

Joseane Caroline Bernardes

**AEROGÉIS DE Pd/TiO₂ PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE
MISTA DE AMPLO ESPECTRO UV-VIS**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Carlos Renato
Rambo.
Coorientador: Prof. Dr. Josiel Barbosa
Domingos.

Florianópolis
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Bernardes, Joseane Caroline
Aerogéis de Pd/TiO₂ para aplicação em catálise
mista de amplo espectro UV-Vis / Joseane Caroline
Bernardes ; orientador, Carlos Renato Rambo,
coorientador, Josiel Barbosa Domingos, 2019.
104 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,
Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2.
Aerogel. 3. Nanotecnologia. 4. Fotocatálise. I.
Rambo, Carlos Renato. II. Domingos, Josiel Barbosa.
III. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais. IV. Título.

Joseane Caroline Bernardes

**AEROGÉIS DE Pd/TiO₂ PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE
MISTA DE AMPLO ESPECTRO UV-VIS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de
“Mestre” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 15 de Fevereiro de 2019.

Prof. Guilherme Barra, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Carlos Renato Rambo, Dr.
Orientador
UFSC

Prof. Josiel Barbosa Domingos, Dr.
Orientador
UFSC

Prof. Adriano Michael Bernardin, Dr.
UNESC

Prof.^a Daniela Zambelli Mezalira, Dr.^a
UFSC

Este trabalho é dedicado à peposa, que me deu forças nesta etapa, mas virou estrelinha antes de ver o sonho se realizar.

AGRADECIMENTOS

O ato de gratidão é o que nos torna humanos, isso porque esse sentimento reporta a uma dádiva proporcionada pela vida e pessoas que fazem parte dela. É encontrar o amor nos pequenos gestos, e reconhecer o poder dos outros em nossa existência. Por isto, nesta página expresso o meu amor e gratidão, primeiramente a Deus, por ser exemplo e forma mais pura de amor, me guiando em um caminho que me permitiu conhecer essas pessoas incríveis, que me ajudaram a evoluir acadêmica e espiritualmente.

Aos meus exemplos de orientação, só tenho a agradecer por terem me acolhido. Em princípio ao Prof. Dr. Josiel B. Domingos que me apresentou ao mundo científico, e que sem sua confiança depositada em mim jamais teria trilhado este caminho. E ao Prof. Dr. Carlos R. Rambo que me empreitou nessa trajetória, acreditando no meu potencial e o impulsionando para mais longe, onde muitas vezes nem eu acreditava ser possível. Permitiu-me ter fé novamente na ciência e um crescimento intelectual inimaginável, mostrando paixão a essa área em que caí de paraquedas, onde diferentes áreas podem sim coexistir e trabalharem juntas por um avanço científico. Não há palavras que descrevam o quanto sou grata pelo apoio dele, é uma honra e admiração enorme ter a orientação de uma pessoa incrível, e que aos meus olhos representa o sentido de heroísmo. O mundo precisa de mais pessoas como ele, um verdadeiro paizão com seus alunos.

Aos meus queridos amigos do LaMatE e LaCBio, por estarem presentes na minha vida, seja nas conversas que agregaram ideias a este projeto ou as bobas que faziam os dias alegres. Em especial quero agradecer, ao Dr. Rafael Serpa que me ajudou a elucidar em alguns momentos de desespero, e a Dra. Daliana Muller e a Msc. Eloah Latocheski, que são pessoas iluminadas e foi uma honra ter trabalhado com elas, sem a experiência e o desejo científico delas nós não chegaríamos até aqui, o mérito deste trabalho pertence a elas também. As LaMatEtes: Genevieve, Gabriella e Ana, por serem luz na minha vida e permitirem que a caminhada fosse doce e leve. E não poderia esquecer também dos amigos da química e do Lado B que me desviavam dessa loucura toda, e sempre me apoiaram em todos os momentos. Agradeço também ao PGMAT e a UFSC, por essa maravilhosa oportunidade.

Aos meus amados familiares: José, Luiziane, Luís, Ane, Wilson, Penélope e Gladstone. Todo meu amor e gratidão pertencem a eles, por representarem meu porto seguro, jamais teria chegado até aqui sem o

apoio e o carinho deles. Em especial aos meus pais, que sem a dedicação e os ensinamentos deles eu não seria a pessoa que me tornei hoje, essa conquista só foi possível porque eles acreditaram em mim e sempre participaram das minhas ideias mais insanas.

Enfim, a todos que moram no meu coração, minha gratidão eterna! Porque a vida não é sobre as vitórias ou derrotas, conquistas, linhas de chegada ou metas. É sobre quem você se tornou durante a jornada, e com certeza hoje sou uma pessoa melhor graças a vocês! Muito obrigada por tudo, vocês tem minha eterna admiração e amor.

De todos os momentos a chegada é o menos importante, porque a felicidade reside na caminhada, juntamente com as batalhas, e ali sim procede à evolução e o carácter do ser.
(Bernardes, J.C. 2018)

RESUMO

Este estudo reporta a síntese e a caracterização de aerogéis de Pd-TiO₂, preparados através do método sol-gel partindo do precursor TiCl₃, contendo diferentes concentrações de PdI₂-NPs, seguido de secagem supercrítica de CO₂. Essa metodologia resultou em um nanocompósito com dualidade catalítica, devido as propriedades fotocatalíticas do TiO₂, que levaram a formação *in situ* de hidrogênio, e da atividade catalítica de nanopartículas de paládio, formando hidrogênio radicalar em sua superfície. O processo sol-gel utilizado como síntese de aerogéis representa uma estratégia *bottom-up* eficiente para criação de nanoestruturas, estendendo as propriedades únicas de nanomateriais para a macroescala via *self-assembly*. Como esse material poroso possui elevada área superficial, o contato do catalisador com o reagente a ser processado é otimizado, acelerando assim as reações. A junção das nanopartículas de paládio com a titânia promoveu uma melhor separação dos pares e⁻/h⁺, que ao comparar com a titânia pura, levaram a uma atividade catalítica em até 8 vezes maior ao aplicar na reação modelo de redução do *p*-nitrofenol. Essa junção ocasionou também o funcionamento do catalisador sob radiação visível, possibilitando assim o uso de luz solar como fonte de excitação dos elétrons da banda de valência do catalisador. Além disso, a obtenção das três fases cristalinas da titânia: rutilo, anatase e brookita, e a mesoporosidade desse catalisador criaram um “efeito antena”, gerando uma mobilidade dos pares e⁻/h⁺ que facilitam sua chegada aos sítios ativos, e consequentemente promovem uma elevada eficiência catalítica.

Palavras-chave: Aerogel. Titânia. Paládio. Catálise. Nanopartículas.

ABSTRACT

This study reports the synthesis and characterization of Pd-TiO₂ aerogels, prepared by the sol-gel method starting from the TiCl₃ precursor, containing different concentrations of PdI₂-NPs, followed by supercritical CO₂ drying, which resulted in a nanocomposite with catalytic duality, due to the photocatalytic properties of TiO₂, which led to the *in situ* formation of hydrogen, and the catalytic activity of palladium nanoparticles, forming hydrogen radicals on its surface. The sol-gel process used as a synthesis of aerogels represents an efficient bottom-up strategy for creating nanostructures, extending the unique properties of nanomaterials to the macroscale via self-assembly. As this porous material has a high surface area, the contact of the catalyst with the reagent to be processed is optimized, thus accelerating the reactions. The addition of palladium nanoparticles to titania promoted a better separation of the e⁻/h⁺ pairs, which, when compared with pure titania, led to a catalytic activity up to 8 times higher when applied in the *p*-nitrophenol reduction model reaction. This junction also caused the operation of the catalyst under visible radiation, thus allowing the use of sunlight as the source of excitation of the electrons in the catalytic valence band. In addition, obtaining the three crystalline phases of the titania: rutile, anatase and brookite, and the mesoporosity of this catalyst created an "antenna effect", generating mobility of the e⁻/h⁺ pairs that facilitates their arrival at the active sites, and consequently promoting higher catalytic efficiency.

Keywords: Aerogel. Titania. Palladium. Catalysis. Nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do processo de síntese sol-gel.	34
Figura 2 - Ilustração de uma reação de hidrólise de um alcóxido metálico no processo sol-gel.	35
Figura 3 - Ilustração de uma reação de condensação no processo sol-gel.	35
Figura 4 - Reações de hidrólises no processo sol-gel catalisadas por: a) ácido e b) base.	36
Figura 5 - Espécies metálicas encontradas em solução aquosa conforme se eleva o pH do meio reacional.	37
Figura 6 - Ilustração do ponto crítico em um diagrama de fases.	39
Figura 7 - Representação do aumento de átomos superficiais com a diminuição do diâmetro da partícula.	43
Figura 8 - Ilustração dos processos <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i>	45
Figura 9 - Reação de redução do sal metálico.	46
Figura 10 - Ilustrações das formas de estabilização de nanopartículas: a) estérica, b) eletrostática e c) eletroestérica.	46
Figura 11 - Mecanismo de atuação da titânia simplificado.	49
Figura 12 - Estruturas cristalinas da titânia: a) rutilo, b) anatase e c) brookita.	50
Figura 13 - Relação entre comprimento de onda e radiação.	50
Figura 14 - Ilustração das espécies formadas pelo aprisionamento dos portadores de cargas.	51
Figura 15 - Ilustração do efeito antena em uma rede interconectada de partículas.	53
Figura 16 - Efeito de ressonância plasmônica de superfície em nanopartículas de paládio acopladas em partículas de titânia.	56
Figura 17 - Reação de redução do NIP para AMP na presença de nanopartículas metálicas.	57
Figura 18 - Espectros de absorção UV-visível do progresso da reação de redução do NIP, em sua forma desprotonada, em 400 nm e para o AMP em 300 nm.	58
Figura 19 - Ilustração do processo de síntese das PdI ₂ -NPs.	62
Figura 20 - Esquemática da síntese sol-gel da titânia.	63
Figura 21 - Esquemática da incorporação das PdI ₂ -NPs na síntese sol-gel de TiO ₂	64
Figura 22 - Imagem das soluções de NIP com o catalisador no início da reação.	65
Figura 23 - Reação de redução do NIP sob radiação visível.	66

Figura 24 - Imagens de MET das amostras sem tratamento térmico: a) PdI ₂ -NPs, b) TiO ₂ , c) 0,002 Pd/TiO ₂ , d) 0,004 Pd/TiO ₂ , e) 0,02 Pd/TiO ₂ e f) 0,10 Pd/TiO ₂ .	72
Figura 25 - Imagens de MET das amostras calcinadas a 450 °C: a) TiO ₂ , b) 0,002 Pd/TiO ₂ , c) 0,004 Pd/TiO ₂ , d) 0,02 Pd/TiO ₂ e e) 0,10 Pd/TiO ₂ .	73
Figura 26 - Imagens de difração de elétrons via transmissão da amostra: a) PdI ₂ -NPs e das amostras calcinadas a 450 °C: b) TiO ₂ , c) 0,002 Pd/TiO ₂ , d) 0,004 Pd/TiO ₂ , e) 0,02 Pd/TiO ₂ e f) 0,10 Pd/TiO ₂ .	75
Figura 27 - Difractogramas de raios X das amostras de catalisadores calcinadas a 450 °C.	77
Figura 28 - Espectros de EDS das amostras: a) TiO ₂ , b) 0,002 Pd/TiO ₂ e c) 0,10 Pd/TiO ₂ , e das amostras calcinadas a 450 °C: d) TiO ₂ , e) 0,002 Pd/TiO ₂ e f) 0,10 Pd/TiO ₂ .	79
Figura 29 - Reação de redução do <i>p</i> -nitrofenol utilizando como catalisador o aerogel de Pd/TiO ₂ .	80
Figura 30 - Gráficos de TON vs. tempo da reação com o uso dos catalisadores: a) TiO ₂ , b) 0,002 Pd/TiO ₂ , c) 0,004 Pd/TiO ₂ , d) 0,02 Pd/TiO ₂ e e) 0,10 Pd/TiO ₂ .	81
Figura 31 - Gráfico de TOF em relação ao aerogel de titânia.	83
Figura 32 - Ilustração da formação de uma barreira de Schottky entre uma partícula de titânia e uma nanopartícula de paládio.	84
Figura 33 - Resultados da atividade catalítica do catalisador 0,002 Pd/TiO ₂ frente a reação de redução do NIP sob radiação visível: a) gráfico de TON vs. tempo e b) gráfico de TOF relativo em relação ao catalisador 0,002 Pd/TiO ₂ sob radiação UV.	86
Figura 34 - Degradação do <i>p</i> -nitrofenol em função dos ciclos de reutilização do catalisador 0,002 Pd/TiO ₂ .	88

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Relação de Planck.....	49
Equação 2 - Fração em massa de anatase.....	68
Equação 3 - Fração em massa de brookita.....	68
Equação 4 - Fração em massa de rutilo.....	68
Equação 5 - Lei de Lambert-Beer.....	69
Equação 6 - Porcentagem de degradação.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tamanho médio de partículas dos catalisadores.	74
Tabela 2 – Valores de área superficial dos catalisadores.	76
Tabela 3 - Porcentagem de fases cristalinas presente nos catalisadores.	78
Tabela 4 - Valores de TOF dos catalisadores.	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- A – Absorbância
AMP – *p*-aminofenol
b – Caminho óptico
BC – Banda de condução
BET – Brunauer, Emmett e Teller
BV – Banda de valência
c – Constante de velocidade da luz
C – Concentração em mol.L⁻¹
DRX – Difração de raios X
E_g – Band gap
e⁻ – Elétron
EDS – Espectroscopia por energia dispersiva
EPA – *Environmental Protection Agency*
h⁺ – Buraco
h – Constante de Planck
IR – Infravermelho
IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*
LSPR – Ressonância plasmônica de superfície localizada
M-NPs – Nanopartículas metálicas
MET – Microscopia eletrônica de transmissão
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
NASA – *National Aeronautics and Space Administration*
NIP – *p*-nitrofenol
PdI₂ – NPs – Nanopartículas de iodeto de paládio (II)
POA – Processo oxidativos avançados
PVP - Polivinilpirrolidona
TON – Número de *Turnover*
TOF – Frequência de *Turnover*
UV – Ultravioleta
Vis – Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

λ – Comprimento de onda

μ - Micro

® - Marca registrada

ε – Absortividade molar

θ – Tetra

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
2	OBJETIVOS	29
2.1	OBJETIVOS GERAIS	29
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
3.1	NANOTECNOLOGIA	31
3.2	AEROGEL	31
3.2.1	Sol-gel	33
3.2.2	Secagem supercrítica	38
3.3	CATÁLISE	41
3.3.1	Nanopartículas metálicas	42
3.3.1.1	Síntese de nanopartículas metálicas	44
3.4	FOTOCATÁLISE	47
3.4.1	Dióxido de titânio	48
3.5	<i>P</i> -NITROFENOL	56
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	61
4.1	REAGENTES	61
4.2	SÍNTESE DAS PdI ₂ -NPS	61
4.3	SÍNTESE DOS AEROGÉIS DE TiO ₂	62
4.4	INCORPORAÇÃO DAS PdI ₂ -NPS NA SÍNTESE DO AEROGEL DE TiO ₂	63
4.5	CALCINAÇÃO DOS AEROGÉIS	64
4.6	APLICAÇÃO DOS AEROGÉIS DE Pd/TiO ₂ EM CATÁLISE	64
4.6.1	Reação de redução do <i>p</i>-nitrofenol	65
4.7	CARACTERIZAÇÃO	66
4.7.1	Análise estrutural	66
4.7.2	Análise de composição química e estrutural	67
4.7.3	Análise de atividade catalítica	68

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	71
5.1	ANÁLISE ESTRUTURAL	71
5.2	ANÁLISE COMPOSICIONAL.....	76
5.3	ANÁLISE CATALÍTICA	79
6	CONCLUSÃO.....	89
	REFERÊNCIAS.....	91

1 INTRODUÇÃO

Os recursos energéticos naturais escassos, assim como a poluição ambiental, são problemas globais enfrentados atualmente. O rápido crescimento das indústrias tem expandido os problemas ambientais devido à presença de compostos tóxicos em seus efluentes. A necessidade de combater essa poluição química e o esgotamento de recursos fez com que surgisse a ideia de química verde, que é considerada uma ciência relacionada ao meio ambiente. A química verde visa o conceito de que os elementos químicos não podem degradar a natureza, onde seu foco consiste no desenvolvimento de metodologias científicas que acarretam em menor impacto ambiental e buscam o desenvolvimento sustentável, minimizando a geração de substâncias perigosas (Chen *et al.*, 2006; Hafizah *et al.*, 2009; Ismail *et al.*, 2011; Schneider *et al.*, 2014).

