanho médio de cristalitos estimados para o plano cristalino (200) do PB.....101

Tabela 9 - Parâmetros estruturais obtidos a partir da técnica de adsorção de N_2 para as amostras NTPB, STPB, ACTPB e ASTPB.....108

Tabela 10 – Valores dos raios iônicos, hidratados, de Stokes e energia de hidratação para o Potássio, Césio e Lítio.....116

Tabela 11 – Concentrações iniciais dos íons dos metais alcalinos e concentração amostra/solução utilizadas no ensaio de foto-sorção..... 118

Tabela 12 – Concentrações dos metais alcalinos utilizadas para fazer as curvas analíticas.....121

Tabela 13 – Valores q_t estimados após o ensaio de foto-sorção com Li^+.....125

Tabela 14 – Valores estimados para o percentual de remoção (%R) após o ensaio de foto-sorção assistida com metal alcalino Li^+.....127

Tabela 25 – Valores estimados para o percentual de remoção (%R) após a primeira etapa do ensaio de foto-sorção assistida com metal alcalino Cs^+.....129

Tabela 16 – Valores de q_t estimados para o Cs^+ após a segunda etapa do ensaio de foto-sorção assistido.....130

Tabela 17 – Percentual de remoção %R estimado após o ensaio de foto-sorção utilizando o metal alcalino Cs^+.....131

Tabela 18 – Valores de q_t estimados para o K^+ após a segunda etapa do ensaio de foto-sorção assistido.....137

Tabela 19 - Percentual de remoção %R estimado após o ensaio de foto-sorção utilizando o metal alcalino K^+.....138

Tabela 20 – Valores obtidos para o modelo cinético.....141

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DMF	–	N,N-Dimetilformamida
%Fe	–	Porcentagem massa/massa de ferro
FTIR	–	Fourier Transform Infrared spectroscopy
EPR	–	Eletectron Paramagnetic Ressonance
PB	–	Prussian Blue
PW	–	Prussian White
SCD	–	Supercritical Drying
TEM	–	Transmission Electron Microscopy
TEOS	–	Tetraetilortossilicato
%TiO_2	–	Porcentagem massa/massa de TiO_2
TiP	–	Tetraisopropóxido de Titânio (IV)
XRD	–	X-ray Diffraction
XRF	–	X-ray Fluorescence Spectroscopy

Sumário

1 – Introdução 33

1.1 – Heterojunção de semicondutores para potencial aplicação em foto-sorção de metais alcalinos 33

1.2 – Dióxido de titânio (TiO2) 38

1.2.1 – Propriedades fotocatalíticas de nanopartículas de TiO_2 42

1.2.2 – Problemas relacionados ao uso de nanopartículas de TiO_2 como fotocatalisadores 43

1.3 – Processo sol-gel: síntese de nanoestruturas sílica-titânia 45

1.4 – Modificação da sílica mesoporosa SBA-15 com nanopartículas de TiO_2 49

1.5 – Aerogéis de sílica-titânia 51

1.6 – Sistemas fotoativos baseados na heterojunção de TiO2/PB 54

2 – Motivação e objetivos 61

3 – Procedimentos experimentais e métodos de caracterização 65

3.1 – Reagentes utilizados na preparação: 65

3.2 – Preparação das Amostras 65

3.2.1 – Preparação dos Géis de Sílica 65

3.2.2. – Modificação dos Géis de Sílica por deposição de $TiCl_4$ 66

3.2.3 – Modificação dos géis de sílica com TiO_2 por incorporação de isopropóxido de titânio(IV) (TiP) 68

3.2.4. – Obtenção de Aerogéis de Sílica-Titânia Através da Extração Supercrítica de CO_2 70

3.2.5 – Modificação da sílica mesoporosa SBA-15 com TiO_2 71

3.2.6 – Fotodeposição do Azul da Prússia na superfície do TiO_2 73

3.3 – Métodos de Caracterização 76

3.3.1 – Espectroscopia de Fluorescência de Raios – X (*XRF*) 76

3.3.2 – Adsorção de Nitrogênio e Distribuição do Tamanho Médio de Poros 76

3.3.3 – Difração de Raios – X 77

3.3.4 – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (*FTIR*) 77

3.3.5 – Espectroscopia Raman 77

3.3.6 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (*EPR*) 78

3.3.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura (*FEG-MEV*) 78

3.3.8 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (*TEM*) 78

3.4 – Avaliação da capacidade de sorção dos íons dos metais alcalinos 79

3.4.1 – Cromatografia de íons 79

4 – Caracterização dos materiais 83

4.1. – Heterojunção de sílica-titânia 83

4.1.1. – Analise da composição por Fluorescência de Raios-X (*XRF*) 83

4.1.2. – Análise da estrutura cristalina através das técnicas de Difração de Raios-X e Espectroscopia Raman 84

4.1.3. – Analise da formação da fase anatase utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) 86

4.1.4. – Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) 89

4.1.5. – Adsorção de Nitrogênio e distribuição do tamanho médio de poros 91

4.2 – Heterojunção Sílica-Titânia-PB 99

4.2.1 – Estudo da composição por Fluorescência de Raios – X (*XRF*) 99

4.2.2 – Análise da estrutura cristalina através das técnicas de Difração de Raios-X (*XRD*)..... 100

4.2.3 – Espectroscopias Vibracionais (*FTIR e Raman*) 101

4.2.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (*MEV-FEG*) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (*TEM*) 103

4.2.5 – Adsorção de nitrogênio e PSD 107

5 – Mecanismo de sorção e foto-sorção 115

5.1 – Mecanismo de sorção de íons na estrutura do PB 115

5.2 – Mecanismo de foto-sorção de íons na estrutura do PB 117

5.3 – Ensaio de foto-sorção assistido 118

5.4 – Cromatografia de íons (Determinação analítica das concentrações dos cátions)... 120

5.5 – Resultados e discussões 123

5.5.1 – Lítio 124

5.5.2 – Césio 128

5.5.3 – Potássio 136

6 - Conclusões 145

Referências 149

Capítulo 1

Introdução

1 – Introdução

1.1 – Heterojunção de semicondutores para potencial aplicação em foto-sorção de metais alcalinos

A poluição global resultante de atividades antrópicas e a potencial escassez de fontes de energia derivadas de hidrocarbonetos agravaram-se de maneira considerável nas últimas décadas. Como consequência, a remoção de poluentes de efluentes industriais lançados no ambiente e a busca por fontes de energias renováveis tornaram-se questões de grande interesse. Algumas alternativas foram desenvolvidas para suprir a demanda energética mundial, como a utilização de biocombustíveis, energia nuclear e armazenamento de energia. Entretanto, a sustentabilidade destas tecnologias é limitada devido à liberação negligenciada dos resíduos no ambiente. Especificamente, a utilização da energia nuclear, dos biocombustíveis e do armazenamento de energia acarreta na liberação dos metais alcalinos Césio, Potássio e Lítio, o que agrava seriamente a contaminação e desiquilíbrio ambiental. Assim, a gestão destes resíduos, descarte adequado, assim como, reciclabilidade no caso do lítio são desafios essenciais para tornar estas tecnologias sustentáveis.

A contribuição da energia nuclear para a produção de energia global tem aumentado consideravelmente, o que resulta em uma demanda maior de tecnologias para tratar resíduos radioativos produzidos na manutenção e reparo nas usinas nucleares [2]. Resíduos nucleares são liberados em larga escala a partir dos testes com armas nucleares ou em alguns desastres, como o de Fukushima em 2011 [3–5]. A liberação de grandes quantidades de resíduos radioativos no ambiente é uma preocupação crescente devido aos efeitos tóxicos e cancerígenos nos organismos vivos. Radionuclídeos de ^{137}Cs são resíduos nucleares gerados durante a reação de fissão nuclear do Uranio (^{235}U) que se desintegra emitindo partículas betas, elétrons e raios gama. O césio radioativo possui alta solubilidade em água, tempo de meia-vida longo [6–8] e alto rendimento de fissão, o que resulta em uma quantidade significativa de conteúdo em combustível irradiado e regiões contaminadas [9]. No processo de decaimento do ^{137}Cs ocorre a emissão considerável de radiação gama e beta. Neste processo, o ^{137}Cs sofre um alto decaimento de partículas beta e emite radiação gama de alta energia. Além disso, o césio é um metal alcalino, assim como o lítio e o potássio, o que facilita a contaminação dos alimentos e dos corpos d´água. Sendo assim, a remoção ambiental do ^{137}Cs e a gestão segura dos resíduos radioativos são questões de suma importância para a saúde pública e sustentabilidade [10].

O etanol é um biocombustível produzido em larga escala no Brasil, distribuído e destinado principalmente à utilização no setor de transportes. A utilização do bioetanol

produzido a partir da cana-de-açúcar é classificada como ambientalmente vantajosa devido ao seu caráter renovável, à redução dos gases do efeito estufa e principalmente porque diminui a demanda no uso dos combustíveis fósseis [11,12]. Entretanto, resíduos gerados em grande quantidade desqualificam a sustentabilidade na indústria sucroalcooleira. A vinhaça é um subproduto da fabricação de etanol obtido a partir da destilação do caldo fermentado da cana-de-açúcar. O gerenciamento inadequado deste resíduo limita a classificação do etanol como um biocombustível sustentável. A cada litro de etanol produzido gera de 9-15 litros de vinhaça [11] que é amplamente utilizada para fertilizar o solo no ciclo de plantação de cana-de açúcar [12,13]. A vinhaça é de grande interesse agrícola devido à sua composição química constituída por matéria orgânica na forma de ácidos orgânicos e por cátions como Potássio (K^+), Cálcio (Ca^{2+}) e Magnésio Mg^{2+} [14], representando uma alternativa para fertilizantes inorgânicos [15]. No Brasil, a dosagem da vinhaça que pode ser aplicada ao solo como fertilizante é regulamentada a partir da concentração de potássio [16]. Em virtude da alta concentração de cátions monovalentes na vinhaça, principalmente potássio, quando aplicada ao solo sem critérios, leva aos impactos negativos relevantes. Dentre estes, destacam-se o desequilíbrio de nutrientes, salinização do solo e a saturação, o que acarreta na lixiviação de seus componentes para águas subterrâneas e como consequência, degradação da qualidade do solo [13,17–20]. Portanto, a identificação de uma tecnologia adequada para remover o potássio na vinhaça pode potencialmente levar a uma melhoria substancial na aplicação de fertirrigação [21].

O lítio é um elemento importante para inúmeras tecnologias, empregado, por exemplo, nas indústrias de fármacos, baterias, materiais cerâmicos e novos tipos de ligas [22]. O desenvolvimento do uso de lítio em baterias de alto desempenho destaca-se como uma tecnologia sustentável e viável para transporte e armazenamento de energia. Por outro lado, o lítio tornou-se uma questão crítica energética, tendo em vista que as tecnologias emergentes de veículos elétricos a sistemas de energia renovável dependem de baterias de íons de lítio de alto desempenho. Como consequência, a demanda por lítio aumentou de maneira considerável nos últimos anos [23,24]. Poucas são as fontes naturais e viáveis economicamente para a obtenção de lítio no nosso planeta, e estima-se que haverá um declínio na produção via mineração até 2060 [22]. Paralelamente, casos de contaminação dos rios e lagos com Li^+ proveniente das atividades antropológicas são encontrados na literatura [25–29]. O Lítio não é um micronutriente de plantas ou animais, e doses de até 20mg/kg corporal em humanos podem levar a óbito [28]. Assim, os esforços para melhorar a eficiência e a sustentabilidade do processo de extração [30], em paralelo com esforços para aumentar a reciclabilidade de baterias de lítio são essenciais para evitar um colapso nesta tecnologia [31,32].

Sistemas fotocatalíticos baseados em semicondutores destacam-se como uma das tecnologias promissoras para remediação ambiental tanto de contaminação por compostos orgânicos quanto inorgânicos [32,33]. A tecnologia que envolve o uso de materiais semicondutores para fotocatálise é fundamentada nas reações químicas que ocorrem na superfície destes materiais decorrentes das transições eletrônicas interbandas pela absorção de fótons no comprimento de onda apropriado, no caso, radiação UV artificial ou mesmo UV solar, neste contexto, estes sistemas representam uma maneira atrativa de utilizar a energia solar na remediação ambiental [34].

Além da fotocatálise, outra tecnologia promissora usando semicondutores e a energia solar para remediação ambiental é o processo de foto-sorção. Neste caso, a tecnologia é fundamentada na transferência eletrônica fotoinduzida numa heterojunção de semicondutores aumentando a eficiência na separação entre o elétron e o buraco fotoinduzido. Propriedades físicas intrínsecas surgem da junção de dois semicondutores distintos. De uma maneira geral, este tipo de heteroestrutura gera uma descontinuidade nas bandas de condução e de valência na interface entre os dois materiais. A posição relativa em energia entre as bordas das bandas de valência e condução dos semicondutores eletricamente conectados determina a descontinuidade entre as bandas de condução do semicondutor doador em relação a banda de condução do semicondutor receptor, portanto, define uma barreira efetiva para o transporte de elétrons ou buracos através da interface [35–37]. Nanocompósitos formados a partir da heterojunção de TiO_2 e Azul da Prússia são um exemplo de fotocatalisadores cujo comportamento fotoativo destes materiais é baseado na transferência fotoinduzida de elétrons do TiO_2 para o Azul da Prússia (PB).

Neste sistema, a adsorção do metal alcalino ocorre após a redução fotoinduzida do semicondutor Azul da Prússia. Neste processo, o semicondutor TiO_2 absorve fótons com energia igual ou maior que o seu *band-gap* (*Eg*), ou seja, na presença de radiação UV, o TiO_2 sofre a foto-excitação e gera um éxciton elétron-buraco (e^--h^+), na sequência, o elétron foto-excitado na banda de condução migra para a heterojunção e é transferido para o Azul da Prússia cuja banda de condução possui a energia da borda superior convenientemente posicionada abaixo daquela da borda da banda de condução do semicondutor foto-excitado. A banda de condução do PB é majoritariamente composta pelos orbitais 3d do Fe^{3+} alto spin, assim, a transferência de elétrons via heterojunção na prática leva à redução do PB, marcado como *Prussian Blue* esquematizado na Figura 1, que por sua vez, para manter a eletroneutralidade adsorve um cátion de metal alcalino para cada elétron transferido.

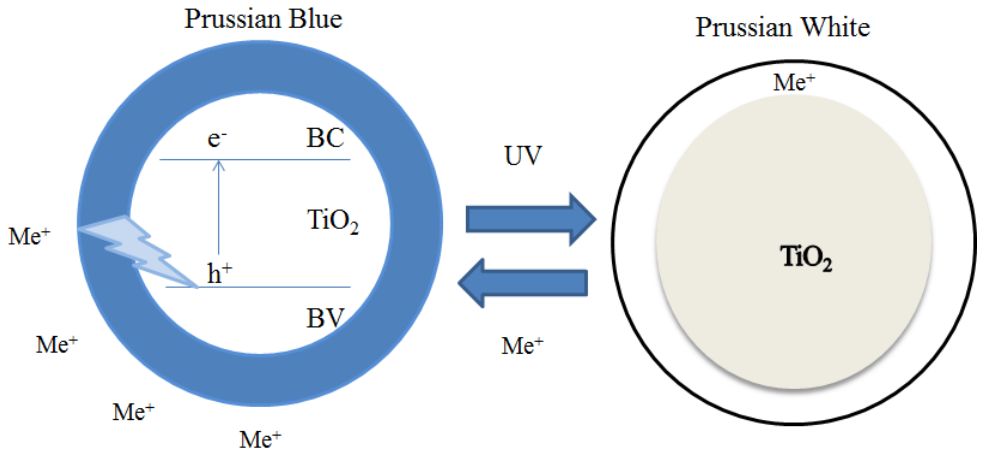


Figura 1 – Representação esquemática do processo de foto-sorção na presença de metais alcalinos.

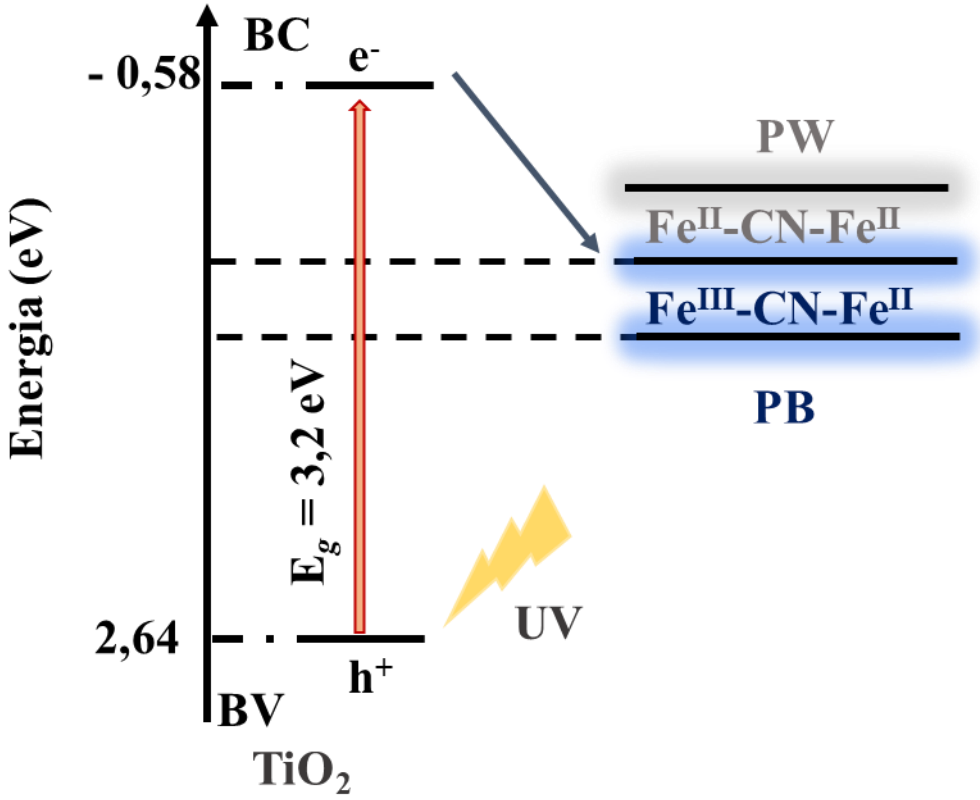


Figura 2 – Diagrama esquemático de energia para o processo de elétrons fotoinduzidos na superfície dos materiais formados da heterojunção TiO_2/PB. Esquema construído a partir das referências [33–35].

Fotocatalisadores nanoestruturados podem ser utilizados como suportes ideais para

deposição do semicondutor Azul da Prússia. Particularmente, estas nanoestruturas apresentam alto rendimento nas reações fotocatalíticas, que por sua vez são responsáveis pela redução fotoinduzida do PB.

Dessa maneira, o rendimento nas reações de foto-sorção é relacionado aos fotocatalisadores nanoestrurados utilizados e depende diretamente em como a heteroestrutura é formada. De uma maneira geral, a atividade fotocatalítica boa e estável, característica de um fotocatalisador ideal, depende de algumas propriedades físicas e químicas. Dentre elas destacam-se: alta área superficial, boa estabilidade química, boa capacidade de absorção, baixa taxa de recombinação elétron-buraco, resistência à fotocorrosão, capacidade de absorver radiação na região do UV-visível e estrutura eletrônica adequada para promover as reações [36,37].

Usualmente, este conjunto de propriedades não é encontrado na maioria dos fotocatalisadores convencionais. Uma possibilidade é o desenvolvimento de fotocatalisadores aprimorados, preparados a partir de rotas sintéticas desenvolvidas e utilizadas para fabricar materiais compósitos nanoestruturados que constituam diferentes das características consideradas ideais. Neste contexto, materiais nanoestrurados com alta área superficial, boa estabilidade térmica e transparentes à radiação UV-vis, como aerogeis de sílica e nanopartículas de sílica, que são materiais adequados para uso como suporte de fotocatalisadores multicomponentes. A proposta deste trabalho é de utilizar de rotas sintéticas novas ou aprimoradas para desenvolver novos materiais baseados na incorporação de nanopartículas do semicondutor TiO_2 em diferentes suportes de sílica (Figura 3), com objetivo de aumentar consideravelmente a área de interface da titânia. Adicionalmente a heterojunção dos semicondutores é formada da modificação da superfície destes materiais com o composto Hexacianometalato Azul da Prússia.

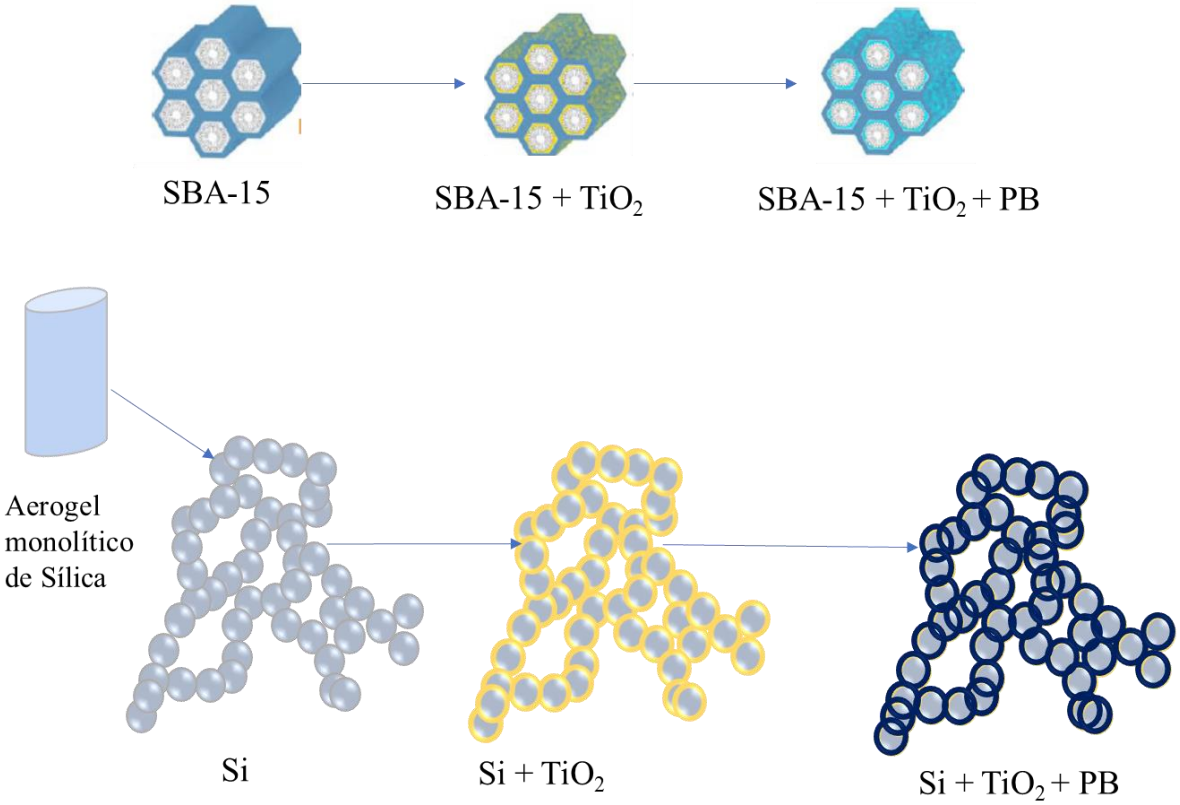


Figura 3 – Heteroestruturas formadas a partir da modificação da superfície dos suportes distintos de sílica com TiO_2 e Azul da Prússia.

1.2 – Dióxido de titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio (TiO_2) é um óxido de metal de transição binário classificado como uma cerâmica semicondutora. Propriedades físicas do TiO_2, como estrutura eletrônica, cristalinidade, fase cristalina, área superficial, morfologia, propriedades óticas, entre outras permitem a aplicação tecnológica em remediação ambiental e armazenamento e conversão de energia. Como exemplo, o TiO_2 é largamente utilizado em, tintas, catálise heterogênea, como fotocatalisador, em células solares para a produção de hidrogênio e energia elétrica, baterias de alto desempenho de lítio, revestimento autolimpantes, entre outros [38,39].

O TiO_2 existe em alguns polimorfos. Os três polimorfos mais utilizados em aplicações tecnológicas e naturalmente recorrentes são a anatase (fase tetragonal), o rutilo (fase tetragonal) e a brookita (fase ortorrômbica) [40]. Nas três formas, os átomos de titânio (Ti^{4+}) são coordenados por seis íons óxido (O^{-2}) formando um octaedro $[TiO_6]^{n-}$. Entretanto, a estrutura cristalina dos polimorfos difere no arranjo espacial e em como os octaedros se conectam. Na estrutura tetragonal da fase cristalina anatase, cada octaedro compartilha vértices com quatro

vizinhos, e arestas com outros quatro octaedros vizinhos, formando uma corrente zigue-zague, reduzindo a simetria local do octaedro TiO_6 à D_{2d}. No rutilo, a simetria local O_h de um octaedro ideal é reduzida à simetria D_{2h}, de maneira que cada octaedro ocupa os oito vértices da célula unitária, dois deles compartilham uma aresta e se conectam aos vértices de um octaedro central rotacionado, formando uma estrutura tetragonal. A fase brookita apresenta uma estrutura ainda mais distorcida. Todos os comprimentos e ângulos de ligação diferem ligeiramente uns dos outros, levando à perda formal de simetria local de unidades de TiO_6 (a simetria do sítio do Ti^{4+} é C_1) [41,42]. As características estruturais eletrônicas correspondentes à cada um dos três polimorfos acarretam em diferentes parâmetros de rede, levando a diferentes propriedades fisico-químicas. A figura 4 mostra as três estruturas cristalinas, ou seja, anatase, o rutilo e a brookita. Na tabela 1 estão resumidas algumas propriedades físicas correspondentes às três fases cristalinas.

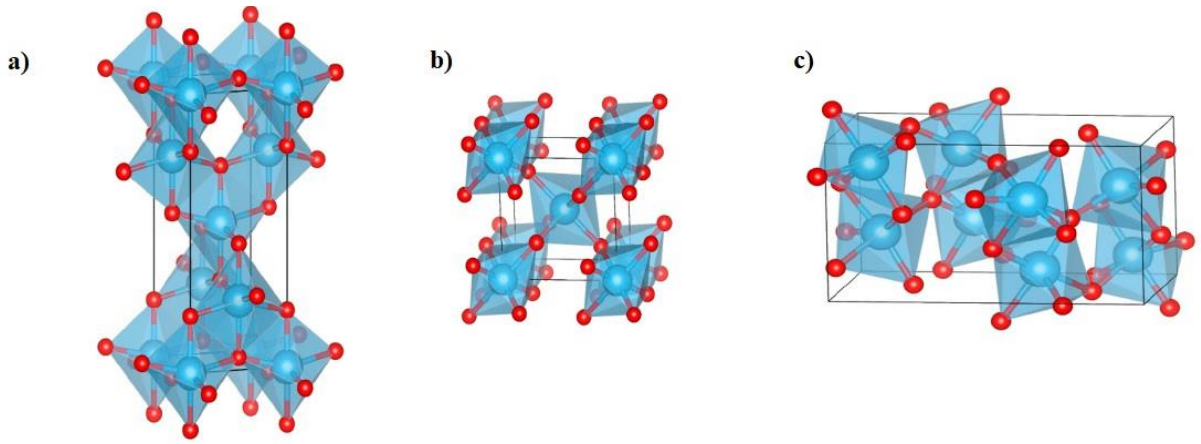


Figura 4 - Três fases cristalinas do TiO_2. (a) anatase, (b) rutilo e (c) brookita [40].

Tabela 1 - Propriedades físicas, termodinâmicas e estruturais dos polimorfos de TiO_2 anatase, rutilo e brookita. Valores baseados nas referências [43–48].

Propriedades	Anatase	Rutilo	Brookita
Energia de *band-gap* (eV)	3,2	3,0	2,96
Tipo de *band-gap*	Indireto	Direto	Direto
Estrutura Cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbica
Parâmetros de rede (Å)	*a = 3,785* *b = 3,785* *c = 9,514*	*a = 4,593* *b = 4,593* *c = 2,959*	*a = 9,184* *b = 5,447* *c = 5,145*
Densidade (g/cm^3)	3,79	4,13	3,99
Diferença de Entalpia *bulk* (Valores relacionados à fase Rutilo b*ulk*) (Calorimetria-Ranade et al) ($kJ.mol^{-1}$)	+2,61 ± 0,41	0	+0,71 ± 0,38
Energia de superfície (Calorimetria-Ranade et al) ($J.m^{-2}$)	0,4 ± 0,1	2,2 ± 0,2	1,0 ± 0,2
Energia de superfície (Simulação-Zhang and Banfield) $J.m^{-2}$	1,34	1,93	1,66
Entropia padrão ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	49,9 ± 0,3	50,6 ± 0,6	52,6 ± 0,6

O TiO_2 é um semicondutor de banda larga, do tipo n, devido à típica deficiência de oxigênio. O valor de energia de *band-gap* varia de acordo com a fase cristalina de 2,9 eV a 3,2 eV. A estrutura de banda de um sistema é definida pela natureza dos átomos e/ íons constituintes, seus raios, caráter iônico, comprimentos de ligações e grupo cristalográfico. Estudos teóricos do cálculo de estrutura de bandas e densidade de estados, assim como suas medidas por espectroscopia mostraram que a estrutura eletrônica para os três polimorfos

consiste em estados de banda de valência predominantemente compostos por orbitais 2_p do O e estados de banda de condução predominantemente compostos por orbitais 3d do Ti [40,42,49,50]. A estrutura interna da banda de condução está relacionada à típica ordem de curto alcance correspondente à simetria local dos octaedros TiO_6 distorcidos, originando uma separação em duas sub-bandas, constituídas predominantemente de orbitais Ti_{3d}, em que as regiões de menor energia da banda de condução são representadas pelos orbitais degenerados e_g e t_{2g} numa microssimetria O_h, a quebra da simetria local em torno do Ti pode levar a quebra da degenerescência destes dois grupos de orbitais e correspondentemente da banda correspondente [42]. Cada um dos polimorfos são característicos de propriedades eletrônicas advindas das diferenças estruturais, como observado nas energias de *band-gap* ligeiramente distintas e também apresentam diferentes estruturas de *band-gap*, as fases rutilo e brookita apresentam estrutura de *band-gap* direito enquanto que a anatase apresenta *band-gap* indireto [49].

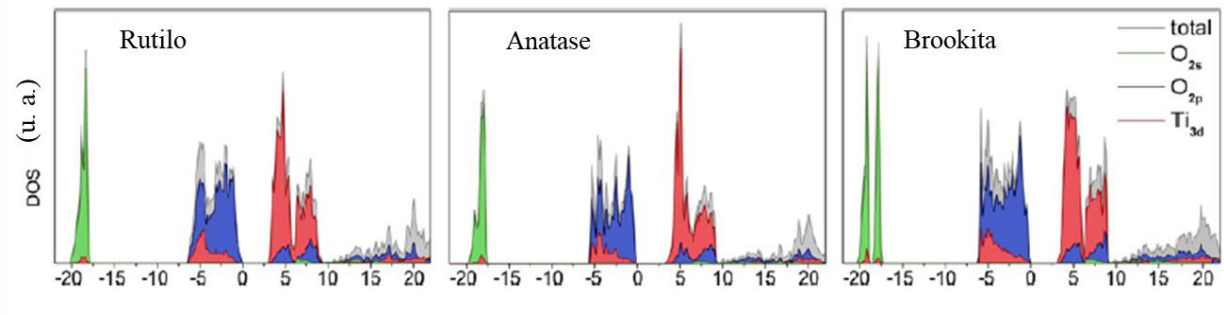


Figura 5 – Densidade de estados (DOS) para os três polimorfos do cristal de TiO_2: rutilo, anatase e brookita calculados por HSE06 XC funcional. São mostradas as contribuições Ti_{3d} (—); O_{2s} (—) e O_{2p} (—) para as densidades locais dos estados. Figura adaptada de Landmann et al. [42].

A transformação de fase cristalina entre os polimorfos ocorre em condições de temperatura e depende das propriedades termodinâmicas das fases. No contexto macrocristalino, sob condições ambientais, medidas calorimétricas mostraram que o rutilo é a fase mais termodinamicamente estável em relação à anatase ou brookita [45,51]. O entendimento dos fatores que controlam a estabilidade de fase, cinética de crescimento e transformação de fase em materiais nanocristalinos é crítico para a quantificação do comportamento fotocatalítico do material. No contexto nanocristalino, a estabilidade termodinâmica é dependente do tamanho da partícula, e em diâmetros de partícula abaixo de 14 nm, a anatase é mais estável do que o rutilo. Isto pode explicar porque a anatase pode ser

sintetizada em tamanhos ultrafinos utilizando de métodos solvotérmicos ou via processo sol-gel [52]. Este efeito pode ser fundamentado a partir da contribuição da energia livre de superfície para estabilidade de nanocristais. Quanto menor o tamanho do cristalito maior é a razão superfície/volume, o que acarreta em uma contribuição maior da energia de superfície para energia total do material. Dessa maneira, a fase polimórfica de cristalitos nanométricos característica e de menor energia de superfície apresenta maior estabilidade termodinâmica. Os valores de entropia e entalpia que descrevem processos termodinâmicos variam de maneira distinta para as formas bulk e nanométricas. A entropia quase que não varia significativamente, enquanto que ocorre a variação da entalpia de superfície, sendo assim, a estabilidade termodinâmica pode ser atribuída à variação nos valores de entalpia de superfície das três fases (Tabela 1) [53]. Zhang e Banfield mostraram que para nanopartículas menores que 11 nm, a fase anatase é a termodinamicamente mais estável, a brookita torna-se a fase mais estável em tamanhos de 11 a 35 nm, já para tamanhos acima de 35 nm o rutilo a forma termodinamicamente mais estável [54]. Portanto, o entendimento dos processos termodinâmicos relacionados à estabilidade e transformação de fase dos polimorfos de TiO_2 são de suma importância para obtenção de materiais fotocatalíticos com alto desempenho [55].

1.2.1 – Propriedades fotocatalíticas de nanopartículas de TiO_2

O dióxido de titânio pode ser considerado o fotocatalisador mais estudado, utilizado e difundido em muitas aplicações devido às intrínsecas propriedades físico-químicas como, capacidade de oxidação de poluentes orgânicos, estabilidade química, longa durabilidade, baixa toxicidade, baixo custo, transparência à luz visível [38,45,56–58].

O processo fotocatalítico consiste inicialmente na excitação fotoinduzida de um elétron na banda de valência para a banda de condução do semicondutor. Esse processo ocorre quando a fonte de luz possui energia suficientemente maior que o *band gap*. Para a fase anatase, o valor do ban-gap é 3,2 e*V*, então é necessário utilizar uma fonte de luz cujo comprimento de onda $\lambda \leq 387$ nm, ou seja, na região do UV. A equação abaixo exemplifica este processo.

$$\boldsymbol{TiO_2 + hv \longrightarrow h_{VB}{}^{+} + \mathrm{e}_{\mathrm{CB}}{}^{-}} \qquad (1)$$

O rendimento quântico das reações fotocatalíticas depende essencialmente dos seguintes fatores: i) do processo de transferência de carga do semicondutor para as espécies alvo

adsorvidas na superfície; ii) da probabilidade de migração de elétron-buraco (e- e h+) foto-gerados para a superfície do catalisador, sem que haja a recombinação elétron-buraco na superfície do sólido [59].

Além destes, outros fatores atuam diretamente no desempenho fotocatalítico, como a área de superfície, volume de poros, estrutura porosa, fase cristalina, cristalinidade, morfologia, tamanho de partícula, estado de agregação, capacidade de espalhamento, entre outros [60–64]. O desenvolvimento de melhorias de desempenho ajustando estes fatores tornou-se o foco da pesquisa em fotocatálise. Neste sentido, métodos de síntese de materiais nanoestruturados têm sido amplamente estudados para desenvolvimento de fotocatalisadores de alto desempenho. Similarmente ao que acontece com os fotocatalisadores, esses parâmetros são igualmente importantes quando falamos de foto-adsorventes semicondutores.

A fase cristalina do TiO_2 pode ser considerada a característica que melhor contribui diretamente nas propriedades fotocatalíticas [65–71]. No âmbito desta discussão, muitos estudos foram direcionados em comparar a atividade catalítica entre as fases cristalinas anatase e rutilo, já que a fase brookita foi pouco estudada e aplicada em fotocatálise, devido à certa limitação em obter amostras puras ou quase que totalmente compostas da fase brookita [72]. A fase cristalina anatase demonstra atividade catalítica superior quando comparada a fase rutilo, portanto muitos são os esforços na obtenção de fotocatalisadores à base de TiO_2 nessa fase cristalina [65–71,73]. De uma maneira geral, a fotoatividade superior da fase cristalina anatase pode ser atribuída aos seguintes fatores: i) ao band-gap indireto característico da fase anatase, responsável pela diminuição da taxa de recombinação de elétron-buraco [66]; ii) energia de band-gap superior que da fase rutilo; iii) maior mobilidade dos elétrons [66] e iv) capacidade de promover a formação de espécies do tipo peroxo na superfície [68].

1.2.2 – Problemas relacionados ao uso de nanopartículas de TiO_2 como fotocatalisadores

Apesar das vantagens características de fotocatalisadores em escala nanométrica, a aplicabilidade de nanopartículas de TiO_2 em fotocatálise pode ser limitada devido à fatores específicos correlacionados às propriedades estruturais, eletrônicas e físicas:

i) Aglomeração e agregação de nanopartículas de titânia. Em suspensão aquosa, nanopartículas de TiO_2 tendem a aglomeração e agregação espontânea devido à alta razão superfície/volume e alta energia de superfície formando agregados muito

maiores em tamanho que as partículas primárias. Este efeito acarreta na perda de superfície cataliticamente ativa disponível e também levam ao aumento da dispersão da radiação incidente devido aos processos de espalhamento comprometendo o rendimento das reações fotocatalíticas [62,74].

ii) Nanopartículas de anatase não apresentam atividade fotocatalítica quando expostas a luz visível. A atividade catalítica da anatase ocorre em exposição à luz UV devido à alta energia de *band-gap* (~3,2 eV) e o espectro solar é composto de uma fração mínima de radiação UV, impossibilitando reações fotocatalíticas [56,75].

iii) O rendimento quântico dos processos fotocatalíticos depende principalmente da taxa de recombinação elétron-buraco, tanto na superfície quanto no volume. O mecanismo de recombinação é complexo e ainda não está totalmente compreendido e estabelecido [76], entretanto, a presença de defeitos de estrutura cristalina, abundantes em materiais nanométricos, acarreta em uma maior taxa de recombinação elétron-buraco.

iv) Mudanças estruturais decorrentes de tratamentos térmicos para promover a cristalinidade, como a transformação irreversível de fase anatase em rutilo e relevante perda de área superficial [77,78]. A transformação de fase anatase-rutilo pode ser explicada a partir do mecanismo de nucleação interfacial, neste caso, ocorre a nucleação heterogênea da rutilo na interface das nanopartículas aglomeradas de anatase, a taxa de transformação de fase anatase-rutilo é diretamente proporcional ao tamanho reduzido de partículas anatase e maior estado de agregação, nesta condição ocorre o aumento da área de contato interfacial partícula-partícula [78,79]. O mecanismo de nucleação interfacial resulta em partículas maiores de rutilo formadas a partir coalescência e consumo de partículas menores de anatase, como consequência ocorre um aumento significativo no tamanho do cristalito e grande perda da área superficial [80]. Dessa maneira, nanopartículas anatase são sensíveis a tratamentos térmicos empregados para aumentar a cristalinidade de fotocatalisadores, limitando o seu uso em aplicações que demandam processamento a alta temperatura.

A alternativa para minimizar problemas relacionados às nanopartículas de TiO_2 é utilizar de suportes com alta área superficial e boa estabilidade térmica para deposição controlada de nanopartículas de titânia, a fim de obter fotocalisadores multicomponentes nanoestruturados.