A fotocatalise química por semicondutores é uma aliada da química verde, podendo purificar águas através da degradação dos poluentes orgânicos e obter uma fonte de energia alternativa, limpa e sustentável pela geração de hidrogênio. Dos semicondutores, materiais de dióxido de titânio (TiO_2) têm mostrado elevado potencial como fotocatalisadores, devido sua alta reatividade, estabilidade química e atoxicidade. Entretanto, seu uso é restringido pelo seu funcionamento apenas sob radiação ultravioleta (UV). Como alternativa para possibilitar o funcionamento desses fotocatalisadores de dióxido de titânio sob radiação visível, e assim utilizar todo o espectro solar como fonte de radiação, a dopagem ou a incorporação de metais nobres no óxido de titânio tem se como apresentado uma alternativa eficaz. Entre os metais nobres, destaca-se o paládio, devido sua atividade catalítica de formação de hidrogênio radicalar em sua superfície (Ismail *et al.*, 2011; Meidan *et al.*, 2012; Schneider *et al.*, 2014).

Com o advento da nanotecnologia, o uso de fotocatalisadores nanoestruturados com uma estrutura mesoporosa soa promissor, devido a fácil acessibilidade entre os reagentes e o catalisador, e ainda promove uma coleta de luz aprimorada, correspondente à sua alta área superficial. Neste contexto, aerogéis emergem como uma possibilidade próspera para serem utilizados como fotocatalisadores, pois são sólidos altamente porosos, com elevada área superficial que confere potencial para catálise heterogênea (Aegerter *et al.*, 2011; Schneider *et al.*, 2014).

Desta forma, este trabalho reporta a síntese e a caracterização de aerogéis de Pd/TiO_2 , através do desenvolvimento de uma metodologia verde para a síntese sol-gel de nanopartículas de paládio suportadas em

aerogéis de TiO_2 . Por se tratar de um material sintético sólido, com uma microestrutura dendrítica, onde partículas esféricas aglomeram-se formando uma estrutura tridimensional altamente porosa de elevada área de superficial, existe um grande potencial fotocatalítico. Essas características possibilitam à existência de uma dualidade catalítica neste aerogel, proporcionada pela atividade catalítica do paládio, aliada à atividade fotocatalítica da titânia.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo central a síntese de aerogéis de titânia incorporados com nanopartículas de Pd por uma metodologia que considere os princípios da química verde. Tendo em vista a avaliação da influência dessas nanopartículas de Pd em aerogéis de titânia.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo geral proposto, algumas metas foram estabelecidas:

- Desenvolvimento de uma rota de síntese de nanopartículas de paládio no âmbito da química verde.
- Aperfeiçoamento da metodologia de síntese de aerogéis de titânia para incorporação das nanopartículas de Pd.
- Criação de um catalisador heterogêneo, com uma fase ativa representada pelo paládio, suportado na titânia, que representa uma segunda fase ativa devido à sua propriedade fotocatalítica.
- Caracterização das propriedades estruturais e composicionais dos catalisadores obtidos.
- Avaliação da atividade catalítica dos catalisadores frente à reação de degradação do *p*-nitrofenol sob radiação na região do ultravioleta (UV) e do visível.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 NANOTECNOLOGIA

A nanotecnologia é conceituada como a ciência de manipulação da matéria em escala nanométrica (10^{-9} m), que levou ao descobrimento de novas propriedades e produtos produzidos (Cheng *et al.*, 2016). Seu marco inicial foi em 1959, através de uma palestra proferida por Richard Feynman que discutia a possibilidade de processos de nanominiaturização (Hochella *et al.*, 2002). Entretanto, levou décadas para essa ciência se consolidar, pois atualmente sabe-se que o desenvolvimento de produtos nanométricos é mais complexo que a miniaturização de estruturas maiores.

O tamanho dos materiais envolvidos é a principal característica da nanotecnologia, sendo considerado um nanomaterial aquele que contem ao menos 50% da partícula com pelo menos uma das dimensões externas entre 1 e 100 nm. Ao chegar numa escala dessa resolução, diferentes propriedades no material são observadas, que anteriormente não eram evidenciadas ao mesmo material em escala macroscópica, como propriedades magnéticas, elétricas, ópticas e atividades químicas ou biológicas aumentadas (Berti *et al.*, 2016; Busquets *et al.*, 2017).

O interesse científico por esses nanomateriais com propriedades diferentes levou a um rápido desenvolvimento em todas as áreas da ciência e engenharia, incluindo química, materiais, energia, medicina, biotecnologia, agricultura, alimentos e dispositivos eletrônicos (Cheng *et al.*, 2016). Por causa dessa versatilidade, estima-se que o valor global de mercado associado às indústrias de nanotecnologia ultrapassará US\$ 125 bilhões até 2024, dedicados ao desenvolvimento de novos materiais com desempenho estrutural e funcional (Baia *et al.*, 2011; Mulvaney *et al.*, 2016).

3.2 AEROGEL

A palavra aerogel é derivada do termo gel, que representa sua estrutura sólida, e do ar, como gás ou vácuo que permanece em seus poros no lugar do líquido. Em geral, é constituído por 95-99% de ar em volume, e é classificado como um sólido mesoporoso (2-50 nm) de células abertas, proveniente de uma rede nanoestruturada e interconectada, e uma porosidade acima de 50% (Fricke *et al.*, 1997; Maleki *et al.*, 2016a; Maleki *et al.*, 2018; Maleki *et al.*, 2016b). A atratividade desse material é proveniente do seu conjunto incomum de

propriedades, tais como: densidade relativamente baixa ($< 0,5 \text{ g.cm}^{-3}$), elevada área superficial ($< 1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), baixa condutividade térmica, menor constante dielétrica, baixo índice de refração e menor velocidade de som através de um material (Alwin *et al.*, 2015; Campbell *et al.*, 1992; Dagan *et al.*, 1993; Pajonk *et al.*, 1997; Pajonk *et al.*, 1999).

Historicamente, os primeiros aerogéis foram descobertos em 1931 pelo cientista Samuel Stephens Kistler, que em seu artigo descrevia o termo como “géis em que o líquido foi substituído por ar, com encolhimento moderado da rede sólida”. Seu estudo apresentava a evaporação do etanol presente na gelatina, através do uso de uma autoclave fechada, que elevava a temperatura e pressão acima do ponto crítico do solvente. Desse modo, o líquido converteria em gás, evitando o encolhimento do gel, pois não haveria influência de forças capilares em sua superfície, e o gás posteriormente escaparia, restando um aerogel de volume inalterado (Fricke *et al.*, 1997; Kistler *et al.*, 1931a; Kistler *et al.*, 1931b). Portanto, ele demonstrou que a estrutura de gel, após secagem supercrítica, não é destruída, possibilitando a comprovação da existência de uma estrutura sólida, e a criação de géis com porosidade superior a 95%. De forma que essa estrutura sólida é constituída por partículas sólidas, que formam uma rede tridimensional, de tamanho nanométrico, organizado com macroporos e mesoporos. Na década seguinte, Kistler criou aerogéis de sílica transparentes, que foram comercializados pela *Monsanto Corporation*® em forma de um pó para uso como agentes espessantes e para isolamento de freezers (Kistler *et al.*, 1931; Pajonk *et al.*, 1997; Pajonk *et al.*, 1999). Após as descobertas de Kistler, os estudos acerca desse material ficaram estagnados, e só em 1970 foram reavivados através do melhoramento das técnicas de síntese propostas por Kistler. Considerando a ciência do aerogel, os grandes avanços descobertos posteriormente estão em: 1980 com a troca de álcool por CO_2 para secagem supercrítica, e na aplicação como detectores de partículas subatômicas velozes; 1990 com a criação de aerogéis de carbono para supercapacitores, e pelo interesse e utilização em missões da *National Aeronautics and Space Administration* (NASA), como: *Mars Pathfinder*, *Mars Exploration Rovers* e o *Stardust*. Atualmente, os avanços consistem na criação de novos aerogéis que levem ao melhoramento de suas propriedades para aplicações em supercapacitores, produção de energia e hidrogênio, sensores e catalisadores (Pajonk *et al.*, 1999).

Dessa forma, o termo aerogel refere-se à geometria que uma substância assume, e não a um tipo de substância em particular, podendo ser sintetizados de: sílica, óxidos metálicos (transição, lantanídeos e

actinídeos), polímeros orgânicos e biológicos, nanoestruturas semicondutoras, carbono e metais (Maleki *et al.*, 2016). Como a estrutura sólida do aerogel é originada a partir de um gel, mantido em um solvente líquido, geralmente sua síntese é através do processo sol-gel. E para preservar a porosidade dessa estrutura, sem que o gel encolha, o mesmo é isolado do seu componente líquido através de uma secagem supercrítica, mantendo a mesma estrutura do gel, e substituindo o solvente por ar. Sendo assim, a síntese do aerogel é regida por duas principais etapas: a primeira consistindo no processo sol-gel e a segunda na secagem supercrítica do gel. Considera-se crucial a primeira etapa, pois as características e propriedades dos aerogéis dependem fortemente, além da composição e da densidade final do gel precursor, dos parâmetros de síntese durante o processo de gelificação (Granados *et al.* 2017; Maleki *et al.*, 2016; Maleki *et al.*, 2018).

Proveniente dos recentes avanços na síntese dos aerogéis, esse material com a presença de uma hierarquia de poros e elevada área superficial, tornou-se viável para aplicações em catálise, em especial para remoção de vários poluentes ambientais. Com a possibilidade de impregnação de nanopartículas metálicas, forma-se uma área superficial específica excepcionalmente alta, e uma melhor acessibilidade molecular via difusão até os sítios ativos (Alwin *et al.*, 2015; Maleki *et al.*, 2016; Pajonk *et al.*, 1999).

3.2.1 Sol-gel

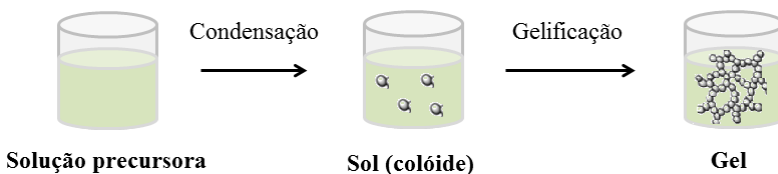
O processo sol-gel refere-se à síntese de uma suspensão coloidal de nanopartículas sólidas dispersas em um líquido (sol), que se aglomeram formando uma rede tridimensional nanoestruturada e interconectada (gel), que abrange o volume de um meio líquido. A aglomeração do sol em uma rede particulada de gel é proveniente de dois fatores: o movimento browniano, que pode ser definido como a colisão de partículas suspensas no fluido devido a sua movimentação aleatória. Ou ainda por interações do tipo van der Waals e cargas superficiais, uma vez que as partículas encontram-se em escala nanométrica e as forças gravitacionais tornam-se desprezíveis (Brinker *et al.*, 1990). Assim, essas partículas sólidas sofrem atração, e se ligam formando cadeias ramificadas tridimensionais, e regiões de microgel, onde a densidade fica próxima à da dispersão, não sofrendo decantação, e o sistema apresenta um comportamento elástico, alcançando o ponto de gel. As regiões estruturadas crescem, e formam uma rede tridimensional interconectada composta de uma rede sólida ocupada

com uma segunda fase de dimensões coloidais, líquido ou gás, que ocupa todo o volume do sistema (Hench *et al.*, 1990; Mitra *et al.*, 2016).

O conceito dessa síntese é dissolver um composto metálico, como sais metálicos ou alcóxidos metálicos, em um líquido, e de maneira controlada, com boa homogeneidade e fácil controle dimensional em nível atômico, formar pequenas partículas sólidas, chamados de clusters, que posteriormente se agregam e formam a rede do gel, como ilustrado na Figura 1 (Brinker *et al.*, 1990; Hench *et al.*, 1990; Rao *et al.*, 2017). Essa síntese é constituída por quatro etapas cruciais, que são:

1. Reações químicas de hidrólise e policondensação (polimerização) das espécies.
2. Gelificação.
3. Envelhecimento.
4. Secagem.

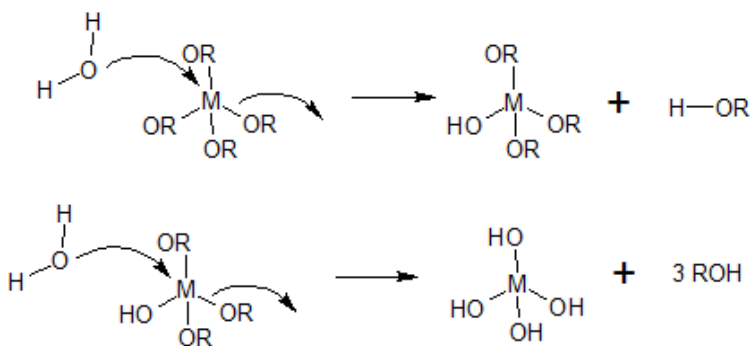
Figura 1- Esquema do processo de síntese sol-gel.



Fonte: autora.

A primeira etapa consiste na reação do precursor ($M-OR$), solubilizado em um solvente, que sofre hidrólise, e a molécula inicial se fragmenta, originando uma nova molécula ($M-OH$) com ligações provenientes dos íons resultantes da molécula de água (HO^+). A Figura 2 exibe uma representação esquemática da reação de hidrólise, que ocorre através de mecanismos de substituição nucleofílica. É importante considerar que precursores com ligantes volumosos desfavorecem a reação de hidrólise devido ao impedimento estérico, dificultando a aproximação de uma espécie nucleofílica para formação de uma nova ligação (Brinker *et al.*, 1990; Mitra *et al.*, 2016; Sakka *et al.*, 2013).