1.3 – Processo sol-gel: síntese de nanoestruturas sílica-titânia

Materiais porosos, característicos de alta área superficial, como zeólitas, óxidos de metais de transição, nanoestruturas de carbono e sílica são apropriados para fabricação de materiais compósitos nanoestruturados preparados a partir da deposição controlada de nanopartículas de TiO_2. A heterojunção do TiO_2 com outros materiais possibilita o controle da morfologia das nanopartículas do semicondutor, além de associar a porosidade e alta área superficial dos suportes nanoestruturados [81,82]. A sílica nanoestruturada (como aerogéis de sílica e nanopartículas de sílica) tem sido amplamente empregada como suporte para nanopartículas de TiO_2. Este tipo de estrutura apresenta vantagens como alta área superficial e volume de poros, excelente resistência mecânica e térmica. Estas características estruturais associadas à deposição controlada de nanopartículas de TiO_2 acarretam no aprimoramento da atividade fotocatalítica, promovendo uma maior dispersão das nanopartículas de TiO_2 devido à alta área superficial e volume de poros. Consequentemente ocorre um aumento significativo nos sítios catalíticos ativos levando a um crescimento na capacidade de adsorção. Além disso, o suporte de sílica promove a estabilidade da fase anatase e possivelmente, um aumento do potencial de redução e oxidação dos portadores de carga por conta do alargamento do *band gap*. Neste contexto, novos materiais nanoestruturados formados da heterojunção de SiO_2/TiO_2 tornaram-se promissores em muitas áreas de pesquisa, principalmente em fotocatálise [83–86].

A obtenção de sistemas ideais baseados em SiO_2/TiO_2 com alto rendimento fotocatalítico pode ser considerado desafiadora, isto é, alguns fatores influenciam diretamente nas propriedades físico-químicas e na atividade fotocatalítica do material final, especificamente, fatores como condições de síntese, grau de interação dos dois óxidos, morfologia do suporte e nanopartículas, assim como, proporção dos dois materiais são considerados primordiais para o desempenho fotocatalítico. Alguns métodos são utilizados para deposição de nanopartículas de TiO_2 em suportes de sílica, como exemplo, método sol-gel [83,87,88], hidrotérmico [89,90], deposição química a vapor [91], precipitação [92], deposição de fase líquida [93], impregnação [94] entre outros. Dentre estes, o método sol-gel possibilita obtenção suportes de sílica altamente porosos, com alta área superficial e estruturas de poros interessantes além proporcionar a deposição controlada de nanopartículas de TiO_2.

O processo sol-gel tem sido extensivamente estudado para obtenção de materiais sólidos porosos a partir de reações de hidrólise e condensação de precursores orgânicos ou inorgânicos

como alcóxidos, acetilacetonatos, oxicloretos entre outros precursores moleculares [95–101]. O processo pode ser resumido em três etapas, preparação de um Sol, gelificação do Sol e extração do solvente [102]. Reações de hidrólise e policondensação resultam em uma suspensão coloidal de partículas solidas em uma fase líquida que compõe o Sol ("*solids on liquids*"). As partículas podem ser amorfas ou cristalinas e possuírem subestruturas porosas, densas ou poliméricas [103]. Se houver uma conectividade entre as partículas por alguma desestabilização da fase sol ocasionadas principalmente com mudanças de pH e/ou temperatura, a viscosidade pode aumentar abruptamente, formando aglomerados que eventualmente colidem entre si e se ligam formando uma rede sólida porosa e tridimensionalmente contínua, tornando o material rígido, num processo denominado gelificação. Esse material rígido recebe o nome de gel. A estrutura dos géis úmidos é frequentemente descrita como uma estrutura fractal de massa composta por uma rede sólida contínua embebida em uma grande fração volumétrica de fase líquida [102,103].

Alcóxidos de metais são precursores orgânicos extensivamente utilizados na processamento sol-gel. O tetraetilortosilicato (TEOS) pode ser considerado como sendo mais utilizado na fabricação de materiais a base de sílica. Estes precursores apresentam a vantagem de obtenção de materiais com alta pureza, assim como proporciona grande diversidade de dopagem com praticamente qualquer material.

O mecanismo que descreve a rotina sol-gel de alcóxidos de silício envolve as reações de hidrólise (do alcóxido de silício com produção de silanol e álcool) e de condensação (produção de ligações Si-O-Si e liberação de água ou álcool) [104,105], gelificação, envelhecimento e secagem dos géis [106,107].

$$\equiv\text{Si-OR} + H_2O \rightarrow \equiv\text{Si-OH} + \text{ROH} \qquad \textbf{(Hidrólise)} \qquad (2)$$

$$\equiv \text{Si-OR} + \text{HO-Si} \equiv \rightarrow \equiv \text{Si-O-Si} \equiv + \text{ROH} \qquad \textbf{(Condensação/Álcool)} \qquad (3)$$

$$\equiv\text{Si-OH} + \text{HO-Si} \equiv \rightarrow \equiv \text{Si-O-Si} \equiv + H_2O \qquad \textbf{(Condensação/Água)} \qquad (4)$$

Os alcóxidos de silício como o TEOS são característicos de baixa reatividade, dessa maneira a reação de hidrólise pode ser catalisada em meio básico ou ácido, estas condições influenciam diretamente nas características estruturais do produto final. Além do tipo de

catálise, a razão [H_2O]/[Si], o tipo e a concentração do catalisador, o solvente, a temperatura e pressão, combinadas com variações nas condições de remoção do solvente, permitem produzir uma variedade de estruturas de materiais silicatos com propriedades distintas [108–111]. Por exemplo, a hidrólise catalisada por ácido com baixa proporção de [H_2O]/[Si], ou seja, em condições em que a concentração de água é muito maior que a de alcóxido, produz géis poliméricos fracamente ramificados, já que nestas condições as reações de hidrólise e condensação são mais lentas, enquanto que hidrólise catalisada por base, cuja proporção de [H_2O]/[Si] é maior, produz sóis particulados altamente ramificados, levando à precipitação ou formação de partículas [108]. Já condições intermediarias produzem outras estruturas, como mostra a figura 6.

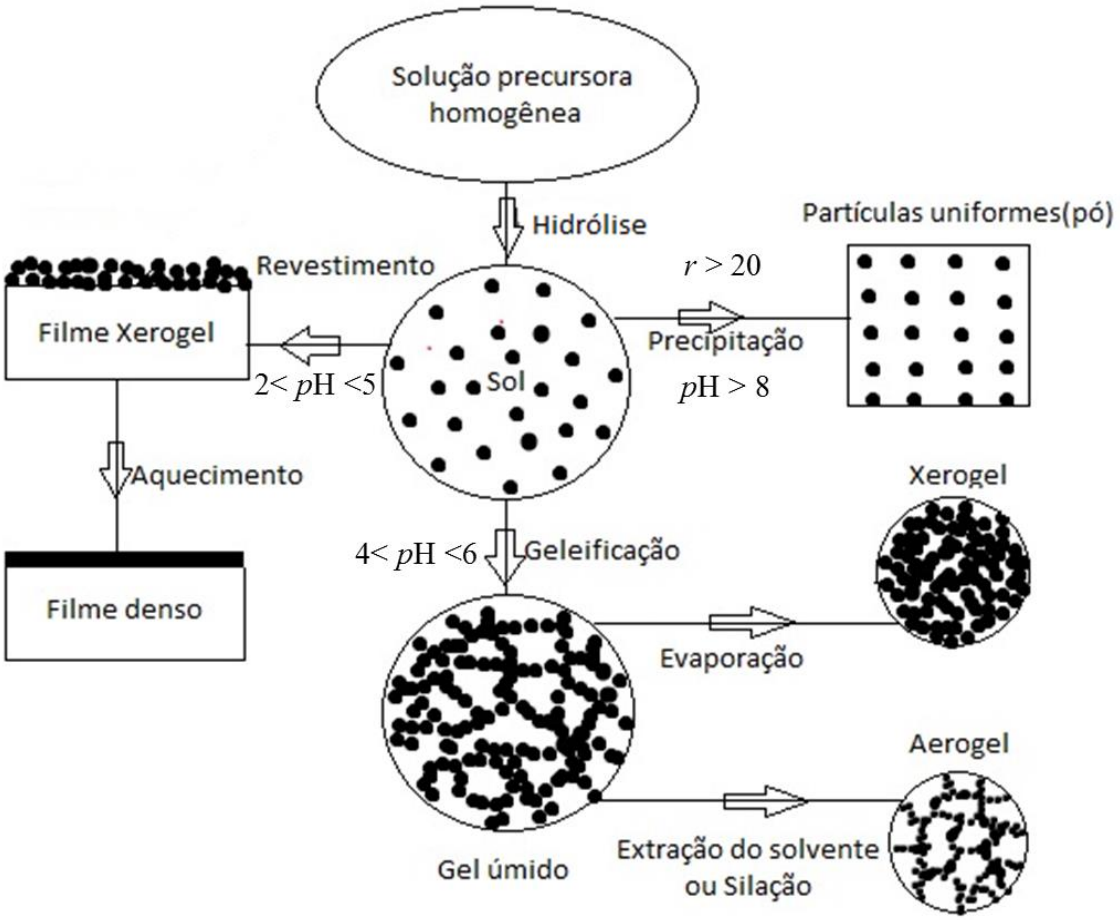


Figura 6 – Esquema de preparação dos principais produtos obtidos pelo processo Sol – Gel [102].

A versatilidade do processo sol-gel permite a adição de agentes modificadores de estrutura, como um surfactante. Condições intermediarias, em que grandes proporções de [H_2O]/[Si] em meio ácido e utilizando de um surfactante no processo de hidrólise proporcionam

a obtenção de nanopartículas mesoporosas com estrutura de poros ordenada, como a SBA-15 [112].

Dependendo do método de secagem empregado, diferentes materiais podem ser obtidos. A etapa referente a secagem pode ser considerada a mais crítica quando o objetivo é obter peças monolíticas ou preservar as propriedades estruturais dos géis úmidos [107]. Secagem por evaporação do solvente acarreta em uma perda significativa de tamanho, massa e porosidade do gel, como resultado das forças compressivas impostas pela tensão superficial do líquido, dando origem à materiais densos e de baixa porosidade denominados xerogéis [102]. Aerogéis são materiais altamente porosos e são frequentemente preparados por extração supercrítica da fase líquida. No processo supercrítico não existe nenhuma interface líquido/vapor para conduzir o colapso da rede de sílica, dessa maneira a maior parte da porosidade é preservada [102,113].

Além dos diversos materiais que podem ser obtidos variando parâmetros das reações de hidrólise, condensação e posterior secagem, a superfície de géis e nanopartículas de sílica pode ser modificada utilizando do processo sol-gel. Entretanto, a formação de espécies do tipo Ti-O-Ti a partir da hidrólise e condensação de precursores de titânio, como Tetraisopropóxido de titânio (TiP), pode ainda ser considerada complexa [103].

Alcóxidos de metais de transição são muito mais reativos do que os alcóxidos de silício, principalmente pelo altíssimo caráter eletropositivo dos metais em relação ao Si^{+4} [114]. Também são característicos de uma organização estrutural única relacionada à capacidade de variar o número de coordenação e geometria que são diretamente dependentes do tamanho e carga do íon, do número de elétrons que ocupam o orbital da camada d, da energia de estabilização do campo do cristal e da natureza dos ligantes. Isto possibilita uma grande versatilidade de mecanismos de reação por meio de uma ampla gama de geometrias de coordenação de estado de transição permissíveis [114].

A formação de espécies do tipo M-O-M em meio aquoso é considerada muito complexa a partir de precursores de metais de transição devido à série de equilíbrios possíveis envolvendo dissociação ácida e reações de condensação das várias espécies hidratadas de vários estados de oxidação diferentes do metal, como mecanismos de condensação de olação (condensação por formação de ponte hidroxo M-OH-M) e oxalação (condensação por formação de pontes oxo M-O-M) [114,115], representados na figura 7.

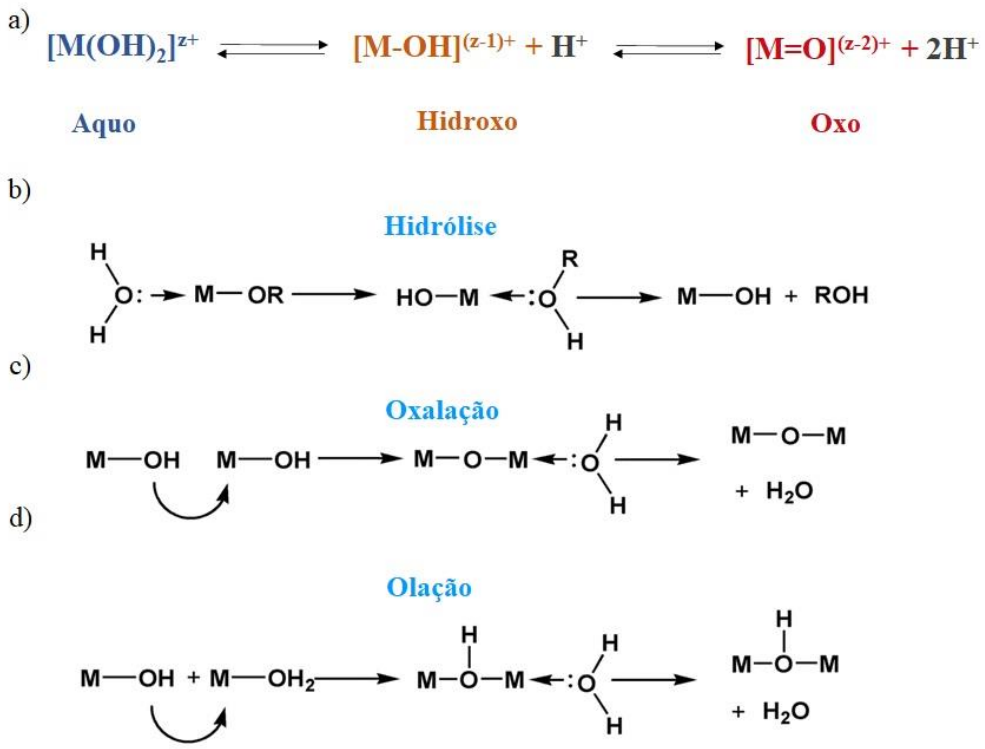


Figura 7 – Reações e mecanismos envolvidos no processo sol-gel para precursores moleculares de metais de transição: a) Equilíbrio de dissociação de aquo complexos em solução levando a formação de espécies hidroxo e oxo; Reações de b) hidrólise e condensação por c) oxalação e d) olação [102].

A reação de hidrólise de precursores de titânio dificilmente pode ser controlada, a precipitação do alcóxido em meio aquoso é quase que imediata, o que dificulta a deposição controlada de titânia na estrutura dos suportes [103,116]. O maior desafio na fabricação de materiais nanocompósitos de sílica-titânia pode ser atribuído ao controle inicial de síntese, principalmente na tentativa de diminuir a reatividade e cinética de hidrólise dos precursores de titânia. Neste cenário, algumas alternativas podem ser empregadas, como controle dos parâmetros reacionais (solvente utilizado, concentrações de precursores, pH, concentração de catalisador, temperatura) e modificação química dos precursores [115–117].

1.4 – Modificação da sílica mesoporosa SBA-15 com nanopartículas de TiO_2

Nanopartículas de sílica são amplamente utilizadas como suporte para o desenvolvimento de fotocatalisadores nanoestruturados baseados em sistemas heterogêneos SiO_2/TiO_2. O desafio de produzir este sistema consiste em depositar de maneira controlada as

nanopartículas de TiO_2 na superfície da sílica. Particularmente, o uso de materiais termicamente estáveis, com alta área superficial, e alta densidade de grupos -OH superficiais como as nanoestruturas de SiO_2 tem como objetivo contornar problemas como transformação de fase da anatase para o rutilo, aglomeração das nanopartículas do catalisador e aumentar a acessibilidade dos sítios catalíticos ativos devido à alta área superficial que a sílica na configuração nanométrica proporciona, além destas vantagens o suporte possibilita a separação e reutilização do fotocatalisador [118].

Nanopartículas de sílica preparadas pelo método Stöber são geralmente utilizadas para adsorver o precursor molecular com titânio na superfície. O material resultante possui uma morfologia do tipo casca@caroço, ou core@shell. Nanopartículas SiO_2@TiO_2 tem atraído atenção devido à fotoatividade superior quando comparadas às nanopartículas de titânio não suportadas. O alto desempenho catalítico pode ser atribuído a melhor capacidade de absorção da luz devido à configuração core@shell, melhor dispersão das nanopartículas de TiO_2 e elevada capacidade de adsorção de espécies orgânicas próximas aos sítios catalíticos [119–121]. Nosso grupo de pesquisa iniciou estudo das propriedades fotocatalíticas de partículas SiO_2@TiO_2 com Ullah e colaboradores. O estudo demonstrou que a atividade fotocatalítica das partículas de SiO_2@TiO_2 é 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 [119]. Ferreira-Neto e colaboradores demonstraram que a reatividade do precursor alcóxido de titânio difere em solventes mistos com concentrações variadas de etanol e isopropanol, originando morfologias distintas relacionadas à deposição da titânia na superfície dos materiais, o que reflete diretamente na atividade fotocatalítica [122]. Além do advento de métodos aprimorados e reprodutíveis desenvolvidos para deposição de nanopartículas de TiO_2 na superfície de partículas de SiO_2 convencionais obtidas pelo método clássico de Stober, outra maneira interessante é utilizar de suportes de sílica distintos com alta área superficial e com morfologia de poros ordenada, como a sílica mesoporosa SBA-15 [123].

Sílicas mesoporosas ordenadas, como a SBA-15, são muito utilizadas como suportes catalíticos. Este tipo de material apresenta interessantes propriedades físicas e químicas, como alta estabilidade térmica e química, alta área superficial (700-800 m^2/g), estrutura de poros ordenada e uniforme além de fácil síntese [124]. A deposição controlada de TiO_2 em sistemas mesoporosos ordenados acarreta na obtenção de materiais com áreas de superfícies ativas muito maiores do que à da titânia pura ou suportada em partículas esféricas de sílica (em torno de 200 m^2/g) [118]. A deposição química e a dispersão de partículas de TiO_2 dentro dos poros de

materiais mesoporosos, como a SBA-15, que são característicos de uma única classe de tamanho de poros, induz o crescimento controlado com tamanho uniforme, bem como previne a aglomeração de nanopartículas do óxido, dando origem à um número considerável de sítios catalíticos ativos [118,125,126].

No contexto deste trabalho, a deposição controlada de nanopartículas de TiO_2 na estrutura da sílica SBA-15 foi realizada a partir da rota sintética desenvolvida previamente por Ferreira-Neto e colaboradores, cujo objetivo foi de obter materiais nanoestruturados de sílica-titania com morfologia e composição uniforme utilizando de uma mistura de isopropanol e etanol (¾ etanol e ¼ de isopropanol) [122].

1.5 – Aerogéis de sílica-titânia

Aerogéis são sólidos altamente porosos obtidos a partir da secagem supercrítica da fase úmida dos géis orgânicos ou inorgânicos formados por uma estrutura que pode ser frequentemente descrita como rede sólida contínua tridimensional formada por partículas interconectadas embebida em uma grande fração volumétrica de fase líquida [102]. O método de secagem controlada em condições supercríticas tem como objetivo preservar quase que totalmente a estrutura original dos géis úmidos. Este método convencional para produzir aerogéis, desenvolvido por Kistler em 1931 [113], consiste na secagem supercrítica da fase líquida (*supercritical drying* (*SCD*)) realizada após troca da fase líquida do gel úmido por CO_2 supercrítico em autoclave, ou seja, em condições de temperatura e pressão acima do ponto crítico do solvente utilizado [43,44]. A fase úmida dos géis geralmente é constituída dos subprodutos das reações de hidrólise e condensação, água e etanol, a extração direta destes subprodutos envolve condições de alta temperatura e pressão associadas aos respectivos pontos críticos. A troca da fase líquida (subprodutos das reações de hidrólise e condensação) por um único solvente, etanol ou acetona, elimina a água presente nos poros que compõe os géis. No processo de extração supercrítica direta, o solvente usualmente utilizado é o CO_2 líquido por possuir valores relativamente baixos de temperatura e pressão relacionados ao ponto de transição para o estado supercrítico (T = 31,5 ºC e P = 7,6 Mpa) [102]. As etapas do processo supercrítico de secagem mostradas no diagrama de fases do CO_2 estão representadas na figura 8.

Em condições supercríticas, a ausência da interface líquido/vapor entre as fases, ou seja, as forças capilares que provocam as tensões internas são inexistentes, dessa maneira, as quebras e variações estruturais não ocorrem [127]. Com a diminuição da temperatura e pressão, ocorre

a transição do fluido supercrítico para gás, assim, géis secos são obtidos sem que haja a diminuição da estrutura e colapso da rede, preservando quase que totalmente a porosidade do material [102].

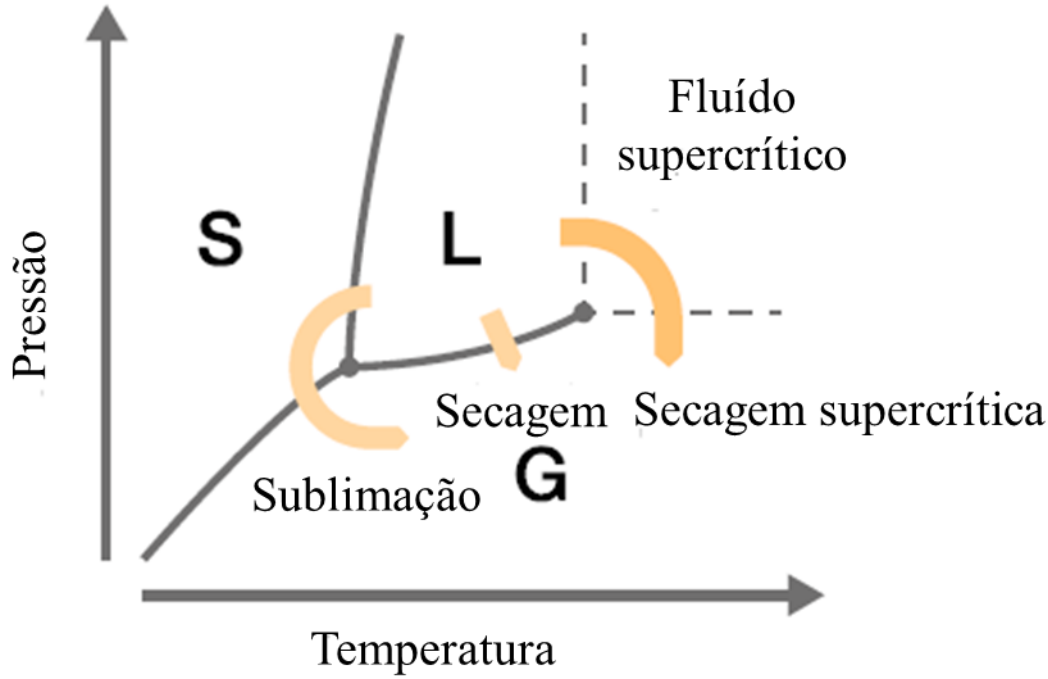


Figura 8 – Etapas do processo supercrítico de secagem mostradas no diagrama de fases do CO_2 [128].

Géis úmidos inorgânicos exibem estruturas agregadas (*clusters*) constituídas de partículas conectadas formando uma rede sólida tridimensional embebida em uma grande fração volumétrica de fase líquida [129]. Tal estrutura é muitas vezes descrita em termos de uma estrutura fractal de massa, uma vez que apresenta partículas primárias formando domínios nos quais a massa *m* escala em uma lei de potência com o comprimento do tamanho característico *r* igual a $m \propto r^D$, onde *D* é a dimensão do fractal de massa [130]. Os aerogéis, obtidos pelo processo supercrítico de secagem, exibem uma estrutura, em larga escala de comprimento, muito parecida com a estrutura original dos géis úmidos, entretanto a rede sólida é preenchida por poros [129,130]. Em outras palavras, a estrutura peculiar que compõe um aerogel pode ser classificada como uma estrutura geométrica especial da matéria [128]. Características estruturais intrínsecas destes materiais como, grande volume de poros, cerca de 90% do material, baixa densidade, alta área superficial, (em torno de 1000 m^2/g), baixa condutividade térmica (~0,01 W/m.K), alta transmitância na região do visível (cerca de 90%),

baixa constante dielétrica (~1,0 - 2,0) e baixo índice de refração (~1,05), possibilitam a aplicação deste material em diversas áreas, como tecnologia espacial, catálise, imobilização biológica, isolamento térmico e acústico, entre outras [131]. Propriedades estruturais típicas, como alta área superficial ativa, grande volume e morfologia dos poros qualificam estes materiais para potencial aplicação em remediação ambiental [132]. Dentre as aplicações, aerogéis tem sido amplamente utilizados como adsorventes porosos e como fotocatalisadores nanoestruturados ou como suporte para fotocatalisadores [133]. A eficiência das reações catalíticas na superfície nanoestruturada destes materiais pode ser aprimorada devido às típicas propriedades estruturais, além do que na perspectiva macroscópica apresentam certas vantagens, como reciclabilidade do adsorvente, facilidade no manuseio, alta adsorção de espécies [132,134,135].

Idealmente, aerogéis baseados em TiO_2 são materiais que podem ser fabricados para desenvolvimento de fotocatalisadores de alta eficiência. Entretanto, aerogéis de titânia não apresentam alta atividade fotocatalítica devido à baixa estabilidade térmica. Apesar destes materiais apresentarem valores típicos de área superficial, em torno de 450 a 1000 m^2/g, exibem baixa cristalinidade. Tratamentos térmicos realizados em temperaturas entre 600 ºC a 800 ºC são empregados nestes materiais para promover a cristalização da titânia, este procedimento acarreta na perda significativa de área superficial e volume de poros [136,137], refletindo diretamente na atividade fotocatalítica. O uso de suportes nanoestruturados com alta estabilidade térmica pode aprimorar a atividade fotocatalítica, de maneira a preservar a área superficial e o grau de a dispersão de nanopartículas de TiO_2. Aerogéis de sílica são considerados materiais atraentes para esta finalidade, por possuírem características estruturais interessantes, como alta área superficial, estrutura altamente porosa e principalmente alta estabilidade térmica [133]. Além das vantagens já citadas, os grupos polares existentes na superfície dos géis de sílica favorecem a condensação entre os grupos Si-OH e os complexos precursores de Ti^{4+}, acarretando na formação de ligações Si-O-Ti, que são sítios favoráveis para nucleação heterogênea de TiO_2 [85].

Entretanto, associar as estruturas da sílica e titânia pode ser considerado um desafio, principalmente devido à alta reatividade de precursores de titânio, tornando complicada a deposição controlada de nanopartículas de TiO_2 na superfície dos géis de sílica. Desenvolvimentos recentes em aerogéis compostos de TiO_2-SiO_2 oferecem um meio potencial de superar (pelo menos parcialmente) este desafio. Inúmeros trabalhos podem ser citados neste contexto, por exemplo, Zu et al. [138] relataram os primeiros aerogéis compostos de TiO_2-SiO_2 sintetizados por deposição química líquida utilizando de precursores de alcóxido de titânio.

Outro método utilizado para obtenção destes materiais é a técnica ALD (*Atomic Layer Deposition*) [139,140]. Estes métodos são considerados trabalhosos, pois necessitam de muitos ciclos de deposição para se obter uma quantidade considerável de TiO_2 possibilitando a aplicação do material.

Neste trabalho, dois tipos de síntese foram empregados para incorporação de TiO_2 na rede dos géis úmidos de sílica. A primeira consiste na síntese adaptada de Ferreira-Neto utilizando do $TiCl_4$ como precursor alternativo e etapa única para deposição termo-induzida de TiO_2 na estrutura dos géis de sílica. A segunda, consiste de uma síntese simples que utiliza do isopropóxido de titânio como precursor e o ácido acético como modificador de estrutura do TiO_2 para uma deposição controlada na superfície das nanopartículas de sílica que compõe os géis úmidos.

1.6 – Sistemas fotoativos baseados na heterojunção de TiO_2/PB

O Azul da Prússia (PB) é uma cerâmica que pertence à classe de compostos de valência mista e dos polímeros de coordenação com mais de trezentos anos de história. Atualmente esse composto ainda é de grande interesse científico e tecnológico e tem sido amplamente utilizado em vários campos da ciência, como química, medicina, farmacêutica, nanomateriais entre outras aplicações industriais tecnológicas [141–143]. O Ferrocianeto Férrico (Azul da Prússia) é sintetizado a partir da reação dos íons $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$ e $[Fe(CN)6]^{-4}$ em meio aquoso [144]; possui estrutura cristalina cúbica de faces centradas e pertence ao grupo espacial de simetria Oh^5-Fm3m com fator de ocupância de 0,75 para Fe^{2+}, C e N [145]. O composto apresenta uma cor azul intensa em função de uma transição de transferência de carga do tipo intervalência entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} [146]. As configurações dos sítios Fe^{2+} (baixo spin) coordenados a ligantes CN pelo átomo de carbono e a dos sítios Fe^{3+} (alto spin) coordenados a ligantes CN pelo átomo de nitrogênio na mesma estrutura cúbica acarretam em relevantes propriedades eletrônicas e magnéticas do material [147–151]. Cálculos de densidade de estados (DOS) recentes mostraram que tal transição de intervalência é uma transição interbanda entre a banda de valência, majoritariamente composta pelos orbitais 3d do Fe^{2+}, e a banda de condução, majoritariamente composta pelos orbitais 3d do Fe^{3+} [152,153].

A redução química ou eletroquímica do PB resulta na incorporação simultânea de cátions a fim de manter a eletroneutralidade do sólido que na sua forma reduzida é chamado de sal de Everitt (ES) [150]. Neste processo, os contra-íons dos cátions aparentemente participam

do processo como sugerido por Itaya e colaboradores [154]. A eletroneutralidade do material também pode ser mantida pela formação de vacâncias de $Fe(CN)_6^{-4}$ que são preenchidas por moléculas de água coordenadas aos sítios Fe^{3+} alto spin (S = 5/2). Dessa maneira, o Azul da Prússia pode apresentar duas estequiometrias distintas: $M^IFe[Fe(CN)_6]$ e $Fe_4[Fe(CN)_6].nH_2O$ denominadas como forma solúvel e insolúvel do PB [151]. As estruturas estão representadas na figura 9.

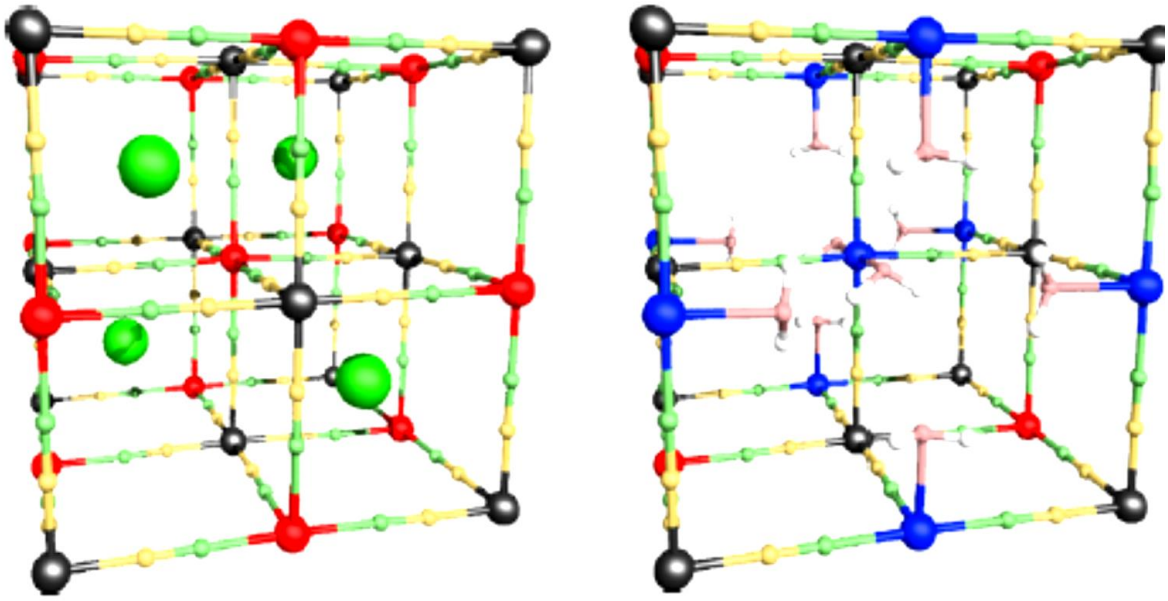


Figura 9 - Representação esquemática das células unitárias do Azul da Prússia (a) $M^IFe[Fe(CN)_6]$ ("solúvel") e (b) $Fe_4[Fe(CN)_6].nH_2O$ ("insolúvel"). Os átomos de Fe na estrutura são identificados por cores de acordo com seu ambiente de coordenação: Fe^{2+} no octaedro FeC_6 (Preto), Fe^{3+} no octaedro FeN_6 (Vermelho), Fe^{3+} no octaedro FeN_4O_2 (Azul). Os cátions intersticiais K^+ são representados em verde. Figura adaptada de Wojdel [151].

O PB é o composto mais conhecido de uma classe de compostos que podem ser obtidos a partir da substituição dos íons de Fe^{3+} por outros íons de metais de transição bivalentes ou trivalentes, como Ni^{2+}, $Mn^{2+/3+}$, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} e $Co^{2+/3+}$ dando origem aos análogos do Azul da Prússia (PBAS) [155]. Propriedades fascinantes atribuídas à natureza complexa da estrutura dos hexacianometalatos, como alta adsorção e desempenho eletroquímico com longo ciclo de vida, tornam estes materiais apropriados para aplicação em eletrocatálise, biossensores, armazenamento de íons, detecção de íons e (foto)magnetismo [143,156–164].

Uma das habilidades que se destaca no PB é a excelente capacidade de adsorção e seletividade dos íons de metais alcalinos, principalmente para o íon alcalino césio (Cs^+). A utilização de nanopartículas de Azul da Prússia para remoção de Césio radioativo é muito

difundida na literatura. Apesar de nanopartículas de PB exibirem uma boa área superficial, o uso generalizado como adsorventes de Césio é limitado pela poluição secundária devido à saturação das nanopartículas, dificultando a recuperação após difusão e acumulação [165–169]. A alternativa para otimizar a capacidade de sorção do Azul da Prússia e sua reciclabilidade, consiste em suportar suas nanopartículas em um material adequado. O uso de um suporte adequado pode levar a um sinergismo contribuindo para melhorar a eficiência de adsorção e contornar as limitações de aplicação do adsorvente. Neste contexto, muitas são as tecnologias empregadas para o desenvolvimento de suportes adequados. Dentre elas, o uso de materiais nanoestruturados com alta área superficial, ou com propriedades magnéticas, como zeólitas, grafeno e magnetita têm sido aplicados na imobilização do PB para separação pós-adsorção e reciclagem [170–174]. Entretanto, a aplicação de materiais nanoestruturados baseados na heterojunção de TiO_2/PB suportados em sílica para adsorção e foto-sorção de metais alcalinos não é muito difundida na literatura.

Fotocatalisadores nanoestruturados baseados em TiO_2 destacam-se como uma das tecnologias promissoras para remediação ambiental tanto de contaminação por compostos orgânicos quanto inorgânicos [175,176]. O aumento da área de interface do TiO_2 pode ser aprimorada utilizando de suportes baseados em nanomateriais com alta área superficial e boa estabilidade térmica, como nanopartículas de sílica e aerogéis de sílica [177]. Ogura e colaboradores mostraram que sob irradiação com UV, o TiO_2 pode transferir elétrons através da heterojunção PB/TiO_2 levando à formação do ES ou Branco da Prússia (Prussian White) [154]. Neste sistema, os elétrons da banda de valência do TiO_2 absorvem fótons de comprimento de onda na faixa do ultravioleta-visível (UV), e são excitados para a banda de condução, o que proporciona um potencial de redução suficiente para reduzir o Azul da Prússia em Branco da Prússia. A neutralidade de cargas da estrutura do Azul da Prússia pode ser mantida através da foto-sorção de metais alcalinos no processo de foto-redução. Nesse processo, os metais alcalinos se alojam facilmente nos sítios intersticiais da estrutura do PB. O processo inverso também ocorre, ou seja, o material é re-oxidado em exposição de O_2, liberando os metais alcalinos, como mostra a figura a seguir.

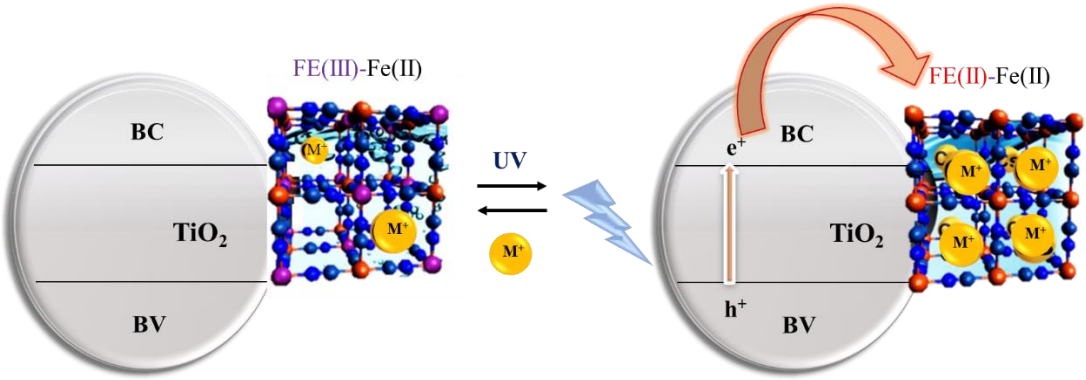


Figura 10 – Mecanismo proposto para foto-sorção dos metais alcalinos após a foto-redução do PB.

Sistemas fotoativos baseados na heterojunção da titânia com o Azul da Prússia são sintetizados a partir do método de fotodeposição. Este método, desenvolvido por Tada e colaboradores, fundamenta-se na irradiação com UV de uma suspensão de dióxido de titânio em solução aquosa que contém íons $[Fe(CN)_6]^{3-}$ e Fe^{3+}. O protocolo consiste em excitar os elétrons da banda de valência do semicondutor TiO_2 para banda de condução e esses elétrons reduzem os íons $Fe(CN)_6^{-3}$ adsorvidos, este fenômeno desencadeia a formação de uma cascata de reações que tem como produto final um filme de Azul da Prússia exclusivamenteem torno das partículas de TiO_2 [178].

Neste trabalho, a capacidade de adsorção e dessorção dos metais alcalinos em função dos diferentes sistemas fotoativos baseados nas heteroestruturas de TiO_2 modificadas com PB foi avaliada a partir do ensaio de foto-sorção assistida, cujo objetivo foi de verificar e comparar a eficiência de incorporação dos metais alcalinos na estrutura do PB em relação à seletividade iônica, influência do aumento da área de interface do TiO_2 devido aos diferentes suportes de sílica, assim como, diferentes rotas empregadas para incorporação do TiO_2 nos suportes de sílica.

Capítulo 2

Motivação e objetivos

2 – Motivação e objetivos

A motivação deste trabalho foi utilizar sistemas fotocatalíticos baseados em semicondutores para potencial aplicação em descontaminação ambiental de resíduos nucleares (Césio) e agrícolas (Potássio), assim como, tecnologias de extração na indústria de mineração (Lítio). No contexto geral do trabalho, o objetivo foi desenvolver fotocatalisadores nanoestruturados formados da junção dos semicondutores dióxido de titânio (TiO_2) e o hexacianometalato Azul da Prússia (PB) suportados em aerogéis de sílica e na sílica mesoporosa SBA-15 para remoção dos metais alcalinos, Césio, Lítio e Potássio e comparar a atividade com o sistema fotocatalítico convencional do tipo core@shell TiO_2@PB. Os materiais, aerogéis de sílica-titânia e a sílica mesoporosa SBA-15 decorada com TiO_2 foram obtidos a partir do processo sol-gel, enquanto que o semicondutor Azul da Prússia foi depositado na superfície da titânia pelo método de fotodeposição. Os suportes de sílica obtidos via processo sol-gel proporcionam propriedades físicas intrínsecas como alta área superficial, considerável volume de poros e boa estabilidade térmica. Neste cenário, o objetivo fundamenta-se no estudo e consequente compreensão em como as propriedades estruturais físicas dos materiais nanoestruturados formados da heteroestrutura SiO_2/TiO_2/PB influenciam na etapa de foto-sorção dos metais alcalinos. No contexto específico, os objetivos são:

i) Decorar a sílica mesoporosa SBA-15 com TiO_2 e promover a fase cristalina anatase via tratamento hidrotérmico.

ii) Preparar aerogéis de sílica-titânia com características estruturais interessantes, como aumento de área de interface entre a sílica-titânia e estabilidade térmica favorável o que contribui no processo de tratamento térmico realizado para promover a fase cristalina anatase com intuito de minimizar as perdas relacionadas a este processo nas propriedades estruturais dos aerogéis.

iii) Fotodepositar o $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ na superfície do titânio presente na heteroestrutura da sílica mesoporosa SBA-15 e dos aerogéis de sílica-titânia para obtenção de novos fotocatalisadores.

iv) Caracterizar as heteroestruturas para compreender como as diferentes rotas de síntese influenciam nas características estruturais dos materiais e consequentemente no processo de foto-sorção.

v) Avaliar a capacidade de incorporação dos metais alcalinos nas diferentes estruturas obtidas e em como o suporte de sílica agrega neste processo.

Capítulo 3

Procedimentos experimentais e métodos de caracterização

3 – Procedimentos experimentais e métodos de caracterização

3.1 – Reagentes utilizados na preparação:

- Tetraetilortossilicato (TEOS) (Aldich,98%)
- Tetraisopróxido de Titânio(IV) (TiP) (Sigma-Aldrich 97%)
- Tetracloreto de Titânio(IV) 1 *M* em diclorometano ($TiCl_4$) (Fluka)
- Óxido de Titânio (IV) (Anatase) (Sigma-Aldrich 99,7 %)
- Nitrato de Ferro (III) nonahidratado ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$) (Sigma-Aldrich 98 %)
- Ferricianeto de Potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$) (Sigma-Aldrich 99 %)
- HNO_3 (Quemis 65 %)
- HCl Baker (36,5 %)
- Etanol (Etanol) (Synth 99,5%)
- N,N´-Dimetilformamida (DMF) (Vetec, 99,8%)
- Ácido acético (Sigma-Aldrich 99,7%)
- Isopropanol grau HPLC (PANREAC)

3.2 – Preparação das Amostras

3.2.1 – Preparação dos Géis de Sílica

Os géis de sílica foram obtidos a partir da hidrólise ácida do tetraetilortosilicato (TEOS). Na primeira etapa, foram adicionados 5,0 ml de etanol, 5,0 ml de HCl (1.0 M), 48 ml de água deionizada e em seguida 25 ml de TEOS. A hidrólise foi promovida sob agitação mecânica e refluxo à temperatura de 45 °C durante 60 minutos. A razão molar de TEOS:água:etanol:HCl na solução final foi mantida constante em 1:26,5:0,78:0,07 respectivamente.

Os sóis resultantes foram condicionados em recipientes hermeticamente fechados, em uma estufa na temperatura de 40 °C durante cinco dias para gelificação e envelhecimento. Os géis úmidos foram lavados com etanol para remoção de resíduos da reação e subprodutos da hidrólise. A figura a seguir representa o esquema experimental de preparação dos géis de sílica.

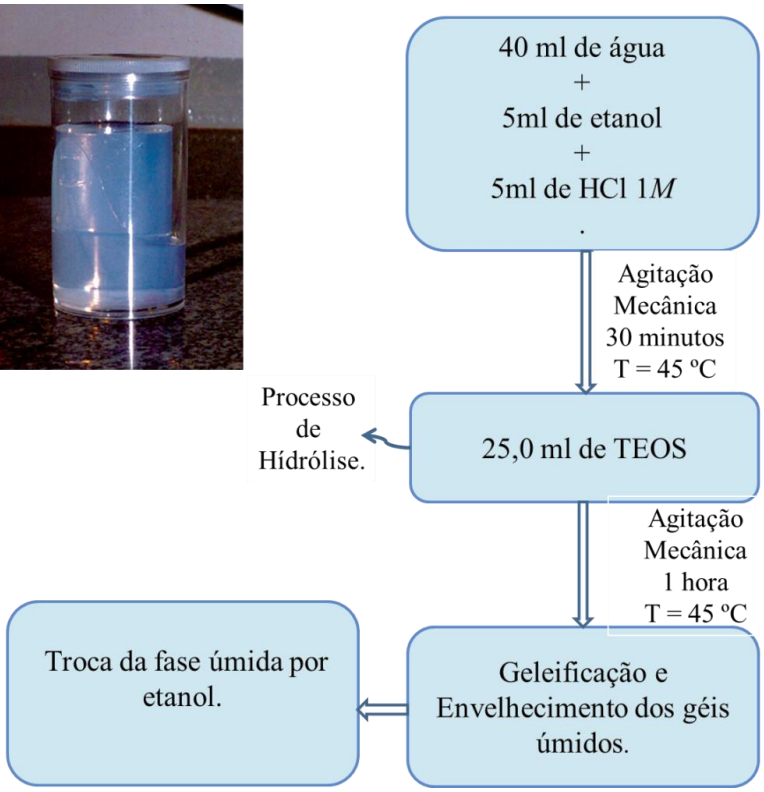


Figura 11 – Representação das etapas de hidrólise e condensação para obtenção de géis de sílica.

3.2.2. – Modificação dos Géis de Sílica por deposição de $TiCl_4$

Géis de sílica foram utilizados como suporte para a deposição do TiO_2. O processo consiste na imersão de géis de sílica em uma solução precursora de $TiCl_4$/DMF e posterior termo-hidrólise à 80ºC [177]. A fase úmida dos géis foi primeiramente trocada por dimetilformamida (DMF) durante 24 horas, em seguida uma solução contendo 8 ml de DMF e 20 ml de tetracloreto de titânio(IV) ($TiCl_4$) (1 *M* em diclorometano) foi preparada na razão molar de 1:5 de $TiCl_4$/DMF, a essa solução foram adicionados 6 mL de H_2O deionizada para início da hidrólise. Todo o processo foi realizado à baixa temperatura visto que essa reação é exotérmica. Os géis de sílica foram adicionados ao sol de $TiCl_4$ e foram mantidos em recipientes hermeticamente fechados durante 24 horas em temperatura ambiente, em seguida, foram acondicionados em uma estufa durante 24 horas à 80 º C com finalidade de precipitar o TiO_2 na estrutura do gel de sílica. Após todo o procedimento, os géis de sílica-titânia foram lavados com DMF e posterior troca da fase úmida por etanol para que o processo supercrítico de secagem pudesse ser realizado. No fluxograma são apresentadas as etapas realizadas para incorporação do TiO_2 na rede de sílica do gel úmido e posterior secagem supercrítica.

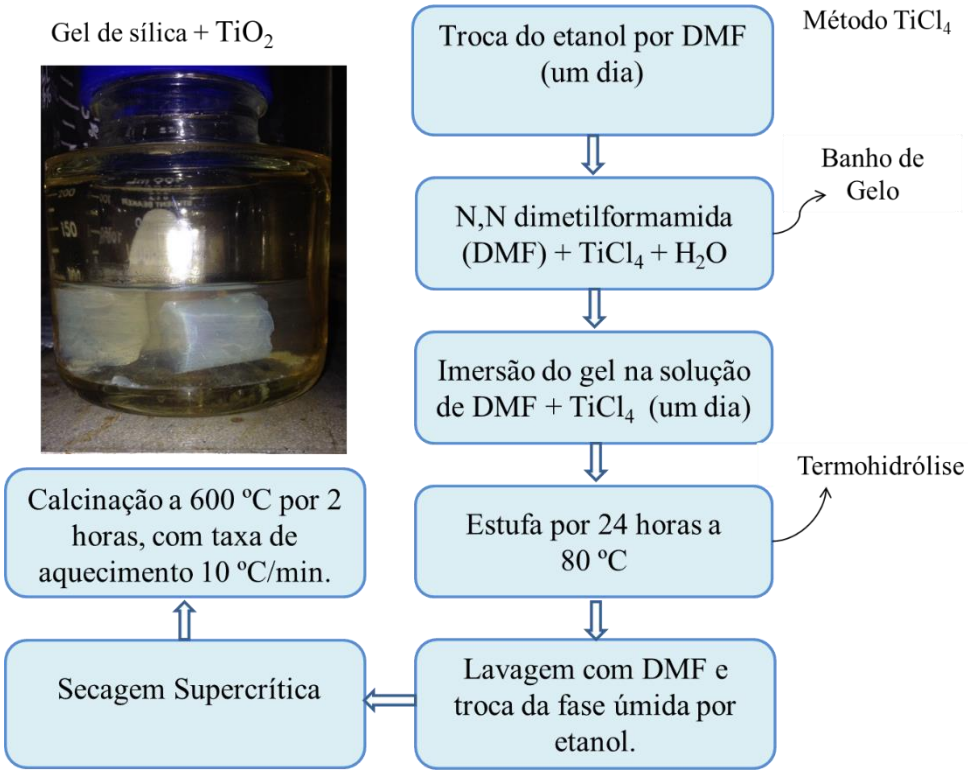


Figura 12 – Representação esquemática do método de incorporação do TiO_2 na rede de sílica dos géis úmidos a partir do precursor $TiCl_4$.

A mudança de coloração dos géis de sílica de transparente a um branco não muito opaco, como mostrado na figura 12, é um indicio de que a titânia foi depositada na superfície da sílica. A formação de espécies Ti-O-Ti na superfície dos géis de sílica neste método descrito é um processo que envolve algumas etapas. A primeira se refere à estabilização do $TiCl_4$ pelo DMF, já que este precursor de titânio é altamente reativo, reage espontaneamente com DMF formando espécies do tipo $TiCl_4$.5DMF [179]. A hidrólise ocorre na etapa de adição de água na solução, as espécies de $TiCl_4$.5DMF reagem formando complexos octaédricos hidroxo-aquo e oxo-aquo de Ti^{4+}, tais como $[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$ e $[Ti(OH_2)_5]^{2+}$ [115,180]. O processo termo-hidrólise desencadeia a formação de complexos polinucleares e oligômeros de Ti^{4+}. Neste processo, ocorre a condensação de complexos de Ti^{4+} (hidroxo-aquo e oxo-aquo) por reações de olação e oxalação [180]. Na superfície da sílica, ocorre a condensação entre os grupos Si-OH e os complexos de Ti^{4+}, acarretando na formação de ligações Si-O-Ti, que são sítios favoráveis para nucleação de TiO_2. A formação da titânia ocorre quando a concentração das espécies oligoméricas de Ti^{4+} atinge a concentração crítica por meio de nucleação heterogênea na superfície da sílica. Nesta etapa ocorre o continuo crescimento das cadeias de Ti-O-Ti pela polimerização com as espécies oligoméricas presentes na solução [116]. Todo processo de

formação da titânia é predominantemente favorecido na superfície da sílica ao invés de partículas não suportadas na solução precursora, já que a barreira energética para nucleação heterogênea é menor do que para a nucleação homogênea [181].

3.2.3 – Modificação dos géis de sílica com TiO_2 por incorporação de isopropóxido de titânio(IV) (TiP)

A incorporação do dióxido de titânio nos géis de sílica foi feita a partir da hidrolise ácida do isopropóxido de titânio(IV), ácido acético e isopropanol. O sol foi preparado a partir da de uma solução de TiP, isopropanol e ácido acético, na razão molar 0,5: 4: 4 respectivamente. A reação foi realizada sob agitação mecânica a temperatura ambiente. Inicialmente, o isopropóxido de titânio(IV) foi adicionado a 2 mol de isopropanol, depois de 10 minutos de agitação o ácido acético foi adicionado. Após 20 minutos, 2 mol de isopropanol foram adicionados sob agitação para completar uma hora de reação. Os géis de sílica foram imergidos a esse sol de titânio (IV) e foram mantidos em recipientes hermeticamente fechados durante uma semana em temperatura ambiente, em seguida foram colocados em uma estufa na temperatura de 80 ºC para que ocorresse a condensação do titânio na estrutura dos géis húmidos. Depois desse processo, os géis de sílica-titânia foram lavados com água deionizada e a fase úmida foi trocada por etanol para que o processo supercrítico de secagem pudesse ser realizado. Na figura 13 está mostrado as etapas realizadas para incorporar o TiO_2 na rede dos géis de sílica.

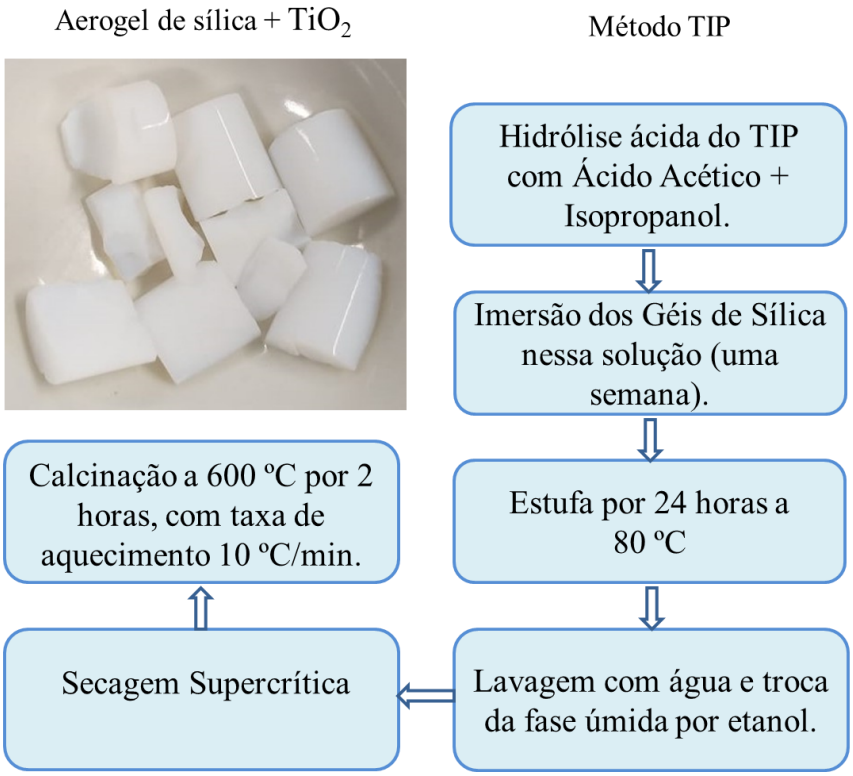


Figura 13 – Representação do processo de incorporação do dióxido de titânio na estrutura dos géis de sílica utilizando o precursor TiP.

Após toda a etapa de síntese, os géis de sílica ficaram opacos e esbranquiçados, indicando que a deposição de titânia na rede de sílica ocorreu. A metodologia descrita, baseia-se em uma rota sol-gel simples, em que o ácido acético tem a função de ligante modificador no sol com precursor isopropóxido de titânio. A proposta para a formação da espécie Ti-O-Ti na superfície da sílica pode ser resumida em três etapas [182]: i) troca dos grupos isopropóxi por grupos acetatos; ii) esterificação em solução resultando na hidrólise gradual do precursor de titânio(IV); iii) condensação entre as espécies Ti^{4+} e os grupos Si-OH presentes na superfície da sílica, resultando na formação de ligações Si-O-Ti favorecendo a formação de Ti-O-Ti.

Os grupos alcóxi que se ligam ao titânio podem ser substituídos por grupos acetatos em solução formando espécies de titanio-oxo-acetato [183]. Acredita-se que a modificação dos grupos isopropóxi por grupos acetatos influencia diretamente na cinética de hidrólise e policondensação e portanto na morfologia das nanopartículas de TiO_2, uma vez que os grupos alcóxi tendem a hidrolisar rapidamente em contato com a água quando comparados aos grupos acetatos, esta diferença de cinética de hidrólise está intimamente ligada a constante de velocidade de saída do ligante acetato em relação ao ligante alcóxi e é função da interação eletrostática e possivelmente ocorre a formação de quelatos resultando em maior energia de

dissociação do ligante acetato em relação ao isopropóxi uma vez que para íon d^0 não há a contribuição da energia de estabilização do campo cristalino. [184–186]. Outro aspecto que influencia o processo segundo alguns pesquisadores é o processo de esterificação que resulta na produção de água [185,187–189]. O subproduto da substituição dos grupos isopropóxi por grupos acetatos é o isopropanol. A reação de esterificação direta entre este isopropanol e o ácido acético que não se coordenou ao Ti(IV) produz água que por sua vez desloca o equilíbrio da reação de hidrólise dos grupos isopropóxi ligados ao Ti(IV), paralelamente, os grupos hidroxila coordenados sofrem condensação formando ligações em pontes Ti-O-Ti. Outra reação que pode ocorrer é a transesterificação [187]. Neste caso os ligantes isopropóxi e acetato ligados ao titânio (IV) podem participar de uma reação de condensação direta, produzindo acetato de isopropila como subproduto em conjunto com as espécies resultantes de condensação Ti-O-Ti. Finalmente, reações no sentido contrário à reação de hidrólise podem ocorrer entre o isopropanol livre e acetato ligado. Todas estas reações compõem o possível mecanismo inicial da reação de produção de titânia a partir de TiP na presença de ácido acético. A reação de esterificação fornece um método para introdução gradual de água em um sistema e quando comparado com a adição externa de água em reações de hidrolise e condensação de precursores altamente reativos como o TiP este método permite um melhor controle da formação da titânia. Em tempo, na medida que as moléculas de éster se formam gradualmente nessas misturas HOAc + TiP, a rede de titânio-oxigênio aumenta gradualmente em complexidade até que finalmente ocorra a precipitação. Nesta etapa a superfície da sílica favorece a condensação entre os grupos Si-OH e os complexos de Ti^{4+}, acarretando na formação de ligações Si-O-Ti, que são sítios favoráveis para nucleação heterogênea de TiO_2.

3.2.4. – Obtenção de Aerogéis de Sílica-Titânia Através da Extração Supercrítica de CO_2

Após a troca da fase líquida com etanol os géis úmidos foram transferidos para uma autoclave (*Alltech Grom GmbH, Germany*) e imersos totalmente em etanol. Depois de atingir o equilíbrio, com a autoclave fechada e temperatura de 40 º C durante 15 minutos o sistema foi pressurizado sob a válvula inferior com CO_2 supercrítico, nesta etapa, o CO_2 líquido foi bombeado para a autoclave e previamente aquecido na temperatura crítica. A pressão foi mantida em 100 bar durante 15 minutos e então a válvula superior foi aberta para que o etanol pudesse ser drenado dos poros do gel em uma razão constante de fluxo de CO_2 de 1g/min. Depois de 60 minutos a válvula superior foi fechada e a autoclave foi despressurizada. Este procedimento foi realizado no instituto de química da UNESP em Araraquara.

O processo de secagem supercrítica (SCD) originou os aerogéis de sílica-titânia obtidos a partir dos dois métodos de incorporação da titânia na estrutura dos géis de sílica. Após a secagem supercrítica, o material foi calcinado a temperatura de 600 º C com taxa de aquecimento constante de 10 º C por minuto, com a finalidade de modificar o titânio presente na estrutura do gel para a fase cristalina anatase. O aerogel obtido a partir da incorporação de titânia com o precursor $TiCl_4$ foi intitulado como ACT e aerogel cuja incorporação se deu a partir do TiP, foi intitulado como AST.

3.2.5 – Modificação da sílica mesoporosa SBA-15 com TiO_2

A sílica mesoporosa SBA-15 foi fabricada no laboratório de novos materiais no Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE-UNESP-Rio Claro) departamento de Física, em parceria com o professor Dr. Fábio Simões de Vicente. A amostra SBA-15 foi preparada por precipitação a partir da hidrólise ácida do tetraetilortosilicato (TEOS) com um modificador de estrutura, o surfactante tri-block poly(etileno óxido)-poly(propileno óxido)-poly(etileno óxido) (Pluronic P123)[112].

O procedimento de incorporação de titânia na sílica mesoporosa SBA-15 foi realizado de acordo com um trabalho previamente desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa [190]. 500 mg de SBA-15 foram dispersas em 100 mL de uma mistura de solventes (¾ etanol e ¼ de isopropanol) em banho utilizando um ultrassom convencional durante 1 h. A solução dispersa foi transferida para um reator de teflon e sob condições de agitação mecânica, 750 µL do precursor isopropóxido de titânio(IV) foram adicionados, a agitação foi mantida constante no período de 20 horas. Esta etapa, teve como objetivo adsorver o precursor TiP nos grupos silanóis presentes na superfície da sílica, a pré-adsorção é favorecida devido as condições anidras da suspensão solvente e amostra. Em seguida, 9 mL de uma mistura contendo água e solvente (3 mL H_2O: 6 mL da mistura de etanol e isopropanol na mesma proporção previamente descrita) foram adicionados lentamente na solução, para promover as reações de hidrólise e condensação do titânio na superfície da sílica. A reação ocorreu durante 2 horas sob agitação mecânica. A suspensão coloidal resultante foi centrifugada e o precipitado separado. O tratamento hidrotérmico foi realizado durante 24 h a 110 º C com objetivo de promover a cristalização do dióxido de titânio(IV) amorfo para a fase anatase, o procedimento foi realizado após a amostra ser suspensa em 35 mL de água deionizada e acondicionada em um reator de teflon revestido com latão. Após o tratamento hidrotérmico, a amostra foi lavada e centrifugada

duas vezes com água deionizada e seca em estufa a 80 º C durante 12 horas. Este processo deu origem a amostra intitulada ST.

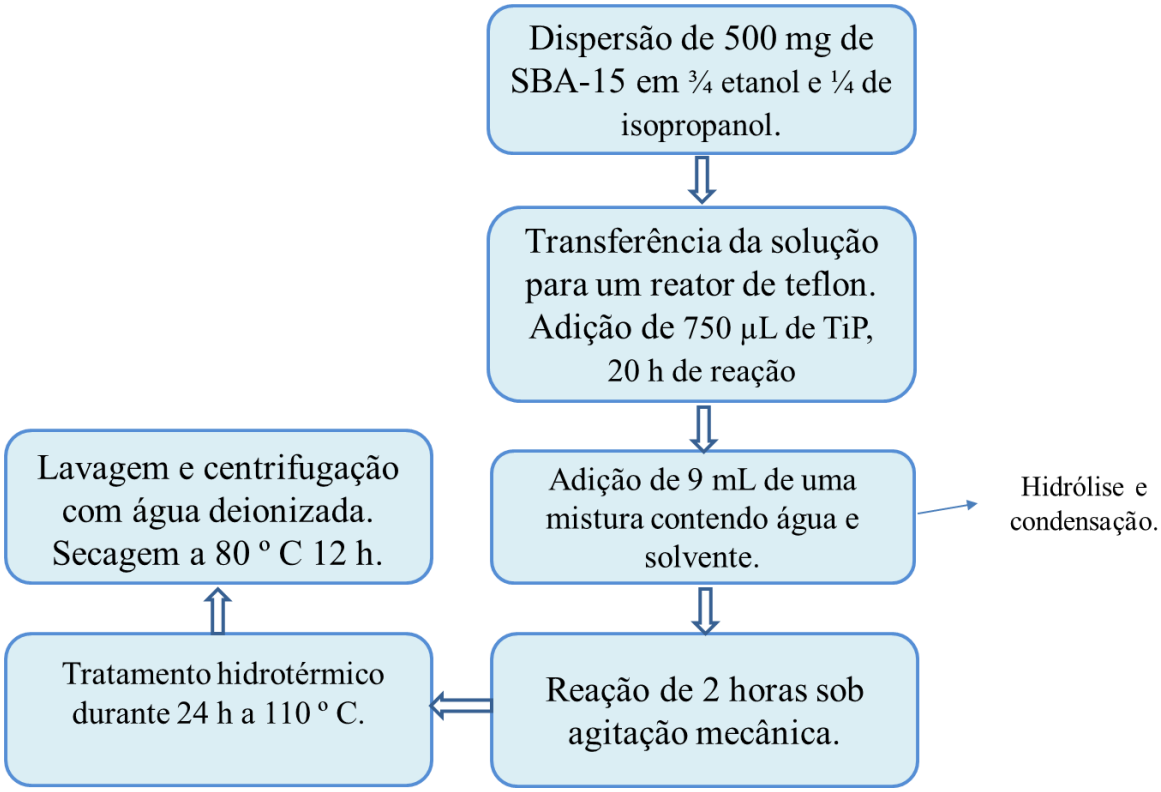


Figura 14 – Procedimento experimental para incorporação de TiO_2 na estrutura mesoporosa da SBA-15.

A metodologia empregada para deposição de TiO_2 na estrutura sílica mesoporosa SBA-15 teve como objetivo controlar a morfologia e composição do material a partir do solvente utilizado para solubilizar o TiP. Ferreira-Neto e colaboradores mostraram uma clara dependência da morfologia e composição final do material obtido com o solvente utilizado ou com a mistura de solventes, no caso, etanol e isopropanol [190]. De maneira resumida, a estrutura molecular e a alta reatividade do precursor isopropóxido de titânio(IV) TiP desencadeiam espontaneamente à temperatura ambiente reações de transalcólise resultantes da solubilização do precursor em álcoois diferentes daqueles que o mesmo é derivado [117]. Sendo assim, a reatividade do precursor pode ser alterada já que o solvente, neste caso, age como um modificador de estrutura [191]. A formação de espécies do tipo etóxido de titânio ocorrem se o TiP é solubilizado em etanol, devido à substituição dos grupos isopropóxido do TiP por grupos etóxido. Quando o etanol é empregado como solvente do TiP ocorre a formação de espécies do tipo etóxido de titânio(IV) oligoméricas, o que acarreta em uma deposição

controlada e lenta do TiO_2 nas partículas de sílica, uma vez que essas espécies são características de uma cinética de hidrólise e condensação lenta quando comparada às espécies monoméricas, devido ao maior número de coordenação e impedimento estérico [115]. O oposto ocorre quando o isopropóxido de titânio(IV) TiP é dissolvido em isopropanol, ou seja, a cinética de hidrólise e condensação é muito mais rápida devido as espécies monoméricas formadas. Neste caso, a taxa de crescimento de TiO_2 e nucleação são consideravelmente maiores, acarretando em uma deposição menos controlada de titânia na superfície das partículas de sílica, originando amostras com percentagem em massa de titânia maior, aglomerados de TiO_2 e de partículas de TiO_2 não suportadas. Conclusivamente, materiais com morfologia e composição uniformes podem ser obtidos se a mistura de solventes previamente descrita (¾ etanol e ¼ de isopropanol) for empregada.

3.2.6 – Fotodeposição do Azul da Prússia na superfície do TiO_2

A superfície dos materiais suportados em sílica (ST, ACT e AST) e da nanopartícula de TiO_2 foi modificada com o hexacianometalato $Fe_4[Fe(CN_6)]_3$ a partir do método de fotodeposição [178]. A quantidade dos precursores utilizados para deposição do Azul da Prússia foi idêntica para todos materiais, especificamente de 0,05 *m*mol $K_3[Fe(CN)_6]$ e 0,05 *m*mol $Fe(NO_3)_3$.

Os pedaços dos aerogéis ACT e AST foram macerados, com a finalidade de obter um pó uniforme para que a modificação com PB na superfície dessas amostras pudesse ser realizada como descrito a seguir.

Inicialmente, 250 mg das amostras foram dispersas em 100 mL de água deionizada durante uma hora em ultrassom, posteriormente uma solução de 25 mL $K_3[Fe(CN)_6]$ foi adicionada à suspensão sob agitação magnética por 4 horas. Depois desse procedimento, a suspensão foi transferida para um reator de borossilicato. A solução foi irradiada utilizando uma lâmpada de Xe/Hg de 150W *LightningCure (Hamamatsu, Japão)*. Nesta etapa, uma solução de 50 mL de $Fe(NO_3)_3$ em HNO_3 0,1 $mol.L^{-1}$ foi adicionada gota a gota, a reação ocorreu durante 1 hora a temperatura de 22 º C. Então, a suspenção foi centrifugada à 3500 rpm por 20 minutos, na sequência, as amostras já modificadas com o Azul da Prússia foram ressuspensas em HNO_3 0,1 $mol.L^{-1}$ e centrifugadas, posteriormente, lavadas duas vezes com água deionizada. Os materiais foram secos em estufa a 60ºC durante 24 horas. As mostras obtidas após a modificação com o PB foram intituladas NTPB, STPB, ACTPB e ASTPB. A figura a seguir apresenta as etapas do procedimento de foto-deposição.

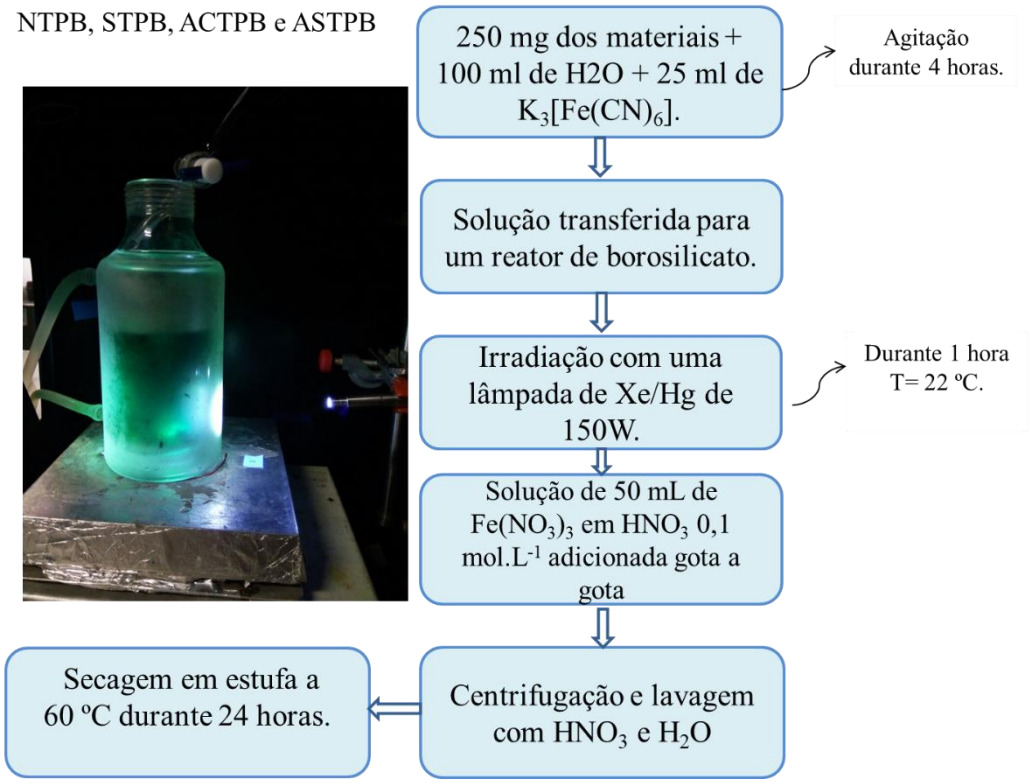


Figura 15 – Etapas do procedimento experimental realizado para modificação da superfície do TiO_2 nos materiais suportados em sílica e na nanopartícula de TiO_2.

Todo procedimento realizado para deposição do PB na superfície dos materiais, com suporte ou não, resultou em uma mudança de coloração de branco para um Azul característico da formação do hexacianometalato Ferrocianeto de Ferro $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ indicando a formação do PB na superfície do TiO_2 como mostra a figura 15, que foi comprovada, neste trabalho, a partir das diferentes técnicas de caracterização dos materiais. Nesta metodologia, os elétrons da banda de valência do semicondutor TiO_2 são excitados para banda de condução formando o par elétron-buraco. Uma vez formadas as cargas migram para a interface com o PB em função da curvatura da banda nessa região de interface com o eletrólito. Como a borda da banda de valência da titânia possui energia maior que o *LUMO* (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) da molécula de $Fe(CN)_6^{-3}$ adsorvidos na superfície da titânia ocorre a redução deste. Na presença de íons Fe^{3+} na dupla camada elétrica há a formação de pares iônico de ferrociato férrico adsorvidos que funcionam como sítios de nucleação de cristais de PB, portanto há a formação de uma fina camada de Azul da Prússia na superfície do TiO_2 [178,192]. A figura 16 mostra os processos físicos e químicos que ocorrem no processo de foto-deposição do Azul da Prússia na superfície da titânia e as reações envolvidas no processo são mostradas a seguir.

$$TiO_2 + h\nu \longrightarrow e^-(BC) + h^+(BV) \quad (h\nu > E_{gap}) \tag{5}$$

$$H_2O(ads) + 2\,h^+ \longrightarrow {}^1/_2\,O_2 + 2H^+ \tag{6}$$

$$[Fe(CN)_6]^{3+}(ads) + e^-(BC) \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4+}(ads) \tag{7}$$

$$3[Fe(CN)_6]^{4+}(ads) + 4Fe^{3+}(aq) \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_{3(ads)} \tag{8}$$

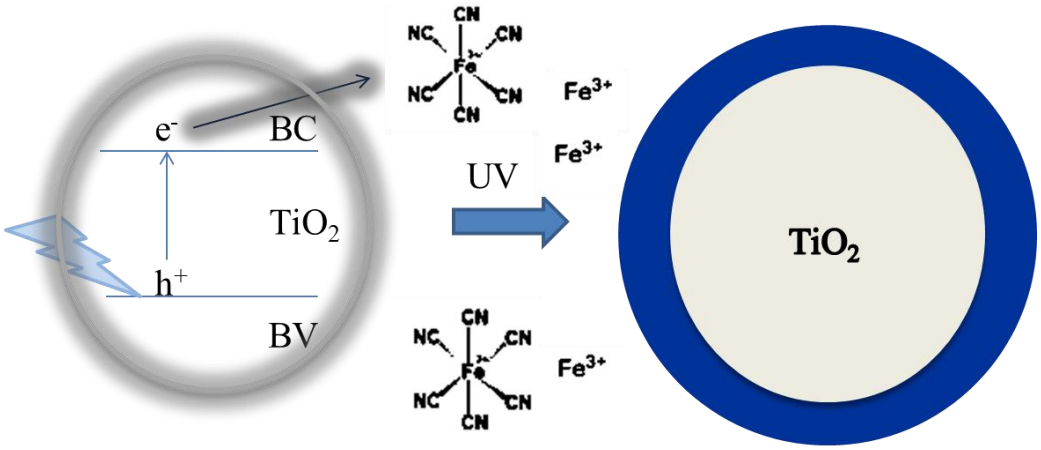


Figura 16 – Esquema ilustrativo do processo de foto-deposição do Azul da Prússia na superfície do TiO_2.

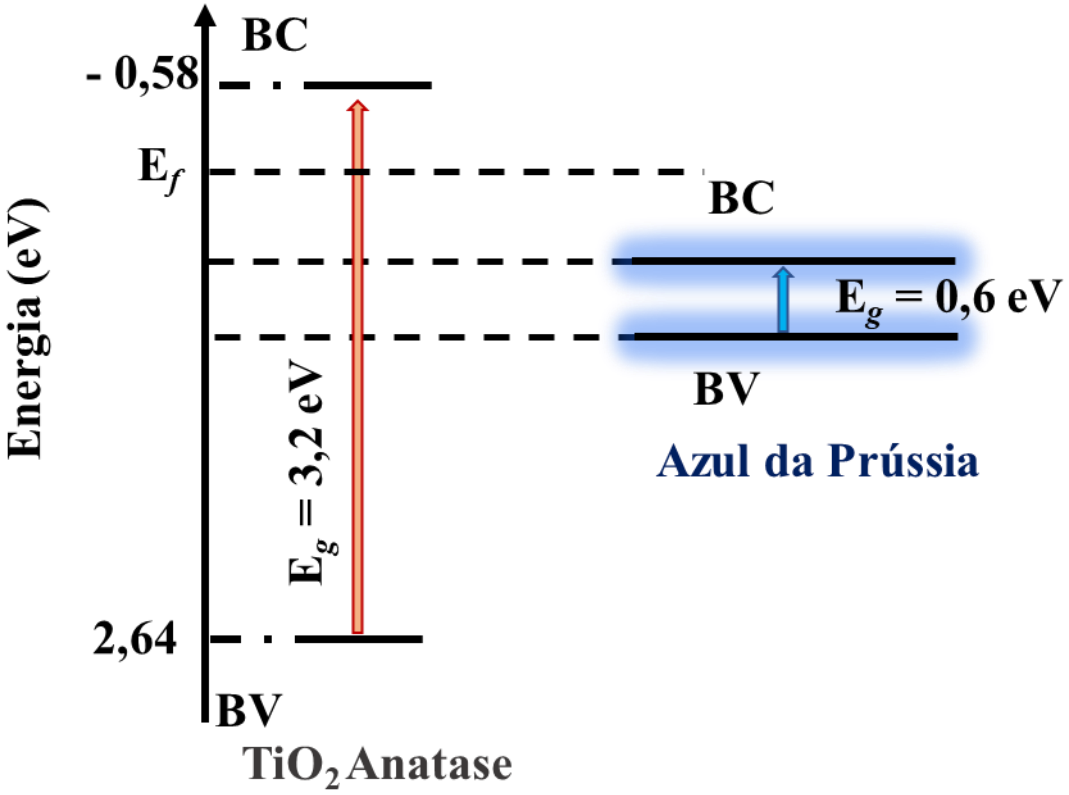


Figura 17 – Diagrama de bandas mostrando as bandas de valência e condução para a titânia e PB [33–35].

3.3 – Métodos de Caracterização

3.3.1 – Espectroscopia de Fluorescência de Raios – X (*XRF*)

A Espectroscopia de Fluorescência de Raios – X (*XRF*) foi realizada para determinação semi-quantitativa da composição das amostras. O espectrômetro utilizado foi modelo *MiniPal4* (*PANalytical, Holanda*), este equipamento utiliza um tubo de Rh como fonte de raios X. O software de análise *standardless Omnian* foi utilizado para a determinação semi-quantitativa da composição do material, as medidas foram realizadas com 840 segundos de tempo de contagem.

3.3.2 – Adsorção de Nitrogênio e Distribuição do Tamanho Médio de Poros

As isotermas de adsorção foram obtidas na temperatura do Nitrogênio líquido, a 77K, utilizando um aparelho *Micromeritics ASAP 2010*. O equipamento registra o volume adsorvido para um conjunto de valores (pré estabelecidos) de pressões relativas (p/p_0) em equilíbrio

termodinâmico com o material adsorvido. Os dados foram analisados para a superfície específica S_{BET}, através do modelo BET (Brunauer, Emmet e Teller [193,194]), o volume total de poros V_p foi determinado a partir do volume acumulado de Nitrogênio adsorvido até um ponto próximo à pressão de saturação do nitrogênio na temperatura do nitrogênio líquido e tamanho médio de poros foi estimado por $4V_p/S_{BET}$. A partir das isotermas de adsorção de N_2, foi possível determinar a distribuição do tamanho médio de poros utilizando o método de Harkin & Jura [195].

3.3.3 – Difração de Raios – X

Difratogramas de Raios X para as amostras foram obtidos utilizando um Difratômetro D8 Advance (Bruker, Alemanha). O equipamento foi operado na geometria Bragg-Brentano nas condições de corrente 40 mA, voltagem de 40 kV e radiação incidente com comprimento de onda de 0,154 nm (emissão Cu Kα), sendo que um filtro de Ni metálico foi empregado para filtrar a emissão Cu Kβ. Os difratogramas foram coletados na faixa de 0º a 100º em 2θ, com passo de 0,020 à temperatura ambiente.

3.3.4 – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (*FTIR*)

Os espectros de *FTIR* foram obtidos utilizando um espectrofotômetro infravermelho interferométrico com transformada de Fourier, modelo *IRAffinity-1S* (*Shimadzu, Japão*), instalado na Central de Análises Químicas do IQSC/USP. As pastilhas foram preparadas a partir de misturas moídas de 3 mg da amostra e 100 mg de KBr, previamente seco em estufa. Os espectros foram obtidos com 64 varreduras acumuladas com resolução de 4 cm^{-1} entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1}.

3.3.5 – Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro micro-Raman *LabRam HR800 Evolution* da marca *Horiba*, no Departamento de Física da UFSCAR em colaboração com o Professor Dr. Ariano de Giovanni Rodrigues. Nas medidas foi utilizada uma grade de 1800 linhas/mm que fornece uma resolução aproximadamente de 0,5cm^{-1}.

3.3.6 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (*EPR*)

As medidas de *EPR* foram realizadas no laboratório de Química inorgânica-IQSC. Os espectros foram coletados utilizando um espectrômetro *EPR* modelo *EMX plus* (*Bruker, Alemanha*) com cavidade cilíndrica, operando em frequência de banda-X senoidal de 100 *K*Hz de amplitude, potência micro-ondas de 2 *m*W, modulação de amplitude do campo magnético de 4 Gauss, 8 varreduras. As medidas foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido (77 *K*).