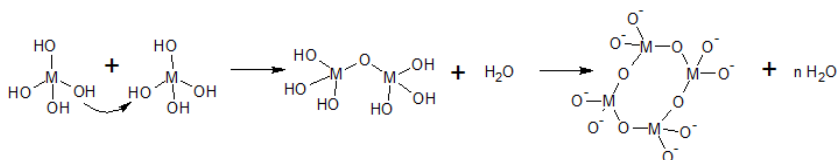
Figura 2 - Ilustração de uma reação de hidrólise de um alcóxido metálico no processo sol-gel.



Fonte: autora.

Posteriormente, as moléculas presentes no meio reacional como M-OH e M-OR, podem reagir entre si através de reações de condensação, formando uma única molécula que apresenta oxi-ponte ligando dois átomos metálicos (M-O-M), e liberando moléculas menores no processo, como a de água. Essa reação de condensação ocorre sucessivamente, até sobrar apenas ligações M-O-M na molécula, formando assim uma rede tridimensional de um óxido metálico, cuja representação pode ser vista na Figura 3 (Brinker *et al.*, 1990; Mitra *et al.*, 2016).

Figura 3 - Ilustração de uma reação de condensação no processo sol-gel.

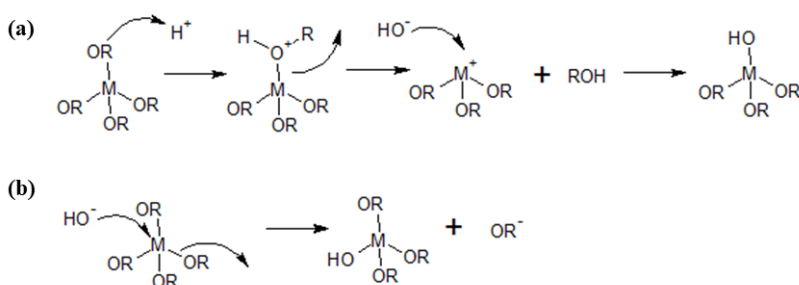


Fonte: autora.

As reações de condensação são dinâmicas e dependem das reações de hidrólise que são seu prelúdio. Dessa forma, essas reações são influenciadas por parâmetros como: natureza química do precursor e sua concentração, solvente (solventes polares conseguem estabilizar os géis por ligações de hidrogênio), catalisador, temperatura e pH. No que diz respeito ao uso de catalisadores, as reações de hidrólise podem ser catalisadas por ácidos ou bases, via mecanismos diferentes: uma baixa densidade eletrônica do átomo central favorece reações catalisadas por base, e uma elevada densidade eletrônica favorece as reações catalisadas por ácido (Rao *et al.*, 2017; Sakka *et al.*, 2013).

Reações em ambiente ácido (H^+) seguem por mecanismo SN_1 , onde o átomo de oxigênio, ligado ao átomo central, é protonado formando $M-O^+H_2$ ou $M-O^+RH$ que são bons grupos de saída. O átomo central tem a densidade eletrônica deslocada, tornando-o acessível ao ataque de íons provenientes da água, como OH^- . Esse mecanismo é apresentado na Figura 4 (a). Entretanto, quando as reações ocorrem em ambiente básico (HO^-), o átomo central sofre ataque nucleofílico pelas espécies de HO^- provenientes do meio reacional, substituindo os ligantes do átomo central, e seguindo o mecanismo SN_2 que é apresentado na Figura 4 (b) (Gao *et al.*, 2014; Kang *et al.*, 2016).

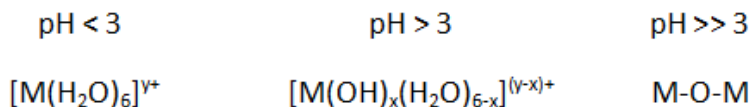
Figura 4 - Reações de hidrólises no processo sol-gel catalisadas por: a) ácido e b) base.



Fonte: autora.

Além disso, alguns metais possuem vários números de coordenação estáveis, podendo expandir sua camada de valência e conseqüentemente sua esfera de coordenação. Esses metais, tendem a coordenar na forma octaédrica ao invés de um tetraedro, e em soluções aquosas com pH baixo formam complexos aquosos $[M(H_2O)_6]^{y+}$. Nesses casos, as reações de condensação do processo sol-gel ocorrem via *olation* ou *oxolation*, onde esses íons metálicos formam óxidos poliméricos em solução aquosa conforme se eleva o pH do meio reacional, como ilustrado pela Figura 5 (Brinker *et al.*, 1990; Mitra *et al.*, 2016).

Figura 5 - Espécies metálicas encontradas em solução aquosa conforme se eleva o pH do meio reacional.



Fonte: adaptado da referência (Brinker *et al.*, 1990; Sakka *et al.*, 2013).

Dessa forma, a rede do gel pode ser formada pela reação de *olation*, com pontes hidróxi (M-OH-M) formadas entre os centros metálicos através de substituição nucleofílica, ou pela reação de *oxolation*, que leva a formação de uma ponte oxo (M-O-M) entre os centros metálicos, proveniente de uma adição nucleofílica se for catalisada em condições básicas, ou por uma substituição nucleofílica se for catalisada em condições ácidas. À vista disso, as reações de *olation* são favorecidas por íons metálicos maiores com menor carga e precursores aquohidroxi, $[M(OH)_x(H_2O)_{6-x}]^{(y-x)+}$, sendo fundamental que água não esteja fortemente coordenada ao centro metálico (Brinker *et al.*, 1990; Hench *et al.*, 1990).

Conforme as reações ocorrem, o gel vai se compondo e o solvente vai se prendendo ao mesmo pelo rápido aumento de viscosidade e pelas forças capilares exercidas pelo líquido devido à presença de pequenos poros na estrutura. Uma vez formado o gel, ainda há presença de solvente e partículas de sol remanescentes no meio, que

continuaram reagindo entre si por meio de reações de hidrólise e condensação, aumentando a rede estruturada. Dessa forma, o envelhecimento do gel é uma etapa relevante do processo, pois a estrutura pode mudar consideravelmente com o tempo, pH, temperatura e solvente em que o mesmo é mantido. Então uma vez que o gel é preparado, ele é purificado embebendo-o sob um solvente puro que é trocado diversas vezes ao longo de alguns dias, permitindo assim a difusão das impurezas que permaneceram das reações químicas (Brinker *et al.*, 1990; Mitra *et al.*, 2016; Sakka *et al.*, 2013).

A remoção do líquido preso no gel pode ser feita através de evaporação a temperatura ambiente, que devido às forças capilares reduzem o tamanho dos poros e levam ao colapso estrutural, ou pela secagem supercrítica, que ao eliminar a tensão superficial do líquido a estrutura do gel é mantida. Rachaduras no gel ocorrem se a tensão do mesmo é tão elevada que não consegue mais encolher. Dessa forma, se há colapso na estrutura do gel, um xerogel é formado e se a estrutura é mantida, um aerogel é constituído (Rao *et al.*, 2017; Sakka *et al.*, 2013).

3.2.2 Secagem supercrítica

Conhecido como o processo comumente usado para transformar géis em aerogéis, a secagem supercrítica é uma técnica na qual se elimina a tensão superficial e as forças capilares ao substituir o líquido do gel por um gás, mantendo assim a rede de poros nanoestruturadas já que essa substituição isola o componente sólido (Brinker *et al.*, 1990).

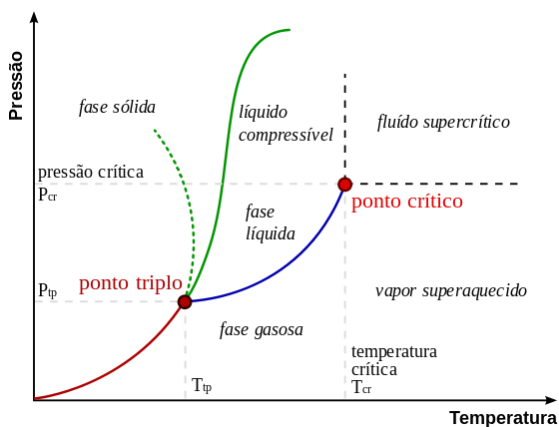
Sabe-se que se um líquido em um material poroso sofrer evaporação, as paredes da rede porosa entram em colapso causando a retração do material, devido à presença da tensão capilar nesses mesmos poros. Como as moléculas do líquido estão ligadas entre si através de forças atrativas, cada vez que uma dessas moléculas é evaporada do poro, todas as outras tentam preencher a lacuna formada, e acabam atraindo as paredes do poro juntamente. Quanto mais moléculas evaporadas, mais paredes são atraídas, gerando um estresse capilar. Se o líquido possui alta tensão superficial essas moléculas encontram-se fortemente atraídas entre si, e maior será a retração desse material poroso (Brinker *et al.*, 1990; Kistler *et al.*, 1931).

Esta tensão superficial pode ser considerada o grau em que as moléculas presentes na substância conseguem se ligar uma as outras através das forças atrativas. Independente do estado físico do material, as moléculas e átomos estão constantemente em movimento, porém em graus variados. Na fase líquida, as moléculas encontram-se

razoavelmente próximas, e através de forças atrativas essas moléculas podem se ligar fracamente formando pequenas cadeias. À medida que uma substância é aquecida, as moléculas passam a se mover mais rapidamente, encontrando-se mais distantes uma das outras, devido ao aumento da energia cinética, e essas forças atrativas passam a ser superadas. Sendo assim, a substituição do líquido no material poroso por um gás evita as forças capilares ao diminuir a tensão superficial, originando um sólido não retraído (Brinker *et al.*, 1990; Sapkale *et al.*, 2010).

Posto isto, a troca do líquido presente no material poroso por gás é feita através do uso de um fluido supercrítico, via secagem supercrítica. Este fluido supercrítico é composto por uma substância pura numa fase líquida e outra na fase vapor, que se fundem e exibem o comportamento de gás, expandindo-se no volume do recipiente e podendo ser comprimido, e simultaneamente o comportamento de líquido, como densidade e condutividade térmica. Em uma temperatura e pressão específica, obtêm-se o ponto crítico, no qual não há limites de fases, e sim um equilíbrio entre a fase vapor e a fase líquida, ocorrendo assim o desaparecimento da distinção entre líquido e gás, como está ilustrado na Figura 6 (García-González *et al.*, 2012; Sapkale *et al.*, 2010).

Figura 6 - Ilustração do ponto crítico em um diagrama de fases.



Fonte: adaptado de *Chemistry libretxts*, acesso em 20/12/2018.

À medida que a pressão e a temperatura de um recipiente contendo um líquido se aproximam do ponto crítico, a energia cinética das moléculas do líquido é suficiente para superar as forças atrativas que as mantêm unidas. Ao mesmo tempo, a pressão exercida nesse recipiente comprime as moléculas em estado vapor, deixando-as próximas o suficiente para que as forças atrativas se sucedam, tornando essas moléculas de vapor quase tão densas a um líquido. Em resumo, conforme o ponto crítico é alcançado a fase vapor se torna mais líquida, enquanto a fase líquida torna-se mais gasosa, até o menisco que divide essas duas fases se desfazer, resultando no fluido supercrítico. Dessa forma, a tensão superficial no fluido é inexistente, e a capacidade do mesmo em exercer o estresse capilar, também (Brinker *et al.*, 1990; Sapkale *et al.*, 2010).

Quando se trata de aerogéis, o gel obtido pelo processo sol-gel é colocado em um vaso de pressão sob o volume do mesmo líquido utilizado durante o envelhecimento desses géis, que permanece dentro de seus poros. Este vaso é então aquecido até a temperatura crítica do líquido, ao mesmo tempo em que sua pressão de vapor aumenta, levando ao aumento da pressão no vaso e conseqüentemente aproximando-se da pressão crítica do líquido. Isto ocorre até ultrapassagem do ponto crítico, formando assim o fluido supercrítico que permeia os poros do gel dentro do vaso de pressão. Subseqüentemente, a remoção deste fluido dos poros do gel é feita através da despressurização controlada do vaso, para que a pressão não caia abaixo da pressão crítica, mantendo a temperatura acima da temperatura crítica do líquido. A ideia é remover o fluido do vaso enquanto ainda encontra-se como fluido supercrítico, evitando a recondensação do líquido, pois não haverá substância suficiente no vaso ao despressurizá-lo totalmente. Isso acaba ocorrendo através de vários ciclos de pressurização, seguidos de despressurização, e sempre mantendo o vaso com o fluido acima do ponto crítico. Por fim, a pressão é liberada do vaso e resfriado às condições ambiente, fazendo com que as moléculas presentes no restante de fluido, sejam removidas para o ambiente na forma de gás. Restando assim um aerogel com os poros preenchidos de gás (García-González *et al.*, 2012; Sapkale *et al.*, 2010).

Entretanto, apesar de ser um marco científico e inovador para a época, essa técnica era realizada utilizando fluidos supercríticos a partir de solventes que são potencialmente explosivos como: etanol, acetona e metanol, que são extremamente perigosos devido à pressurização/despressurização constante do equipamento. Só no início dos anos 80, o Dr. Arlon Hunt, aprimorou essa técnica de secagem ao

utilizar gás carbônico como fluido supercrítico, tornando-a viável até os dias atuais. Esta troca de substância utilizada como fluido supercrítico transcorreu devido o CO₂ possuir um baixo ponto crítico, de 31,13 °C e 72,78 atm, e por ser não inflamável porque já se encontra em sua forma oxidada. Apesar de não existir na forma líquida em condições ambientais, como os outros solventes são encontrados, isso não se torna uma desvantagem, pois todo o procedimento de secagem é realizado dentro de um vaso de pressão. Dessa forma, o fundamento da técnica é o mesmo, com exceção em que o gel contendo solvente orgânico é envolto em dióxido de carbono líquido, que leva a difusão desse solvente para fora dos poros do gel. Após a difusão completa do CO₂ no gel, a extração supercrítica segue a mesma metodologia, de elevar a temperatura e pressão até o ponto crítico e então despressurizar isotermicamente o vaso de pressão, criando assim o aerogel (Fricke *et al.*, 1997; Sapkale *et al.*, 2010).

3.3 CATÁLISE

Consagrada como uma força motriz para o avanço da ciência e tecnologia, a catálise é definida como o aumento da velocidade de uma reação devido à adição de um catalisador. Ou, simplificada, como a ação do catalisador, que é uma substância que acelera a reação química ao promover um mecanismo de reação alternativo, envolvendo um estado de transição, entre os reagentes e produtos, com menor energia de ativação. Dessa forma, os catalisadores podem ativar reações que seriam dificultadas devido à barreira energética, promovendo no mecanismo um intermediário temporário que depois regenera o catalisador, sendo este não consumido durante as reações e no final pode ser recuperado (Berti *et al.*, 2016; Chandrakanth *et al.*, 2019).

A catálise pode ser separada em dois tipos: catálise homogênea, na qual o catalisador se dissolve no meio em que a reação ocorre, ou catálise heterogênea, onde os reagentes e o catalisador encontram-se em fases distintas. Sendo mais abordados catalisadores heterogêneos, devido a fácil remoção no final da reação química (Suh *et al.*, 2004).

Em geral, quando se trata de catálise heterogênea, o catalisador encontra-se no estado sólido e atua em substratos líquidos ou gasosos, por meio de reações em superfícies. Dessa forma, a área superficial do sólido é um fator chave na velocidade da reação, e conseqüentemente, maiores áreas superficiais são obtidas conforme o tamanho de partícula do catalisador diminui. Na superfície do catalisador também existem os

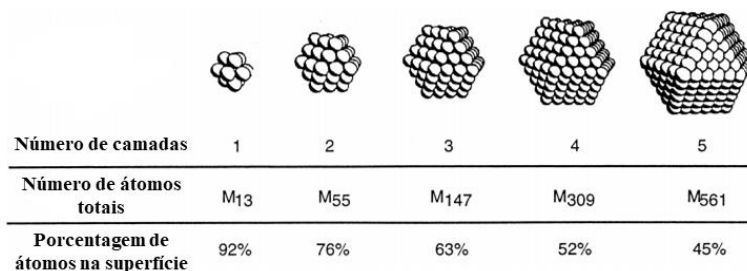
chamados sítios ativos, que são átomos ou faces de cristal onde a reação realmente ocorre, de modo que boa parte dessa superfície encontra-se cataliticamente inativa (Jin *et al.*, 2012; Suh *et al.*, 2004). Contudo, uma forma de expor mais as áreas de superfície e evitar a aglomeração das partículas do catalisador é através do uso de catalisadores suportados, que consiste numa dispersão do catalisador num segundo material que atua como um suporte. Esse suporte pode atuar apenas como uma superfície, na qual aumenta a área superficial através do espalhamento do catalisador, ou então através de uma interação entre catalisador e suporte, que leva a uma reação catalítica conjunta (Chandranth *et al.*, 2019). Esses suportes comumente são compostos de materiais porosos com alta área superficial, como zeólitas, alumina e o dióxido de titânio ou silício (Jin *et al.*, 2012).

Dessa forma, aerogéis se tornam promissores em catálises heterogêneas, devido à combinação de elevada área superficial e mesoporosidade. Onde a criação de catalisadores mais eficientes a partir de óxidos, como a titânia, incorporados com nanopartículas metálicas, é um dos principais ramos de pesquisas na área de catálise (Jin *et al.*, 2012).

3.3.1 Nanopartículas metálicas

Devido à ampla área superficial por massa ou unidade de volume do metal, as nanopartículas metálicas, sejam suportados ou não, são promissoras para catálise, considerando ainda suas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas (Mohapatra *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2013). Isso se deve ao fato de que quanto menor o diâmetro da partícula, maior a porcentagem de átomos superficiais, como pode ser visto na Figura 7. Dessa forma, maximiza-se a área superficial e consequentemente o desempenho catalítico, pois o aumento na fração de moléculas acarreta em um maior número de colisões efetivas com energia suficiente para reagir, proporcionando assim o aumento da velocidade de reações. No qual as nanopartículas de metais nobres tem ganhado destaque por promover reações em condições mais brandas, e por sua eficiência elevada, correspondente à alta porcentagem de átomos na superfície que gera uma maior atividade catalítica (Aiken *et al.*, 1999; Gniewek *et al.*, 2006; Köhler *et al.*, 2008; Roucoux *et al.*, 2002; Wu *et al.*, 2004).

Figura 7 - Representação do aumento de átomos superficiais com a diminuição do diâmetro da partícula.



Fonte: adaptado da referência (Aiken *et al.*, 1999).

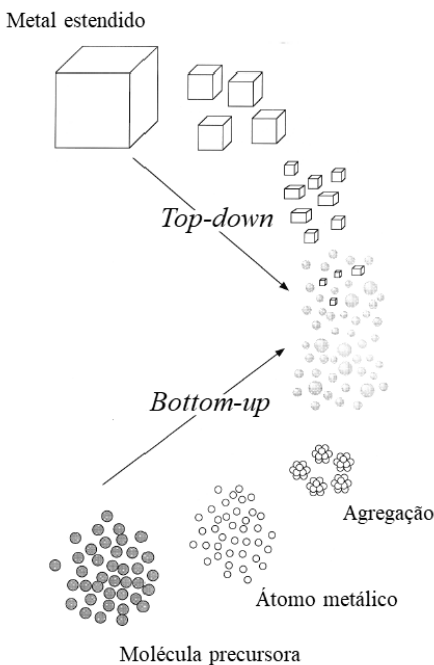
Essas nanopartículas metálicas (M-NPs) são catalisadores nanoestruturados, possuindo dimensões de 1 a 10 nm, classificadas como um estado da matéria intermediário entre átomos e sólidos estendidos, podendo ser dispersas em solventes formando uma suspensão coloidal (Wu *et al.*, 2004). Essas nanopartículas são termodinamicamente instáveis tendendo a formar aglomerados maiores que levam a degeneração de suas propriedades. Por esse motivo há a necessidade do uso de agentes estabilizantes e dispersantes para o sistema catalítico (Yan *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2013). Nesse sistema, o metal atua como o centro catalítico apoiado pelo estabilizante, e o solvente como dispersante do metal e do estabilizante, atuando também como “aproximador” do substrato/centro catalítico (Scmid, 2003).

À vista disso, o desenvolvimento de novas estruturas catalíticas com M-NPs é o enfoque de estudos atuais. A criação de catalisadores excepcionais tem sido realizada com o uso de complexos de Pd, Pt e Au, progredindo notavelmente as sínteses orgânicas pela incorporação da catálise com nanopartículas de metais nobres. Os catalisadores de complexos de Pd são amplamente utilizados para oxidação de álcoois em aldeídos, hidrogenações e reações de acoplamento cruzado carbono-carbono (Egorova *et al.*, 2016; Sanz-Moral *et al.*, 2016; Suwannarat *et al.*, 2018).

As nanopartículas metálicas também podem ser incorporadas em aerogéis para aplicação como catalisador heterogêneo, aumentando sua área específica. Os desafios para isso residem no controle da homogeneidade na distribuição do tamanho das partículas metálicas (Martínez *et al.*, 2006).

3.3.1.1 Síntese de nanopartículas metálicas

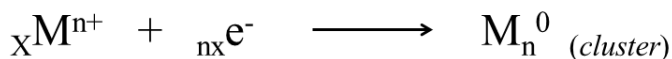
Fatores como estrutura, tamanho, superfície e dispersão regem as propriedades físico-químicas das nanopartículas, e podem ser controladas durante o processo sintético que são baseados em técnicas físicas, *top-down*, ou químicas, *bottom-up*. O processo *top-down* envolve a subdivisão de aglomerados metálicos por técnicas mecânicas até a formação das nanopartículas, enquanto o processo *bottom-up* cria nanopartículas através de um crescimento de partículas atômicas, como podem ser vistos na Figura 8. Contudo, a utilização de métodos químicos gera maior controle de distribuição de tamanho de partícula e são preferidos (Berti *et al.*, 2016; Toshima *et al.*, 1998).

Figura 8 - Ilustração dos processos *top-down* e *bottom-up*.

Fonte: adaptado da referência (Toshima *et al.*, 1998).

Dentro dos métodos químicos, a formação de M-NPs é realizada através da redução de sais precursores de metais de transição, que é considerado um dos métodos mais clássicos, desenvolvido em 1857, por Michael Faraday. Nesta metodologia, o sal metálico é reduzido gerando átomos metálicos de valência zero, que posteriormente vão se agregando e formando uma partícula de tamanho nanométrico, conforme equação representada pela figura 9 (Faraday *et al.*, 1857).

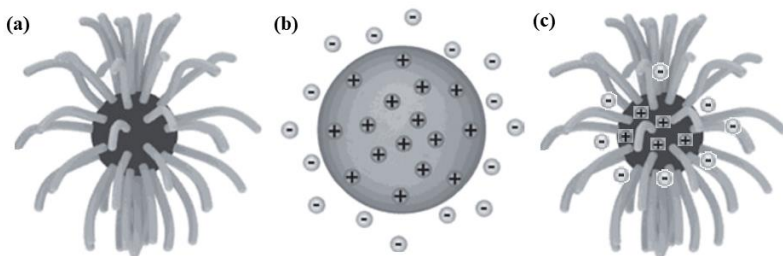
Figura 9 - Reação de redução do sal metálico.



Fonte: autora.

Mesmo essas partículas sendo estáveis, em solução são termodinamicamente instáveis devido sua alta energia superficial, e precisam de agentes estabilizantes adequados para não se agregarem. Esses estabilizantes atuam de forma que suas forças de repulsão estéricas e/ou eletrostáticas compensem as forças atrativas de van der Waals, como pode ser visto na Figura 10, onde os três mecanismos distintos de estabilização são: (a) estérica, oriundo de moléculas volumosas que geram um efeito protetor nas partículas; (b) eletrostática, proveniente da superfície das nanopartículas adsorverem íons com cargas resultantes que atuam repelindo outras partículas; e (c) eletroestérica, resultante da junção dos dois efeitos anteriores, estéricos e eletrostáticos (Goia *et al.*, 1998; Kraynov *et al.*, 2011; Pachón *et al.*, 2008). Contudo, deve-se ter cuidado com a escolha do mecanismo de estabilização, pois sua atuação pode dificultar a aproximação do centro catalítico com o substrato, de forma a afetar negativamente a atividade do catalisador.

Figura 10 - Ilustrações das formas de estabilização de nanopartículas: a) estérica, b) eletrostática e c) eletroestérica.



Fonte: adaptado de *Metallic Nanostructures*, acesso em 10/01/2019.

No geral, a síntese de M-NPs é regida por um precursor de sal metálico e pela escolha de um estabilizante. Tendo em vista os desafios atuais, o uso de reagentes e solventes menos tóxicos, que não causam prejuízos ao meio ambiente, é o que se busca como meio de aproximação dos conceitos da química verde (Raveendran *et al.*, 2003).

3.4 FOTOCATÁLISE

A fotocatalise é o aumento da velocidade de uma reação através do fenômeno de absorção de fótons de luz ultravioleta, visível ou infravermelho por catalisadores. A excitação desse material promove a formação de espécies foto geradas, que favorecerão reações de oxirredução, através de dois mecanismos (Belver *et al.*, 2019):

- Processos oxidativos avançados (POA), que produzem radicais livres como íons hidroxilas (OH•).
- Radiação de semicondutores, que originam o par elétron (e^-) e buraco (h^+) em sua estrutura eletrônica.

Tanto os radicais como os portadores de carga possuem elevada capacidade de decomposição de compostos quimicamente estáveis, pois são espécies altamente reativas. Por consequência, o desenvolvimento desses catalisadores é promissor devido sua contribuição em relação ao meio ambiente e à saúde. Levando a aplicações de remediações de sistemas aquáticos e atmosféricos, como tratamento de efluentes e esterilizações e descontaminações de ambientes hospitalares (Espino-Estévez *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2017).

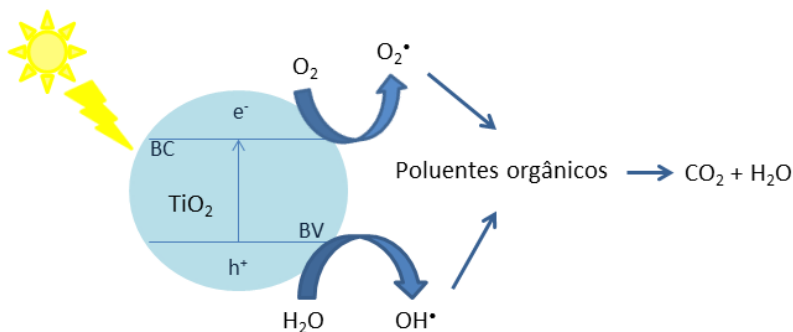
Além dessas aplicações, a fotocatalise de semicondutores proporciona uma esperança para fontes de energia limpa, através da conversão de energia solar em hidrogênio (H_2), estratégia baseada na descoberta da divisão fotocatalítica da água em oxigênio e hidrogênio, utilizando TiO_2 , por Fujishima e Honda em 1972. Dessa forma, é considerada como uma tecnologia verde, e nas últimas décadas as pesquisas tem intensificado nessa área devido suas aplicações universais (Leong *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2011).

3.4.1 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio, comumente chamado de titânia, é um semicondutor atóxico e inerte, considerado um referencial para fotocatalisadores devido suas propriedades excepcionais como a fotossensibilidade e a alta estabilidade química e corrosiva (Iancu *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2010). Além dessas propriedades, a absorção da energia dos fótons pelo semicondutor gera elevado poder oxidativo e redutivo, que torna o TiO_2 adequado para aplicações ambientais, como remediações e descontaminações de água, ar e solo. Os poluentes orgânicos tóxicos presentes nestes meios, como azul de metileno, laranja de metila, rodamina b, fenóis e pesticidas, podem ser completamente degradados em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos associados (Kim *et al.*, 2007; Mahy *et al.*, 2016; Vinu *et al.*, 2008). Contudo, o uso da titânia não é restrito para aplicações em fotocatalise, destacando também seu uso em células solares, sensores de gás e decomposição da água para formação de hidrogênio e oxigênio (Kolen'ko *et al.*, 2005).

O mecanismo de atuação da titânia pode ser descrito e ilustrado simplifadamente pela Figura 11. Os elétrons de um semicondutor encontram-se na banda de valência (BV) desse material, porém esses elétrons podem absorver energia, proveniente de calor ou fótons de luz, e transitarem para a banda de condução (BC) deixando buracos na banda de valência. A energia necessária para que o elétron efetue essa transição é chamada de *band gap*. Uma vez que as partículas de TiO_2 são submetidas a irradiação de luz, e o valor da energia do *band gap* do material for superado pela energia da absorção de um fóton, um excíton que corresponde a um par elétron/buraco (e^-/h^+) será gerado, onde o h^+ permanecerá na banda de valência, como um poderoso oxidante, e o e^- na banda de condução, como um bom redutor (Chen *et al.*, 2006; Kolen'ko *et al.*, 2005; Mahy *et al.*, 2016).

Figura 11 - Mecanismo de atuação da titânia simplificado.



Fonte: autora, inspirado na referência (Leong *et al.*, 2015).

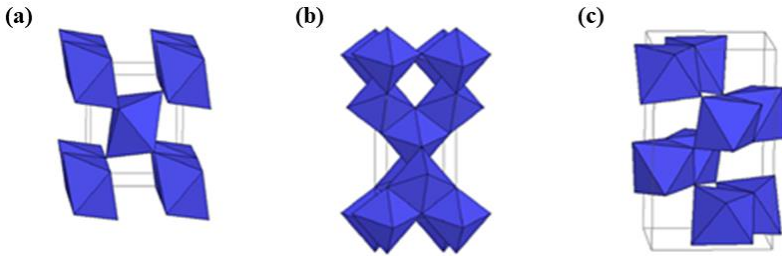
Como dito anteriormente, essa excitação do elétron para a banda de condução só é realizada se a energia dos fótons que irradiam o semicondutor for superior ao valor de energia do *band gap* do material. Esse valor de energia pode ser calculado através da equação de relação de Planck (1), onde E_g é o *band gap*, h é a constante de Planck (4,135 eV.s), c é a velocidade da luz (3×10^8 m.s⁻¹) e λ é o comprimento de onda. De forma que ao saber o valor do *band gap* do material é possível calcular o valor do comprimento de onda em que o material é fotoativado, pela equação de Planck. Considerando ainda que como a relação entre o E_g e o comprimento de onda são inversamente proporcionais, quanto maior o *band gap* do material, em menor comprimento de onda ele será fotoativado (Ismail *et al.*, 2011; Schneider *et al.*, 2014).

$$E_g = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1)$$

As fases cristalinas da titânia são representadas por três principais polimorfos: brookita (ortorrômbico), anatase (tetragonal) e rutilo (tetragonal) que estão representados pela Figura 12. Os polimorfos brookita e anatase são considerados fases metaestáveis, que ao sofrer aquecimento em elevadas temperaturas, são facilmente transformados na

fase termodinamicamente mais estável rutilo (Mahy *et al.*, 2016; Singh *et al.*, 2018).