3.3.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura (*FEG-MEV*)

As medidas de Microscopia eletrônica de Varredura foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) na universidade Federal de Santa Catarina UFSC em parceria com a professora Dra. Cristiani Campos Plá Cid. A preparação das amostras consistiu na deposição de suspensões aquosas dos materiais sobre substratos limpos de silício monocristalino. Após a secagem dos substratos recobertos à temperatura ambiente, as amostras foram recobertas por metalização de ouro empregando equipamento Recobridora de ouro (sputtering) – modelo EM SCD 500 / LEICA. As micrografias foram obtidas utilizando um microscópio *JEOL JSM-6701F* com catodo frio para emissão de campo (FESEM), ultra alto vácuo, alta resolução (1nm(30kV) – 2.2nm (1.2kV)), tensão de aceleração de 0.5 a 30kV e magnificação de 25x a 650.000x. Os espectros de EDS foram obtidos a partir das micrografias de *MEV-FEG* para as amostras cuja estrutura foi modificada com Azul da Prússia.

3.3.8 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (*TEM*)

As imagens de TEM foram obtidas no laboratório Central de Microscopia eletrônica (LCME) na UFSC em colaboração com a professora Dra. Cristiani Campos Plá Cid. As amostras para análise de TEM foram preparadas pela imersão de *minigrids* de cobre revestidos com carbono, em suspensões aquosas diluídas das nanopartículas ou de suspensões em isopropanol das partículas de aerogéis. As medidas foram feitas em um equipamento *JEM-2100*

TEM operando nas especificações: voltagem de aceleração máxima de 200 kV, magnificação de 2.000x a 1.200.000x, resolução de ponto de 0,23 nm, resolução de linha de 0,14 nm.

3.4 – Avaliação da capacidade de sorção dos íons dos metais alcalinos

3.4.1 – Cromatografia de íons

A concentração sorvida dos metais alcalinos lítio, césio e potássio foi avaliada a partir da técnica de Cromatografia de Íons. As medidas foram realizadas no Grupo de Eletroquímica no IQCS em colaboração com o Professor Dr. Germano Tremiliosi Filho. O equipamento utilizado foi um Cromatógrafo de íons da marca *Metrohom*, com coluna de troca iônica *Metrosep C 4 – 150/4.0*, eluente: 1,7 *m*mol/L de HNO_3 e 0,7 *m*mol/L de ácido dipicolínico.

Capítulo 4

Caracterização dos materiais

4 – Caracterização dos materiais

4.1. – Heterojunção de sílica-titânia

4.1.1. – Analise da composição por Fluorescência de Raios-X (*XRF*)

A composição das amostras foi determinada por *XRF* a partir da análise semiquantitativa fundamentada nas linhas de emissão de raios-X $K\alpha$ (4,51 *K*e*V*) para o titânio e $K\alpha$ (1,74 *K*e*V*) para o silício. A proporção em massa de TiO_2 (%TiO_2) e SiO_2 (%SiO_2) são mostradas na tabela a seguir.

Tabela 2 – Percentagem em massa de SiO_2 e TiO_2 determinadas a partir da técnica XFR**.**

Amostra	% SiO_2	% TiO_2
ST	72	28
ACT	67	33
AST	50	50

A análise da composição dos materiais formados a partir da junção de sílica-titânia mostra que ocorreu uma boa incorporação do titânio na matriz de sílica. A fase cristalina do TiO_2, a estrutura cristalina e a quantidade de titânio na estrutura na rede de sílica têm um impacto direto na eficiência do material, tanto no procedimento de foto-deposição quanto na reação de redução do Azul da Prússia porque ambos processos dependem do semicondutor TiO_2. A quantidade de TiO_2 incorporada no suporte de sílica depende do precursor utilizado, do procedimento de síntese e aparentemente, as características estruturais da rede de sílica que compõe o suporte influenciam na deposição de titânio. Os valores incorporados de titânio são maiores nos aerogéis do que aquele encontrado na nanopartícula de sílica SBA-15. Os dois suportes de sílica, sílica mesoporosa SBA-15, cuja estrutura de poros é ordenada do tipo hexagonal e possuí uma morfologia de poros cilíndrica [123] e o aerogel de sílica que possui uma estrutura amorfa de poros que pode ser descrita em uma escala menor de resolução como um fractal de massa na fase úmida e um fractal de massa e superfície após a secagem supercrítica [130], possuem alta área superficial e considerável volume de poros. Tais características podem proporcionar quase que a mesma interface entre a sílica e o titânio e consequentemente a dispersão de TiO_2 deveria ser praticamente a mesma nos suportes de sílica, entretanto, este efeito não foi observado, sugerindo que a diferença na estrutura de poros destes

suportes pode influenciar na incorporação de titânio. A estrutura de poros hexagonal da sílica mesoporosa SBA-15 pode dificultar o acesso de TiO_2 na permeabilidade da rede de sílica, além do que, em comparação aos aerogéis, o procedimento de incorporação de titânio na estrutura do suporte de sílica é realizado previamente a secagem supercrítica, ou seja, nos géis úmidos de sílica, o que pode favorecer à formação das ligações Si-O-Ti na etapa hidrólise e condensação dos precursores de TiO_2, favorecendo a nucleação heterogênea de TiO_2 e consequente formação de espécies do tipo Ti-O-Ti na superfície dos géis de sílica.

4.1.2. – Análise da estrutura cristalina através das técnicas de Difração de Raios-X e Espectroscopia Raman

A estrutura cristalina dos materiais suportados em sílica e a fase cristalina do titânio formada na rede de sílica foram investigadas, a princípio, utilizando a técnica de Difração de Raios-X (*XRD*). A figura 18 mostra os padrões difração obtidos para as amostras ST, ACT e AST.

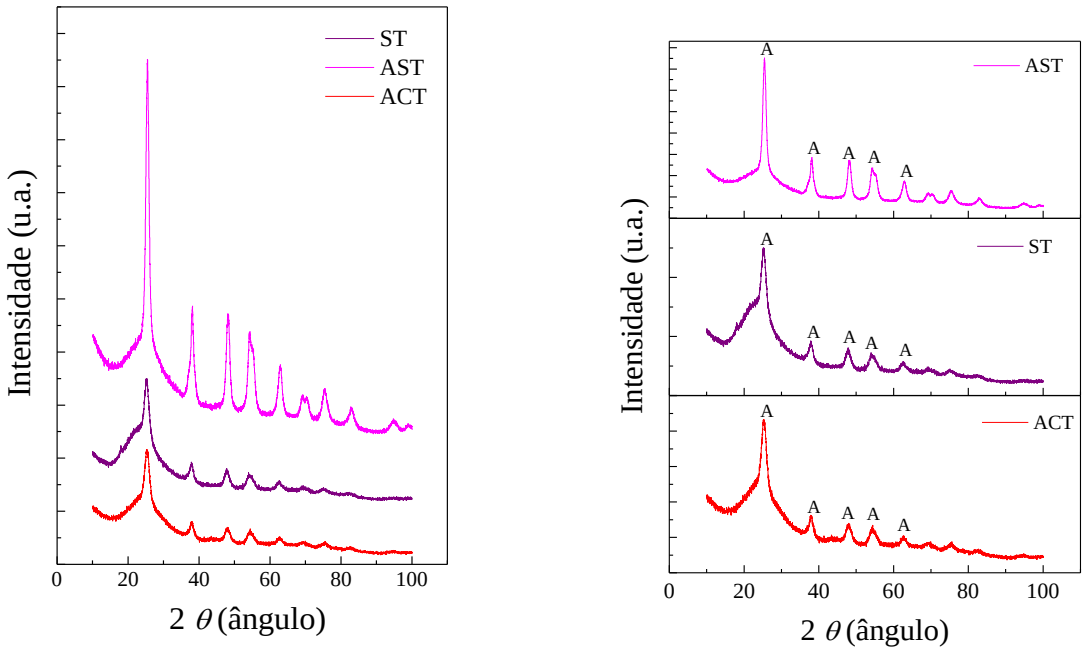


Figura 18 – Difratogramas de raios-X obtidos para as amostras ST, ACT e AST.

Os padrões de difração obtidos para amostra ST e ACT apresentaram um halo amorfo característico do suporte de sílica, contudo, o aerogel AST não apresenta um o halo amorfo evidenciado, muito provavelmente porque a quantidade de TiO_2 neste material é maior, prevalecendo assim a cristalinidade do titânio. Todas as amostras tem como características picos de difração específicos da fase anatase do TiO_2 nos valores definidos de 2θ em 25°, 38°, 48º e 55° e 63º [43], confirmando que o tratamento hidrotérmico para amostra ST e o tratamento térmico realizado nos aerogéis promoveu a fase cristalina anatase do titânio na rede de sílica.

O tamanho médio dos cristalitos da fase anatase do titânio foi determinado utilizando a equação de Scherrer [196]:

$$t = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta} \tag{9}$$

onde t é o diâmetro médio do cristalito, K é a constante de Scherrer, β é a largura a meia altura do pico de difração, θ é o ângulo de difração e λ é comprimento de onda dos raios-X. Na tabela 3 são mostrados os valores estimados para o diâmetro médio do cristalito.

Tabela 3 – Tamanho médio dos cristalitos obtidos para a fase anatase do TiO_2

Amostra	Tamanho médio dos cristalitos (nm)
ST	5
ACT	5
AST	8

A camada de titânio formada na rede de sílica é composta por cristalitos cujos tamanhos são nanométricos, menores que 10 nm. Os valores estimados para o tamanho médio do cristalito variam de 5 a 8 nm e aparentemente dependem da rota sintética e da quantidade de titânio que foi incorporada na estrutura do suporte de sílica. A fase anatase é formada exclusivamente independente do tratamento térmico corroborando com o pressuposto de que a estrutura do suporte de sílica favorece a formação da fase anatase [177].

A formação da fase anatase do titânio nos suportes de sílica também foi observada nas medidas de espectroscopia Raman. Os espectros apresentaram os modos vibracionais $E_g(1)$ em 150 cm^{-1}, B_{1g} em 399 cm^{-1}, $B_{1g}(2)+A_{1g}$ em 516 cm^{-1} e $E_g(3)$ em 639 cm^{-1}, característicos da fase anatase do TiO_2 [197].

Na figura 19 são apresentados os espectros Raman obtidos para as amostras ST, ACT e AST.

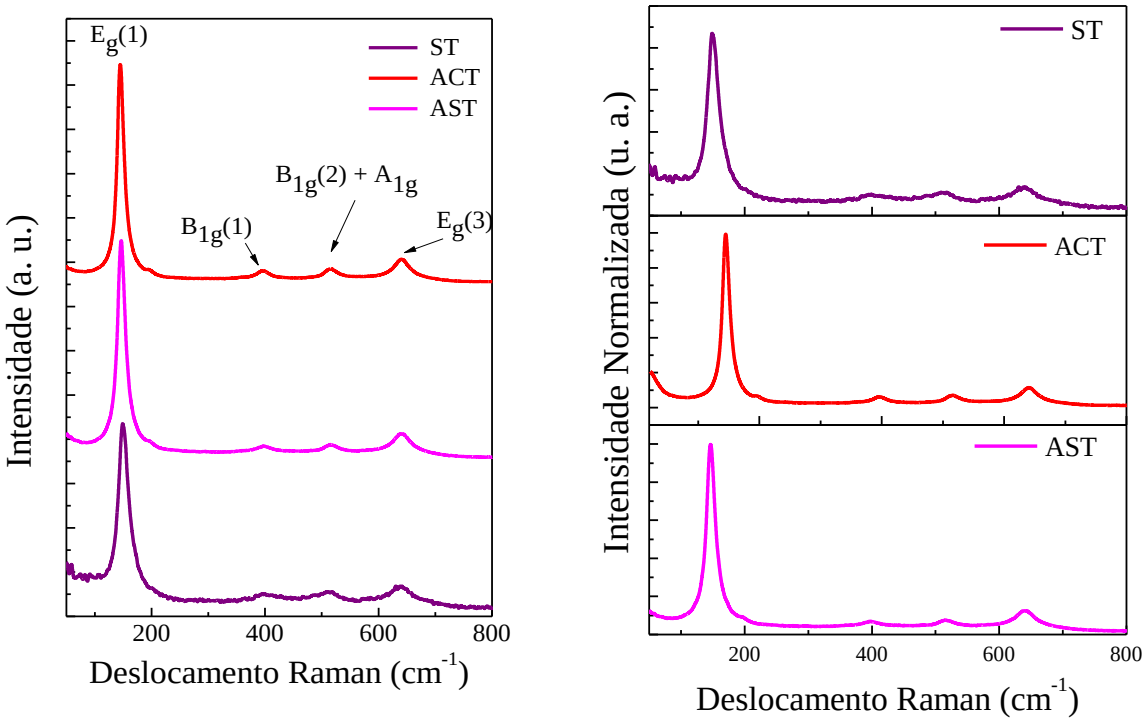


Figura 19 – Espectros Raman obtidos para as amostras ST, ACT e AST.

4.1.3. – Analise da formação da fase anatase utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A figura a seguir mostras imagens de microscopia eletrônica de transmissão (*TEM*) no modo *Bright Field* (imagem (a) e (b)), *Bright Field High Resolution* (imagem (d)) e *Dark Field* (imagem (c)) e o padrão de difração característico de um nanocristal oriundo da imagem (c) (canto superior esquerdo imagem (d)), obtidas para o aerogel AST.

A partir da imagem (a) é possível observar que a estrutura do aerogel AST é característica de aerogéis, ou seja, apresentam um caráter poroso, onde os mesoporos permeiam uma rede tridimensional de partículas de sílica recobertas com titânia que é representada pelo contraste mais escuro na imagem decorrente do espalhamento devido a maior massa/espessura da junção de sílica-titânia. Interessante notar que o caráter poroso característico de aerogéis foi mantido mesmo após a incorporação da titânia, secagem supercrítica (*SCD*) e posterior tratamento térmico, sendo assim, pode-se afirmar que o processo supercrítico de secagem (*SCD*) cuja finalidade é evitar as forças capilares no interior da estrutura, pois, acima da temperatura e pressão do ponto crítico não há a formação menisco entre a fase líquida e gasosa,

nem tensões superficiais de interface, evitou o colapso da estrutura mesoporosa tridimensional formada por partículas de sílica-titânia e que também a incorporação de TiO_2 não muda o caráter mesoporoso do suporte de sílica.

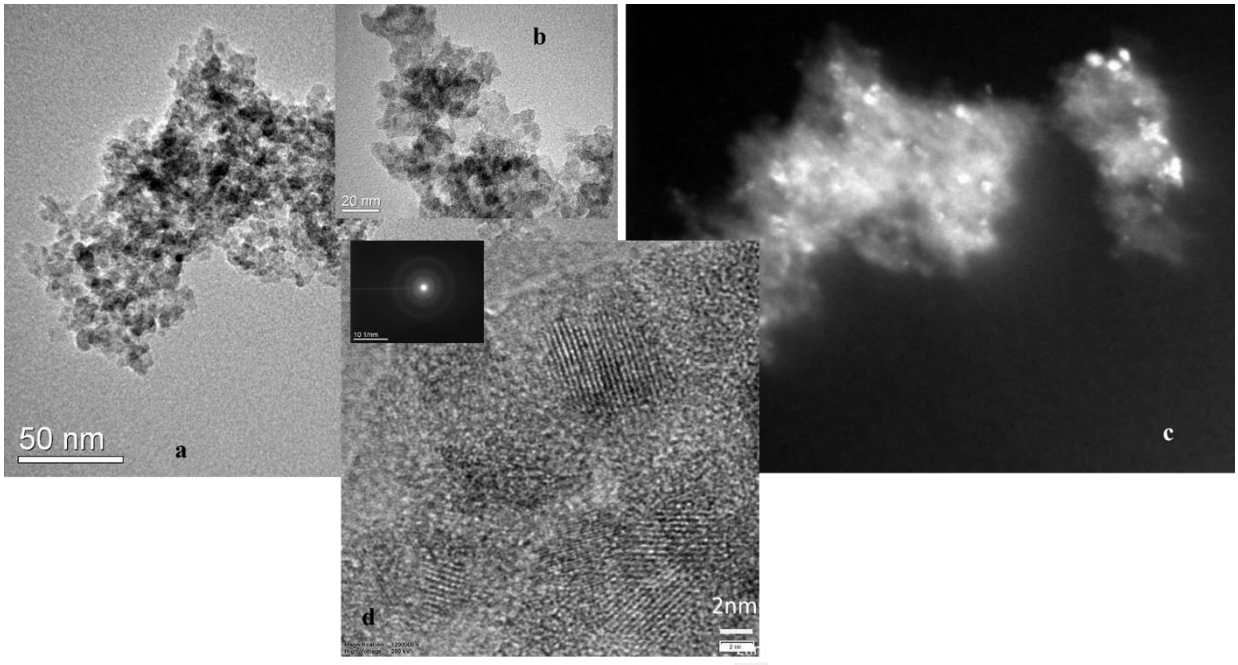


Figura 20 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (*TEM*) no modo *Bright Field* (imagem (a) e (b)), *Dark Field* (imagem (c)), *Bright Field High Resolution* (imagem (d)) e o padrão de difração característico de um nanocristal oriundo da imagem (c) (canto superior esquerdo imagem (d)), obtidas para o aerogel AST.

A imagem *Hight Resolution* (imagem (d)) mostra os planos cristalinos do titânio, muito provavelmente da fase anatase. A partir do plano cristalino da titânia observado na imagem foi possível determinar a distância inter planar correspondente aos planos cristalinos (004) e (101) característicos da fase anatase do TiO_2. Na região selecionada da imagem *HRTEM* foi calculada a transformada de Fourrier (*FFT*) que relaciona o espaço recíproco correspondente aos índices de Miller ao espaço real, este estudo foi realizado para identificar os *spots* presentes no padrão de difração correspondentes a fase cristalina anatase. Os resultados são mostrados na figura 21 e comprovam a formação da fase cristalina anatase na superfície da rede de sílica.

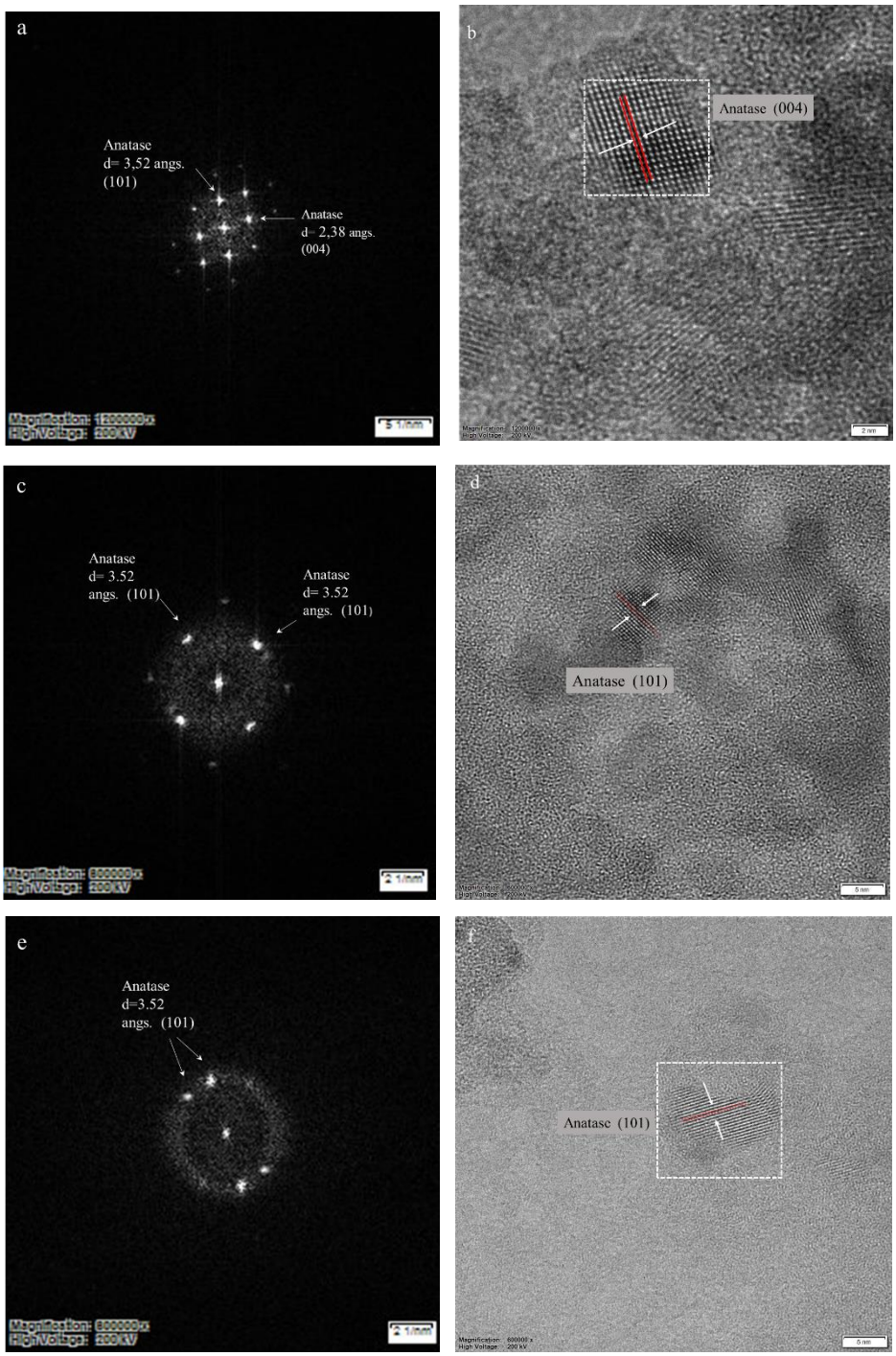


Figura 21 – Imagens *HRTEM* e os respectivos padrões de difração para o aerogel AST (imagens (a), (b), (c) e (d)) e para o aerogel ACT (imagens (e) e (f)).

4.1.4. – Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os processos de foto-deposição e foto-redução do Azul da Prússia dependem diretamente da atividade do semicondutor TiO_2, consequentemente, do número de sítios ativos por grama de material. Neste contexto, as medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (*EPR*) foram realizadas com intuito de estimar o número de sítios ativos acessíveis de Ti (IV) por grama de material. Para observar os sinais de *EPR*, foi necessário utilizar o peróxido de hidrogênio em contato com os materiais. As moléculas de H_2O_2 quando reagem com o TiO_2 se decompõe, resultando na formação de radicais paramagnéticos centrados no oxigênio, ou seja, ocorre a formação do radical superóxido (O_2^-) que por sua vez é quimissorvido nos sítios do titânio, formando espécies do tipo Ti–(O–O$^\bullet$), que produzem sinais de EPR típicos do ânion superóxido [198].

Para realizar as medidas de *EPR*, as amostras foram colocadas em um tubo de quartzo, as massas foram medidas, em seguida 30 µL de H_2O_2 (28 %) foram adicionados e o tubo com a mistura de amostra/H_2O_2 foi agitado durante 2 minutos. A reação ocorreu durante o período de 3 horas a temperatura ambiente, o volume em excesso de H_2O_2 foi removido. Após este procedimento, observou-se a mudança de coloração das amostras para amarelo, atribuída à formação do radical superóxido. Os tubos contendo as amostras foram acoplados em uma cavidade cilíndrica e as medidas foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido (-196 ºC).

A intensidade de absorção da amostra é diretamente proporcional aos números relativos de elétrons desemparelhados do material, sendo assim, a dupla integração do sinal de *EPR* fornece a área do pico de absorbância. O número relativo de spins.g^{-1} pode ser obtido utilizando um padrão *strong pitch* que contém 8,3 10^{15} spins.cm^{-1} [199] em comparação com a área obtida para cada sinal de *EPR* das amostras.

Na figura 22 estão mostrados os espectros de *EPR* obtidos para amostras ST, ACT e AST.

Os espectros de EPR apresentaram parâmetros de spin Hamiltoniano muito próximos daqueles encontrados na literatura para o TiO_2 puro (gzz = 2,025 gyy = 2,009 gxx = 2,003) característicos de espécies do tipo Ti – O – O$^-$ que surgem da adsorção química do radical O_2^- nos sítios de Ti^{4+} [198], sugerindo que o mesmo radical superóxido interage com sítios ativos dos matérias formados a partir da heterojunção de sílica titânia.

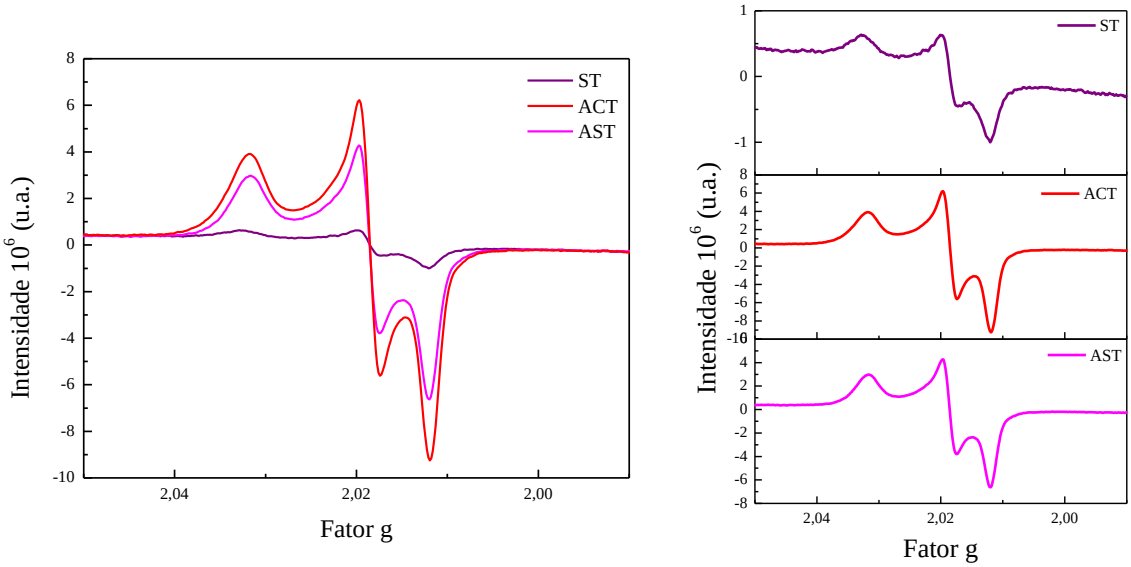


Figura 22 – Espectros de *EPR* após a reação com H_2O_2 28%.

Na tabela a seguir são mostrados os valores relativos de densidade de spins (spins.g^{-1}) obtidos a partir da comparação da dupla integração do sinal de *EPR* com o padrão *strong pitch* para amostras ST, ACT e AST e a massa de cada amostra utilizada nas medidas.

Tabela 4 – Densidade de spins obtida para cada amostra a partir do sinal de *EPR*.

Amostra	Massa (g)	Spins.g^{-1} (10^{20})
ST	0,005	6,9
ACT	0,010	7,6
AST	0,007	9,3

O TiO_2 é responsável pela formação dos radicais superóxidos (O^{2-}) na reação com H_2O_2. Sendo assim, a densidade de spins é diretamente proporcional a quantidade de titânio, aumenta em concordância com a percentagem de TiO_2 presente nos materiais e é consideravelmente maior do aquela encontrada na literatura em materiais cuja heteroestrutura é composta por nanopartículas de sílica recobertas com TiO_2 [119]. O alto valor da densidade de spins pode ser atribuído à considerável área superficial dos materiais (discutida na seção 4.1.5), característica dos suportes de sílica, resultando em uma maior distribuição de TiO_2 e consequentemente em uma maior acessibilidade de Ti^{4+} na reação com H_2O_2. Este resultado corrobora com o fato de que o suporte de sílica contribui notavelmente com a distribuição de titânio, o que pode contribuir de maneira favorável para aplicação tanto no processo de foto-deposição quanto no

processo de foto-redução de Azul da Prússia e consequentemente, em uma maior incorporação de metais alcalinos.

4.1.5. – Adsorção de Nitrogênio e distribuição do tamanho médio de poros

Na figura 23 são apresentadas as curvas de isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77K) para as amostras NT, ST, ACT e AST. As medidas foram realizadas em um equipamento da Micromeritcs ASAP 2010. As amostras foram degaseificadas em vácuo a 120 º C durante 24 horas antes do levantamento das isotermas.

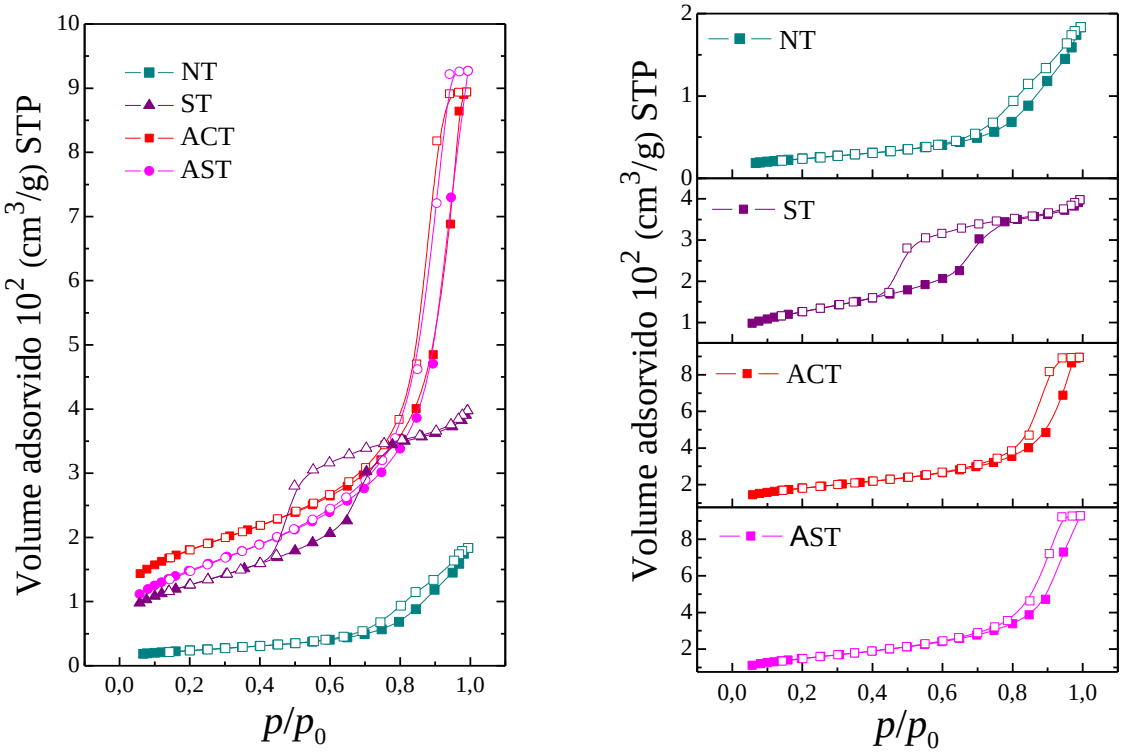


Figura 23 – Isotermas de adsorção/dessorção de Nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77 K) para as amostras NT, ST, ACT, AST. Nas isotermas as curvas de adsorção são aquelas representadas pelos símbolos preenchidos e a de desorção símbolos sem preenchimento.

As isotermas de adsorção de Nitrogênio obtidas para as amostras podem ser melhor classificadas como aquelas do tipo IV, de acordo com a classificação geral da IUPAC, o que caracteriza sólidos mesoporos (2 – 50 nm)[195,200–202]. Neste tipo de isoterma, em pressões relativas baixas, prevalece a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas. Em

pressões relativas maiores, a espessura da camada adsorvida aumenta com a pressão até ocorrer condensação do nitrogênio na classe de mesoporos cujo raio coincide com raio de Kelvin na equação que relaciona o tamanho de poro com a pressão de condensação (maiores mesoporos→ condensação em pressões maiores). A maioria dos óxidos usados como suporte e a maioria dos catalisadores pertencem à essa classe de sólidos [195]. A peculiaridade do formato da isoterma obtida para amostra ST corresponde à três regiões distintas mostradas na curva: (i) adsorção em monocamada-multicamadas, (ii) condensação capilar e (iii) adsorção em multicamadas nas superfícies externas das partículas, características de materiais cuja estrutura de poros é ordenada e pertence a uma única classe de poros, como pode ser observado com rápido aumento do volume adsorvido em torno de p/p_0 ~0,6.

Normalmente, as curvas de adsorção e dessorção não coincidem, resultando em uma histerese. Esse fenômeno ocorre porque a evaporação do gás nos poros acontece geralmente a uma pressão menor do aquela da condensação capilar devido à geometria irregular dos poros [195,201]. A partir da classificação das histereses (IUPAC) é possível determinar a morfologia dos poros que compõem o material [195].

A isoterma de dessorção obtida para amostra NT apresenta uma histerese que se assemelha com a do tipo H3 de acordo com a classificação geral da IUPAC [195], o que caracteriza sólidos que consistem em agregados ou aglomerados de partículas formando poros em forma de fenda, cones e/ou placas paralelas cujos tamanhos não são uniformes.

As amostras suportadas em sílica (ST, ACT e AST) apresentaram uma histerese que se assemelha com a do tipo H1 para a SBA-15 (ST) e tipo H2 (ACT e AST) para os aerogéis, essa classe de histerese é característica de mesoporos quase cilíndricos ou formados por agregados e ou aglomerados de partículas esferoidais, cujo tamanho e forma são uniformes para histerese tipo H1, compatível com morfologia de poros cilíndricos com extremidades abertas. Já para o tipo H2, a morfologia e forma não são uniformes, resultando em uma morfologia irregular do tipo garrafa [195].

Um modelo teórico pode ser aplicado para descrever o fenômeno de adsorção gasosa em sólidos porosos e assim estimar as propriedades estruturais destes materiais. O modelo de Brunauer, Emmet e Teller (BET) é o mais aceito para descrever a isoterma de adsorção para sólidos mesoporosos. O modelo baseia-se em determinar o volume de monocamadas V_m do adsorbato e, então, a área superficial (S_{BET}) do sólido é obtida através da seguinte equação [193,194]:

$$S_{\mathrm{BET}} = (V_{\mathrm{m}}/22414)N_{\mathrm{a}}\,\sigma, \qquad (10)$$

onde N_a é o número de Avogadro, σ a área coberta por uma molécula de Nitrogênio e V_m o volume de monocamada por unidade de massa do material.

Parâmetros estruturais como o volume de poros V_p, tamanho médio de poros l_p, massa especifica da amostra ρ e o tamanho das partículas sólidas l_s podem ser obtidos e ou estimados a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio.

Através do volume total de nitrogênio adsorvido num ponto próximo da pressão de saturação do nitrogênio ($p/p_0 \approx 1$) é possível obter o volume total de poros por unidade de massa da amostra (V_p). O diâmetro médio de poros l_p pode ser obtido do relatório fornecido após o levantamento da isoterma ou então pode ser definido em termos de V_p e S_{BET}:

$$l_P = 4V_P / S_{BET} , \tag{11}$$

A partir do volume de poros V_p é possível estimar a massa específica aparente ρ determinada segundo a condensação total de nitrogênio dentro dos poros através da equação:

$$1/\rho = 1/\rho_S + V_P, \tag{12}$$

onde ρ_S é a massa específica da fase sólida.

Para as amostras que são formadas da heterojunção de sílica-titânia, ρ_S foi aproximada a partir dos dados de *FRX* utilizando a relação que determina a massa especifica de um material binário, como segue:

$$\rho_s = \frac{100}{\frac{\%TiO_2}{\rho_{TiO_2}} + \frac{\%SiO_2}{\rho_{SiO_2}}} \tag{13}$$

onde os valores de $\%TiO_2$ e $\%SiO_2$ foram determinados a partir dos dados de *FRX*, o valor de ρ_{TiO_2} foi aproximado ao da literatura e corresponde ao valor da massa especifica do TiO_2 na fase anatase [45]. Entretanto, o valor de ρ_{SiO2} é dependente do material e difere para cada amostra. Para amostra ST o valor utilizado para ρ_{SiO_2}pode ser considerado próximo ao valor da massa especifica da sílica fundida. Já para os aerogéis ACT e AST este valor pode ser aproximado aquele estimado previamente por Perissinotto et al., em um estudo que correlaciona os dados de adsorção de N_2 com os de espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS), mostrando certa estruturação interna nas partículas primarias de sílica que compõe o fractal de

massa e superfície para este aerogel que foi obtido pelo mesmo procedimento experimental e é correspondente a amostra fabricada sem adição do surfactante [130]. Os valores utilizados para a estimativa de ρ_S são mostrados na tabela a seguir.

Tabela 5 – Valores da massa especifica $\boldsymbol{\rho_{TiO_2}}$, $\boldsymbol{\rho_{SiO_2}}$, ρ_S e diâmetro médio da partícula de sílica l_s.

Amostra	ρ_{TiO_2} (g.cm^{-3})	ρ_{SiO_2} (g.cm^{-3})	ρ_S (g.cm^{-3})	$l_{s(SiO2)}$
NT	3,79	--	3,79 (1)	--
ST	3,79	2,2	2,49 (1)	3,18 (2)
ACT	3,79	1,7 (1)	2,08 (1)	2,42 (1)
AST	3,79	1,7 (1)	2,35 (1)	2,42 (1)

A partir dos valores da massa especifica da fase sólida ρ_S do material, é possível determinar o diâmetro médio das partículas sólidas l_s a partir da relação do volume especifico da fase sólida V_s e S_{BET}, tal que

$$l_S = 4V_S/S_{BET}, \tag{14}$$

onde $V_S = 1/\rho_S$.

A fração de poros pode ser obtida a partir da relação entre a massa específica aparente ρ e a massa específica da fase solida ρ_S, como segue:

$$\phi = \frac{\rho_S - \rho}{\rho_S} \tag{15}$$

Os parâmetros estruturais obtidos para as amostras são mostrados na tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros estruturais obtidos a partir da técnica de adsorção de N_2 para as amostras NT, ST, ACT e AST.

Amostra	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	V_p ($cm^3.g^{-1}$)	l_p (nm)	l_s (nm)	ρ ($g.cm^{-3}$)	ϕ %
NT	86 (1)	0,30 (5)	12,4 (1)	12,27 (1)	1,77 (1)	53 (1)
ST	453 (1)	0,60 (5)	5,3 (1)	3,54 (1)	0,99 (1)	60 (1)
ACT	650 (3)	1,38 (5)	8,5 (4)	2,96 (1)	0,54 (3)	74 (1)
AST	541 (1)	1,43 (5)	10,6 (2)	3,15 (1)	0,54 (3)	78 (1)

A amostra NT apresentou valores típicos de área superficial (S_{BET}), volume de poros (Vp) e tamanho médio de poros (l_p) já estabelecidos para este material.

O suporte poroso de sílica implica em um considerável acréscimo para os valores da área superficial S_{BET} e volume de poros V_p. Apesar do procedimento de calcinação (T = 600 ºC) para promover a fase cristalina anatase, realizado na amostra ACT e AST e tratamento hidrotérmico (T = 150 ºC) realizado na amostra ST, como já mostrado pela técnica de *XRD*, a estrutura mesoporosa é preservada porque o suporte garante uma estabilidade térmica favorável [112,177].

A amostra ST apresentou um decréscimo considerável para os valores de S_{BET}, V_p e l_p quando comparados com os valores obtidos para o suporte da sílica mesoporosa SBA-15 para S_{BET} (571 $m^2.g^{-1}$), V_p (0,82 $cm^3.g^{-1}$) e l_p (7,6 nm) [112] com o procedimento de incorporação de TiO_2 na rede de sílica. Este efeito também é observado para amostra ACT, cujos valores estabelecidos para S_{BET}, V_p e l_p antes da incorporação de TiO_2 são respectivamente 974 $m^2.g^{-1}$, 2,5 $cm^3.g^{-1}$ e 10,3 nm [130]. Entretanto para amostra AST, cujo suporte de sílica é o mesmo que o da amostra ACT, ocorre uma considerável redução na área superficial S_{BET} e no volume de poros, mas este efeito não é observado para o tamanho médio de poros l_p, sugerindo que o tratamento térmico realizado promove a coalescência de poros menores e fechados formados entre as partículas de sílica.

A superfície especifica é uma medida da área de superfície das partículas de sílica, já que os poros não têm massa, então, valores maiores de tamanho das partículas sólidas resultam em um decréscimo na S_{BET}, sugerindo que as partículas que compõem as amostras formadas a

partir da heterojunção de sílica e titânia são maiores do que aquelas que compõe a rede do suporte de sílica. Este efeito foi avaliado através da estimativa do valor de l_s mostrado na tabela 6.

As amostras ST e ACT apresentaram um valor de l_s 11% e 22% maior quando comparados aos valores de l_s do suporte de sílica SBA-15 e aerogel de sílica obtido pelo processo supercrítico de secagem, em conjunto, a redução de l_p em comparação corresponde a 27% e 17% respectivamente, sugerindo que certa parcela de titânia é incorporada nas paredes internas que compõe os poros destes materiais. Em contrapartida, a amostra AST apresentou um valor 30% maior para l_s em comparação com o suporte de sílica, muito provavelmente, a titânia é incorporada uniformemente na superfície das nanopartículas de sílica que compõe o aerogel, entretanto, não há redução de l_p para este material devido a coalescência dos poros menores fechados contidos na rede de sílica.

A coalescência dos poros menores ocorre com o tratamento térmico empregado para formar a fase cristalina anatase, indicando que a titânia é depositada uniformemente na rede de sílica e provavelmente está mais acessível na estrutura desta amostra. Este pode ser um indicativo de que diferentes procedimentos de incorporação de TiO_2 na rede de sílica combinados com as diferentes características de organização porosa correspondentes aos suportes em uma escala nanométrica já estabelecida, implicam em uma deposição direcionada de TiO_2. A figura 24 mostra um esquema ilustrativo para evolução da estrutura porosa antes e após a deposição de titânia nos suportes de sílica.

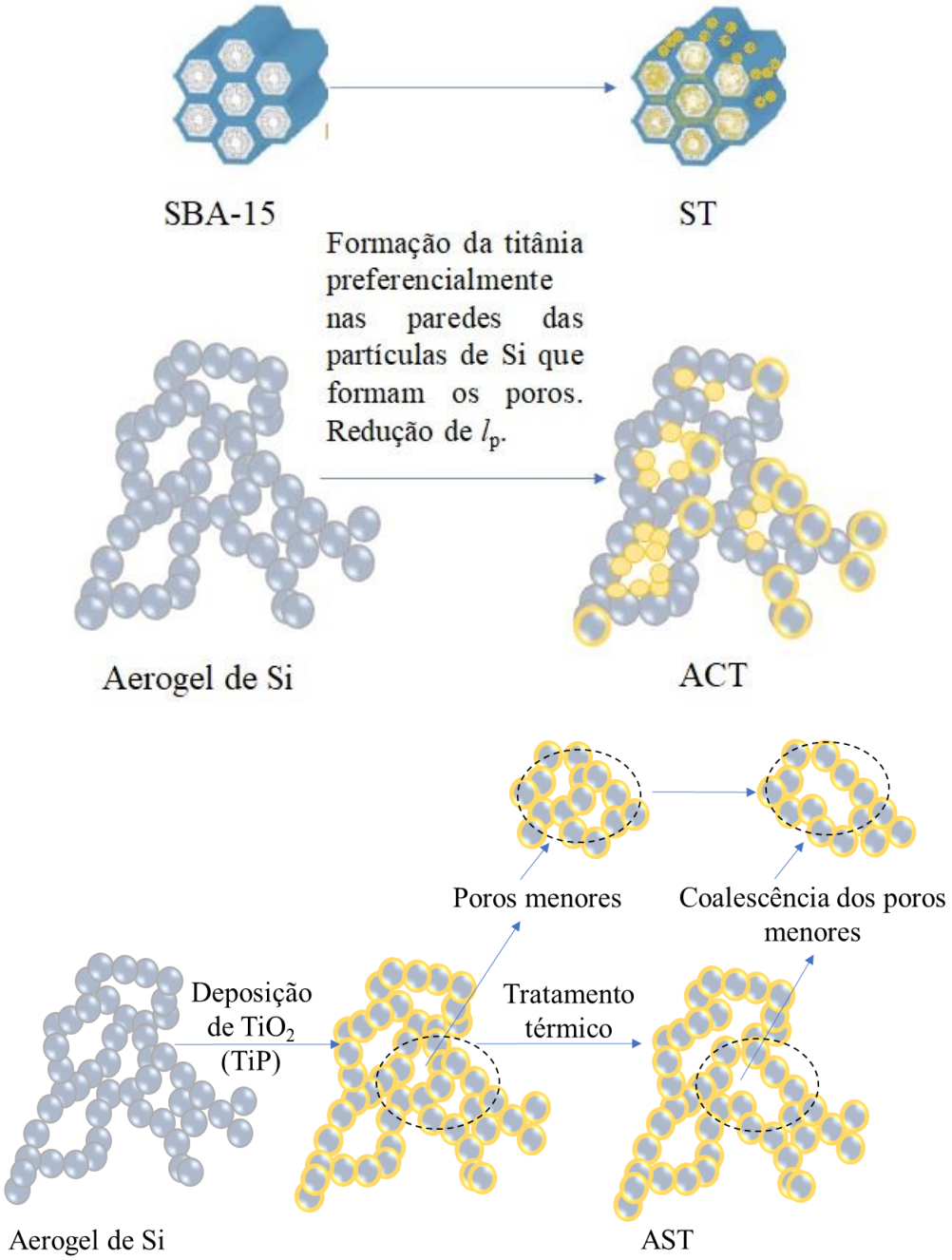


Figura 24 – Morfologia de poros após modificação das diferentes estruturas de sílica por métodos distintos de deposição de TiO_2.

As curvas de distribuição do tamanho médio de poros (PSD) foram obtidas a partir dos dados das isotermas de adsorção de nitrogênio. Os dados foram compilados utilizando o software Micromeretics DFT plus, o método baseia-se na equação clássica de Kelvin e na isoterma de Harkins & Jura para espessura da camada adsorvida com uma geometria de poros cilíndrica [201]. A figura 20 mostra as curvas de distribuição do tamanho médio de poros (PSD) para as amostras NT, ST, ACT e AST.

As curvas de PSD para todas amostras apresentaram uma distribuição típica na região de mesoporos. A amostra NT apresentou um pico de distribuição em 14 nm aproximadamente

e outro pico na região de macroporos, e como esperado, a porosidade desse material não é evidenciada. A curva de PSD para amostra ST mostra um pico estreito em 6,5 nm aproximadamente, característico para este material com ordenação porosa, mas há um deslocamento para uma região de poros menores quando comparado à curva de PSD para SBA-15 [112], atribuído à incorporação de TiO_2 na rede de sílica. O aerogel ACT apresentou duas classes de poros, uma em 25 nm e outra em torno de 40 nm, entretanto, a amostra AST, cujo suporte de sílica é o mesmo, apresentou um pico evidenciado em torno de 25 nm, ou seja, a classe de mesoporos maiores, muito provavelmente característicos do suporte de sílica é eliminada no processo de incorporação de TiO_2 e posterior tratamento térmico para promover a fase anatase, decorrência do mecanismo de coalescência de mesoporos menores que atua em conjunto com a eliminação da classe de mesoporos maiores.

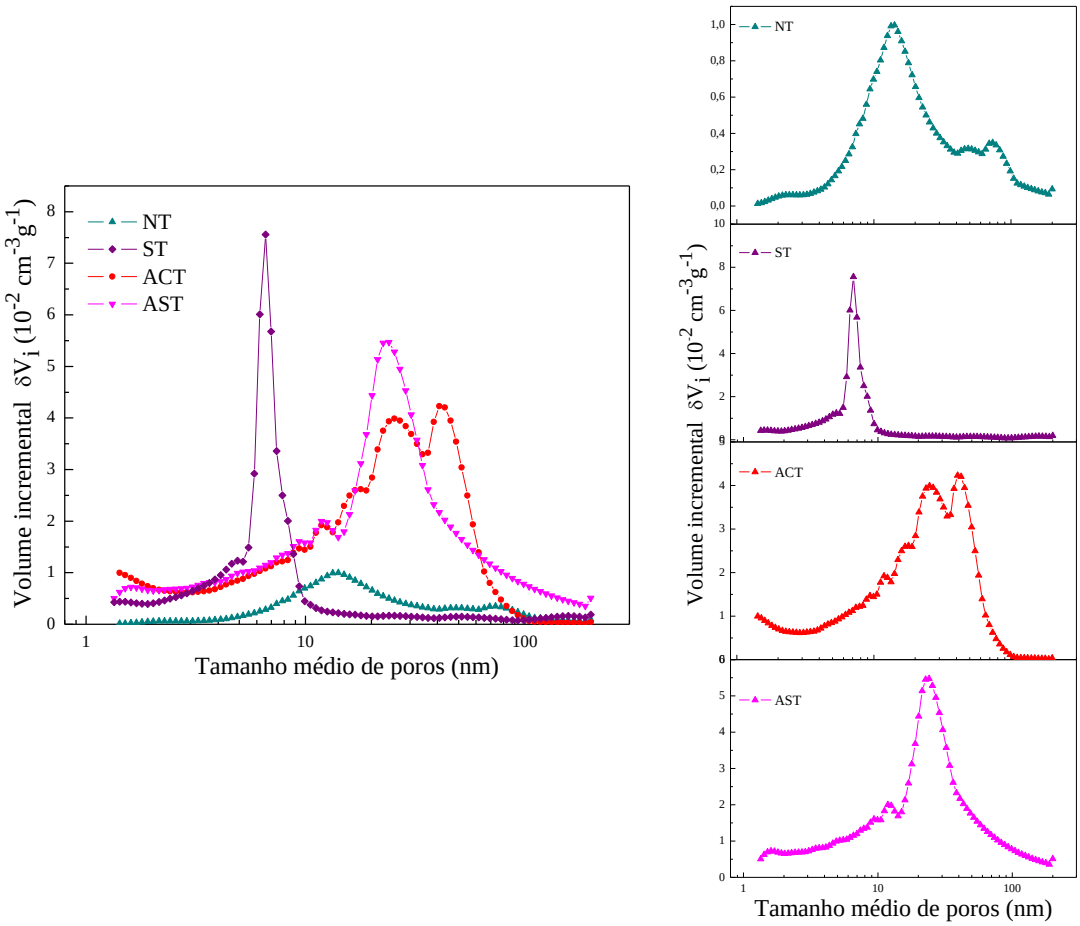


Figura 25 – Curvas de distribuição do tamanho médio de poros (PSD) para as amostras NT, ST, ACT e AST.

4.2 – Heterojunção Sílica-Titânia-PB

4.2.1 – Estudo da composição por Fluorescência de Raios – X (*XRF*)

A deposição do Azul da Prússia em todos materiais foi feita utilizando a mesma quantidade de precursores $K_3[Fe(CN)_6]$ e $Fe(NO_3)_3$ e o mesmo procedimento descrito por Tada et al. [178]. Com intuito de determinar a %Fe depositada nos materiais a técnica de *XRF* foi empregada para a análise semiquantitativa fundamentada nas linhas de emissão de raios-X $K\alpha$ (6,4 *K*e*V*) para o Ferro. A proporção em massa de %Fe e TiO_2 (%Ti) e SiO_2 (%Si) são mostradas na tabela a seguir.

Tabela 7 – Percentagem de Ferro determinada a partir da técnica *XRF*.

Amostra	% SiO_2	% TiO_2	%Fe
NTPB	--	73	6
STPB	33	26	6
ACTPB	20	34	4
ASTPB	22	33	6

A quantidade de ferro foto-depositada na superfície dos materiais é muito parecida, exceto a amostra ACTPB que apresenta uma quantidade menor de ferro, muito provavelmente porque a quantidade de titânio neste material é menor do aquela encontrada para o aerogel AST, e consequentemente, uma concentração de TiO_2/SiO_2 menor já que a interface que a sílica proporciona ao TiO_2 é a mesma, entretanto, para a amostra ST, a interface de SiO_2/TiO_2 em termos de área superficial é menor do aquela fornecida pelos aerogéis, resultando na deposição de uma concentração de Ferro maior neste material quando comparado com amostra ACT.

As quantidades de ferro estão em concordância com a quantidade de precursores utilizados. A considerável distribuição de TiO_2 nos suportes de sílica devido a área superficial e volume de poros, favorece a distribuição de PB, uma vez que a camada de PB é formada na superfície do titânio, acarretando em uma maior distribuição dos sítios de defeitos estruturais característicos do PB o que pode aumentar a capacidade de sorção dos íons dos metais alcalinos, Césio, Lítio e Potássio.

4.2.2 – Análise da estrutura cristalina através das técnicas de Difração de Raios-X (*XRD*)

A cristalinidade do material após a formação do Azul da Prússia na superfície da titânia foi investigada a partir da técnica de *XRD*. Os padrões de difração obtidos para as amostras NTPB, STPB, ACTPB e ASTPB são mostrados no gráfico abaixo.

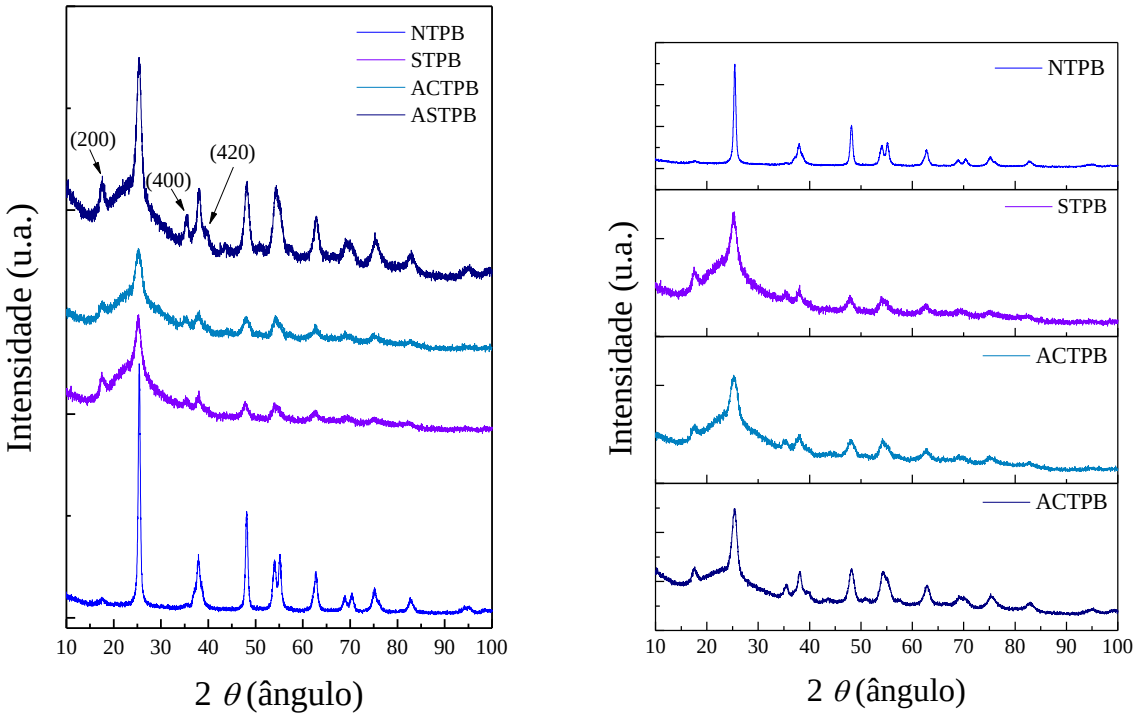


Figura 26 – Padrões de difração obtidos após a foto-deposição de PB.

Os padrões de difração obtidos para amostras suportadas em sílica apresentam um halo amorfo característico da sílica, menos evidenciado para amostra ASTPB, cuja percentagem de titânia é maior, e ainda pode ser visto os picos largos de difração que são característicos da fase anatase do titânio, também apresentam os picos de difração em valores de 2θ de 17,8°, 35,4° e 39,8°, atribuídos aos planos (200), (400) e (420) da estrutura cristalina cúbica de face centrada do Azul da Prússia [203].

O tamanho médio do cristalito foi estimado a partir da equação de Scherrer (equação 9) [196] e utilizando o pico característico do plano cristalino (200) do Azul da Prússia. Os valores são mostrados na tabela a seguir.

Tabela 8 – Tamanho médio de cristalitos estimados para o plano cristalino (200) do PB.

Amostra	Tamanho médio dos cristalitos (nm)
NTPB	7
STPB	8
ACTPB	7
ASTPB	6

Os valores do tamanho médio de cristalito estimados para as amostras são nanométricos, confirmando a formação de uma camada nanocristalina de PB na superfície do TiO_2.

4.2.3 – Espectroscopias Vibracionais (*FTIR e Raman*)

A formação do Azul da Prússia nos materiais também foi avaliada a partir das técnicas espectroscopia vibracional na região do infravermelho (*FTIR*) e Raman.

No espectro de *FTIR* modo absorbância, obtido para o aerogel ACTPB pode-se notar a presença dos modos vibracionais característicos da junção de SiO_2/TiO_2 [204] e a presença de água que pode ser atribuída à umidade ou à estrutura do PB. O Azul da Prússia puro apresenta um modo vibracional em 2070 cm^{-1} [205] e em 2088 cm^{-1} para nanopartículas de TiO_2/PB [178]. Este modo vibracional é atribuído ao estiramento da ligação C≡N característicos dos cianometalatos presentes na estrutura do PB. Nos espectros obtidos, este modo vibracional característico é observado em aproximadamente 2087 cm^{-1} para amostra ACTPB (figura 27 **a)** e em 2081 cm^{-1} para amostra NTPB mostrado na figura 27 **b)** em comparação com espectro de *FTIR* do aerogel ACTPB, é interessante notar que a intensidade do pico aumenta com a concentração de Fe presente nos materiais. Estes modos vibracionais também foram observados nos espectros de Raman obtidos para os materiais suportados em sílica apresentados na figura 28, a banda em 2143 cm^{-1} e o ombro 2089 cm^{-1} são atribuídos aos modos vibracionais característicos de ligações C≡N [206,207] e possuem intensidade maior para a amostra ASTPB cuja concentração de ferro é maior do aquela encontrada para o aerogel ACTPB que por sua vez não apresenta os modos vibracionais característicos de ligações C≡N, já a amostra STPB apresenta estes modos vibracionais e apesar da concentração de ferro ser a mesma do que aquela

encontrada na amostra ASTPB a banda é pouco intensa, muito provavelmente porque o Azul da Prússia está menos acessível neste material.

O modelo que descreve os modos vibracionais de ligações cianetos que são representados a partir da geometria local octaédrica características de ligações do tipo M-CN-M, apresenta três modos vibracionais do estiramento de ligantes CN, dois ativos na espectroscopia Raman (A_{1g} e E_g) e um ativo no *FTIR* (T_{1u}) [207]. Sendo assim, a banda observada para as amostras NTPB e ACTPB no espectro de *FTIR* pode ser atribuída ao modo vibracional T_{1u}, em contrapartida, a banda em 2143 cm^{-1} observada no espectro Raman para amostra ASTPB é atribuída à simetria A_{1g} e o ombro em 2089 cm^{-1} é característico ao modo vibracional E_g [207,208]. Estes resultados comprovam a formação do PB na superfície do titânio. Os espectros de *FTIR* e Raman são mostrados a seguir.

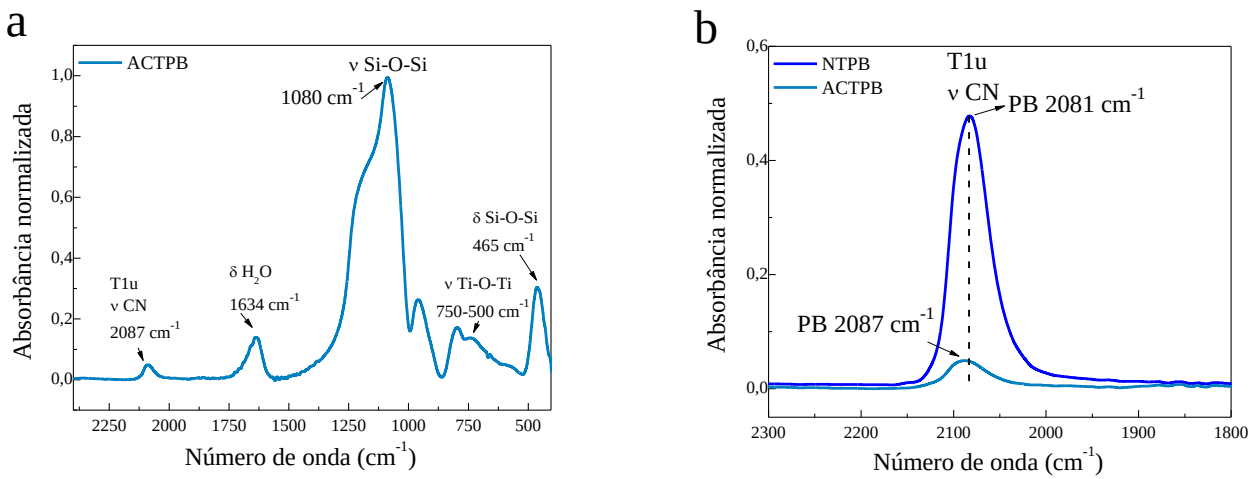


Figura 27 – Espectros de *FTIR* obtidos para o aerogel ACTPB (figura a) e para amostra NTPB (figura b). Os modos vibracionais característicos da junção SiO_2/TiO_2 são mostrados em **a)** e em **b)** está mostrado o pico do estiramento da ligação C≡N característicos dos cianometalatos para as amostras NTPB e ACTPB.

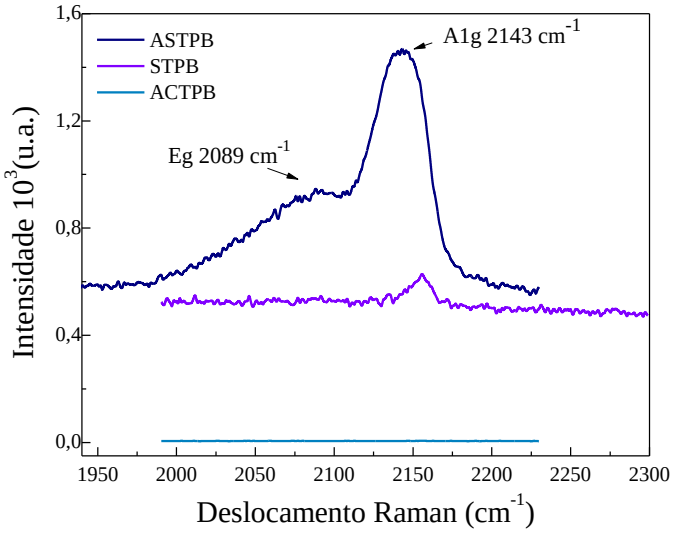


Figura 28 – Espectros Raman obtidos para as amostras compostas da heterojunção $SiO_2/TiO_2/PB$. Na figura são mostrados os espectros descritos por uma geometria local octaédrica característica de ligações do tipo M-CN-M ativos na espectroscopia Raman.

4.2.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (*MEV-FEG*) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (*TEM*)

A figura 29 apresenta as imagens *Hight Resolution* obtidas para os aerogéis ACTPB e ASTPB. Nas imagens é possível visualizar a região selecionada da imagem *HRTEM* utilizada para calcular a transformada de Fourrier (*FFT*), com o objetivo de identificar os *spots* presentes no padrão de difração correspondentes a fase cristalina anatase (plano (101)) somados aos planos cristalinos (200) característicos do PB, confirmando a formação do Azul da Prússia na superfície dos aerogéis.

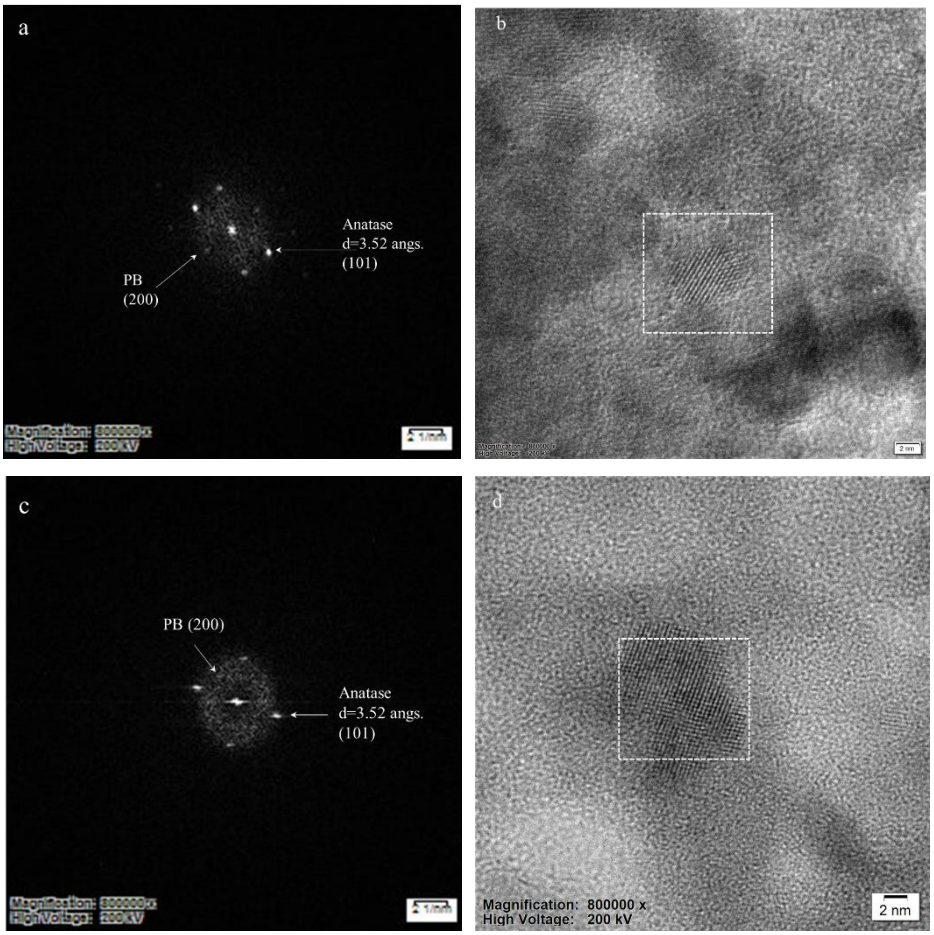
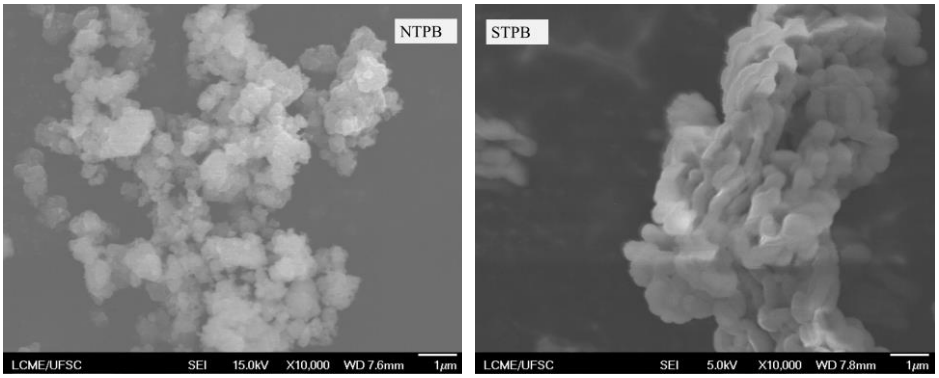


Figura 29 - Imagens *HRTEM* e os respectivos padrões de difração para o aerogel ASTPB (imagens (a), (b)) e para o aerogel ACTPB (imagens (c) e (d)).

As micrografias de *MEV-FEG* mostram as heteroestruturas dos materiais após a foto-deposição do Azul da Prússia (figura 30). As micrografias mostram que mesmo após a incorporação do PB na superfície dos materiais, o caráter mesoporoso é mantido e aparentemente não há a formação de TiO_2 e PB externamente nos suportes de sílica.



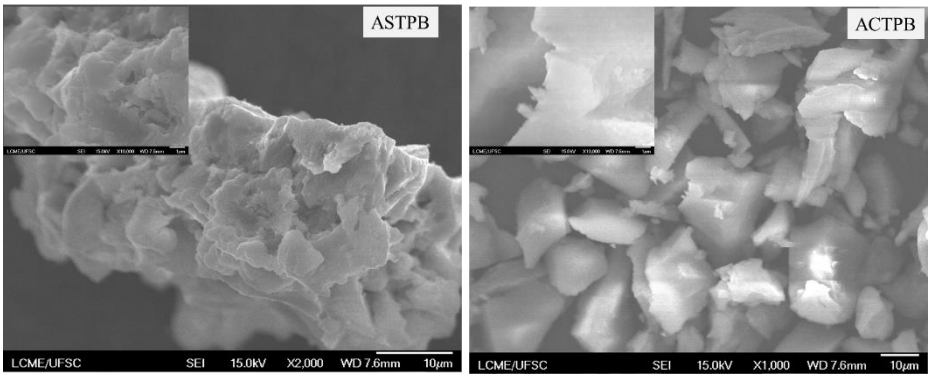
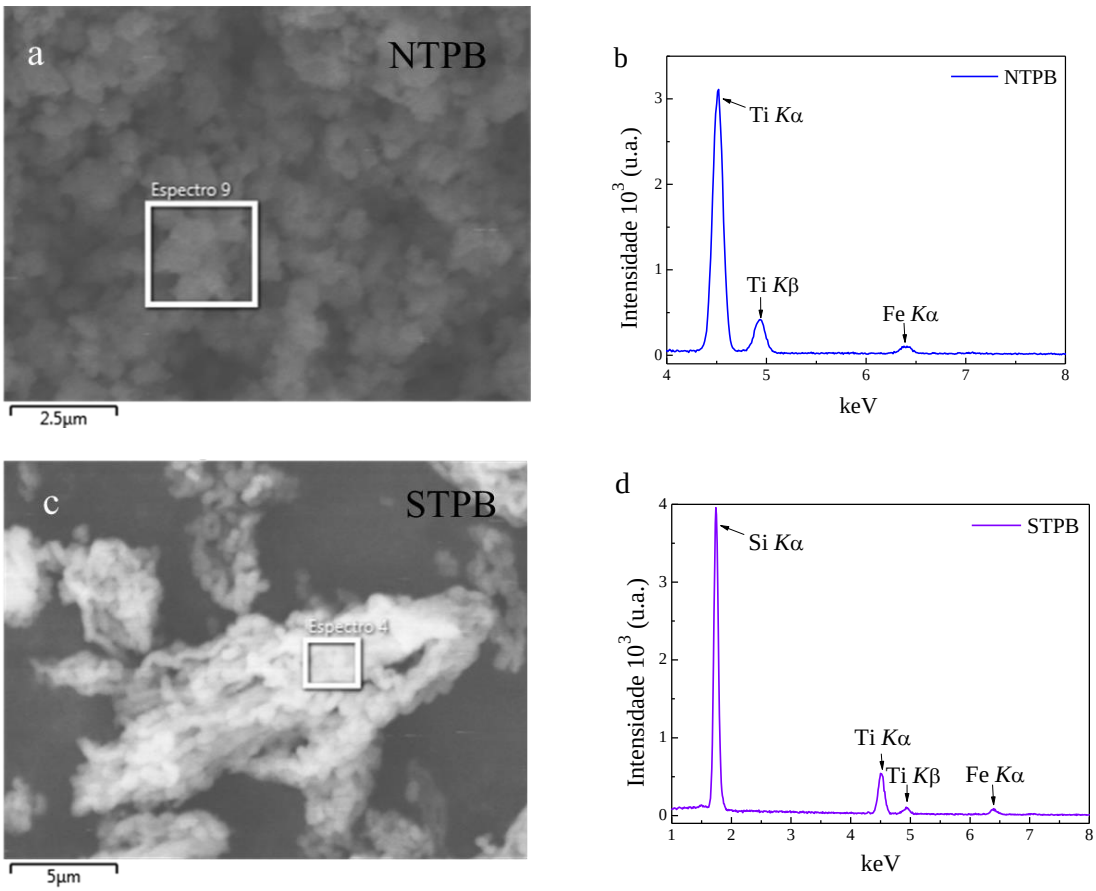


Figura 30 – Micrografias de MEV-FEG obtidas para os matérias após a foto-deposição de PB.

A partir das micrografias de *MEV-FEG* foi obtido o espectro de *EDS*, com o objetivo de determinar a presença de Fe nas amostras. As imagens e os respectivos espectros são mostrados a seguir (figura 31). De maneira conclusiva, é possível notar a presença de Fe na heteroestrutura tanto da nanopartícula quanto nos suportes de sílica, confirmando que ocorreu a foto-deposição do Azul da Prússia na superfície do TiO_2.



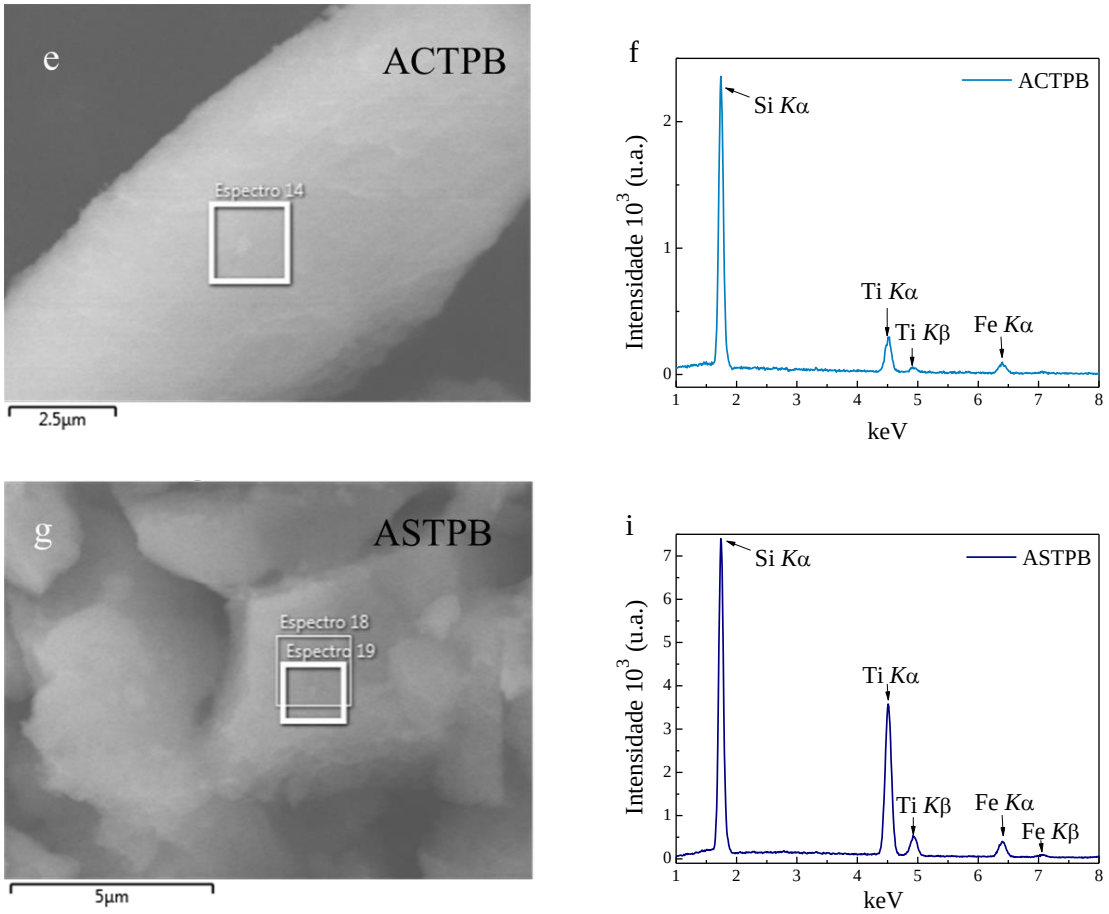


Figura 31 – Imagens de *MEV-FEG* e os respectivos espectros de *EDS* mostrando a composição da hetrojunção de TiO_2/PB (figuras a e b) e SiO_2/TiO_2/PB (figuras de c a i).

4.2.5 – Adsorção de nitrogênio e PSD

Na figura 32 são apresentadas as curvas de isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas para as amostras NTPB, STPB, ACTPB e ASTPB. As medidas foram realizadas de maneira idêntica àquelas realizadas para as amostras formadas da heterojunção de sílica-titânia.

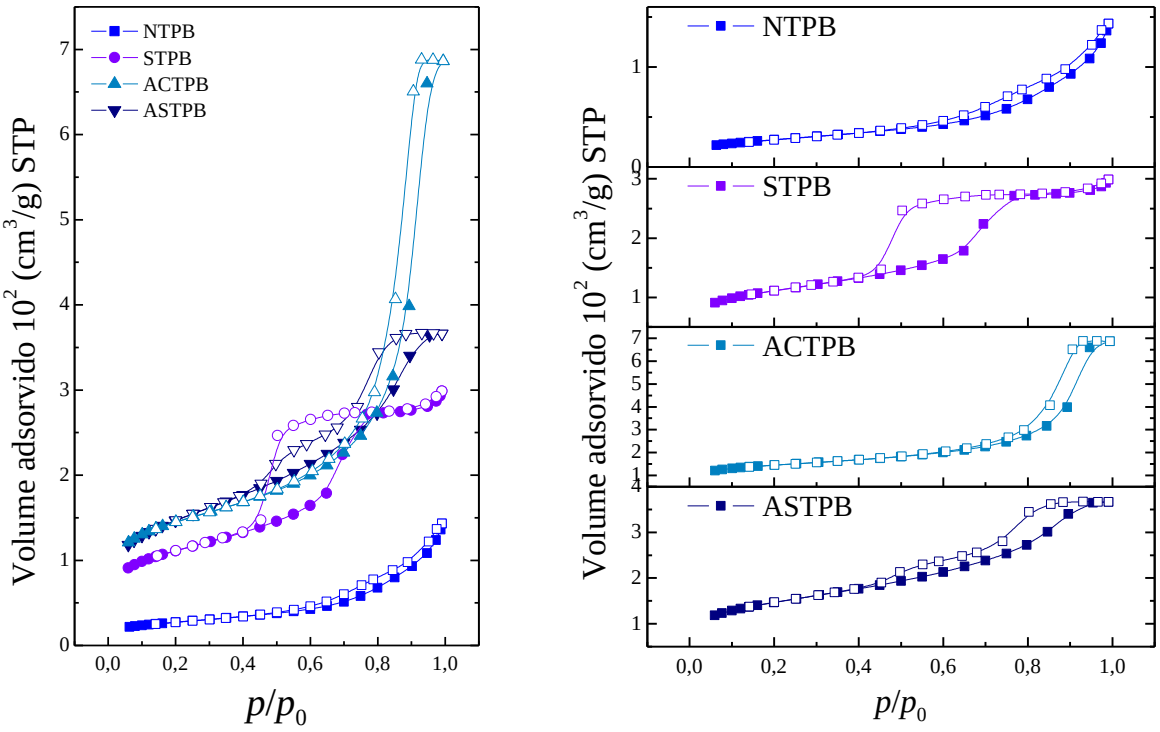


Figura 32 – Isotermas de adsorção de N_2 obtidas para as amostras após a foto-deposição de PB.

As curvas de isotermas de adsorção de N_2 obtidas para as amostras após a foto-deposição de PB podem ser classificadas como do tipo IV, de acordo com a IUPAC, este tipo de isoterma é característica de mesoporos [195,200–202], o mesmo tipo de isotermas obtidas para os materiais antes da foto-deposição do PB, indicando que o procedimento não muda a característica mesoporosa dos materiais.

As amostras apresentaram o mesmo tipo de histerese obtida antes da foto-deposição de PB, do tipo H3 para a amostra NTPB, do tipo H1 para a amostra STPB e do tipo H2 para as amostras ACTPB e ASTPB indicando que a morfologia de poros não muda para estes materiais.

Os parâmetros estruturais para as amostras com PB, foram obtidos de maneira idêntica àquela descrita para as amostras antes da foto-deposição. Os tamanhos médios das partículas sólidas l_s foram estimados a partir da equação 14, a densidade da fase sólida do material ρ_s foi aproximada utilizando a equação 13 com a massa específica do Azul da Prússia de 1,9 cm^3/g [145], a massa específica aparente ρ foi estimada a partir da equação 11 e fração de poros ϕ da equação 15.