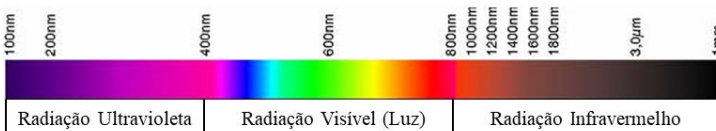
Figura 12 - Estruturas cristalinas da titânia: a) rutilo, b) anatase e c) brookita.



Fonte: adaptado da referência (Singh *et al.*, 2018).

Todas as três fases são semicondutores com *band gap* de 3,2 eV para anatase, 3,10 eV para o rutilo e 3,3 eV para a brookita. Ao relacionar esses valores de E_g na equação de Planck, os valores de comprimento de onda obtidos são 388 nm, 400 nm e 376 nm respectivamente. Desta forma, como pode ser visto pela Figura 13 que apresenta os comprimentos de onda em relação às irradiações da luz, as fases anatase e brookita são ativadas fotocataliticamente sob irradiação ultravioleta (UV), e o rutilo entre a irradiação UV e visível (Ismail *et al.*, 2011; Kolen'ko *et al.*, 2005).

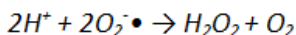
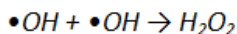
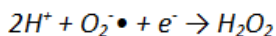
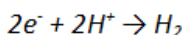
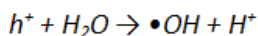
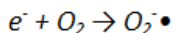
Figura 13 - Relação entre comprimento de onda e radiação.



Fonte: adaptado de *Gigahertz-optik*, acesso em 15/12/2018.

Sendo assim, a irradiação de luz no material em um comprimento de onda adequado, leva a formação dos portadores de carga que migram até a superfície, e podem ser aprisionados pelos grupos adsorvidos na superfície (O_2 e H_2O), formando radicais como hidroxilas ($OH\bullet$) e superóxidos ($O_2^{\bullet-}$) que oxidarão os compostos orgânicos. As espécies formadas pelo aprisionamento dos portadores de cargas podem ser vistos na Figura 14 (Mahy *et al.*, 2016; Sakathivel *et al.*, 2004). Para ocorrer a transferência de elétrons foto gerados para a molécula de O_2 , a banda de condução deve permanecer negativa o suficiente, e consequentemente a banda de valência necessita ser positiva o suficiente para oxidar a molécula de H_2O , e assim formar os portadores de carga que fotodegradam os poluentes orgânicos. Outra forma de atuação é através dos elétrons na banda de condução reduzirem as moléculas de H_2O adsorvidas que levam a formação de H_2 , e os buracos na banda de valência atuarem diretamente na degradação dos compostos orgânicos, se os mesmo conseguirem ser adsorvidos na superfície da partícula de TiO_2 (Gupta *et al.*, 2016; Zhao *et al.*, 2010).

Figura 14 - Ilustração das espécies formadas pelo aprisionamento dos portadores de cargas



Fonte: autora.

Portanto, acredita-se que o TiO_2 seja o fotocatalisador mais eficiente e adequado para remediações ambientais, devido a sua favorabilidade ambiental e sua posição entre o *band gap* e as bandas de valência e condução favorecem fotocataliticamente as reações redox de uma ampla variedade de poluentes orgânicos. Porém, a atividade fotocatalítica do TiO_2 é sensível a sua morfologia, fase cristalina, cristalinidade, área superficial e locais ativos na superfície. De modo que as pesquisas se concentram na projeção de materiais cristalinos a base de titânia com hierarquia de poros e adaptação de absorção de luz no visível, afins de aproveitamento da luz solar devido a irradiação UV corresponder apenas 5-8% do espectro solar (Chen *et al.*, 2006; Ismail *et al.*, 2011; Mahy *et al.*, 2016; Zhao *et al.*, 2010). Essa junção de porosidade e cristalinidade do material é considerada o fator principal para o aumento da atividade fotocatalítica no material, porém a cristalinidade só é obtida através de tratamentos térmicos em elevadas temperaturas, o que resulta no colapso de poros da estrutura do material, e assim acarretando numa baixa área superficial. De modo que esses dois fatores cruciais são proporcionalmente contrários entre si (Ismail *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2007).

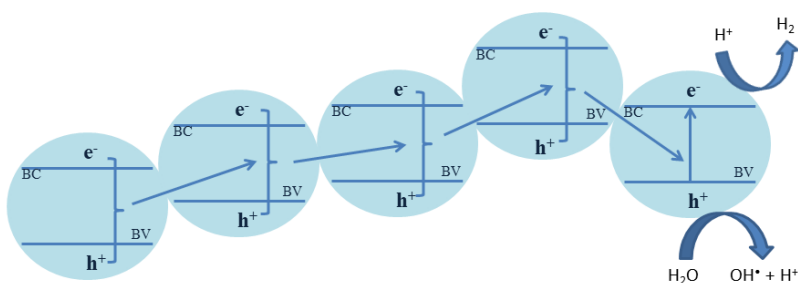
Em relação à porosidade de um material, os mesmos podem ser classificados em três categorias, mediante à determinação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC):

1. Materiais microporosos – materiais com poros inferiores a 2 nm.
2. Materiais mesoporosos - materiais com poros entre 2 – 50 nm.
3. Materiais macroporosos – materiais com poros superiores a 50 nm.

A obtenção de materiais a base de titânia com o ordenamento de poros é possível por meio de materiais com mesoporosidade, devido à presença de poros em diferentes dimensões. Essa mesoporosidade em um material é facilmente obtida através da química do sol-gel, que gera uma elevada área superficial pelo confinamento de sua estrutura porosa, e promove a difusão de reagentes com melhor acesso aos sítios ativos da titânia, de forma a elevar sua atividade fotocatalítica (Alwin *et al.*, 2015; Ismail *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2007). Além disso, a possibilidade de criar um aerogel à base de titânia confere tamanho de partículas nanométricos, levando a um aumento do número de locais ativos devido sua elevada área superficial, e sua rede interconectada facilita a transferência eletrônica dentro do material, que se acredita exibir uma

maior eficiência fotocatalítica proveniente de sua estrutura automontada (Chen *et al.*, 2006; Ismail *et al.*, 2011; Zhao *et al.*, 2010). Como os excítons, que são os pares e^-/h^+ , estão ligados por interações coulombianas, podem se transportar entre as partículas agregadas do material, como pode ser visto na Figura 15, até um desses portadores de carga ser capturado por adsorvatos, e assim ser envolvido em reações redox, de maneira sucessiva. Essa transferência de excítons é chamada de “efeito antena”, e deve apresentar uma atividade fotocatalítica melhorada, proveniente da mobilidade desses portadores de carga (Ismail *et al.*, 2011; Schneider *et al.*, 2014).

Figura 15 - Ilustração do efeito antena em uma rede interconectada de partículas.



Fonte: autora, inspirado na referência (Schneider *et al.*, 2014).

Outro fator importante na atividade fotocatalítica da titânia, como mencionado acima, é a cristalinidade do material. Entre as três formas polimórficas da titânia, a anatase é relatada como a mais eficiente fotocataliticamente, porém a possibilidade de obtenção da junção de fases do TiO_2 pode gerar uma sinergia que melhora a atividade catalítica do material. Esse efeito sinérgico pode ser proveniente das diferenças de *band gap* entre as fases cristalinas, que levam a uma transferência de elétrons do rutilo para anatase-brookita, melhorando assim a separação dos excítons (Di Paola *et al.*, 2009; Fischer *et al.*, 2017; Hanaor *et al.*, 2011). Isto pode ser visto na Degussa P-25[®], que possui uma mistura de fases entre anatase e rutilo, que leva uma taxa de recombinação e^-/h^+ baixa. Entretanto, a obtenção da fase brookita é rara, sendo mais fácil a

síntese das fases anatase e rutilo (Chen *et al.*, 2006; Seifvand *et al.*, 2016; Zhao *et al.*, 2010).

Entretanto, concomitante com os benefícios da titânia, sua eficiência catalítica é limitada pela rápida recombinação dos pares e^-/h^+ , seja no volume total ou na superfície da partícula, dissipando sua energia em forma de calor. Para partículas em tamanhos menores, esse processo de recombinação é mais predominante (Lacerda *et al.*, 2015; Maicu *et al.*, 2011; Seifvand *et al.*, 2016). Dessa forma, buscaram-se alternativas que retardem essa recombinação de portadores de cargas, mantendo o catalisador funcionando por mais tempo e com melhor eficiência, e simultaneamente alarguem a faixa de absorção de irradiação da titânia, podendo ser fotoinduzida sob radiações UV e visível (Abdelaal *et al.*, 2013; Abd el-Rady *et al.*, 2013; Ismail *et al.*, 2011).

Das alternativas para aumentar a eficiência do catalisador através do retardamento da recombinação dos excítons ou pela diminuição do *band gap* para funcionamento no visível, temos:

- Sensibilizar o catalisador utilizando moléculas de corante.
- Dopagem do catalisador com não metais, tais como N, C, F e I.
- Dopagem do catalisador com metais de transição, tais como Ni, Fe, Cu.
- Dopagem do catalisador com metais nobres, tais como Au, Ag, Pt e Pd.

Dentre essas opções, a junção de baixas porcentagem de metais nobres com o TiO_2 apresentaram uma melhor eficiência fotocatalítica (Bahruji *et al.*, 2013; Dlugokecka *et al.*, 2017; Zielinska-Jurek *et al.*, 2014), onde a adição desses metais é realizada através de duas metodologias, sendo elas a incorporação dos metais nobres nas partículas de TiO_2 ou pela dopagem desses metais nobres dentro da rede cristalina do semicondutor TiO_2 . Essa junção entre o TiO_2 e os metais nobres leva a uma sinergia proveniente de três efeitos distintos, mas que podem ser confluentes, sendo eles:

- Criação de uma barreira de Schottky.
- Ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR).
- Criação de níveis de energia *intra-band gap*.

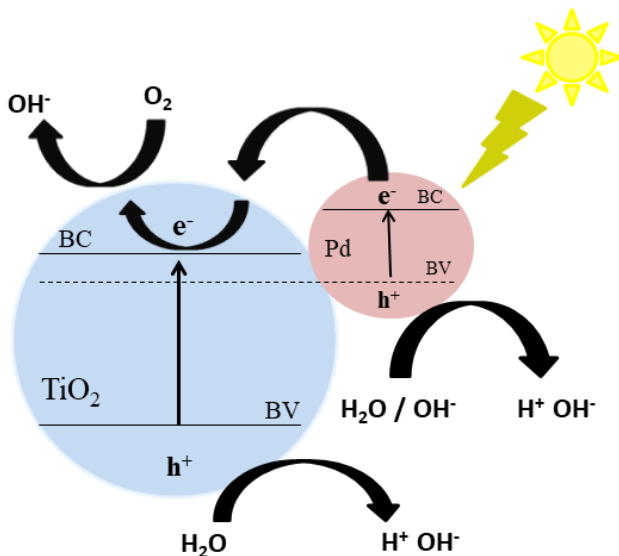
Tanto a incorporação como a dopagem podem levar ao efeito plasmônico e barreira de Schottky, porém só a dopagem estabelece os estados *intra-band gap*.

A junção de nanopartículas metálicas com um semiconductor leva a formação de uma barreira de Schottky entre suas interfaces, proveniente às altas funções de trabalho que o metal assume (Pd 5,12 eV) comparada a função de trabalho do TiO₂ (4,2 eV). Quanto maior a função de trabalho das nanopartículas metálicas, mais pronunciado é o efeito da barreira de Schottky, levando assim a uma transferência de elétrons, energeticamente favorável, da banda de condução do TiO₂ para as nanopartículas metálicas (Al-Azri *et al.*, 2014; Al-Azri *et al.*, 2015; Wu *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2012). Desse modo, as nanopartículas metálicas atuam como uma armadilha efetiva para os elétrons fotogerados, retardando assim a recombinação dos excítons nas partículas de titânia (Maicu *et al.*, 2011; Schneider *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2010).

Em questão da abordagem para absorção no espectro visível para o TiO₂, duas alternativas são possíveis através do uso de nanopartículas metálicas. A primeira consiste no acoplamento do semiconductor com as nanopartículas de metais nobres (Au, Ag, Pt e Pd) que podem levar a um efeito de ressonância plasmônica de superfície localizada, que é uma propriedade óptica característica das nanopartículas metálicas, onde os elétrons livres confinados à superfície da nanopartícula sofrem oscilações fotoinduzidas. Esses elétrons presentes na nanopartícula metálica podem ser excitados sob irradiação visível, e de uma forma ressonante se transferirem para a banda de condução do semiconductor, como pode ser visto na Figura 16, impelindo assim as reações de redução nas partículas de TiO₂ (Gomes *et al.*, 2018; Khan *et al.*, 2017; Langhammer *et al.*, 2006). Já a segunda alternativa, fundamenta-se na dopagem de nanopartículas metálicas na titânia, onde cátions metálicos (M⁺) se aderem na rede cristalina do TiO₂, substituindo assim os cátions de titânio presentes nessa rede. Essa inclusão de íons metálicos na rede introduz níveis de energia *intra-band gap*, que possuem capacidade de absorver fótons de menor energia. Em outras palavras, o *band gap* do material pode ser reduzido, permitindo assim sua fotoatividade em radiações UV e Visíveis, devido à ampliação da faixa de comprimento de onda que o material passa a absorver. Considerando também que essa dopagem pode levar a um aumento na eficiência do catalisador pela melhor separação dos excítons, porém há um teor ótimo de metal na rede cristalina no qual a eficiência é mantida, pois elevadas concentrações de dopagem podem criar centros de recombinação desses

excítons (Banerjee *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2015; Yilmaz *et al.*, 2017; Yurdakal *et al.*, 2017).

Figura 16 - Efeito de ressonância plasmônica de superfície em nanopartículas de paládio acopladas em partículas de titânia.



Fonte: autora, inspirado na referência (Leong *et al.*, 2015).

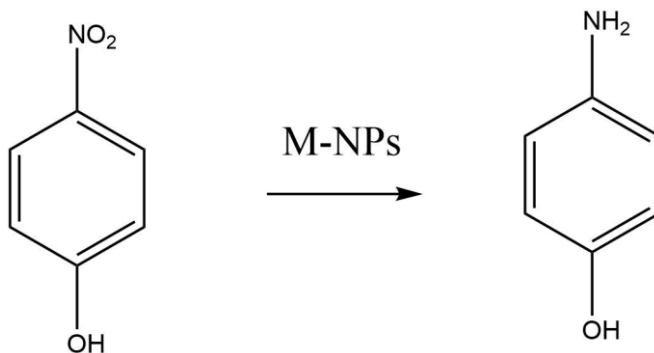
3.5 *P*-NITROFENOL

Considerado como um poluidor perigoso e tóxico do grupo dos nitroaromáticos, encontrado em águas residuais de indústrias e agrícolas, o *para*-nitrofenol (NIP) é utilizado na manufatura de fungicidas, explosivos, corantes e pesticidas (Berillo *et al.*, 2018; Dong *et al.*, 2017; Wilcoxon *et al.*, 2006). Esse poluente orgânico tem sido listado como o principal poluente pela Agência de Proteção Ambiental

dos Estados Unidos (EPA), por ser altamente solúvel e estável em água, podendo danificar o sistema nervoso central ao entrar em contato com animais e humanos (Ghorai *et al.*, 2015; Pocerull *et al.*, 1996).

Portanto, a remoção deste composto tem sido alvo de diversos estudos, onde a reação de redução do NIP para o *para*-aminofenol (AMP), apresentada na Figura 17, se tornou uma maneira eficaz de remover o NIP do meio ambiente, e ao mesmo tempo ambientalmente promissor devido o AMP, produto principal da reação de redução, possuir uma gama de aplicações, entre elas: inibidor de corrosão, revelador fotográfico, agentes lubrificantes e um intermediário na fabricação de medicamentos como analgésicos e antipiréticos (Harish *et al.*, 2009; Swathi *et al.*, 2008). No âmbito científico, essa reação de redução do NIP é considerada uma reação modelo para avaliação da atividade catalítica de catalisadores compostos por nanopartículas metálicas (Berillo *et al.*, 2018; Dong *et al.*, 2017).

Figura 17 - Reação de redução do NIP para AMP na presença de nanopartículas metálicas.

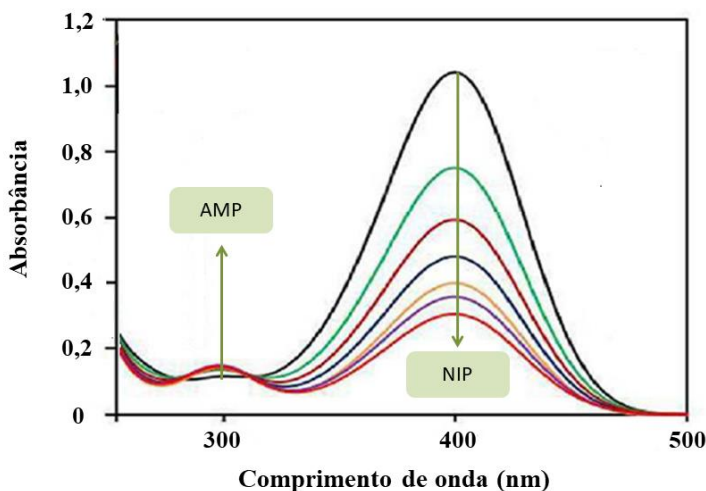


Fonte: autora.

Como o NIP possui uma banda intensa de absorção no visível, o monitoramento do progresso da reação através do uso do catalisador é facilitado pela utilização de um espectrofotômetro UV-vis, o que tornou essa reação modelo. Em meios alcalinos, o NIP em sua forma desprotonada apresenta-se em coloração amarelado e com uma banda de

absorção em 400 nm. Ao iniciar a reação de redução, a intensidade desta banda é reduzida gradualmente, enquanto a intensidade de uma nova banda aumenta gradualmente em 300 nm, que é atribuído ao AMP que apresenta-se incolor, como demonstrado na figura 18 (Johnson *et al.*, 2013; Kalarivalappil *et al.*, 2016; Wunder *et al.*, 2010).

Figura 18 - Espectros de absorção UV-visível do progresso da reação de redução do NIP, em sua forma desprotonada, em 400 nm e para o AMP em 300 nm.



Fonte: adaptado da referência (Aditya *et al.*, 2015).

Essa reação modelo de redução do NIP ocorre em temperatura ambiente, e utiliza o NaBH_4 como fonte de hidrogênio ao meio reacional. Na ausência de catalisador, a reação não ocorre, o que indica a necessidade do uso de catalisadores (Hammiche-Bellal *et al.*, 2018; Jin *et al.*, 2012). Consequentemente, a reação pode ocorrer por dois possíveis mecanismos:

1. Transferência de elétrons mediada pela superfície.
2. Transferência de hidrogênio mediada pela superfície.

Indiferente do mecanismo utilizado, a adsorção dos reagentes na superfície das nanopartículas metálicas, antes da reação de redução, ocorre em ambos os mecanismos (Kalarivalappil *et al.*, 2016; Johnson *et al.*, 2013).

Neste contexto, como as reações de redução do NIP são baseadas na superfície, a obtenção de catalisadores com elevadas áreas superficiais pode melhorar a eficiência catalítica devido à presença de mais sítios ativos (Ghorai *et al.*, 2015). Além desse fator, o uso de nanopartículas metálicas de Pd é relatado como melhor catalisador entre os demais metais nobres, devido sua eficiência em reações de hidrogenação e a fácil adsorção/dessorção do NIP em sua superfície (Elias *et al.*, 2017; Kalarivalappil *et al.*, 2016; Javaid *et al.*, 2013; Johnson *et al.*, 2013). E para avaliar essa atividade catalítica dos catalisadores, dois parâmetros frequentemente usados são o número de Turnover (TON) e a frequência de Turnover (TOF), também conhecida como a eficiência catalítica. De modo geral, em uma determinada reação, o TON representa o número de mol de produto obtido por mol de catalisador, enquanto o TOF é definido como o TON por unidade de tempo. Esse parâmetro TOF nos mostra a atividade específica de um catalisador através do número de ciclos catalíticos que ocorrem em seu centro pela unidade de tempo (Lee *et al.*, 2009; Suwannarat *et al.*, 2018; Yang *et al.*, 2013).

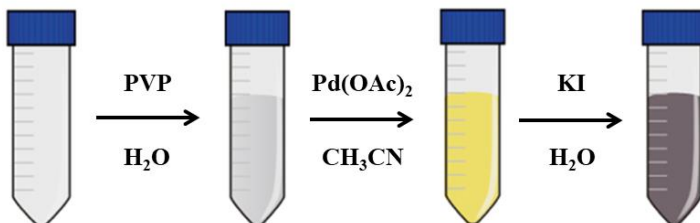
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES

Os reagentes para a síntese do material foram utilizados conforme recebidos, sem purificação prévia. Para preparação das PdI₂-NPs utilizou-se acetato de paládio (Pd(OAc)₂) da Sigma Aldrich, iodeto de potássio (KI) da Nuclear, polivinilpirrolidona (PVP, 55000 g/mol) da Sigma Aldrich, acetonitrila (PA) da Vetec e água deionizada. Já para a elaboração dos géis de TiO₂ utilizou-se cloreto de titânio III (15% em HCl) da Vetec, óxido de propileno (99%) da Sigma Aldrich e etanol (PA) da Neon. E para os testes catalíticos utilizou-se o p-nitrofenol da Riedel, álcool isopropílico (PA) da Neon e KOH da Vetec.

4.2 SÍNTESE DAS PdI₂-NPS

As PdI₂-NPs foram sintetizadas no Laboratório de Catálise Biomimética (LaCBio) do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina. A proporção molar utilizada dos reagentes foi mantida em 4:2:1,5 (PVP: Pd(OAc)₂: KI), sendo o KI usado como agente de troca de ligante e o PVP como estabilizante. A síntese dessas nanopartículas é realizada a partir da adição de 3600 µL solução aquosa de PVP (0,1 M) em 10 mL de água, seguido da adição de 1800 µL de uma solução 0,1 M do precursor metálico Pd(OAc)₂ em acetonitrila. Após agitação para homogeneização dessas soluções, deixou-se em repouso por 15 minutos a mistura, e adicionou-se 540 µL de uma solução aquosa de KI (0,5 M) onde a solução final apresentou uma coloração marrom escura, como ilustrado na Figura 19. Com o intuito de isolar as PdI₂-NPs, realizou-se a adição de acetona, avolumando a solução final para 40 mL, e precipitando as nanopartículas por centrifugação, a 6500 RPM em 20 minutos. O sobrenadante foi removido, e o precipitado composto das PdI₂-NPs foi secado a 80°C em forno. Esta metodologia de síntese das nanopartículas de paládio, via troca de ligantes, foi selecionada devido seu âmbito em química verde, e também pelo seu potencial catalítico proveniente da sinergia entre o iodo, que pode atuar como um redutor, e a presença de nanopartículas de Pd⁺², que tem mostrado melhor atividade catalítica ao comparar com as nanopartículas de Pd⁰ (Latocheski *et al.*, 2018).

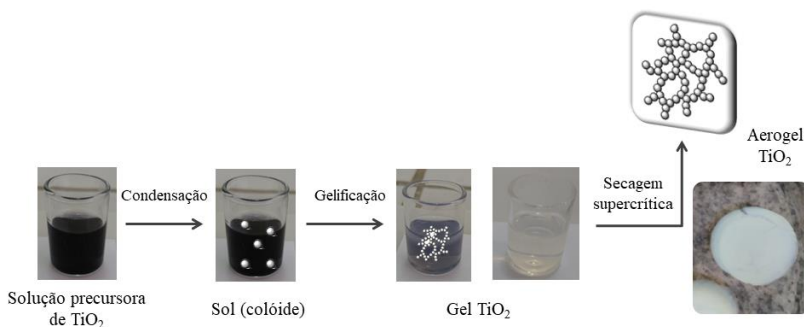
Figura 19 - Ilustração do processo de síntese das PdI₂-NPs.

Fonte: autora.

4.3 SÍNTESE DOS AEROGÉIS DE TiO₂

Os aerogéis foram sintetizados no Laboratório de Materiais Elétricos (LAMATE) do Departamento de Engenharia Elétrica e Eletrônica da UFSC. Géis de titânia foram preparados, por uma nova rota sol-gel, a partir do precursor TiCl₃ em uma rota ácida. Como há presença de HCl na composição do precursor, ele atua como o catalisador da reação sol gel, não havendo necessidade da adição de mais ácido. Inicialmente preparou-se 10 mL de uma solução 0,75 M de TiCl₃ em etanol, apresentando uma cor roxa como ilustrado na Figura 20. Sob agitação, adicionou-se 57 mmol de óxido de propileno para gelificação da solução inicial, que para garantir sua homogeneização, manteve-se a agitação até o escurecimento da cor da solução. Essa solução foi vertida em moldes para formação do gel. Através da Figura 20 é possível perceber que mesmo após a gelificação da solução, as reações que constituem o processo sol-gel permanecem reagindo, até por fim o gel apresentar a coloração transparente, característico da titânia. O tempo de gelificação dessa reação é de 3 minutos, e o géis obtidos foram mantidos em banho de etanol por 7 dias, com troca de solvente por dia para remoção das impurezas, como resquícios de reagentes no meio. Por fim, os géis foram submetidos à secagem supercrítica de CO₂ (31°C e 1072 psi) no equipamento *Tousimis Autosamdri 931*, para formação do aerogel de TiO₂.

Figura 20 - Esquemática da síntese sol-gel da titânia.

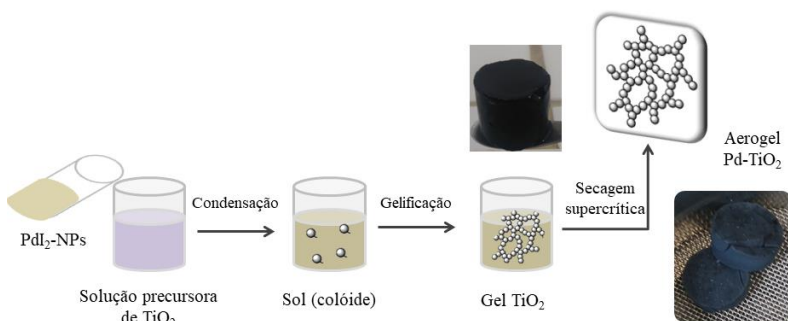


Fonte: autora.

4.4 INCORPORAÇÃO DAS PdI_2 -NPS NA SÍNTESE DO AEROGEL DE TiO_2

A incorporação das PdI_2 -NPs no aerogel de titânia foi realizada durante a síntese sol-gel, sendo uma síntese do tipo *one-pot*. Primeiramente as PdI_2 -NPs isoladas foram dispersas em etanol, com o intuito de criar quatro soluções de 5 mL com concentrações distintas (0,002 mmol, 0,004 mmol, 0,02 mmol e 0,10 mmol de PdI_2 -NPs). Essas soluções foram adicionadas, sob agitação, na solução de 0,75 M de TiCl_3 em 5 mL de etanol, apresentando uma coloração marrom característica da solução de paládio, como ilustrado na Figura 21. A essa mistura adicionou-se 57 mmol de óxido de propileno, e assim que houve o escurecimento da solução, a mesma foi revertida em moldes. O tempo de gelificação foi de 3 minutos, e o géis foram mantidos em banho de etanol por 7 dias, com uma troca de solvente por dia. Posteriormente, os géis foram submetidos à secagem supercrítica de CO_2 , formando aerogéis de Pd- TiO_2 em quatro concentrações distintas de PdI_2 -NPs.

Figura 21 - Esquemática da incorporação das PdI₂-NPs na síntese sol-gel de TiO₂.



Fonte: autora.

4.5 CALCINAÇÃO DOS AEROGÉIS

Estudos preliminares foram realizados para avaliar a influência da temperatura de calcinação na obtenção das fases cristalinas da titânia. Mediante esses estudos, determinou-se a metodologia de calcinação dos aerogéis por mufla a 450°C por uma hora. Essa temperatura de calcinação foi escolhida devido à formação da fase cristalina anatase da titânia, que possui propriedade fotocatalítica, juntamente com as fases brookita e rutilo, que são difíceis de obter nesta temperatura, porém desejáveis pelas suas fotoatividades. Entretanto, um fator indesejável é a possível formação de óxido de paládio (PdO) durante a calcinação, que pode levar a uma diminuição da atividade catalítica do aerogel.

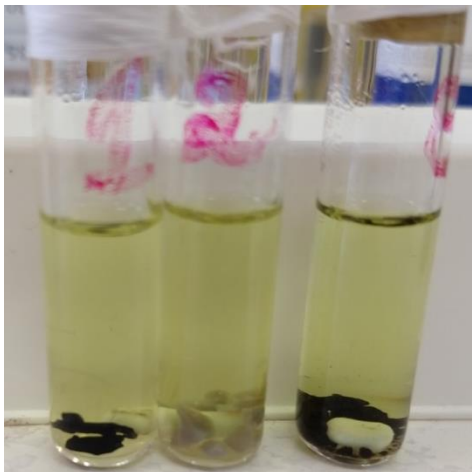
4.6 APLICAÇÃO DOS AEROGÉIS DE Pd/TiO₂ EM CATÁLISE

Como o interesse é a obtenção de um material com propriedades catalíticas, a reação de redução do *p*-nitrofenol, já consolidada como uma reação modelo para testes catalíticos de nanopartículas metálicas, foi adaptada para investigar a influência da junção das PdI₂-NPs com o TiO₂ no aerogel.