Tabela 9 - Parâmetros estruturais obtidos a partir da técnica de adsorção de N_2 para as amostras NTPB, STPB, ACTPB e ASTPB.

Amostra	S_{BET} **($m^2.g^{-1}$)**	V_p **($cm^3.g^{-1}$)**	l_p **(nm)**	l_s **(nm)**	ρ **($g.cm^{-3}$)**	ϕ **%**
NTPB	99 (1)	0,21 (5)	8,6 (1)	11,47 (1)	2,02 (1)	43 (1)
STPB	394 (1)	0,45 (5)	4,6 (1)	4,19 (1)	1,16 (1)	52 (1)
ACTPB	511 (3)	1,06 (5)	8,3 (4)	3,79 (1)	0,65 (3)	69 (1)
ASTPB	523 (1)	0,60 (5)	4,3 (2)	3,33 (1)	0,96 (3)	58 (1)

A deposição de PB nas nanopartículas (amostra NTPB) ocasionou um aumento na S_{BET}, em concordância, ocorreu uma ligeira diminuição do valor de l_s enquanto que a massa específica estimada para fase sólida ρ aumenta, já que certa porosidade é perdida, este efeito é corroborado pelo decréscimo de V_p, l_p e da fração de poros ϕ decorrente da formação da fina casca de PB na superfície do material e muito provavelmente, neste caso, no interior dos poros do material. Era esperado para este material que o diâmetro médio das partículas sólidas l_s fosse maior do aquele estimado para amostra antes da deposição de PB e consequentemente uma área superficial menor. A discrepância nos valores de S_{BET} e l_s pode ser explicada baseada em dois mecanismos decorrentes da deposição de PB: i) o Azul da Prússia é depositado uniformemente em todas as classes de poros do material, ou seja, tanto nos mesoporos quanto nos macroporos; ii) o PB tende a formar uma casca fina na superfície da titânia [178,209] e todo processo de foto-deposição acarreta em uma compactação da fase sólida porosa do TiO_2.

Os materiais suportados em sílica são característicos de uma considerável área superficial e volume de poros, mesmo após todo processo de foto-deposição do Azul da Prússia, este resultado está em concordância com a hipótese que o suporte proporciona a notável distribuição de TiO_2/PB além da apreciável estabilidade térmica.

Parâmetros estruturais obtidos a partir dos dados de adsorção de N_2 para amostra STPB, são valores típicos e esperados após o procedimento de foto-deposição do PB. Em concordância, valores de S_{BET}, V_p e l_p e da fração de poros ϕ diminuem significantemente enquanto que l_s e a massa especifica da fase sólida ρ aumentam, corroborando com o fato de que há a formação da camada de $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ na superfície do semicondutor TiO_2. A mesma análise pode ser feita para a amostra ACTPB, com exceção do diâmetro médio de poros l_p que não diminui como esperado. A concentração inferior de ferro nesta amostra pode ser atribuída à incorporação de boa parte de TiO_2 nas paredes internas dos mesoporos maiores (redução de l_p para amostra ACT), resultando na deposição de uma pequena parcela de PB na superfície da amostra e uma parcela maior na classe de mesoporos maiores, onde provavelmente o TiO_2 pode estar mais acessível.

O valor da S_{BET} obtido para amostra ASTPB diminui ligeiramente com a deposição de PB e os valores do diâmetro da partícula sólida (l_s) e da massa especifica da fase sólida (ρ) aumentam em concordância, assim como, os valores de V_p, l_p e ϕ diminuem substancialmente. A peculiaridade dos parâmetros de adsorção de N_2 obtidos para este material está atribuída à elevada concentração de TiO_2 incorporada no suporte e em como a titânia é distribuída uniformemente, ou seja, preferencialmente na superfície das partículas sólidas esféricas da sílica que formam os poros. Como já estabelecido, o aumento da área de interface de TiO_2 que a sílica proporciona, acarreta na deposição de uma %PB maior. A considerável redução no diâmetro médio dos poros l_p e no volume de poros V_p é explicada a partir da formação de $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ na superfície do TiO_2, contudo, era esperado um valor elevado para o diâmetro médio da partícula sólida l_s e um decréscimo na S_{BET}. Muito provavelmente, o PB depositado na superfície do TiO_2 possui uma casca de espessura estreita [178,209] e todo processo de foto-deposição acarreta em uma compactação pronunciada da fase sólida de SiO_2/TiO_2 já que o PB é formado na superfície porosa do TiO_2, como já discutido para amostra NTPB.

As curvas de distribuição do tamanho médio de poros PSD foram obtidas a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio seguindo o mesmo procedimento descrito para as amostras antes da foto-deposição do Azul da Prússia e são mostradas na figura 33.

As características mesoporosas dos materiais são mantidas mesmo após a incorporação de PB na superfície da titânia, como pode ser notado nas curvas de PSD (fig. 33). A amostra NTPB apresenta um pico evidenciado na região de mesoporos, em torno de 10 nm e outro em torno de 26 nm menos evidenciado, ainda apresenta outras duas classes de poros, não muito declaradas, na região de macroporos, comprovando que a fina casca de Azul da Prússia é formada em todas as classes de poros para este material. A amostra STPB manteve a estrutura

de curva de PSD apresentada antes da incorporação de Azul da Prússia, ou seja, um pico ligeiramente menos estreito devido a incorporação do Azul da Prússia, em torno de 6,5 nm, característico para este material de poros ordenados. É notável, a partir da curva de PSD para o aerogel ACTPB que a foto-deposição de $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ acarreta na perda da classe de poros em torno de 40 nm, oriundo da amostra ACT, já que o TiO_2 neste material está melhor distribuído na classe de mesoporos maiores. E por fim, a amostra ASTPB apresenta uma curva de PSD interessante, a classe de poros é totalmente deslocada para uma classe de mesoporos em torno de 15 nm somado a um largo pico não definido na região de mesoporos menores, este comportamento é atribuído em como o Azul da Prússia é depositado uniformemente na superfície da titânia e está em concordância com a diminuição dos parâmetros estruturais obtidos a partir das isotermas de adsorção de N_2, no caso, o diâmetro médio de poros l_p e o volume de poros V_p. Na figura 34 são mostradas as estruturas porosas propostas formadas após a deposição de PB nas amostras suportadas em sílica.

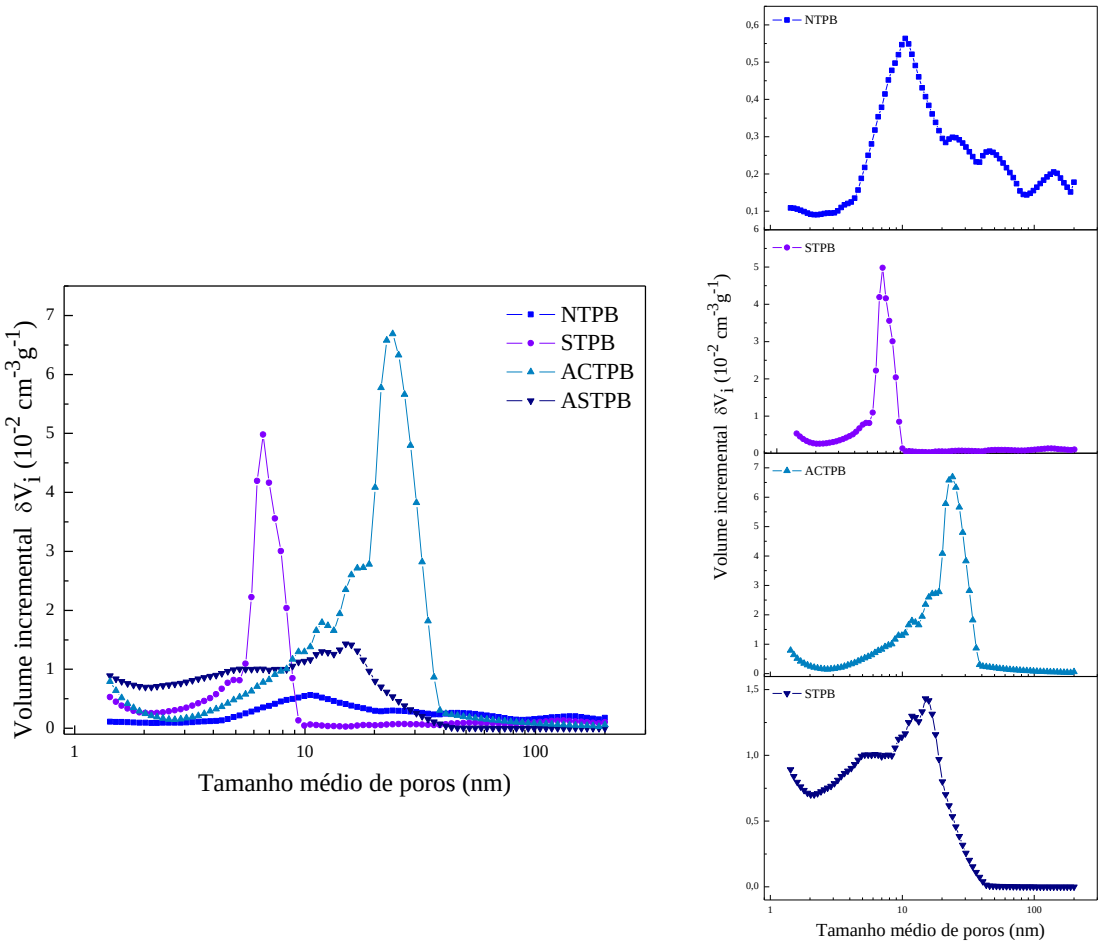


Figura 33 – Curvas de distribuição do tamanho médio de poros (PSD) obtidas para as amostras formadas a partir da heterojunção de $SiO_2/TiO_2/PB$.

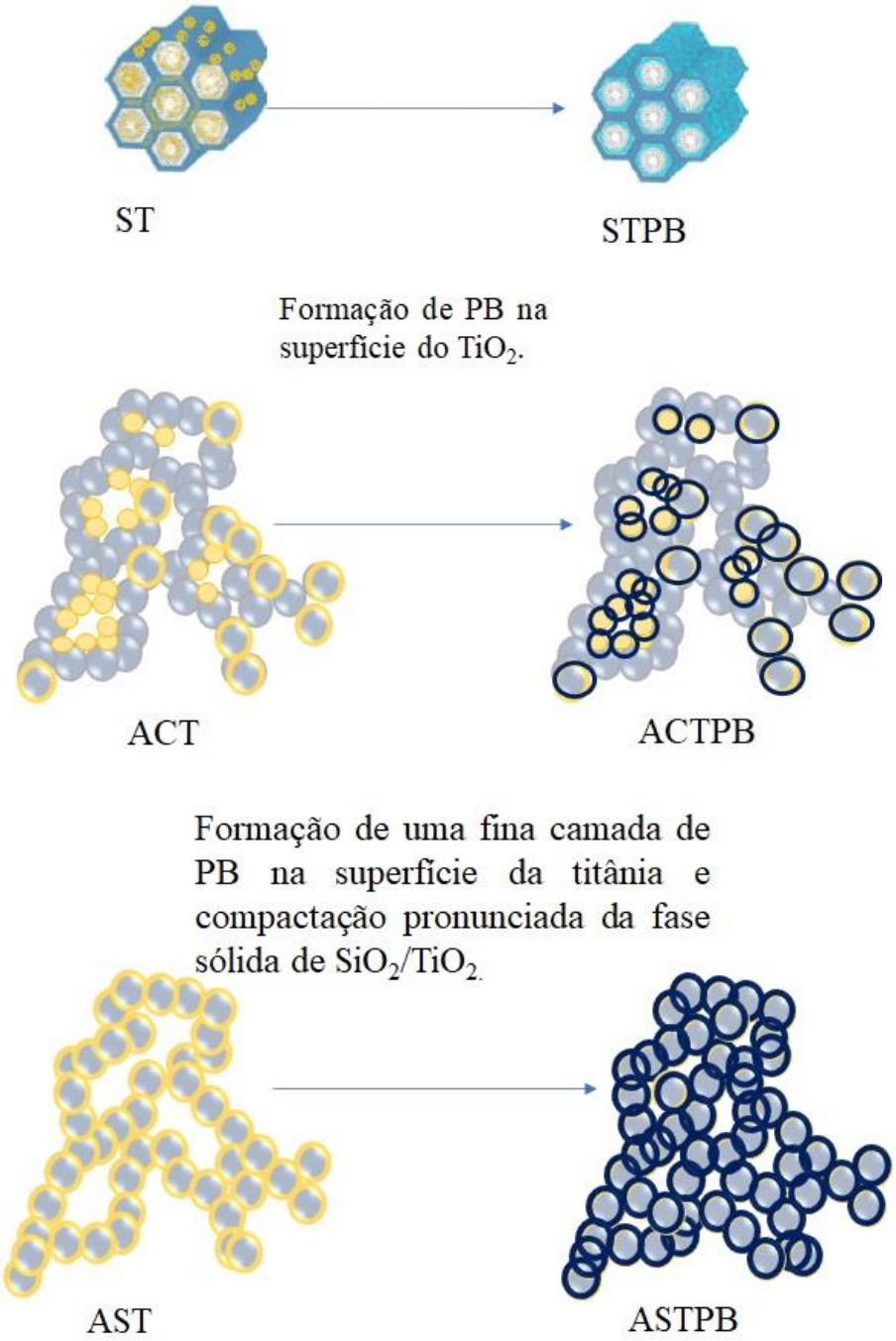


Figura 34 – Estrutura porosa proposta para amostras suportadas em sílica após a deposição de PB.

Capítulo 5

Mecanismo de sorção e foto-sorção

5 – Mecanismo de sorção e foto-sorção

5.1 – Mecanismo de sorção de íons na estrutura do PB

O mecanismo de sorção de íons de metais alcalinos na estrutura do PB não é muito compreendido e mais de um processo pode contribuir para a incorporação de cátions na estrutura do PB. A sorção de um íon em um suporte sólido depende de certas características do suporte, como capacidade de troca iônica, porosidade, composição, bem como parâmetros da solução, como concentração dos íons na solução, condições de agitação e *pH*. A adsorção pode ser descrita por dois mecanismos: (i) processo de fisissorção no qual os íons em solução são adsorvidos no sólido por forças eletrostáticas, e (ii) processo de quimissorção que descreve a adsorção dos íons em um sítio ativo na superfície do material (reação química via troca iônica).

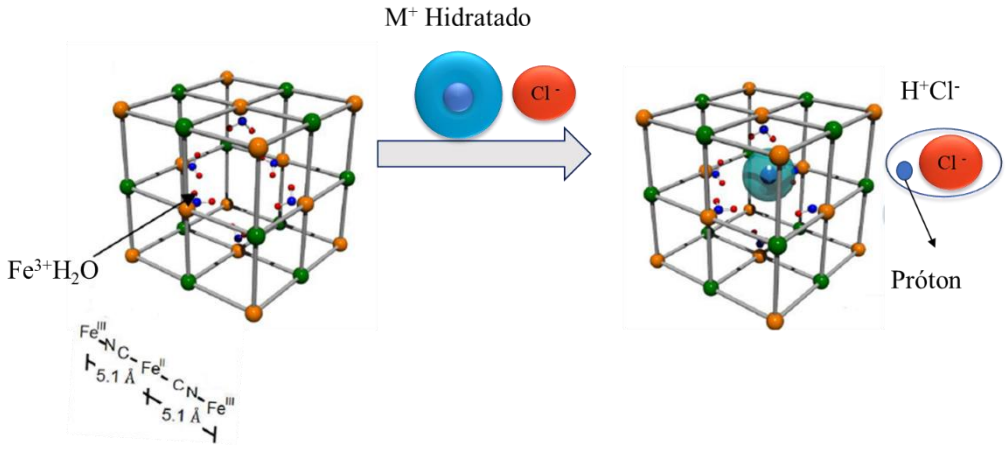
Os defeitos na estrutura cristalina do Azul da Prússia, surgem das vacâncias do tipo $[Fe^{2+}(CN)_6]^{-4}$ o que pode acarretar na criação de uma cavidade esférica formada por sítios de Fe(III) ligado a cinco nitrogênios e uma molécula de água [210,211]. O preenchimento da cavidade com moléculas de coordenação da água leva a eletroneutralidade das cargas [151]. Outra forma de manter a eletroneutralidade de cargas na estrutura do Azul da Prússia é a partir da incorporação de uma cátion de um metal alcalino nos sítios de Fe^{3+}-OH_2 causados pelas vacâncias $[Fe^{2+}(CN)_6]^{-4}$ [151,167,212].

A capacidade de sorção de íons de metais alcalinos, na ausência de luz depende do número de sítios de defeitos na estrutura cristalina do Azul da Prússia [151,211]. Além disso, a facilidade de incorporar os íons pode ser atribuída à seletividade iônica em termos do tamanho do raio hidratado do íon (raio de Stokes) ($Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$) [213], o valor do raio da cavidade dos defeitos característicos da estrutura do PB tem o valor de 0,16 nm e os cátions que podem ser incorporados nesta cavidade são aqueles cujo raio de Stokes é menor que este valor [214]. A tabela 10 apresenta os raios iônicos, hidratados e de Stokes para Césio, Lítio e Potássio.

Tabela 10 – Valores dos raios iônicos, hidratados, de Stokes e energia de hidratação para o Potássio, Césio e Lítio [215].

Cátions Alcalinos	Raio iônico (nm)	Raio hidratado (nm)	Raio de Stokes (nm)	Energia de hidratação (kcal/mol)
K^+	0,133	0,232	0,125	-77
Cs^+	0,169	0,228	0,119	-63
Li^+	0,060	0,340	0,238	-123

O mecanismos de incorporação dos íons pode ser explicado a partir da adsorção química, no processo em que os íons são capturados exclusivamente nos sítios dos defeitos intersticiais da rede cristalina preenchidos com moléculas de coordenação de água, neste processo, quando um íon ocupa esses sítios hidrofílicos um próton é eliminado da molécula de coordenação de água do Fe(III) como mostra o esquema a seguir [211].



$$-Fe^{3+} - OH_2 + M^+Cl^- \rightarrow \{Fe^{3+} - OH\}^-M^+ + H^+Cl^- \qquad (16)$$

Figura 35 – Mecanismo de adsorção química de metais alcalinos via eliminação de um próton da molécula de coordenação de água do Fe(III). Figura adaptada de [211].

No mecanismo descrito, íons dos metais alcalinos são eficientemente adsorvidos nos defeitos da rede cristalina, a contribuição que corresponde a forte atração eletrostática devido aos contra ânions Cl^{-}, sugere certa contribuição de uma adsorção física.

Para este mecanismo proposto, a quantidade máxima de íons de metais alcalinos que podem ser incorporados nos sítios de defeitos intersticiais de uma célula unitária do Azul da Prússia é limitada a razão de 1:7 que corresponde a $\{Fe^{3+}\text{-}(OH_{2+})_{6}\}$ versus o total de íons Fe da composição, $\{Fe^{3+}\text{-}(O\,H_2)_{6}\}\ \{Fe^{3+}\,[Fe^{2+}\,(CN)_{6}]\}_{3}$ [211].

A quantidade de metais alcalinos incorporados na estrutura do PB pode ser aumentada a partir da reação fotocatalítica do TiO_2, reduzindo do Azul da Prússia em Branco da Prússia, como é descrito na próxima seção.

5.2 – Mecanismo de foto-sorção de íons na estrutura do PB

Materiais fabricados a partir da heterojunção TiO_2//PB possuem alta foto-reatividade. Neste sistema o Azul da Prússia pode ser facilmente reduzido ao Branco da Prússia devido à transferência foto induzida de elétrons na superfície do semicondutor de banda larga como TiO_2 para a superfície do Azul da Prússia. Os elétrons da banda de valência do óxido semicondutor absorvem fótons de comprimento de onda na faixa do ultravioleta-visível (UV), e são excitados para a banda de condução, o que proporciona um potencial de redução suficiente para reduzir o Azul da Prússia em Branco da Prússia. A neutralidade de cargas da estrutura do Azul da Prússia pode ser mantida através da foto sorção de cátions de metais alcalinos no processo de foto-redução. Nesse processo, os cátions podem se alojar facilmente nos sítios dos defeitos na rede cristalina da estrutura do PB.

O mecanismo fotocatalítico que envolve o processo de foto redução do Azul da Prússia a Branco da Prússia é descrito pelas seguintes equações:

$$TiO_2 + h\nu\ (\lambda > 300\ nm) \rightarrow e^{-} + h^{+} \tag{17}$$

$$h^{+} + H_2O \rightarrow OH^{\bullet} + H^{+} \tag{18}$$

$$e^{-} + PB\ (-[FeIII - CN - FeII]-) \rightarrow PW(-[FeII - CN - FeII]-) \tag{19}$$

E de uma maneira geral o processo de foto redução pode ser descrito a partir da equação 20.

$$Fe_4^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]_3 + h\upsilon + C^+ \rightarrow CFe_4[Fe(CN)]_3 \quad (20)$$

O processo inverso também ocorre, ou seja, o Branco da Prússia pode ser oxidado a Azul da Prússia na ausência de luz e exposição ao ar. O processo de oxidação acarreta na liberação dos cátions.

Neste trabalho, o ensaio de foto adsorção foi realizado para três metais alcalinos, Lítio, Potássio e Césio usando os materiais formados a partir da heterojunção de sílica//titânia//PB e Titânia//PB.

5.3 – Ensaio de foto-sorção assistido

O ensaio de foto sorção, na presença dos metais alcalinos, foi realizado utilizando as amostras desenvolvidas neste trabalho.

As soluções iniciais para os metais alcalinos foram preparadas a partir dos cloretos dos cátions nas concentrações 150, 660 e 250 µM para o Césio, Lítio e Potássio respectivamente.

50 mg de amostra foram dispersas em 50 mL em soluções distintas, preparadas nas concentrações iniciais estabelecidas para o Césio, Lítio e Potássio. A concentração de amostra em relação ao volume de solução utilizada foi de 1 g/ 1 L.

Na tabela a seguir estão mostradas as concentrações iniciais para os cátions em cada solução e as concentrações das amostras em função do volume da solução.

Tabela 11 – Concentrações iniciais dos íons dos metais alcalinos e concentração amostra/solução utilizadas no ensaio de foto-sorção.

Amostra	[Amostra/solução] g/L	[Cs^+] µM	[Li^+] µM	[K^+] µM
NTPB	1	150	660	250
STPB	1	150	660	250
ACTPB	1	150	660	250
ASTPB	1	150	660	250

O experimento de foto sorção assistida foi dividido em três etapas. A primeira consistiu em avaliar a capacidade de adsorção dos cátions dos metais alcalinos na estrutura das amostras

na ausência de luz, a segunda, na presença de radiação e uma terceira etapa, que teve como objetivo avaliar a liberação dos cátions no processo de oxidação (ausência de luz e exposição ao ar durante 24 horas) do Azul da Prússia.

Na primeira etapa, as soluções preparadas como descrito na tabela 7, foram agitadas durante 90 min na ausência de luz, depois desse procedimento uma alíquota foi retirada e filtrada utilizando um filtro para cromatografia de 0,22 µ*m*.

A segunda etapa consistiu em avaliar o efeito da luz em relação a capacidade de incorporação dos cátions na estrutura do PB. A solução foi irradiada utilizando uma lâmpada de Xe/Hg de 150W durante 90 min a temperatura ambiente. A lâmpada foi posicionada a 7,0 cm da parede do reator como mostra a figura a seguir.

Figura 36 – Esquema experimental do ensaio de foto-sorção.

Novamente uma alíquota foi tirada e filtrada. Ao final do processo de foto-sorção foi possível notar a mudança de coloração do material, indicando que a redução do PB a PW ocorreu. É importante notar que a mudança na coloração foi diferente entre os materiais e dependente do metal alcalino presente na solução. A figura a seguir mostra o material antes e depois da redução para amostra ASTPB, em relação ao césio, potássio e lítio (posição da figura).

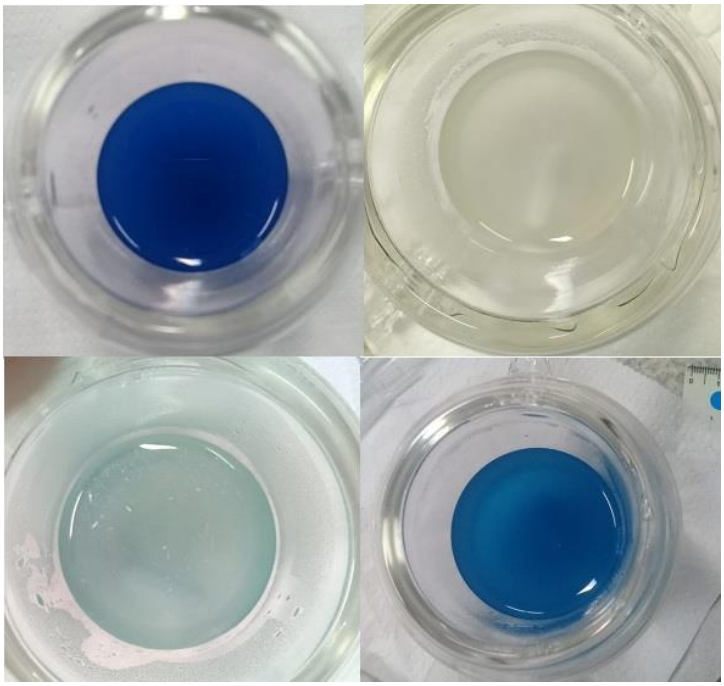


Figura 37 – Antes e depois da redução para amostra ASTPB, em relação ao césio, potássio e lítio (posição da figura).

Uma terceira alíquota foi retira e filtrada depois de 24 horas do ensaio de foto-sorção, o objetivo dessa terceira etapa foi de avaliar a capacidade de liberação dos metais alcalinos devido à oxidação do PB. A seção a seguir descreve como foram determinadas as concentrações nas alíquotas.

5.4 – Cromatografia de íons (Determinação analítica das concentrações dos cátions)

A concentração presente em cada alíquota obtida nas três etapas foi determinada a partir da técnica de cromatografia de íons. Inicialmente, foram obtidas soluções a partir dos cloretos de cada cátion dos metais alcalinos cujas concentrações foram estimadas em valores escolhidos como mostra a tabela 12. Para determinar a concentração analítica dos metais alcalinos, presente em cada alíquota, foi necessário fazer um cromatograma para cada uma das soluções correspondente ao metal alcalino, em seguida, uma curva analítica de calibração para cada cátion foi construída como mostram as figuras a seguir.

A tabela a seguir mostra as concentrações utilizadas em µM para fazer as curvas analíticas do Césio, Lítio e Potássio.

Tabela 12 – Concentrações dos metais alcalinos utilizadas para fazer as curvas analíticas.

Metal Alcalino	Concentrações (µM)							
Césio	45 (2)	113 (3)	226 (4)	452 (5)	903 (8)	1350 (9)	1800(10)	2260 (12)
Lítio	144 (3)	360 (5)	720 (7)	1440 (9)	2880 (13)	3600 (15)	--	--
Potássio	26 (1)	64 (2)	128 (3)	256 (4)	511 (6)	639 (6)	--	--

O processo de calibração consiste em um método analítico baseado no método de mínimos quadrados. A equação que descreve a curva é uma equação da reta como mostrado a seguir:

$$Y = a + bX \tag{21}$$

Onde a é o intercepto e b é coeficiente angular da reta, ambos valores foram determinados a partir do ajuste linear da curva de calibração. Dessa maneira, os valores das concentrações para cada alíquota puderam ser facilmente determinados fazendo uma relação direta da equação que descreve o ajuste linear da curva analítica com a área do pico da amostra cuja concentração é desconhecida. As figuras a seguir mostram as curvas analíticas para o Césio, Lítio e Potássio, os respectivos valores do coeficiente angular, intercepto e coeficiente de correlação ($\boldsymbol{R}^{\wedge 2}$) são apresentados nos gráficos.

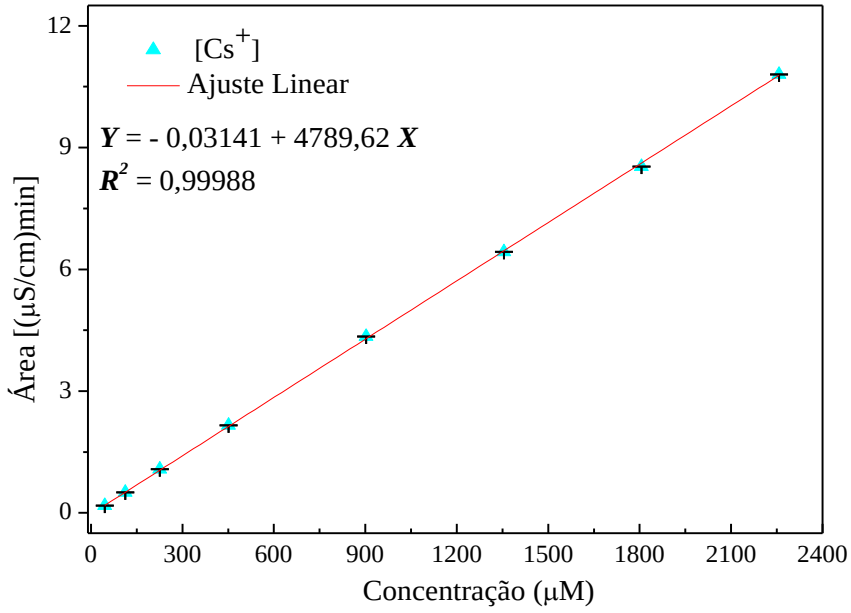


Figura 38 – Curva analítica obtida para o cátion Césio (Cs^+).

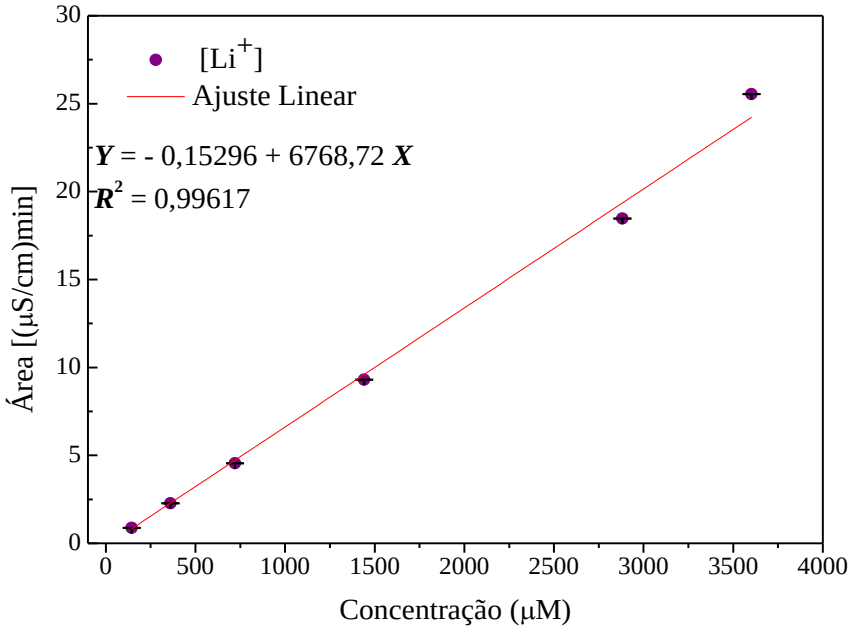


Figura 39 – Curva analítica obtida para o cátion Lítio (Li^+).

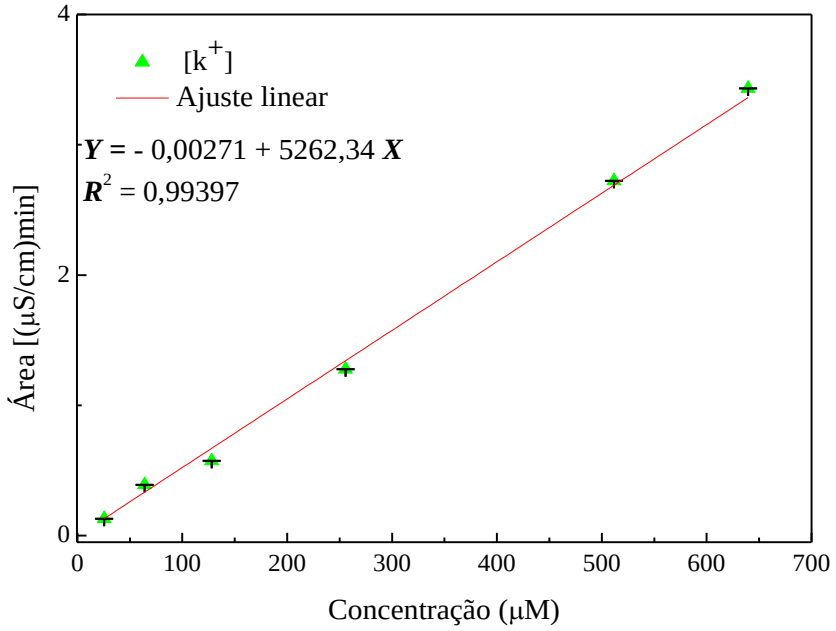


Figura 40 – Curva analítica obtida para o cátion Potássio (K+).

Para todas as curvas analíticas, o coeficiente de correlação (***R***$^{\wedge 2}$) obtido foi muito próximo de 1, isto indica uma correlação linear quase que perfeita entre a área do pico e a concentração de cada analito para cada alíquota analisada.

5.5 – Resultados e discussões

Nos tópicos a seguir serão apresentados os resultados do ensaio de foto-sorção assistida, na presença dos metais alcalinos e utilizando os materiais desenvolvidos neste trabalho. A discussão será pautada em comparar a capacidade de incorporação dos cátions na estrutura do PB, em relação às amostras suportadas em sílica (STPB, ACTPB e ASTPB) com aquela sem suporte (NTPB). As concentrações de cada alíquota foram obtidas através da técnica de cromatografia de íons. Os resultados são descritos em sub seções que correspondem aos cátions Lítio, Césio e Potássio.

5.5.1 – Lítio

A figura 41 mostra a variação na concentração de lítio em função do tempo de reação para as amostras NTPB, STPB, ACTPB e ASTPB.

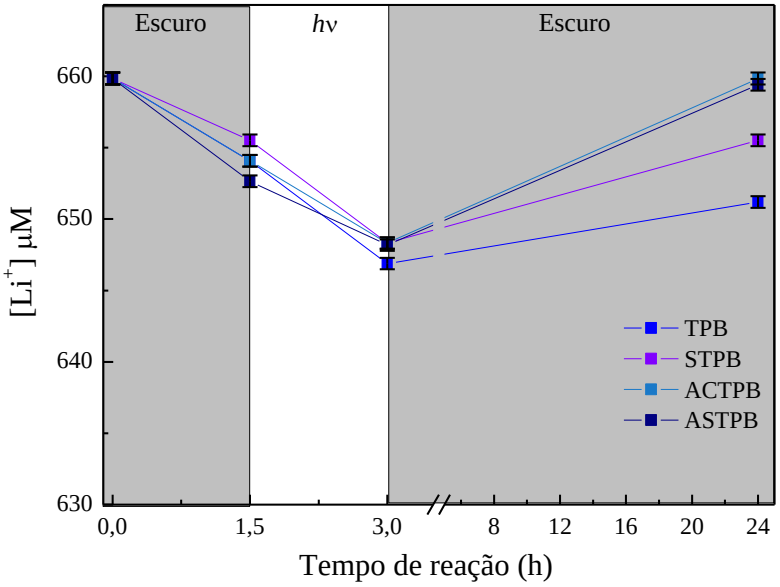


Figura 41 – Etapas do ensaio de foto-sorção assistida realizado com o metal alcalino Li^+.

No gráfico são apresentadas as três etapas do ensaio de foto-sorção assistida realizado para o metal alcalino lítio. A concentração de lítio diminui moderadamente após as duas primeiras etapas do ensaio. A amostra com maior capacidade de sorção de Li^+ em sua estrutura é a nanopartícula NTPB. A concentração de lítio presente na solução em função do tempo foi comparada com a quantidade de lítio incorporada na estrutura do PB. A quantidade incorporada na estrutura do PB dos metais alcalinos em função do tempo de sorção é dada pela seguinte equação [216]:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \tag{22}$$

Onde q_t é a quantidade adsorvida dos metais alcalinos pelo adsorvente (mol.g^{-1}), C_0 é a concentração inicial do cátion antes do ensaio de foto-sorção (mol.L^{-1}); C_f é a concentração

final (mol.L^{-1}) após o procedimento de incorporação dos cátions na estrutura do PB, *m* é a massa do adsorvente (g) e *V* é o volume (*L*) da solução dos metais alcalinos colocados em contato com o material adsorvente. Os valores de q_t foram estimados para a segunda etapa do ensaio de foto-sorção assistida (presença de luz). Na tabela 13 estão apresentados os valores estimados para q_t.

Tabela 13 – Valores q_t estimados após o ensaio de foto-sorção com Li^+.

Amostra	q_t (μmol.g^{-1})
NTPB	12,9 (4)
STPB	11,5 (4)
ACTPB	11,4 (4)
ASTPB	11,7 (4)

Para este metal alcalino, o suporte de sílica não corrobora significativamente na capacidade de sorção. Este pode ser um indício de que a distribuição do PB, em termos de área superficial devido à heteroestrutura, não influencia na maneira em que o Li^+ é sorvido na estrutura do PB e nem que há uma interação entre a sílica e o metal alcalino. A capacidade reduzida de incorporação do lítio, quando comparada com a do césio e potássio, na estrutura do PB, independente do material, pode ser explicada a partir do raio hidratado deste metal alcalino (raio de Stokes) [215], que é maior (0,238 nm) do que o raio dos sítios intersticiais característicos da estrutura do PB de (0,16 nm) [214], como mostra a tabela 10. No gráfico a seguir são mostrados os valores de q_t em função da área superficial de cada material.

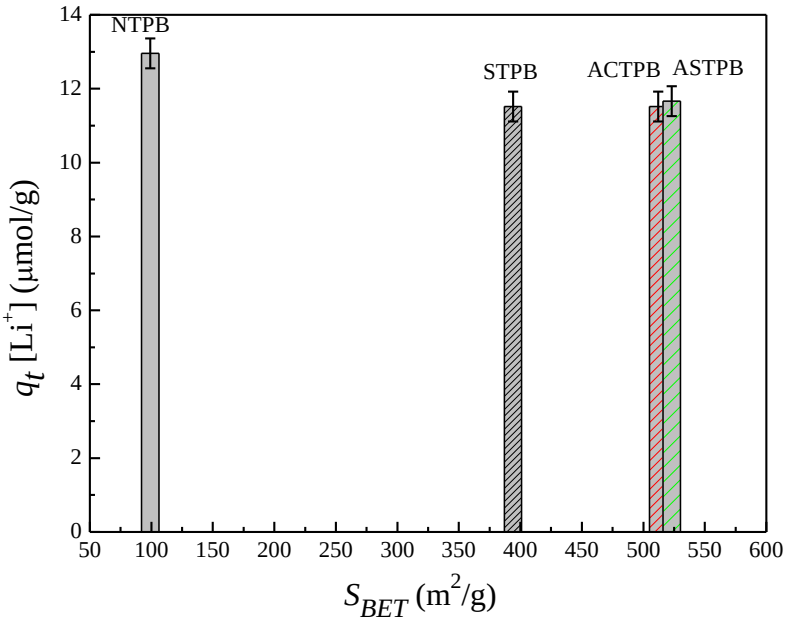


Figura 42 – Valores de q_t em função da área superficial (S_{BET})estimados para as amostras NTPB, STPB, ACTPB e ASTPB.

O mecanismo de incorporação de cátions de metais alcalinos nos defeitos estruturais do PB por compensação de cargas é complexo e não muito conhecido. Além do tamanho do cátion, outros parâmetros físico-quimicos, como a energia de desidratação ($Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$), definem a facilidade de incorporação dos íons na estrutura do PB. Alguns estudos mostraram que no procedimento de incorporação do Li^+ nos defeitos ocorre no canal de entrada dos sítios intersticiais da estrutura do PB e que os íons são parcialmente desidratados, restando apenas uma molécula de água em sua esfera de coordenação, indicando que não existe troca entre íons e água no processo de adsorção e difusão de íons pequenos como o Li^+ através da estrutura do PB [217–219].

Este efeito pode ser constatado após a estimativa do percentual de remoção (%*R*) dos cátions, através da seguinte equação:

$$\%R = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0}\right) * 100 \qquad (23)$$

Novamente, os valores foram estimados para a segunda etapa do ensaio de foto-sorção com Li^+ e estão apresentados na tabela a seguir.