4.6.1 Reação de redução do *p*-nitrofenol

Primeiramente preparou-se uma solução estoque de 0,088 mmol L⁻¹ de NIP em 40 mL de isopropanol, contendo 80 mg de KOH. O NaBH₄ é geralmente empregado como fonte de hidrogênio no meio reacional, porém neste caso utilizou-se a propriedade da titânia em prover íons H⁺ sob irradiação UV, a partir de um álcool e base como fontes de radicais hidroxila. Dessa solução estoque, 200 μL foram adicionados em um tubo de quartzo, em conjunto com 1800 μL de isopropanol e 10 mg de catalisador, como ilustrado na Figura 22 que mostra as soluções de NIP concomitante com os catalisadores 0,02 Pd/TiO₂, 0,002 Pd/TiO₂ e 0,10 Pd/TiO₂. Essa solução foi mantida sob agitação e submetida à radiação na região UV por uma lâmpada (Osram, 254 nm, 15 W), em temperatura ambiente, até completa degradação do NIP.

Figura 22 - Imagem das soluções de NIP com o catalisador no início da reação.

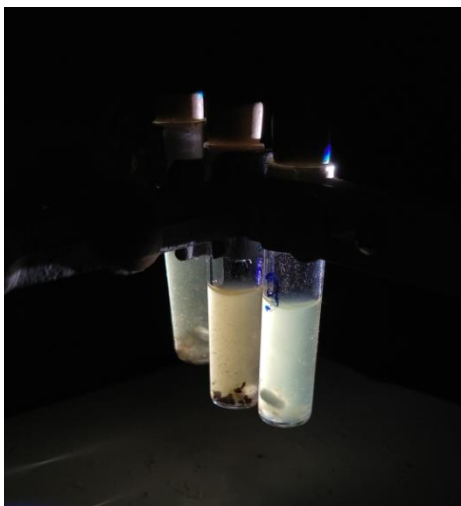


Fonte: autora.

Para os testes de funcionamento do catalisador sob radiação visível, foi utilizada a mesma metodologia citada acima, apenas trocando a lâmpada de UV por uma lâmpada de xenônio (Oriel, $\lambda > 400$

nm, 150W), com filtro para bloquear a radiação UV, passando apenas a radiação com comprimento de onda superior a 400 nm (visível e infravermelho), como mostrado na Figura 23.

Figura 23 - Reação de redução do NIP sob radiação visível.



Fonte: autora.

4.7 CARACTERIZAÇÃO

As propriedades e particularidades dos aerogéis de Pd-TiO₂ foram caracterizadas pelas análises de composição química, estrutural e atividade catalítica descritas abaixo. Como a estrutura dos aerogéis é submicroscópica, as amostras podem ser moídas até um pó extremamente fino para proceder com as técnicas de caracterizações.

4.7.1 Análise estrutural

Para caracterizar a estrutura do material obtido, o mesmo foi submetido a quatro análises:

- Microscopia eletrônica de transmissão (MET).
- Difração de elétrons.
- Tamanho de partícula.
- Área superficial pela técnica de Brunauer, Emmett e Teller (BET).

As três primeiras análises fazem o uso de uma das mais importantes ferramentas para a nanotecnologia. Como se trata de um material nanoestruturado, composto por nanopartículas, o MET fornece informações como imagem, estrutura cristalina, morfologia, e defeitos dentro da escala nanométrica. Possibilitando ainda a contagem do tamanho médio de partículas, através de 80 partículas em 8 imagens de microscopia pelo programa *ImageJ*. Esta técnica foi realizada no LCME (Laboratório Central de Microscopia Eletrônica) que reside na Universidade Federal de Santa Catarina, através da amostra em pó sob um grid (200 mesh - Cu com filme de carbono), com o microscópio eletrônico de transmissão (JEM-1011 TEM) em voltagem de aceleração máxima de 100 kV, e aumento de 800x a 600.000x.

Considerando a dimensão dos poros e a fragilidade dos aerogéis, a caracterização da área superficial foi realizada por adsorção de nitrogênio, com 7 pontos, e utilizando a técnica de BET (Brunauer, Emmett e Teller) para calcular a área superficial. O equipamento utilizado para essa análise foi o Quantachrome modelo NOVA 1200e que se encontra no LaMatE (Laboratório de Materiais Elétricos) do Departamento de Engenharia Elétrica na Universidade Federal de Santa Catarina.

4.7.2 Análise de composição química e estrutural

A caracterização por difração de raios X permite conhecer o tipo de estrutura cristalina do material, podendo identificar a estrutura da célula unitária e suas dimensões. E através dessas informações e de uma tabela de referência (JCPDS), pode-se conhecer os elementos que compõem o material analisado.

A análise dos pós de aerogéis foi realizado no LCM (Laboratório de Caracterização Microestrutural) do Departamento da Engenharia Mecânica na Universidade Federal de Santa Catarina, por difração de raios X (XRD - Phillis, X-Pert) para identificação de fase, usando radiação Cu K α ($k = 1,54 \text{ \AA}^\circ$), e colocando os mesmos em stubs de

alumínio e escaneando a 2θ com intervalo entre 5° e 90° em passo de $1^\circ/\text{min}$.

Para saber as porcentagens das fases cristalinas que compõe o catalisador, utilizou-se o cálculo de frações em massa, mostrado nas equações (2)-(4).

$$W_A = \frac{K_A \cdot A_A}{K_A \cdot A_A + K_B \cdot A_B + K_R \cdot A_R} \quad (2)$$

$$W_B = \frac{K_B \cdot A_B}{K_A \cdot A_A + K_B \cdot A_B + K_R \cdot A_R} \quad (3)$$

$$W_R = \frac{K_R \cdot A_R}{K_A \cdot A_A + K_B \cdot A_B + K_R \cdot A_R} \quad (4)$$

Nessas equações os fatores A_A , A_B e A_R representam a integral da intensidade dos picos de DRX da anatase (101) em torno de $2\theta = 25^\circ$, da brookita (121) próximo a $2\theta = 30^\circ$ e do rutilo (110) em torno de $2\theta = 27^\circ$, respectivamente. W_A , W_B e W_R representam a fração em massa das fases anatase, brookita e rutilo, respectivamente. E os coeficientes K_A , K_B e K_R são iguais a 0,866, 2,721 e 1, respectivamente (Liu *et al.*, 2016; Fischer *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2000).

Como a concentração das PdI₂-NPs encontram-se abaixo do limite de sensibilidade da técnica de DRX, utilizou-se análises de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para obter também a composição química dos catalisadores. Essa análise foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura (JEOL JSM-6390LV), como uma voltagem de aceleração de 15 kV. As amostras foram dispostas sobre uma fita de carbono e recobertas com uma camada de ouro via *sputtering*.

4.7.3 Análise de atividade catalítica

O progresso da reação de redução do NIP foi acompanhado pelo espectrofotômetro UV-Vis (Spectramax Plus 384 Molecular Devices), em microplacas transparentes de 96 poços (NUNC). Onde, de tempos em tempos foram retiradas alíquotas de 20 μL da solução, avolumadas com 180 μL de isopropanol, e centrifugadas para medidas de

espectroscopia UV-Vis e aquisição de um espectro UV-Vis indicativo do desaparecimento da banda do *p*-nitrofenolato em um comprimento de onda de 410 nm. A partir dos dados obtidos no espectro UV-Vis, é possível calcular os parâmetros de TON e TOF, e consequentemente avaliar a atividade catalítica dos catalisadores.

O acompanhamento via espectroscopia fornece os dados de absorvância pelo tempo, em minutos, que se tiraram alíquotas para medição. E através desses valores de absorvância pode-se calcular a concentração do NIP, e monitorar seu consumo durante a reação, através da equação (5) da lei de Lambert-Beer. Onde A é absorvância, ϵ é a absorvância molar ($215298 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), c é a concentração (mol L^{-1}) e b é o comprimento do caminho óptico da amostra (1 cm) (Holler *et al.*, 2009).

$$c = \frac{A}{\epsilon \cdot b} \quad (5)$$

Com base nos dados de concentração, a quantidade em massa do reagente pode ser calculada, e assim o parâmetro TON pode ser obtido pela divisão entre a quantidade em massa do reagente, no caso o NIP, por quantidade em massa utilizada de catalisador (1 mg). Mediante aos valores de TON calculados, um gráfico de TON por tempo pode ser plotado, possibilitando a obtenção do parâmetro TOF inicial. Como o TOF é estabelecido em TON por unidade tempo, ele pode ser obtido desses gráficos através do coeficiente angular da reta para os primeiros pontos da reação, onde esse parâmetro expressa a atividade específica de um catalisador através do número de ciclos catalíticos.

A porcentagem de degradação é outro fator utilizado neste trabalho para avaliar os catalisadores frente à reação de redução do *p*-nitrofenol. Essa porcentagem pode ser calculada por intermédio da equação (6) que foi adaptada de Banerjee e coautores; 2016, onde A_f é a absorvância final medida, e 0,044 representa a absorvância com 100% de degradação.

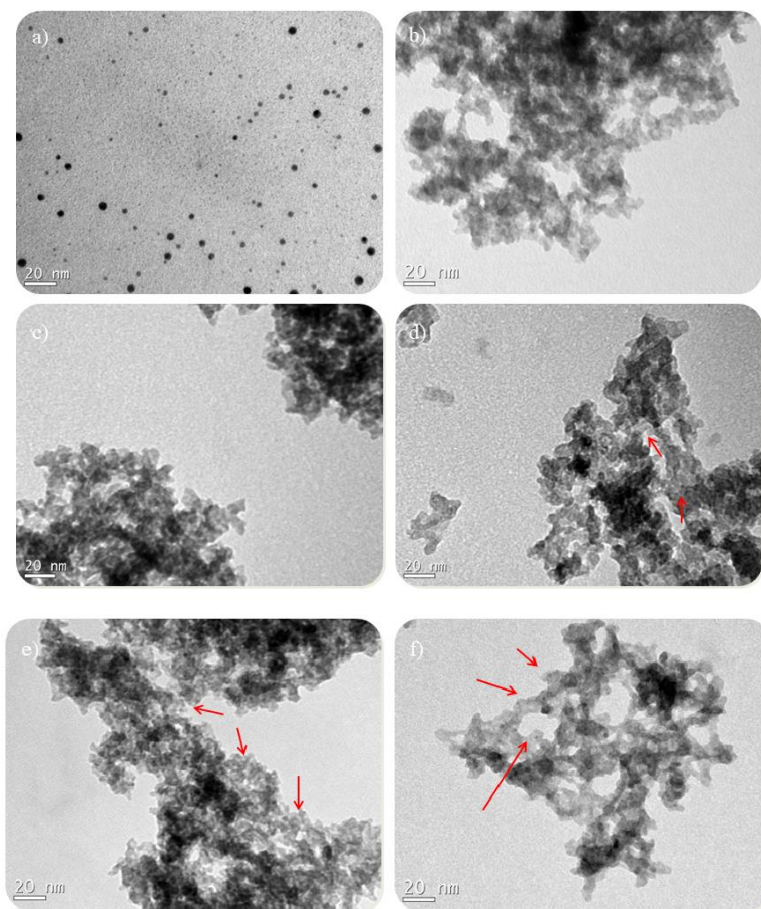
$$D(\%) = [1 - (A_f - 0,044)] * 100 \quad (6)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE ESTRUTURAL

Das amostras obtidas, foram realizadas análises estruturais de imagem via MET, tamanho médio de partícula, difração de elétrons via transmissão e área superficial. Nas imagens de MET (Figura 24) observa-se na Figura 24 (a) o formato esférico das nanopartículas de paládio, com um tamanho médio em torno de 2 nm. Enquanto, para as Figuras 24(b-f) pode-se observar uma estrutura de partículas esféricas, nanométricas interconectadas, característica de materiais do tipo aerogel. É possível notar nas Figuras 24(d-f) a presença das Pd-NPs, que também possuem formato esférico, distribuídas homogeneamente. No entanto, conforme a concentração das PdI₂-NPs diminui, a visibilidade das mesmas também diminui, da menor probabilidade de encontrar as Pd-NPs no grid utilizado para fazer as análises. Outra possibilidade é que esse material pode não estar incorporado, e sim dopado na estrutura da titânia.

Figura 24 - Imagens de MET das amostras sem tratamento térmico: a) Pd₂-NPs, b) TiO₂, c) 0,002 Pd/TiO₂, d) 0,004 Pd/TiO₂, e) 0,02 Pd/TiO₂ e f) 0,10 Pd/TiO₂.

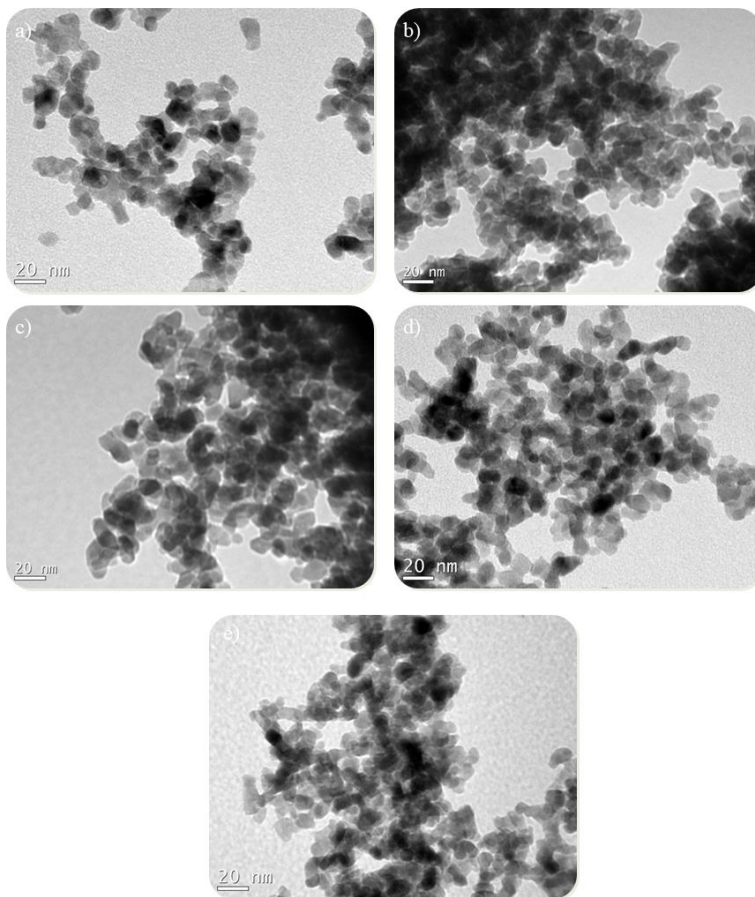


Fonte: autora.

A figura 25 apresenta as mesmas amostras obtidas na síntese sol-gel, mas que passaram por tratamento térmico de 450 °C por 1 hora a fim de se obter as fases cristalinas da titânia. Em comparação com as imagens apresentadas na Figura 24, pode-se afirmar que a calcinação em

temperaturas elevadas resulta no aumento do tamanho médio das partículas, levando a um colapso parcial de poros e consequente à diminuição da área superficial do aerogel. Contudo, a estrutura do aerogel, formada por partículas esféricas nanométricas e interconectadas é mantida, mas a visibilidade das PdI₂-NPs é dificultada.