Tabela 14 – Valores estimados para o percentual de remoção (%R) após o ensaio de foto-sorção assistida com metal alcalino Li^+.

Amostra	(*%R*)
NTPB	1,96
STPB	1,75
ACTPB	1,74
ASTPB	1,77

A quantidade máxima adsorvida q_t de Li^+ na estrutura do PB para cada amostra utilizada no ensaio de foto-sorção pode ser melhor visualizada a partir do gráfico de q_t em função da concentração de Fe/TiO_2 determinada através da técnica de *FRX* presente em cada material. A amostra que apresentou a máxima adsorção de Li^+ em função da concentração de Fe/TiO_2 foi a NTPB.

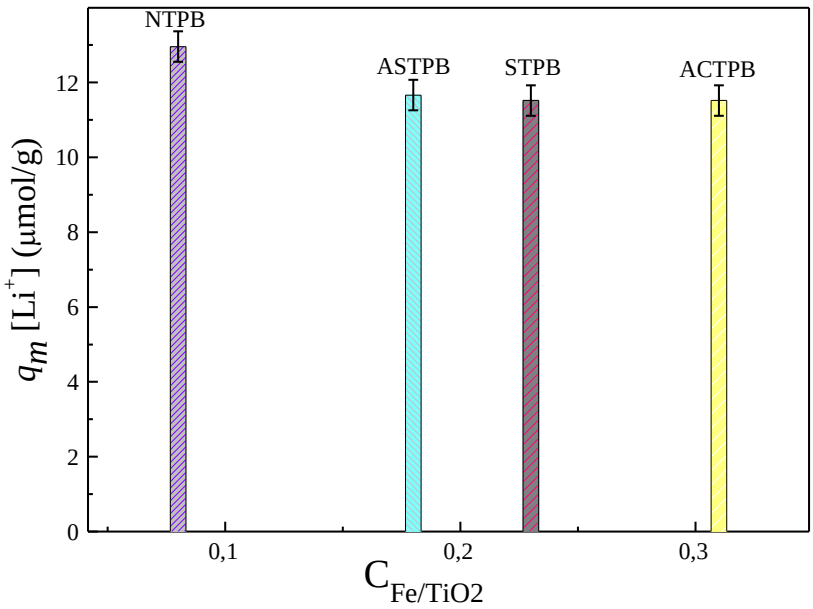


Figura 43 – Quantidade máxima adsorvida de Li^+ em função da concentração Fe/TiO_2.

5.5.2 – Césio

A figura a seguir mostra as três etapas do ensaio de foto-sorção assistida realizado para o metal alcalino Césio utilizando as amostras NTPB, STPB, ACTPB e ASTPB.

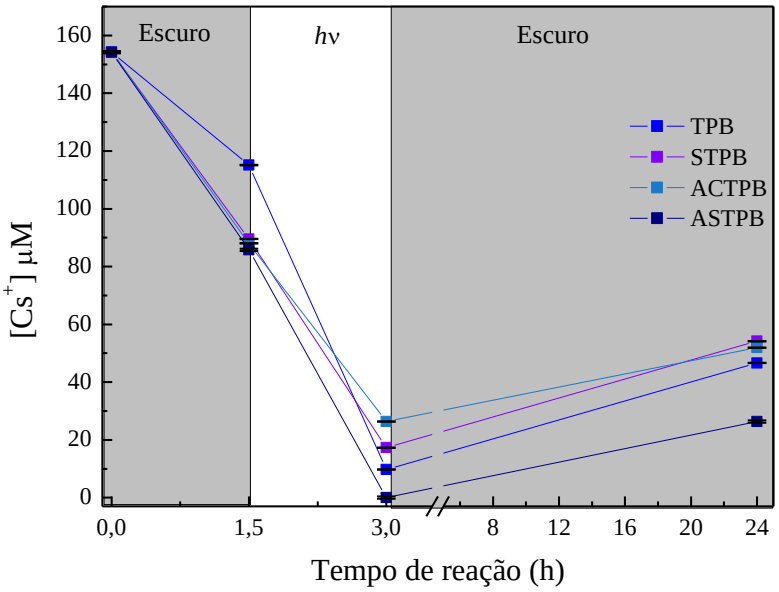


Figura 44 – Etapas do ensaio de foto-sorção assistida realizado para o metal alcalino Cs^+.

A concentração de césio diminui consideravelmente após a primeira etapa do ensaio foto-sorção assistida (ausência de luz), este efeito pode ser notado em todos os materiais, entretanto as amostras suportadas em sílica apresentam uma maior capacidade de sorção. O intrínseco mecanismo de sorção de Cs^+ na estrutura do PB ainda não é esclarecido. Muitos são os estudos com o intuito de esclarecer este mecanismo. Sabe-se que a facilidade de incorporar o íon Cs^+ na estrutura do PB pode ser atribuída à seletividade iônica em termos do tamanho do raio hidratado do íon (raio de Stokes) ($Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$) [213].

A capacidade de sorção de Cs^+, na ausência de luz depende do número de sítios de defeitos cristalinos do Azul da Prússia coordenados por moléculas de água oriundos das vacâncias do tipo $[Fe^{2+}(CN)_6]^{-4}$ [211].

A considerável sorção de Cs^+ na estrutura do Azul da Prússia, na ausência de luz, pode ser um mecanismo de adsorção química. Ishizaki et al. reportaram que os íons de césio são capturados exclusivamente nos sítios dos defeitos intersticiais da rede cristalina preenchidos com moléculas de coordenação de água, neste processo, quando um íon de Cs^+ ocupa esses sítios hidrofílicos um próton é eliminado da molécula de coordenação de agua do Fe(III) [211].

Ruankaew et al. reportaram que o mecanismo de incorporação de cátions de metais alcalinos na estrutura do PB tem uma dependência com o tamanho do raio iônico, ou seja, íons maiores (K^+ e Cs^+) e menores (Li^+ e Na^+) são adsorvidos em diferentes locais na estrutura do PB e por diferentes mecanismos. Íons maiores, como o Cs^+ são adsorvidos no centro da vacância intersticial, neste processo uma molécula de água é removida deste defeito e não há nenhuma distribuição de moléculas de água, o que indica que o PB adsorve íons de Cs^+ e K^+ completamente desidratados. Isto reforça resultados experimentais que sugerem um mecanismo de troca entre moléculas de água e os íons adsorvidos na estrutura do Azul da Prússia [217]. Na tabela a seguir são mostrados os valores do percentual de remoção (*%R*) para esta etapa do ensaio de foto-sorção assistida.

Tabela 15 – Valores estimados para o percentual de remoção (%R) após a primeira etapa do ensaio de foto-sorção assistida com metal alcalino Cs^+.

Amostra	(*%R*)
NTPB	25
STPB	42
ACTPB	43
ASTPB	44

As amostras suportadas em sílica adsorveram cerca de 40 % de Césio em sua estrutura, isto pode ser atribuído à alta área superficial destes materiais em relação à amostra sem suporte, ou seja, fatores como a distribuição de TiO_2 e consequentemente de PB na estrutura porosa do suporte de sílica influenciam de maneira favorável na adsorção de íons mais seletivos como o Cs^+.

A primeira etapa do ensaio de foto-sorção assistida foi realizada, de maneira idêntica, com as amostras sem o Azul da Prússia, incluindo a amostra NT, sem suporte de sílica, cuja finalidade foi de verificar se ocorre certa sorção de íons Cs^+ no suporte de sílica. Os resultados são mostrados no gráfico a seguir em termos do percentual de remoção *%R* em função da área superficial S_{BET}.

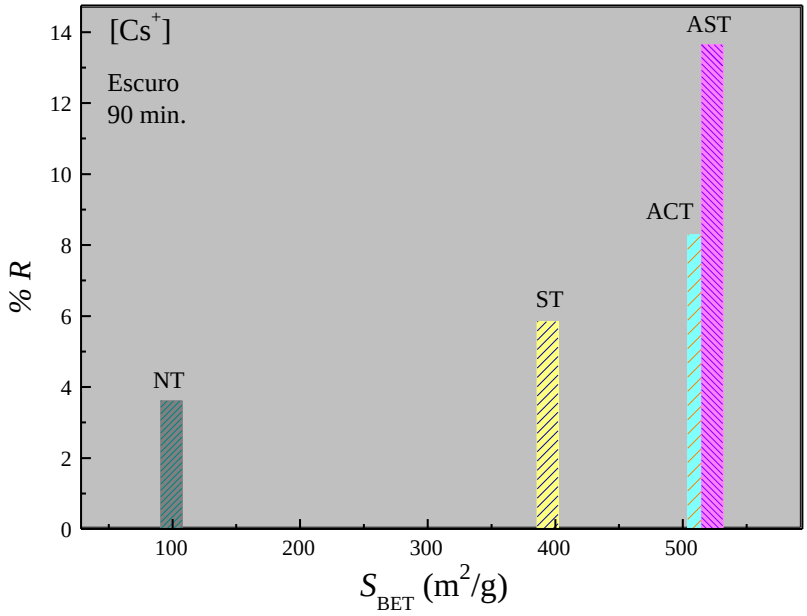


Figura 45 - Percentual de remoção (%R) após a primeira etapa do ensaio de foto-sorção assistida com metal alcalino Cs^+ estimado para as amostras sem PB.

As amostras suportadas em sílica possuem uma certa capacidade de sorção de Cs^+, a amostra que apresentou o maior percentual de remoção foi o aerogel AST (14%). Na superfície destes materiais, em condições de pH acima do ponto de carga zero a carga líquida da superfície é negativa devido a presença de espécies do tipo $Si\text{-}O^{(-1)}$, grupos silanóxidos, responsáveis pela adsorção dos íons de Cs^+.

A adsorção de Cs^+ aumenta significativamente após a reação foto-redução do Azul da Prússia, neste processo, os íons de Cs^+ são adsorvidos simultaneamente enquanto o PB é reduzido. A Amostra que apresentou a maior capacidade de sorção de Césio foi ASTPB, este material foi capaz de adsorver completamente a quantidade de Cs^+ presente na solução. A quantidade máxima (q_t) sorvida de Cs^+ em função de cada amostra foi calculada a partir da equação (22). Os resultados são mostrados na tabela a seguir.

Tabela 16 – Valores de q_t estimados para o Cs^+ após a segunda etapa do ensaio de foto-sorção assistido.

Amostra	q_t (μmol.g^{-1})
NTPB	144 (6)
STPB	137 (1)
ACTPB	128 (2)
ASTPB	154 (2)

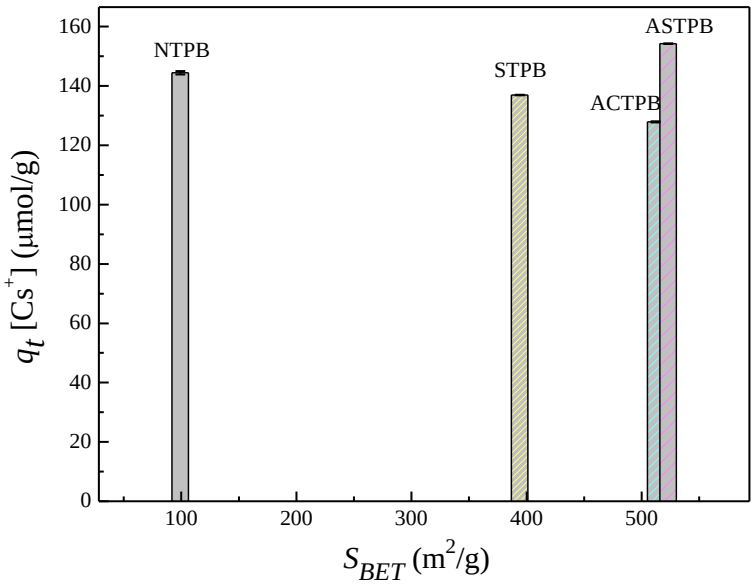


Figura 46 – Valores de q_t em função da área superficial (S_{BET})estimados para as amostras NTPB, STPB, ACTPB e ASTPB.

Todas as amostras apresentaram uma boa capacidade de incorporar os íons de Cs^+, já que o Césio é o cátion mais seletivo, como já discutido. Vale ressaltar que neste trabalho todos materiais apresentaram uma resposta de adsorção de Cs+ significativamente maior do que aquela reportada por Kim e colaboradores [220], interessante notar que em termos comparativos de concentração amostra/volume de solução utilizados, a empregada neste trabalho representa 1/5 daquela utilizada por kim et al. sugerindo novamente a notável contribuição dos suportes de sílica. Os valores estimados para o percentual de remoção *%R*, após o processo foto-redução são mostrados na tabela a seguir

Tabela 17 – Percentual de remoção %R estimado após o ensaio de foto-sorção utilizando o metal alcalino Cs^+.

Amostra	(*%R*)
NTPB	94
STPB	89
ACTPB	83
ASTPB	100

A eficiência das amostras STPB e ACTPB é praticamente a mesma, contudo, amostra STPB é caracterizada com uma quantidade maior de TiO_2 (28 %) e de Fe (6%), enquanto que

a amostra ACTB é caracterizada com uma quantidade menor de TiO_2 (13%) e Fe (4%), por este motivo o desempenho da amostra ACTPB é um pouco menor do que aquele observado nas demais amostras com suporte de sílica, ainda vale ressaltar que a mesma tem uma excelente capacidade de adsorção de Cs^+, sugerindo que o suporte amorfo de sílica contribui em uma melhor distribuição de TiO_2/Fe do que o ordenado característico da SBA-15.

Numa primeira análise de comparação entre as amostras com maior capacidade de adsorção, NTPB (sem suporte) e ASTPB (com suporte), as eficiências não diferem consideravelmente. Por outro lado, a amostra ASTPB é caracterizada por uma menor quantidade de TiO_2 (50 %) em sua estrutura, enquanto que a quantidade de Fe (6%) é a mesma para os dois materiais, corroborando com o fato de que o suporte com estrutura porosa e alta área superficial influência de maneira relevante na incorporação do Césio, em termos de distribuição de TiO_2/PB no suporte de sílica. Este efeito pode ser melhor visualizado no gráfico da quantidade máxima adsorvida q_t em função da concentração de Fe/TiO_2 determinada através da técnica de *FRX* presente em cada material.

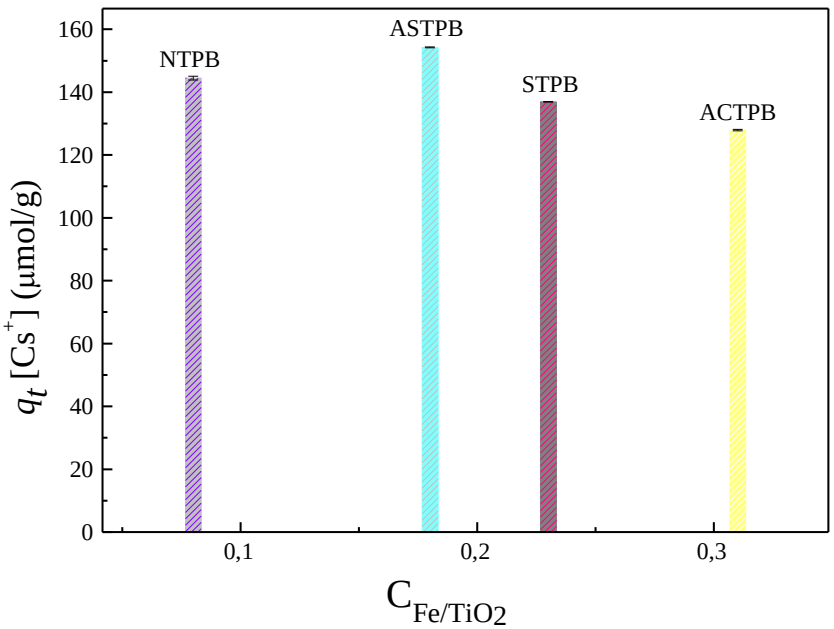


Figura 47 – Quantidade máxima adsorvida de Cs^+ em função da concentração Fe/TiO_2.

Para amostra ASTB não ocorre a saturação de césio no processo de foto-redução, devido a este interessante comportamento, foi realizado um segundo ensaio de foto-sorção de césio utilizando somente a amostra ASTPB, com uma concentração inicial deste metal alcalino uma ordem de grandeza maior (2180 µM) do que aquela em que o primeiro experimento foi

realizado. A primeira etapa teve a duração de 2 horas de sorção na ausência de luz, a segunda, um tempo de 2 horas de exposição à luz, a terceira etapa foi idêntica àquela já descrita, a concentração de amostra em relação ao volume de solução utilizada foi a mesma de de 1 g/ 1 L. figura 48 mostra a variação na concentração de Césio em função do tempo de reação para a amostra ASTPB.

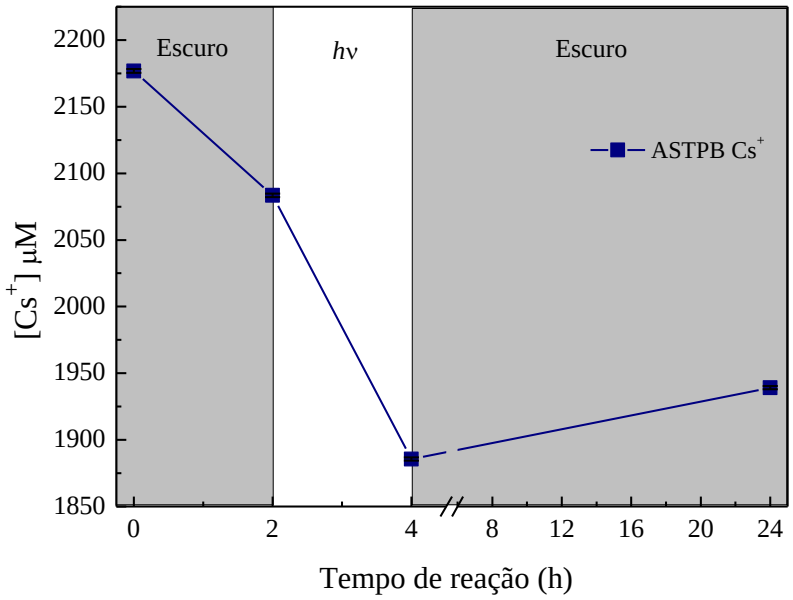


Figura 48 – Ensaio de Foto-redução com o metal alcalino Cs^+ utilizando a amostra ASTPB.

A concentração diminui de maneira considerável na primeira etapa do ensaio (ausência de luz), indicando que com o aumento da concentração de íons Cs^+ e do tempo de sorção favoreceu a quantidade adsorvida de césio. O mesmo efeito pode ser constatado na segunda etapa do ensaio, quando ocorre a foto-redução na estrutura do PB, o material apresenta uma excelente resposta de incorporação dos íons de césio. No gráfico a seguir são mostradas as quantidades de sorção de césio em função do tempo em comparação com o primeiro ensaio ($C_0 = 160\ \mu M$) e o segundo ($C_0 = 2180\ \mu M$).

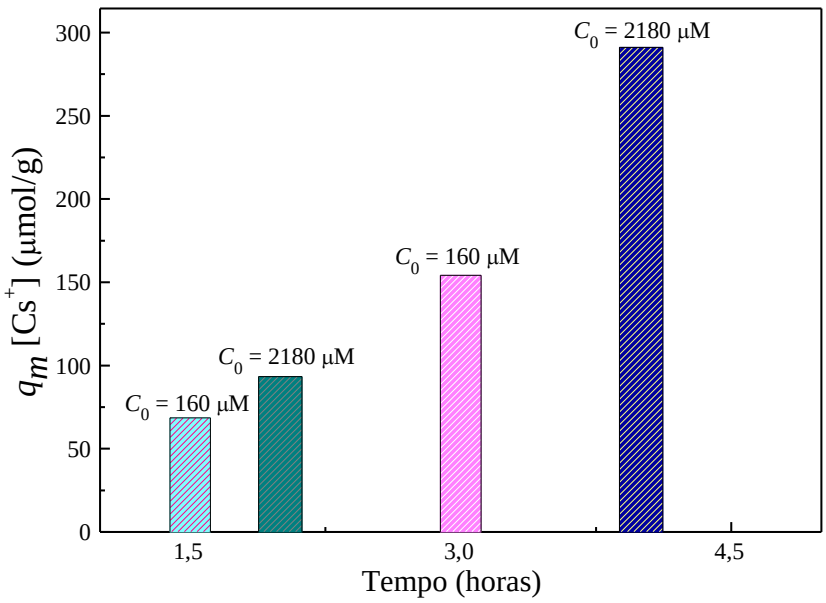


Figura 49 – Valores de q_t estimados para o Cs^+ em função do tempo em comparação com o primeiro ensaio ($C_0 = 160\ \mu M$) e o segundo ($C_0 = 2180\ \mu M$).

Considerando a etapa de foto-redução, para os diferentes ensaios, pode-se notar que a quantidade de sorção dos cátions de Césio na estrutura da amostra ASTPB praticamente dobra com o aumento da concentração e tempo de reação.

O notável desempenho da amostra ASTPB é atribuído à alta área superficial e considerável volume de poros do suporte de sílica, o que corrobora em uma melhor distribuição do TiO_2/PB. A redução do PB à PW no ensaio de foto-sorção foi completa para este material como mostra a figura a seguir.

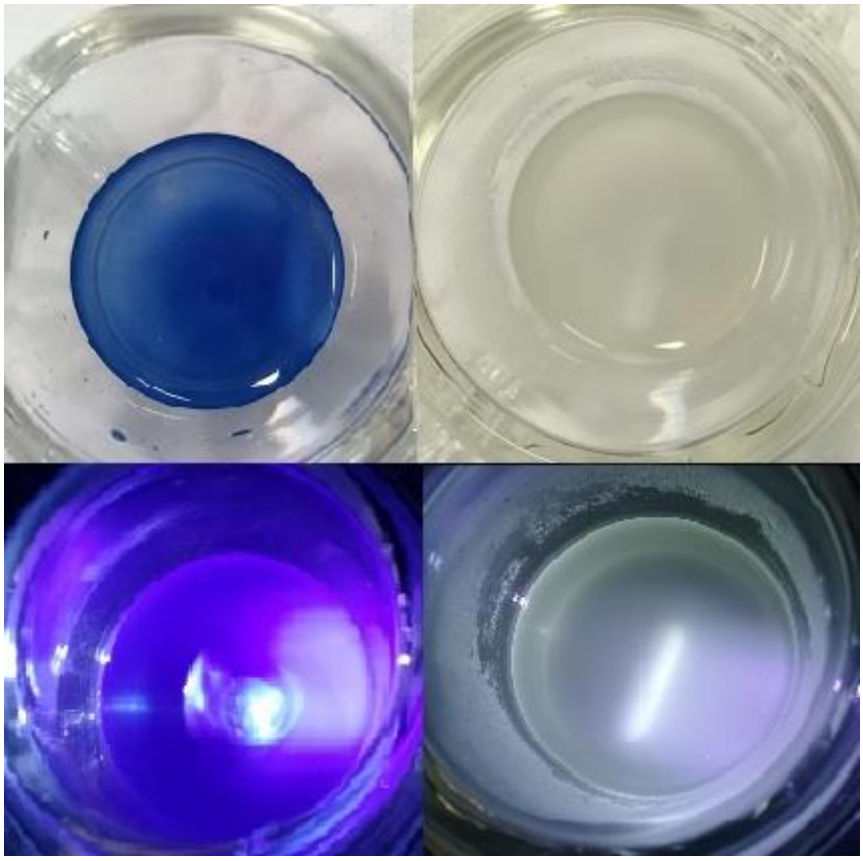


Figura 50 – Foto-redução completa do PB a PW no ensaio de foto-sorção com Cs^+.

5.5.3 – Potássio

O gráfico mostra a variação da concentração de íons de potássio em função das etapas do ensaio de foto-sorção assistido.

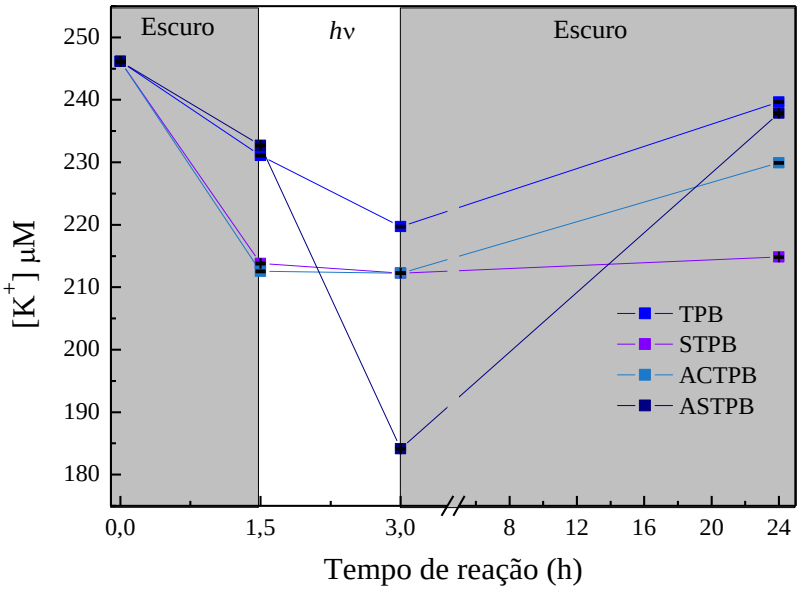


Figura 51 – Etapas do ensaio de foto-sorção assistido realizado para o metal alcalino K^+.

A concentração de Potássio na primeira etapa do ensaio de sorção diminui para todos os materiais, entretanto as amostras STPB e ACTPB apresentaram uma capacidade maior de incorporação nesta etapa, em contra partida, a incorporação de K^+ na estrutura das amostras STPB e ACTPB não aumenta na etapa de foto-redução, sugerindo que apesar da seletividade iônica (Cs^+> K^+> Na^+> Li^+), ocorre uma saturação de K^+ na estrutura destes dois materiais. O mesmo pode ser observado para amostra sem suporte de sílica NTPB, exceto que há uma certa resposta fotoativa na segunda etapa do ensaio. A amostra ASTPB apresentou a melhor resposta de incorporação de íons K^+, quase exclusivamente na etapa de foto-redução. Na tabela 18 são mostrados os valores estimados de q_t após a segunda etapa do ensaio de foto-sorção assistida.

Tabela 18 – Valores de q_t estimados para o K^+ após a segunda etapa do ensaio de foto-sorção assistido.

Amostra	q_t (μmol.g^{-1})
NTPB	26 (2)
STPB	34 (2)
ACTPB	33 (1)
ASTPB	62 (1)

No gráfico (figura 52) são mostrados os valores de q_t após a segunda etapa do ensaio de sorção utilizando íons K^+ em função da área superficial.

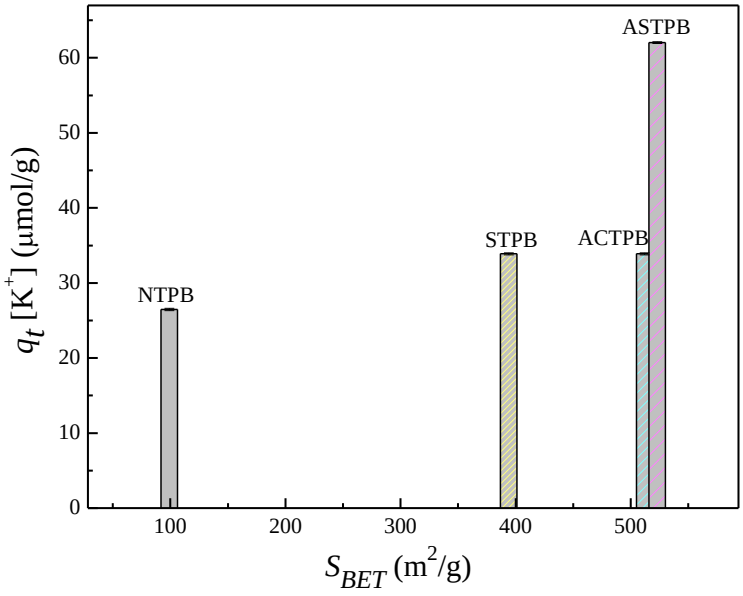


Figura 52 – Valores de q_t obtidos após a segunda etapa do ensaio de foto-sorção assistida com K^+.

O processo de incorporação dos íons K^+ na estrutura do PB no processo de foto-redução pode ser descrito de maneira análoga ao do césio. A adsorção dos íons de K^+ também ocorre no centro da vacância intersticial com a remoção de uma molécula de água dos defeitos intersticiais. O PB adsorve íons de Potássio completamente desidratados. Ruankaew et al. mostraram que não há nenhuma distribuição de moléculas de água na estrutura do Azul da Prússia no processo de adsorção desses íons [217].

A baixa capacidade de incorporação de potássio na estrutura do PB, quando comparada ao césio, pode ser atribuída à maior energia de desidratação do potássio ($Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+$

> Cs^+). Na tabela a seguir são mostrados os valores do percentual de remoção *%R* obtidos após o processo de foto-redução do PB.

Tabela 19 - Percentual de remoção %R estimado após o ensaio de foto-sorção utilizando o metal alcalino K^+.

Amostra	(*%R*)
NTPB	11
STPB	14
ACTPB	13
ASTPB	26

A amostra ASTPB apresentou o maior percentual de remoção *%R*, este é mais um indicio de que o suporte com estrutura porosa e alta área superficial influência de maneira relevante na incorporação dos cátions dos metais alcalinos, vale ressaltar que este é o material suportado em sílica que apresentou maior quantidade de TiO_2 (50 %) em sua estrutura, enquanto que a quantidade de Fe (6%) é a mesma encontrada para a amostra sem suporte (NTPB). Este efeito pode ser melhor visualizado no gráfico da quantidade máxima adsorvida q_t em função da concentração de Fe/TiO_2 determinada através da técnica de *FRX* presente em cada material.

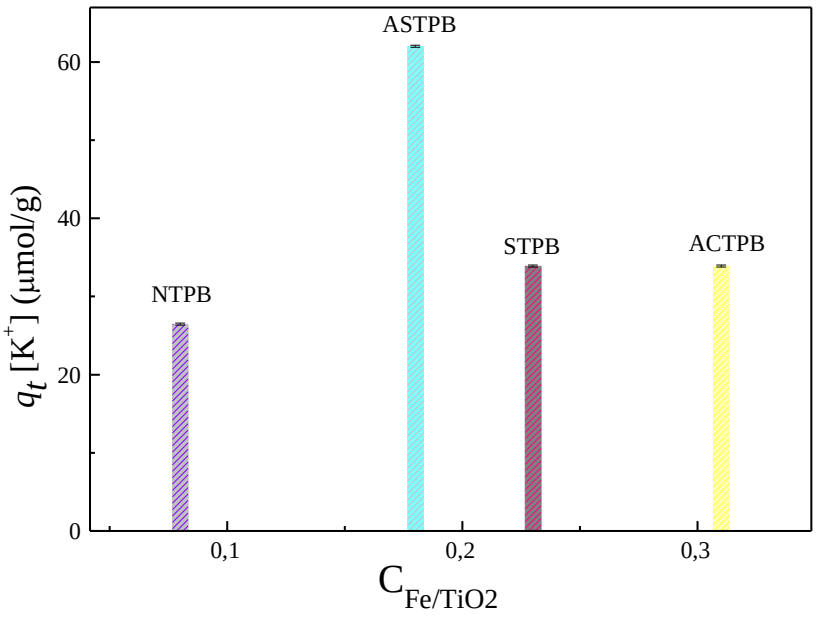


Figura 53 – Quantidade máxima adsorvida de K^+ em função da concentração Fe/TiO_2.

Com o intuído de compreender e validar o mecanismo de incorporação de íons K^+ na estrutura do PB, uma cinética de adsorção foi realizada utilizando a amostra ASTPB que apresentou a maior capacidade de adsorção de K^+.

O ensaio cinético foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa, a solução inicial utilizada no ensaio de foto-sorção foi agitada durante 24 horas na ausência de luz (tempo de equilíbrio). O intuito desta etapa foi de avaliar se a adsorção de potássio aumenta com o tempo de contato com o PB, depois desse procedimento uma alíquota foi retirada (t = 0) e filtrada utilizando um filtro para cromatografia de 0,22 µ*m*.

A segunda etapa consistiu em avaliar o efeito da luz em relação a capacidade de incorporação de potássio na estrutura do PB em um tempo maior de exposição do material ao cátion na ausência de luz. A solução foi irradiada durante 180 min. As alíquotas foram tiradas nos tempos de 15, 30, 45, 90 e 180 minutos. O gráfico a seguir mostra a curva da cinética.

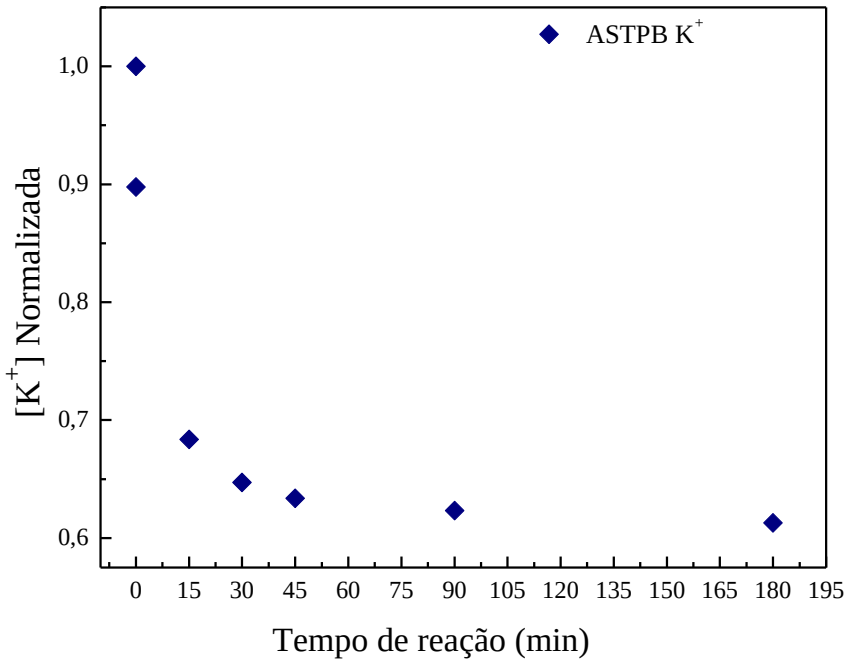


Figura 54 – Curva cinética de sorção de íons K^+ utilizando a amostra ASTPB.

A investigação da cinética de sorção permite a determinação da ordem empírica da reação e a capacidade de adsorção, isto é possível aplicando um modelo de cinética de reação.

Também é possível aplicar o modelo difuso para investigar as limitações nas etapas da cinética de sorção.

A figura 54 mostra a diminuição da concentração de íons K^+ em função do tempo de irradiação. A taxa de reação de sorção pode ser expressa como uma função da variação da concentração. O mecanismo intrínseco que rege a incorporação de metais alcalinos na estrutura do Azul da Prússia pode ser descrito a partir de um modelo cinético, a ordem da reação é de pseudo-segunda-ordem porque é baseada na capacidade de sorção do sólido e pode ser determinada através da linearização da taxa de reação. A maioria das reações que envolvem a sorção em uma fase sólida tem como característica a pseudo-segunda-ordem. O modelo da cinética de reação assume que a taxa de reação é limitada por um único processo ou que o mecanismo ocorre em uma classe única de sítios. A taxa de reação *dQ* / *dt* pode ser escrita a partir da equação diferencial [221,222]:

$$\frac{d_Q}{d_t} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \tag{24}$$

Onde K_0 (g/μmol.min) é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda-ordem, *t* é o tempo em minutos, Q_t e Q_e (μmol/g) são a capacidade de adsorção em função do tempo e no equilíbrio respectivamente.

A partir da integração da equação 24, com as condições de contorno t = 0 até t = t e Q_t= 0 até Q_t = Q_t e rearranjando os termos foi possível obter a linearização da taxa de reação:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{K_0 {Q_e}^2} \tag{25}$$

O modelo cinético de pseudo-segunda-ordem foi aplicado nos dados experimentais obtidos para a cinética de adsorção com potássio. A análise dos resultados mostrou que a curva de *t* / Q_t versus *t* é linear, confirmando a presença de uma pseudo-segunda-ordem. Os valores de Q_t e K_0 são obtidos a partir do ajuste linear da reta, onde a inclinação é *t* / Q_e e o intercepto 1 / $K_0{Q_e}^2$. O gráfico *t* / Q_t versus *t* e o ajuste linear são mostrados a seguir.

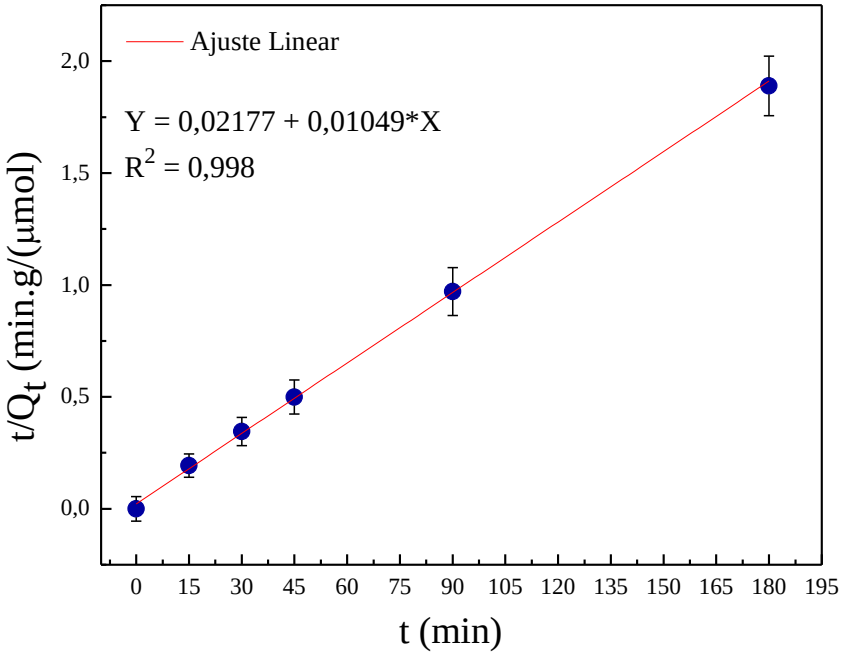


Figura 55 – Curva do modelo cinético de pseudo-segunda-ordem aplicado nos dados experimentais obtidos a partir da cinética de sorção com o K^+.

Os valores da capacidade de adsorção no equilíbrio Q_e, da constante da taxa de adsorção K_0 , do coeficiente de correlação R^2 e do percentual de remoção $\%R$ são mostrados na tabela a seguir.

Tabela 20 – Valores obtidos para o modelo cinético.

Q_e (µmol/g)	K_0 (g/µmol.min)	R^2	$\%R$
95	0,0051	0,998	39

O valor do coeficiente de correlação R^2 sugere que o modelo de pseudo-segunda-ordem pode ser aplicado de forma consistente aos dados obtidos. Este resultado corrobora com o fato de que o mecanismo de foto-incorporação é descrito por adsorção química.

Capítulo 6

Conclusões

6 - Conclusões

No contexto deste trabalho, materiais fotoativos nanoestruturados foram obtidos a partir da heterojunção dos semicondutores titânia (TiO_2) e o hexacianometalato Azul da Prússia (PB) suportados em distintas matrizes de sílica, cujo objetivo foi de promover e aprimorar o processo de foto-sorção dos metais alcalinos Césio, Lítio e Potássio. Aerogéis de sílica-titânia e a sílica mesoporosa SBA-15 decorada com TiO_2 foram obtidos a partir do processo sol-gel. Diferentes rotas sintéticas foram empregadas para deposição controlada de titânia na superfície da sílica enquanto que o semicondutor Azul da Prússia foi depositado na superfície da titânia pelo método de fotodeposição.

A amostra ST foi obtida a partir da incorporação da titânia na superfície da sílica mesoporosa SBA-15 utilizando de uma rota de síntese previamente estabelecida em nosso grupo de pesquisa. O controle de morfologia e deposição da titânia na superfície da sílica foi obtido a partir da hidrólise do precursor de titânio em uma mistura de solventes, especificamente, uma mistura de isopropanol e etanol (¾ etanol e ¼ de isopropanol). O tratamento hidrotérmico foi empregado para promover a formação da fase cristalina anatase.

Duas metodologias diferentes foram empregadas para deposição de titânia em géis úmidos de sílica. Aerogéis ACT foram obtidos a partir de em uma síntese adaptada de Ferreira-Neto utilizando do $TiCl_4$ como precursor alternativo e etapa única para deposição termo-induzida de TiO_2 na estrutura dos géis de sílica. Os aerogéis AST foram obtidos a partir de uma síntese simples que utiliza do isopropóxido de titânio (IV) como precursor e o ácido acético como modificador de estrutura do TiO_2 para deposição controlada na superfície das nanopartículas de sílica que compõe os géis úmidos. O processo supercrítico de secagem (*SCD*) foi empregado para obtenção dos aerogéis de sílica-titânia e as mesmas condições de tratamento térmico foram aplicadas para promover a fase cristalina anatase.

A análise da composição *(XRF*) para as amostras ST, ACT e AST mostrou uma considerável incorporação de titânia na estrutura dos suportes de sílica, no entanto, os valores incorporados de titânio são maiores nos aerogéis do que aquele encontrado na nanopartícula de sílica SBA-15, sugerindo que a diferença na estrutura de poros destes suportes pode influenciar na incorporação de titânio. A formação da fase cristalina anatase foi confirmada a partir das técnicas *XRF*, *XRD* espectroscopia Raman e *TEM*. Os padrões de difração obtidos para amostras de sílica-titânia apresentaram picos de difração característicos da fase cristalina anatase, tal padrão também foi observado nos padrões de difração obtidos das imagens de *HRTEM*, os espectros Raman também apresentaram os modos vibracionais característicos da fase anatase

do TiO_2, corroborando com o pressuposto de que a estrutura do suporte de sílica favorece a formação da fase cristalina anatase. A densidade de spins obtida a partir da técnica *EPR* é diretamente proporcional a quantidade de titânio, aumenta em concordância com a percentagem de TiO_2 presente nos materiais e é consideravelmente maior do que aquela encontrada na literatura em materiais cuja heteroestrutura é composta por nanopartículas de sílica convencionais recobertas com TiO_2, este resultado pode ser atribuído aos suportes de sílica que proporcionam uma distribuição considerável de titânia. Após a deposição de TiO_2, as amostras ST, ACT e AST apresentaram valores tipicamente esperados para S_{BET}, V_p e l_p, entretanto, foi observado valores diferenciados para estes parâmetros estruturais, muito provavelmente porque os distintos procedimentos de incorporação de TiO_2 na rede de sílica combinados com as diferentes características de organização porosa correspondentes aos suportes em uma escala nanométrica já estabelecida, implicam em uma deposição direcionada de TiO_2. A característica mesoporosa dos materiais foi mantida mesmo após a deposição da titânia como comprovado a partir das curvas de PSD.

O semicondutor Azul da Prússia foi fotodepositado na superfície da titânia utilizando de uma mesma razão molar de precursores em todo conjunto de amostras desenvolvidas neste trabalho. As percentagens de ferro obtidas a partir da técnica de *XRF* estão em concordância com a quantidade de precursores utilizados no processo de fotodeposição, assim como, com a razão Si/TiO_2. A fotodeposição do Azul da Prússia foi constatada a partir das técnicas *XRF*, *XRD* espectroscopia Raman, *FTIR*, *TEM* e *MEV*. O padrão de difração obtido para as amostras NTPB, STPB, ACT e STPB apresentou picos de difração atribuídos à estrutura cristalina cúbica de face centrada do Azul da Prússia. O tamanho médio de cristalito de PB estimado para amostras suportadas em sílica diminui levemente com o aumento da quantidade de TiO_2 incorporado na rede de sílica, este efeito ocorre devido ao número maior de sítios de nucleação para o PB que a titânia proporciona, resultando na formação de número maior de sítios de defeitos estruturais característicos do PB. Os modos vibracionais característicos de ligações cianetos foram observados nos espectros Raman e *FTIR*. Os espectros de *EDS* obtidos a partir da análise de *MEV-FEG* mostraram a presença de Fe na heteroestrutura tanto da nanopartícula quanto nos suportes de sílica, confirmando que ocorreu a foto-deposição do Azul da Prússia na superfície do TiO_2. Parâmetros estruturais obtidos a partir dos dados de adsorção de N_2 para todo conjunto de amostra são valores típicos e esperados após o procedimento de foto-deposição do PB, entretanto, a estrutura porosa difere para os materiais suportados em sílica, e depende da distribuição de TiO_2 na matriz de sílica. As curvas de PSD indicam que a estrutura mesoporosa foi mantida mesmo após o processo de fotodeposição.

A capacidade de incorporação dos metais alcalinos estimada a partir dos ensaios de foto-sorção mostrou-se dependente das heteroestruturas dos materiais desenvolvidos e da seletividade iônica. Para o íon lítio, não ocorre uma incorporação significativa na estrutura do PB, demonstrando a seletividade iônica. A adsorção de íons césio ocorre nas duas primeiras etapas do ensaio de foto-sorção e aumenta significativamente com o processo de foto-redução do PB. A notável incorporação dos íons de césio na estrutura do PB pode ser atribuída à seletividade iônica em função da menor energia de desidratação. A incorporação por foto-sorção é maior para o aerogel ASTPB, característico da interface SiO_2/TiO_2 superior, sugerindo que o suporte poroso e o método de deposição de TiO_2 contribuem significativamente neste processo. O mesmo pode ser notado paro o íon potássio, entretanto, a capacidade de sorção reduzida quando comparada com o césio para este íon é atribuída à maior energia de desidratação do íon potássio e menor seletividade iônica.

Referências

[1] FEYNMAN, R. P. There's Plenty of Room at the Bottom An Invitation to Enter a New Field of Physics. **Nature Nanotechnology**, v. 36, n. February, 1960.

[2] LOVERING, J. R.; YIP, A.; NORDHAUS, T. Historical construction costs of global nuclear power reactors. **Energy Policy**, v. 91, p. 371–382, 2016.

[3] DING, D. et al. Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue - Walnut shell: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. **Water Research**, v. 47, n. 7, p. 2563–2571, 2013.

[4] CRUZ, F. F. D. S. Radioatividade e o acidente de Goiânia. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**, v. 4, n. 3, p. 164–169, 1987.

[5] PARAJULI, D. et al. Dealing with the aftermath of fukushima daiichi nuclear accident: Decontamination of radioactive cesium enriched ash. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 8, p. 3800–3806, 2013.

[6] VALSALA, T. P. et al. Removal of radioactive caesium from low level radioactive waste (LLW) streams using cobalt ferrocyanide impregnated organic anion exchanger. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2–3, p. 1148–1153, 2009.

[7] PANGENI, B. et al. Preparation of natural cation exchanger from persimmon waste and its application for the removal of cesium from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 109–116, 2014.

[8] DING, D. et al. Selective removal of cesium from aqueous solutions with nickel (II) hexacyanoferrate (III) functionalized agricultural residue-walnut shell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 270, p. 187–195, 2014.

[9] J. LEHTO; X. HOU. **Radiochemistry of the alkali metals. Chemistry and Analysis of Radionuclides**. KGaA, City: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2011.

[10] NICHOLS, A. L.; ALDAMA, D. L.; VERPELLI, M. **HANDBOOK OF NUCLEAR DATA FOR SAFEGUARDS**. Vienna: International Atomic Energy Agency INDC International Nuclear Data Committee, 2007.

[11] PAZUCH, F. A. et al. Economic evaluation of the replacement of sugar cane bagasse by vinasse , as a source of energy in a power plant in the state of Paraná , Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, n. December 2015, p. 34–42, 2017.

[12] HOARAU, J. et al. Sugarcane vinasse processing : Toward a status shift from waste to valuable resource . A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 24, n. May, p. 11–25, 2018.

[13] CLAUDIA, A. et al. Hybrid treatment system for remediation of sugarcane vinasse. **Science of the Total Environment**, v. 659, p. 115–121, 2019.

[14] CARRILHO, E. N. V. M.; LABUTO, G.; KAMOGAWA, M. Y. **Chapter 2 - Destination of Vinasse, A Residue From Alcohol Industry: Resource Recovery and Prevention of Pollution**. [s.l.] Elsevier Inc., 2016.

[15] MADEJÓN, E. et al. Agricultural use of three (sugar-beet) vinasse composts : effect on crops and chemical properties of a Cambisol soil in the Guadalquivir river valley (SW Spain). **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 84, p. 55–65, 2001.

[16] TÉCNICA, N. **Vinhaça – Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola**. [s.l:

s.n.].

[17] TADEU, L.; LOUREIRO, M. Implications of stillage land disposal : A critical review on the impacts of fertigation. **Journal of Environmental Management**, v. 145, p. 210–229, 2014.

[18] CHRISTOFOLETTI, C. A. et al. Sugarcane vinasse : Environmental implications of its use. **WASTE MANAGEMENT**, 2013.

[19] NETO, J. A. L. **Monitoramento de componentes químicos da vinhaça aplicados em diferentes tipos de solo**. 2008. Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura " Luiz de Queiroz ." 2008.

[20] NICOCHELLI, L. M. **Sorção Ao Potássio De Diferentes Materiais Submetidos À Aplicação De Vinhaça**. 2011. 69 f. 2011.

[21] BARROS, L. B. M. et al. Investigation of electrodialysis con fi gurations for vinasse desalting and potassium recovery. **Separation and Purification Technology**, v. 229, n. July, p. 115797, 2019.

[22] SVERDRUP, H. U. Modelling global extraction, supply, price and depletion of the extractable geological resources with the LITHIUM model. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 114, p. 112–129, 2016.

[23] AMBROSE, H.; KENDALL, A. Understanding the future of lithium: Part 1, resource model. **Journal of Industrial Ecology**, v. 24, n. 1, p. 80–89, 2020.

[24] AMBROSE, H.; KENDALL, A. Understanding the future of lithium: Part 2, temporally and spatially resolved life-cycle assessment modeling. **Journal of Industrial Ecology**, v. 24, n. 1, p. 90–100, 2020.

[25] FIGUEROA, L. T. et al. Environmental lithium exposure in the north of Chile - II. Natural food sources. **Biological Trace Element Research**, v. 151, n. 1, p. 122–131, 2013.

[26] FIGUEROA, L. et al. Environmental Lithium exposure in the North of Chile-I. Natural water sources. **Biological Trace Element Research**, v. 149, n. 2, p. 280–290, 2012.

[27] KSZOS, L. A.; STEWART, A. J. Review of Lithium in the Aquatic Environment: Distribution in the United States, Toxicity and Case Example of Groundwater Contamination. **Ecotoxicology**, v. 12, n. 5, p. 439–447, 2003.

[28] ARAL, H.; VECCHIO-SADUS, A. Toxicity of lithium to humans and the environment-A literature review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 70, n. 3, p. 349–356, 2008.

[29] BROBERG, K. et al. Lithium in drinking water and thyroid function. **Environmental Health Perspectives**, v. 119, n. 6, p. 827–830, 2011.

[30] WANGER, T. C. The Lithium future-resources, recycling, and the environment. **Conservation Letters**, v. 4, n. 3, p. 202–206, 2011.

[31] RYU, D. J. et al. Recovery and electrochemical performance in lithium secondary batteries of biochar derived from rice straw. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 14, p. 10405–10412, 2015.

[32] QIU, L. et al. Enhanced Cyclability of C/Lithium Iron Phosphate Cathodes with a Novel water-soluble lithium-ion binder. **Electrochimica Acta**, v. 145, p. 11–18, 2014.

[33] SZACI?OWSKI, K.; MACYK, W.; STOCHEL, G. Synthesis, structure and photoelectrochemical properties of the TiO2?Prussian blue nanocomposite. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 47, p. 4603–4611, 2006.

[34] YAMAMOTO, T. et al. Photoreduction of Prussian Blue intercalated into titania nanosheet ultrathin films. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 37, p. 13196–7, Sep. 2009.

[35] GUNDOGDU, G. et al. Photocatalytic water oxidation with a Prussian blue modified brown TiO2. **Chemical Communications**, v. 57, n. 4, p. 508–511, 2021.

[36] CHEN, J. et al. Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO2-based materials. **Applied Catalysis A: General**, v. 495, p. 131–140, 2015.

[37] QU, Y.; DUAN, X. Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 7, p. 2568–2580, 2013.

[38] NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO2 photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169–189, Sep. 2012.

[39] CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 2007.

[40] ZHU, T.; GAO, S. P. The stability, electronic structure, and optical property of tio 2 polymorphs. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 21, p. 11385–11396, 2014.

[41] BARRY CARTER, C. ; G. N. M. . **Ceramic materials**. [s.l: s.n.]. v. 187

[42] LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO 2. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 24, n. 19, 2012.

[43] 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.

[44] BAUR, W. H. Atomabstände und Bindungswinkel im Brookit, TiO 2 . **Acta Crystallographica**, v. 14, n. 3, p. 214–216, 1961.

[45] GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO2 nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639–1657, 2011.

[46] RANADE, M. R. et al. Energetics of nanocrystalline TiO2. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 99, n. SUPPL. 2, p. 6476–6481, 2002.

[47] CHE, X. et al. Heat capacity and thermodynamic functions of brookite TiO2. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 93, p. 45–51, 2016.

[48] 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**. [s.l: s.n.].

[49] KAPILASHRAMI, M. et al. Probing the optical property and electronic structure of TiO2nanomaterials for renewable energy applications. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9662–9707, 2014.

[50] MO, S. DI; 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.

[51] MITSUHASHI, T.; KLEPPA, O. J. Transformation Enthalpies of the TiO2 Polymorphs. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 62, n. 7–8, p. 356–357, 1979.

[52] SHAO, Y. et al. Lattice deformation and phase transformation from nano-scale anatase to nano-scale rutile TiO2 prepared by a sol-gel technique. **China Particuology**, v. 2, n. 3, p. 119–123, 2004.

[53] LEVCHENKO, A. A. et al. TiO2 stability landscape: Polymorphism, surface energy, and bound water energetics. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 26, p. 6324–6332, 2006.

[54] ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO2. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 15, p. 3481–3487, 2000.

[55] 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, Dec. 2011.

[56] PELAEZ, M. et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331–349, 2012.

[57] FUJISHIMA, K. H. AND H. I. AND A. TiO 2 Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 12R, p. 8269, 2005.

[58] FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO2 photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515–582, 2008.

[59] LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735–758, 1995.

[60] KOMINAMI, H. et al. Correlation between some physical properties of titanium dioxide particles and their photocatalytic activity for some probe reactions in aqueous systems. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 40, p. 10501–10507, 2002.

[61] RIVERA, A. P.; TANAKA, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of pollutant over TiO2 in different crystal structures. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 3, n. 1, p. 37–44, 1993.

[62] PELLEGRINO, F. et al. Influence of agglomeration and aggregation on the photocatalytic activity of TiO2 nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 216, p. 80–87, 2017.

[63] PRIETO-MAHANEY, O. O. et al. Correlation between photoeatalytic activities and structural and physical properties of titanium(IV) oxide powders. **Chemistry Letters**, v. 38, n. 3, p. 238–239, 2009.

[64] WANG, X. et al. 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.

[65] DING, Z.; LU, G. Q.; GREENFIELD, P. F. Role of the crystallite phase of TiO2 in heterogeneous photocatalysis for phenol oxidation in water. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 19, p. 4799–4806, 2000.

[66] ZHANG, J. et al. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO2. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 38, p. 20382–20386, 2014.

[67] LUTTRELL, T. et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO2 films. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–8, 2015.

[68] SUN, Q.; XU, Y. Evaluating intrinsic photocatalytic activities of anatase and rutile TiO2 for organic degradation in water. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 44, p. 18911–18918, 2010.

[69] 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.

[70] AHMED, A. Y. et al. Photocatalytic activities of different well-defined single crystal TiO 2 surfaces: Anatase versus rutile. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 19, p. 2461–2465, 2011.

[71] KIM, W. et al. Molecular-Level Understanding of the Photocatalytic Activity Difference between Anatase and Rutile Nanoparticles. **Angewandte Chemie**, v. 126, n. 51, p. 14260–14265, 2014.

[72] PAOLA, A. DI; BELLARDITA, M.; PALMISANO, L. **Brookite, the least known TiO2 photocatalyst**. [s.l: s.n.]. v. 3

[73] XU, M. et al. Photocatalytic activity of bulk TiO2 anatase and rutile single crystals using infrared absorption spectroscopy. **Physical Review Letters**, v. 106, n. 13, p. 1–4, 2011.

[74] SUTTIPONPARNIT, K. et al. Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties. **Nanoscale Res Lett**, v. 6, n. 1, p. 1–8, 2010.

[75] BRUNE, D. et al. **Radiation: At Home, Outdoors and in the Workplace**. [s.l: s.n.]. v. 71

[76] 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.

[77] PORTER, J. F.; LI, Y. G.; CHAN, C. K. Effect of calcination on the microstructural characteristics and photoreactivity of Degussa P-25 TiO2. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 7, p. 1523–1531, 1999.

[78] 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.

[79] SABYROV, K.; BURROWS, N. D.; PENN, R. L. Size-dependent anatase to rutile phase transformation and particle growth. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 8, p. 1408–1415, 2013.

[80] DING, X.; LIU, X. Correlation between anatase-to-rutile transformation and grain growth in nanocrystalline titania powders. **Journal of MATERIALS RESEARCH**, v. 13, n. 9, p. 2556–2559, 1997.

[81] DAHL, M.; LIU, Y.; YIN, Y. Composite titanium dioxide nanomaterials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9853–9889, 2014.

[82] DAMME, H. VAN. **Suports in Photocatalysis**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 1989.

[83] BARD, C. A. AND A. J. Improved Photocatalytic Activity and Characterization of Mixed TiO2/SiO2 and TiO2/Al2O3 Materials. **J. Phys. Chemi. B**, v. 101, p. 2611–2616, 1997.

[84] BELLARDITA, M. et al. Photocatalytic activity of TiO2/SiO2 systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1–3, p. 707–713, 2010.

[85] KIBOMBO, H. S. et al. Versatility of heterogeneous photocatalysis: Synthetic methodologies epitomizing the role of silica support in TiO2 based mixed oxides. **Catalysis Science and Technology**, v. 2, n. 9, p. 1737–1766, 2012.

[86] GAO, X.; WACHS, I. E. Titania-silica as catalysts: Molecular structural characteristics and physico-chemical properties. **Catalysis Today**, v. 51, n. 2, p. 233–254, 1999.

[87] DAGAN, G.; SAMPATH, S.; LEV, O. Preparation and Utilization of Organically Modified Silica-Titania Photocatalysts for Decontamination of Aquatic Environments. **Chemistry of Materials**, v. 7, n. 3, p. 446–453, 1995.

[88] KLEIN, S.; THORIMBERT, S.; MAIER, W. F. Amorphous Microporous Titania–Silica Mixed Oxides.pdf. v. 488, n. 0349, p. 476–488, 1996.

[89] LI, Z. et al. Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic performance of silica-modified titanium dioxide nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, n. 1, p. 149–154, 2005.

[90] XING, M. et al. Super-hydrophobic fluorination mesoporous MCF/TiO 2 composite as a high-performance photocatalyst. **Journal of Catalysis**, v. 294, p. 37–46, 2012.

[91] GUN'KO, V. M. et al. CVD-titania on fumed silica substrate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 198, n. 1, p. 141–156, 1998.

[92] FAN, G. et al. Ligandless palladium supported on SiO2-TiO2 as effective catalyst for Suzuki reaction. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 220–223, 2010.

[93] MEI, F. et al. Microstructural study of binary TiO2:SiO2 nanocrystalline thin films. **Journal of Crystal Growth**, v. 292, n. 1, p. 87–91, 2006.

[94] LI, D.; ZHANG, J.; ANPO, M. Study on the fluorescence properties of benzopyrylium salt in Ti - HMS. **Dyes and Pigments**, v. 63, n. 1, p. 71–76, 2004.

[95] TAN, B.; RANKIN, S. E. Study of the effects of progressive changes in alkoxysilane structure on sol-gel reactivity. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 45, p. 22353–22364, 2006.

[96] WANG, B.-L.; HU, L.-L. Effect of water content in sol on optical properties of hybrid sol–gel derived TiO2/SiO2/ormosil film. **Materials Chemistry and Physics**, v. 89, n. 2–3, p. 417–422, 2005.

[97] CAO, B.; TANG, Y.; ZHU, C. Synthesis and Hydrolysis of Hybridized Silicon Alkoxide : Si (OEt) x (OBu t) 4 − x . Part I : Synthesis and Identification of the Si (OEt) x (OBu t) 4 − x. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 253, p. 247–253, 1997.

[98] KESSLER, V. G. et al. New insight in the role of modifying ligands in the sol-gel processing of metal alkoxide precursors: A possibility to approach new classes of materials. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 40, n. 2–3, p. 163–179, 2006.

[99] SANCHEZ, C.; IN, M. Molecular design of alkoxide precursors for the synthesis of hybrid organic-inorganic gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 147–148, n. C, p. 1–12, 1992.

[100] LIMA, P. P. et al. Terbium(III)-containing organic-inorganic hybrids synthesized through hydrochloric acid catalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 201, n. 2–3, p. 214–221, 2009.

[101] PAVASUPREE, S. et al. Synthesis and characterization of nanoporous, nanorods, nanowires metal oxides. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 6, n. 3- 4 SPEC. ISS., p. 224–229, 2005.

[102] C.J. BRINKER; G. W. SCHERER. **Sol-Gel Science The physics and chemistry of sol-gel processing**, 1990.

[103] SCHUBERT, U. Part One Sol – Gel Chemistry and Methods. **The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Applications**, p. 1–28, 2015.

[104] ASSINK, R. A.; KAY, B. D. Sol-gel kinetics I. Functional group kinetics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 99, n. 2–3, p. 359–370, 1988.

[105] BRINKER, C. J. HYDROLYSIS AND CONDENSATION OF SILICATES: EFFECTS ON STRUCTURE. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, p. 31–50, 1988.

[106] HENCH, L. L.; WILSON, M. J. R. PROCESSING OF GEL-SILICA MONOLITHS FOR OPTICS Drying behavior of small pore gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, p. 234–243, 1990.

[107] SCHERER, G. W. AGING AND DRYING OF GELS. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, p. 77–92, 1988.

[108] BRINKER, C. J. et al. Sol-gel transition in simple silicates. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 48, p. 47–64, 1982.

[109] NOGAMI, M.; MORIYA, Y. GLASS FORMATION THROUGH HYDROLYSIS OF Si(OC2H5) 4 with NH4OH AND HCl SOLUTION. **Journal of NonCrystalline Solids**, v. 37, p. 191–201, 1980.

[110] WERNER STOBER, A. F. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. **JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE**, v. 26, p. 62–69, 1968.

[111] SAKKA, S. et al. Formation of sheets and coating films from alkoxide solutions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 63, n. 1–2, p. 223–235, 1984.

[112] SILVEIRA, T. DA et al. About the thermal stability and pore elimination in the ordered hexagonal mesoporous silica SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 190, p. 227–233, 2014.

[113] KISTLER, S. S. COHERENT EXPANDED AEROGELS. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 36, n. 1, p. 52–64, 1931.

[114] WRIGHT;, J. D. . N. A. J. M. S. **Sol-Gel Materials Chemistry and Applications**. New York: CRC Press, 2001.

[115] 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.

[116] LI, W. et al. A Versatile Kinetics-Controlled Coating Method To Construct Uniform Porous TiO2. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 11864–11867, 2012.

[117] SANCHEZ, C. et al. Chemical modification of alkoxide precursors. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, n. 1–3, p. 65–76, 1988.

[118] ACOSTA-SILVA, Y. J. et al. Methylene blue photodegradation over titania-decorated SBA-15. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 110, p. 108–117, 2011.

[119] ULLAH, S. et al. Enhanced photocatalytic properties of core@shell SiO2@TiO2 nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 333–343, 2015.

[120] LIM, S. H. et al. Simple route to monodispersed silica - Titania core - Shell photocatalysts. **Langmuir**, v. 24, n. 12, p. 6226–6231, 2008.

[121] HU, J. L. et al. Synthesis of mesoporous SiO2@TiO2 core/shell nanospheres with enhanced photocatalytic properties. **Particle and Particle Systems Characterization**, v. 30, n. 4, p. 306–310, 2013.

[122] FERREIRA-NETO, E. P. et al. Solvent-controlled deposition of titania on silica spheres for the preparation of SiO2@TiO2 core@shell nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 570, p. 293–305, 2019.

[123] ZHAO, D. et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, n. 5350, p. 548–552, 1998.

[124] WANG, X. J. et al. TiO2/SBA-15 composites prepared using H2TiO 3 by hydrothermal method and its photocatalytic activity. **Materials Letters**, v. 99, p. 38–41, 2013.

[125] YANG, J. et al. Synthesis of nano titania particles embedded in mesoporous SBA-15: Characterization and photocatalytic activity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 952–958, 2006.

[126] MAHURIN, S. et al. Atomic layer deposition of TiO2 on mesoporous silica. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 30–31, p. 3280–3284, 2006.

[127] HENCH, L. L. **Sol-Gel Silica. Properties, Processing and Technology Transfer**. [s.l.] Noyes Publications, 1998.

[128] ZIEGLER, C. et al. Modern Inorganic Aerogels Christoph. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 56, n. 43, p. 13200–13221, 2017.

[129] 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.

[130] PERISSINOTTO, A. P. et al. Mass and surface fractal in supercritical dried silica aerogels prepared with additions of sodium dodecyl sulfate. **Langmuir**, v. 31, n. 1, p. 562–568, 2015.

[131] AEGERTER, M.; LEVENTIS, N.; KOEBEL, M. **Aerogels handbook (Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies)**. [s.l: s.n.].

[132] 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.

[133] LI, Z. D. et al. Preparation and photocatalytic performance of magnetic Fe3O4@TiO2 core-shell microspheres supported by silica aerogels from industrial fly ash. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 659, p. 240–247, 2016.

[134] WAN, W. et al. Monolithic aerogel photocatalysts: a review. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 3, p. 754–775, 2018.

[135] MALEKI, H. Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 98–118, 2016.

[136] CHEN, L. et al. 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.

[137] CAMPBELL, L. K.; NA, B. K.; KO, E. I. Synthesis and Characterization of Titania Aerogels. **Chemistry of Materials**, v. 4, p. 1329–1333, 1992.

[138] GUOQING ZU, JUN SHEN, WENQIN WANG, LIPING ZOU, YA LIAN, AND Z. Z. **Silica−Titania Composite Aerogel Photocatalysts by Chemical Liquid.pdfACS Applied Materials and Interfaces**, 2015.

[139] GHOSAL, S. et al. Controlling atomic layer deposition of tio2 in aerogels through surface functionalization. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 9, p. 1989–1992, 2009.

[140] HAMANN, T. W. et al. Atomic layer deposition of TiO2 on aerogel templates: New photoanodes for dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 27, p. 10303–10307, 2008.

[141] RITTER, S. K. Prussian blue still a hot topic. **Chemical and Engineering News**, v. 83, n. 18, p. 32–35, 2005.

[142] KARYAKIN, A. A. <Electroanalysis 2001, 13, No. 10.pdf>. n. 10, p. 813–819, 2001.

[143] VINCENT, T.; VINCENT, C.; GUIBAL, E. Immobilization of metal hexacyanoferrate ion-exchangers for the synthesis of metal ion sorbents - A mini-review. **Molecules**, v. 20, n. 11, p. 20582–20613, 2015.

[144] DUNBAR, K. R.; HEINTZ, R. A. **Chemistry of transition metal cyanide compounds: Modern perspectives**. [s.l: s.n.]. v. 45

[145] H. J. BUSER, A. LUDI, W. P. AND D. S. Single-crystal Study of Prussian Blue: Fe4[Fe(CN)6]2, 14H20. **J.C.S. CHEM. COMM.**, n. 23, p. 1299–1299, 1972.

[146] TOMA, H. E. Cianoferratos: Correlação de estrutura, reatividade e intervalência. **Tese de Livre Docência**, 1979.

[147] ROBIN, M. B. The Color and Electronic Configurations of Prussian Blue. **Inorganic Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 337–342, 1962.

[148] WILDE, R. E.; GHOSH, S. N.; MARSHALL, B. J. The Prussian Blues. **Inorganic Chemistry**, v. 9, n. 11, p. 2512–2516, 1970.

[149] WOJDEŁ, J. C. et al. On the prediction of the crystal and electronic structure of mixed-valence materials by periodic density functional calculations: The case of Prussian Blue. **Journal of Chemical Physics**, v. 128, n. 4, 2008.

[150] ANTHONY XIDIS AND VERNON D. NEFF. On the Electronic Conduction in Dry Thin Films of Prussian Blue, Prussian Yellow, and Everitt's Salt. **J. Electrochem. Soc.**, v. 138, n. 12, p. 3637–3642, 1991.

[151] 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, n. 6, p. 567–572, 2009.

[152] WOJDEŁ, J. C.; BROMLEY, S. T. Efficient calculation of the structural and electronic properties of mixed valence materials: Application to Prussian Blue analogues. **Chemical Physics Letters**, v. 397, n. 1–3, p. 154–159, 2004.

[153] AGRISUELAS, J. et al. Usefulness of F(dm/dQ) Function for Elucidating the Ions Role in PB Films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 6, p. F134, 2007.

[154] ITAYA, K.; SHOJI, N.; UCHIDA, I. Catalysis of the Reduction of Molecular Oxygen to Water at Prussian Blue Modified Electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 106, n. 12, p. 3423–3429, 1984.

[155] NIE, P. et al. Prussian blue analogues: A new class of anode materials for lithium ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 16, p. 5852–5857, 2014.

[156] LIU, X. et al. Adsorption removal of cesium from drinking waters: A mini review on use of biosorbents and other adsorbents. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 142–149, 2014.

[157] KUMAR, A.; YUSUF, S. M.; KELLER, L. Structural and magnetic properties of Fe[Fe(CN) 6]·4H 2O. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 71, n. 5, p. 1–7, 2005.

[158] PINTATO, S., ET AL. Fast and Persistent Electrocatalytic Water Oxidation by Co−Fe.pdf. **Journal of the American Chemi**, v. 36, n. 135, p. 13270–13273, 2013.

[159] TORAD, N. L. et al. Large Cs adsorption capability of nanostructured Prussian Blue particles with high accessible surface areas. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 35, p. 18261–18267, 2012.

[160] WESSELLS, C. D.; HUGGINS, R. A.; CUI, Y. Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power. **Nature Communications**, v. 2, n. 1, p. 2–6, 2011.

[161] XIAO, P. et al. Theoretical study of the structural evolution of a Na2FeMn(CN)6 cathode upon Na intercalation. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 10, p. 3763–3768, 2015.

[162] WESSELLS, C. D. et al. The Effect of Insertion Species on Nanostructured Open Framework Hexacyanoferrate Battery Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 159, n. 2, p. A98–A103, 2011.

[163] TOKORO, H. et al. Visible-light-induced reversible photomagnetism in rubidium manganese hexacyanoferrate. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 2, p. 423–428, 2008.

[164] ALAMINI, M. F. et al. Normal versus anomalous roughening in electrodeposited Prussian Blue layers. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 12, p. 1455–1458, 2011.

[165] KEGGIN, J. F.; MILES, F. D. Structures and formulæ of the prussian blues and related compounds [4]. **Nature**, v. 137, n. 3466, p. 577–578, 1936.

[166] KARYAKIN, A. A. Prussian blue and its analogues: Electrochemistry and analytical applications. **Electroanalysis**, v. 13, n. 10, p. 813–819, 2001.

[167] BUSER, H. J. et al. The Crystal Structure of Prussian Blue: Fe4[Fe(CN)6]3·xH2O. **Inorganic Chemistry**, v. 16, n. 11, p. 2704–2710, 1977.

[168] YANG, H. et al. In situ growth of Prussian blue nanocrystal within Fe3+ crosslinking PAA resin for radiocesium highly efficient and rapid separation from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 40–47, 2015.

[169] WEN, T. et al. Multifunctional flexible free-standing titanate nanobelt membranes as efficient sorbents for the removal of radioactive 90Sr2+ and 137Cs+ ions and oils. **Scientific Reports**, v. 6, n. January, p. 1–10, 2016.

[170] YANG, H. M. et al. Eco-friendly one-pot synthesis of Prussian blue-embedded magnetic hydrogel beads for the removal of cesium from water. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–10, 2018.

[171] ELJAMAL, O. et al. Iron based nanoparticles-zeolite composites for the removal of cesium from aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 277, p. 613–623, 2019.

[172] RETHINASABAPATHY, M. et al. Highly stable Prussian blue nanoparticles containing graphene oxide–chitosan matrix for selective radioactive cesium removal. **Materials Letters**, v. 241, p. 194–197, 2019.

[173] BASU, H. et al. Graphene-prussian blue nanocomposite impregnated in alginate for efficient removal of cesium from aquatic environment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4399–4407, 2018.

[174] LIN, Y. et al. Selective sorption of cesium using self-assembled monolayers on mesoporous supports. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 19, p. 3962–3966, 2001.

[175] SAĞ, Y. et al. A comparative study for the simultaneous biosorption of Cr(VI) and Fe(III) on C. vulgaris and R. arrhizus: Application of the competitive adsorption models. **Process Biochemistry**, v. 33, n. 3, p. 273–281, 1998.

[176] CASTRO, C. S. et al. Activated carbon/iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous medium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 609–614, 2009.

[177] FERREIRA-NETO, E. P.; WORSLEY, M. A.; RODRIGUES-FILHO, U. P. Towards thermally stable aerogel photocatalysts: TiCl4-based sol-gel routes for the design of nanostructured silica-titania aerogel with high photocatalytic activity and outstanding thermal stability. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103425, 2019.

[178] 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.

[179] 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.

[180] YANQING, Z. et al. Influence of solution concentration on the hydrothermal preparation of titania crystallites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 5, p. 1547–1551, 2001.

[181] 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.

[182] RODRÍGUEZ-REYES, M.; DORANTES-ROSALES, H. J. A simple route to obtain TiO2 nanowires by the sol-gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 59, n. 3, p. 658–661, 2011.

[183] BIRNIE, D. P.; BENDZKO, N. J. 1H and 13C NMR observation of the reaction of acetic acid with titanium isopropoxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 59, n. 1, p. 26–35, 1999.

[184] CHANDLER, C. D.; ROGER, C.; HAMPDEN-SMITH, M. J. Chemical Aspects of Solution Routes to Perovskite-Phase Mixed-Metal Oxides from Metal-Organic Precursors. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 3, p. 1205–1241, 1993.

[185] DOEUFF, S. et al. Hydrolysis of titanium alkoxides: Modification of the molecular precursor by acetic acid. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 89, n. 1–2, p. 206–216, 1987.

[186] LAAZIZ, I. et al. Hydrolysis of mixed titanium and zirconium alkoxides by an esterification reaction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 98, n. 2, p. 393–403, 1992.

[187] C. SANCHEZ, P. TOLEDANO, F. RIBOT, IN: B.J.J. ZELINSKI, C.J. BRINKER, D.E. CLARK, D. R. U. (EDS. . Better Ceramics through chemistry IV. In: **Better Ceramics Through Chemistry IV, MRS Symp. Proc.** [s.l: s.n.]. p. 47–59.

[188] MUÑOZ-AGUADO, M. J.; GREGORKIEWITZ, M.; LARBOT, A. Sol-gel synthesis of the binary oxide (Zr,Ti)O2 from the alkoxides and acetic acid in alcoholic medium. **Materials Research Bulletin**, v. 27, n. 1, p. 87–97, 1992.

[189] LÉAUSTIC, A.; RIMAN, R. E. Uniform hydrolysis of metal alkoxides via homogeneous generation of water. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 135, n. 2–3, p. 259–264, 1991.

[190] FERREIRA-NETO, E. P. et al. Solvent-controlled deposition of titania on silica spheres for the preparation of SiO 2 @TiO 2 core@shell nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 570, p. 293–305, 2019.

[191] NABAVI, M. et al. Chemical modification of metal alkoxides by solvents: A way to control sol-gel chemistry. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, n. 1–3, p. 31–34, 1990.

[192] 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.

[193] BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

[194] BRUNAUER, S. **The adsorption of gases and vapors**. London: Princeton, Princeton University press, 1943.

[195] LEOFANTI, G. et al. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 1998.

[196] CULLITY, B. D. **Elements of X-RAY DIFFRACTION**. 2. ed. [s.l.] ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY INC, 1978.

[197] FRANK, O. et al. 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.

[198] ANTCLIFF, K. L. et al. The interaction of H2O2 with exchanged titanium oxide systems (TS-1, TiO2, [Ti]-APO-5, Ti-ZSM-5). **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 19, p. 4306–4316, 2003.

[199] EWING, G. **Analytical Instrumentation Handbook**. 3. ed. New York: [s.n.].

[200] SHAW, D. J. **Introduction to Colloid & Surface Chemistry**. 4. ed. Oxford: 22nd October 2013, 1996.

[201] GREGG, S. J. E., SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2. ed. London: [s.n.].

[202] SING, K. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187–188, p. 3–9, 2001.

[203] SAMAIN, L. et al. Relationship between the synthesis of Prussian blue pigments, their color, physical properties, and their behavior in paint layers. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 19, p. 9693–9712, 2013.

[204] MURASHKEVICH, A. N. et al. Infrared absorption spectra and structure of TiO2-SiO 2 composites. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 75, n. 5, p. 730–734, 2008.

[205] KETTLE, S. F. A. et al. The vibrational spectra of the cyanide ligand revisited: Double bridging cyanides. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 25, p. 3920–3929, 2010.

[206] DUNBAR, K. HEINTZ, R. **Progress in Inorganic Chemistry**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1996.

[207] KETTLE, S. F. A. et al. The vibrational spectra of the cyanide ligand revisited: The ν(CN) infrared and Raman spectroscopy of Prussian blue and its analogues. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, n. 11, p. 2006–2014, 2011.

[208] 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.

[209] 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.

[210] SHARMA, V. K. et al. Dynamics of water in prussian blue analogues: Neutron scattering study. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 3, 2014.

[211] ISHIZAKI M, AKIBA S, OHTANI A, HOSHI Y, ONO K, MATSUBA M, TOGASHI T, KANANIZUKA K, SAKAMOTO M, TAKAHASHI A, KAWAMOTO T, TANAKA H, WATANABE M, ARISAKA M, NANKAWA T, K. M. Proton-exchange mechanism of specific Cs+ adsorption via lattice defect sites of Prussian blue filled with coordination and crystallization water molecules. **Dalton Trans**, v. 42, p. 16049–16055, 2013.

[212] HERREN, F. et al. Neutron Diffraction Study of Prussian Blue, Fe4[Fe(CN)6]3.xH2O. Location of Water Molecules and Long-Range Magnetic Order. **Inorganic Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 956–959, 1980.

[213] SCHNEEMEYER, L. F.; SPENGLER, S. E.; MURPHY, D. W. Ion Selectivity in Nickel Hexacyanoferrate Films on Electrode Surfaces. **Inorganic Chemistry**, v. 24, n. 19, p. 3044–3046, 1985.

[214] LIU, S. Q. et al. Effect of alkali cations on heterogeneous photo-Fenton process mediated by Prussian blue colloids. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, n. 1–3, p. 665–671, 2010.

[215] NIGHTINGALE, E. R. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 9, p. 1381–1387, 1959.

[216] DELCHET, C. et al. Extraction of radioactive cesium using innovative functionalized porous materials. **RSC Advances**, v. 2, n. 13, p. 5707–5716, 2012.

[217] RUANKAEW, N. et al. Size-dependent adsorption sites in a Prussian blue nanoparticle: A 3D-RISM study. **Chemical Physics Letters**, v. 684, p. 117–125, 2017.

[218] RASSAT, S. D. et al. Development of an electrically switched ion exchange process for selective ion separations. **Separation and Purification Technology**, v. 15, n. 3, p. 207–222, 1999.

[219] BÁCSKAI, J. et al. Polynuclear nickel hexacyanoferrates: monitoring of film growth and hydrated counter-cation flux/storage during redox reactions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 385, n. 2, p. 241–248, 1995.

[220] KIM, H. et al. Photocatalytic enhancement of cesium removal by Prussian blue-deposited TiO2. **Journal of Hazardous Materials**, v. 357, n. February, p. 449–456, 2018.

[221] HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. 2, p. 183–191, 1998.

[222] HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 25, n. 3–4, p. 171–193, 1999.