Figura 25 - Imagens de MET das amostras calcinadas a 450 °C: a) TiO₂, b) 0,002 Pd/TiO₂, c) 0,004 Pd/TiO₂, d) 0,02 Pd/TiO₂ e e) 0,10 Pd/TiO₂.



Fonte: autora.

Para averiguar se realmente ocorreu o aumento do tamanho médio das partículas após o tratamento térmico, várias imagens de MET foram utilizadas para medir o tamanho dessas partículas pelo programa *ImageJ*. Os resultados estão apresentados na Tabela 1. Com os resultados obtidos é possível afirmar que a calcinação leva ao aumento do tamanho médio das partículas; entretanto, esse aumento não é tão significativo e as partículas permanecem menores que 10 nm. A incorporação com as nanopartículas de paládio, que apresentam um tamanho de 2,1 nm, parece não afetar no tamanho das partículas de titânia inicialmente e nem sofrerem alterações durante a síntese sol-gel. Porém, após o tratamento térmico, as amostras contendo as PdI₂-NPs apresentaram tamanho médio menor, em torno de 6 nm, que as amostras de titânia pura, próximo de 9 nm. Este resultado pode resultar numa melhor atividade catalítica para as amostras de Pd/TiO₂, devido a correlação entre aumento da área superficial com a diminuição do tamanho da partícula.

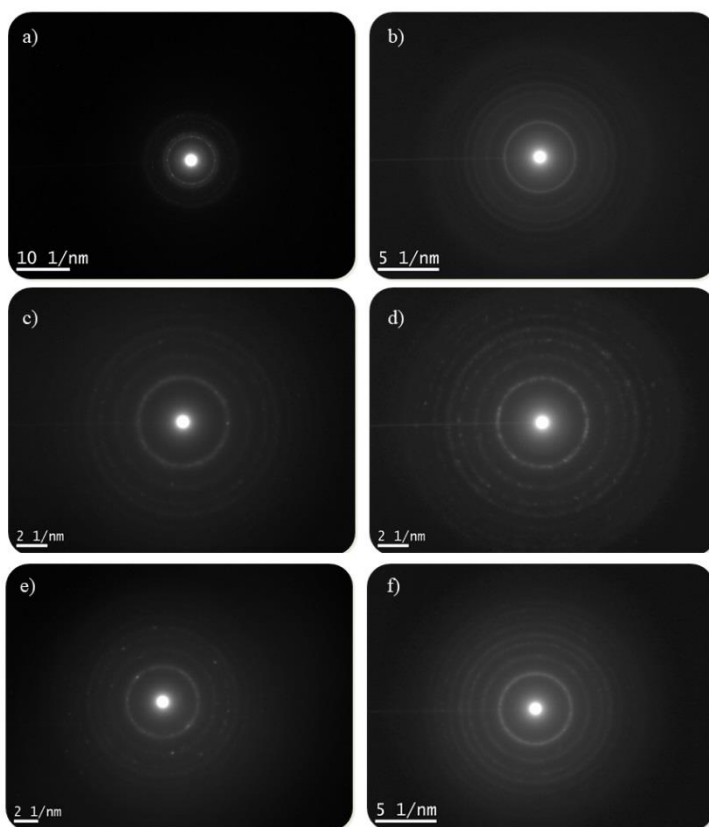
Tabela 1 - Tamanho médio de partículas dos catalisadores.

	Tamanho de partículas (nm)	Tamanho de partículas (nm) – 450 °C
PdI₂-NPs	2,1 ± 1,1	-
TiO₂	4,5 ± 1,6	9,0 ± 2,0
0,002 Pd/TiO₂	4,3 ± 1,6	6,4 ± 1,2
0,004 Pd/TiO₂	4,3 ± 1,2	6,6 ± 2,1
0,02 Pd/TiO₂	4,4 ± 1,0	6,2 ± 1,6
0,10 Pd/TiO₂	4,3 ± 1,1	6,5 ± 1,5

Por meio das imagens de MET, das amostras que sofreram tratamento térmico, utilizou-se a técnica de difração de elétrons via transmissão para investigar a cristalinidade do material. Mediante as imagens apresentadas na Figura 26, é admissível que as amostras contendo PdI₂-NPs apresentem pontos de difração, que refletem uma estrutura cristalina perfeitamente ordenada, característico de materiais nanoestruturados, policristalinos. Diferentemente da amostra de TiO₂

que apresenta somente halos difusos, característico de estruturas atômicas desorganizadas (amorfos). Dessa forma, apesar dos anéis permanecerem nas mesmas posições, não evidenciando a dopagem do Pd na estrutura, a incorporação dessas nanopartículas incrementou a cristalinidade do material.

Figura 26 - Imagens de difração de elétrons via transmissão da amostra: a) PdI₂-NPs e das amostras calcinadas a 450 °C: b) TiO₂, c) 0,002 Pd/TiO₂, d) 0,004 Pd/TiO₂, e) 0,02 Pd/TiO₂ e f) 0,10 Pd/TiO₂.



Fonte: autora.

Por fim, a área superficial específica dos catalisadores foi analisada pela técnica de BET, e está apresentada na Tabela 2. Como se sabe, a área superficial de um conjunto de partículas aumenta conforme seu tamanho é reduzido, de forma que os resultados obtidos seguiram correlacionados conforme os valores de tamanho de partícula mostrados anteriormente. A incorporação das nanopartículas não afetou a área superficial dos aerogéis de TiO_2 , pelo contrário, houve um melhoramento da mesma. Como esperado, após o tratamento térmico o material sofreu um colapso parcial dos poros, seguido de redução na área superficial, devido ao aumento de tamanho das partículas.

Tabela 2 – Valores de área superficial dos catalisadores.

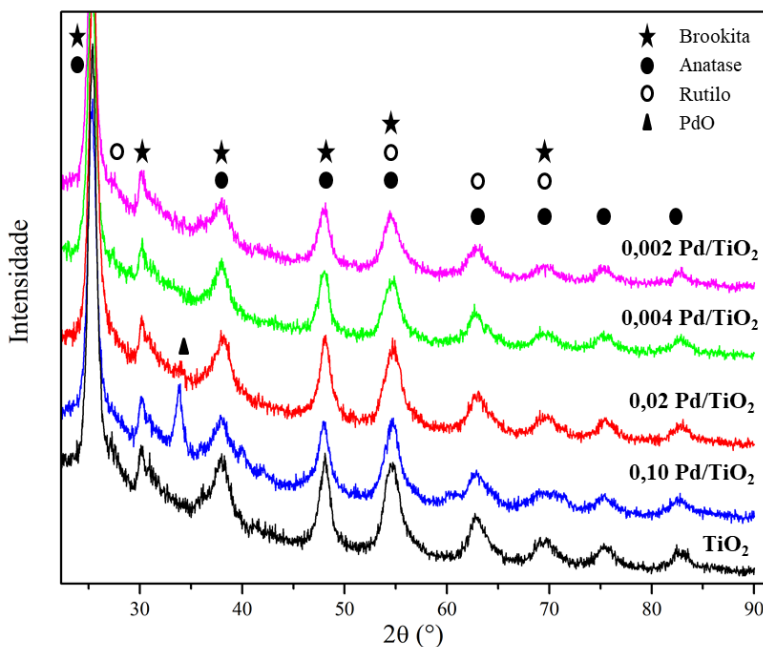
	BET (m^2/g)	BET (m^2/g) – 450°C
TiO_2	501	115
0,002 Pd/TiO_2	679	145
0,004 Pd/ TiO_2	597	128
0,02 Pd/ TiO_2	557	124
0,10 Pd/ TiO_2	542	124

5.2 ANÁLISE COMPOSICIONAL

A cristalinidade do material foi analisada pela técnica de DRX. Como o material sem tratamento térmico encontra-se amorfo, os difratogramas de raios X, apresentados na Figura 27, estão compostos apenas das amostras calcinadas a 450 °C por uma hora. Em todos os difratogramas foi possível observar os picos das fases cristalinas anatase ($2\theta = 25^\circ$, $2\theta = 48^\circ$ e $2\theta = 55^\circ$), e brookita ($2\theta = 30^\circ$), apresentados também na figura. Dois picos correspondentes a fase brookita estão sobrepostos ao pico $2\theta = 25^\circ$ da fase anatase, de forma que não é possível caracteriza-los. Apenas nas amostras 0,002 Pd/ TiO_2 , 0,004 Pd/ TiO_2 e TiO_2 apresentaram os picos da fase cristalina rutilo ($2\theta = 27^\circ$ e $2\theta = 55^\circ$). A presença das nanopartículas de paládio não provocou interferência na estrutura das fases cristalinas da titânia, permanecendo

os picos em suas posições e larguras originais. Apenas na amostra 0,10 Pd/TiO₂ é possível observar o pico de óxido de paládio ($2\theta = 34^\circ$), e nenhuma fase adicional das nanopartículas de paládio foi observada nos difratogramas, o que indica que as fases foram altamente dispersas ou que a quantidade utilizada do material está abaixo dos limites de sensibilidade de detecção desta técnica.

Figura 27 - Difratogramas de raios X das amostras de catalisadores calcinadas a 450 °C.



Fonte: autora.

A composição das porcentagens cristalinas foi calculada para cada amostra de catalisador calcinado obtido, através das equações (2)-(4), e estão apresentados na Tabela 3. Observa-se que o aumento na concentração de paládio leva a um aumento na fase cristalina brookita, e desfavorece a formação da fase cristalina rutile. Entretanto, a fase cristalina anatase sofre um decaimento, porém quando a fase cristalina

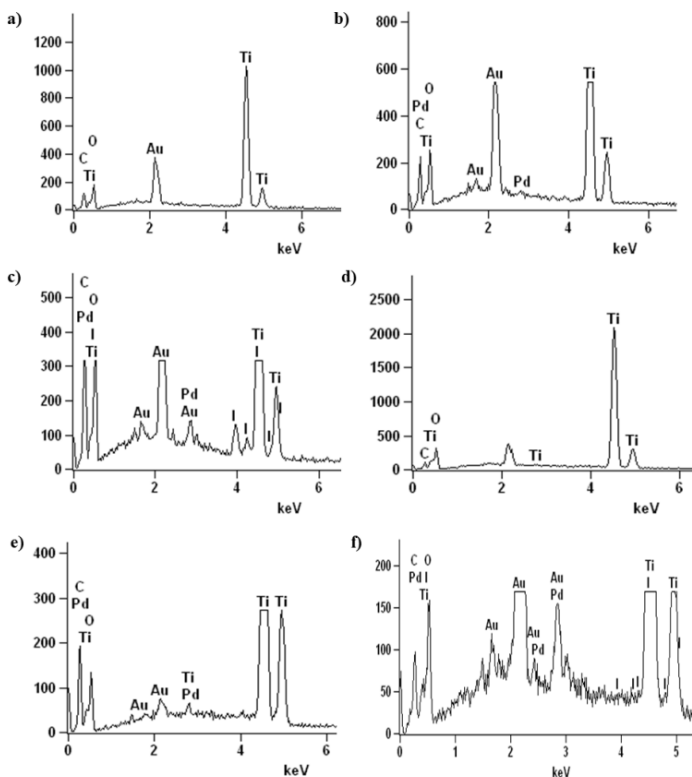
rutilo desaparece, ela volta a ser favorecida. Feltrin e coautores; 2013, propõem que a presença de impurezas ou dopantes, como o paládio, na estrutura da titânia podem levar a inibição da transformação de fase da anatase para rutilo, o que corrobora com os resultados obtidos.

Tabela 3 - Porcentagem de fases cristalinas presente nos catalisadores.

	Anatase (%)	Brookita (%)	Rutilo (%)
TiO₂	45	46	9
0,002 Pd/TiO₂	42	49	9
0,004 Pd/TiO₂	40	51	9
0,02 Pd/TiO₂	48	52	0
0,10 Pd/TiO₂	48	52	0

Como a técnica de MET apresenta-se superior em termos de resolução de imagens em nanoescala ao comparar com a técnica de MEV, neste trabalho utilizou-se a técnica de MEV apenas para a obtenção dos espectros de EDS, e comprovar a presença de paládio nos aerogéis de titânia, já que na técnica de DRX não foi possível a sua detecção. Nesta análise, optou-se por trabalhar com as amostras de maior e menor concentração, e a amostra de titânia pura. Os espectros de EDS foram realizados em uma região da amostra, e estão apresentados na Figura 28, onde é possível notar a presença de paládio (Figuras 28 (b-c, e-f)), o que possibilita a confirmação de que os aerogéis de TiO₂ foram incorporados com as nanopartículas de paládio. É importante ressaltar que as escalas dos espectros foram diferenciadas para visualização do paládio. Observa-se também que o espectro de maior concentração de paládio apresenta picos de iodo, provenientes da nanopartículas de PdI₂, porém com o tratamento térmico esse picos possuem intensidade mínima. Sendo assim, acredita-se que durante a calcinação ocorre a sublimação desse iodo. Em todos os gráficos há picos de ouro (Au), provenientes da preparação das amostras.

Figura 28 - Espectros de EDS das amostras: a) TiO_2 , b) 0,002 Pd/ TiO_2 e c) 0,10 Pd/ TiO_2 , e das amostras calcinadas a 450 °C: d) TiO_2 , e) 0,002 Pd/ TiO_2 e f) 0,10 Pd/ TiO_2 .



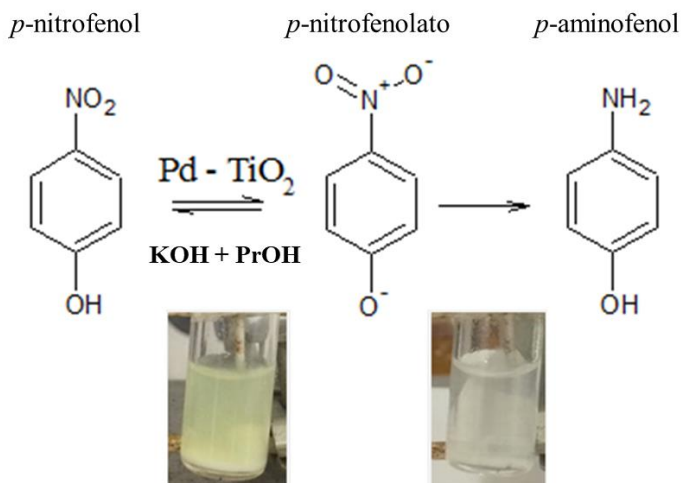
Fonte: autora.

5.3 ANÁLISE CATALÍTICA

A atividade catalítica dos catalisadores nanoestruturados foi avaliada mediante a reação modelo de redução do NIP, em temperatura ambiente, a partir dos parâmetros de TON e TOF. O progresso da reação foi acompanhado via espectroscopia UV-Vis, sucedido pelo desaparecimento de uma banda, em um comprimento de onda de 410

nm, atribuído ao *p*-nitrofenolato em isopropanol. Também foi acompanhada a modificação de coloração da reação, iniciando com uma cor amarelada, característico do *p*-nitrofenolato, e finalizando incolor, característico do AMP, como pode ser visto na Figura 29.

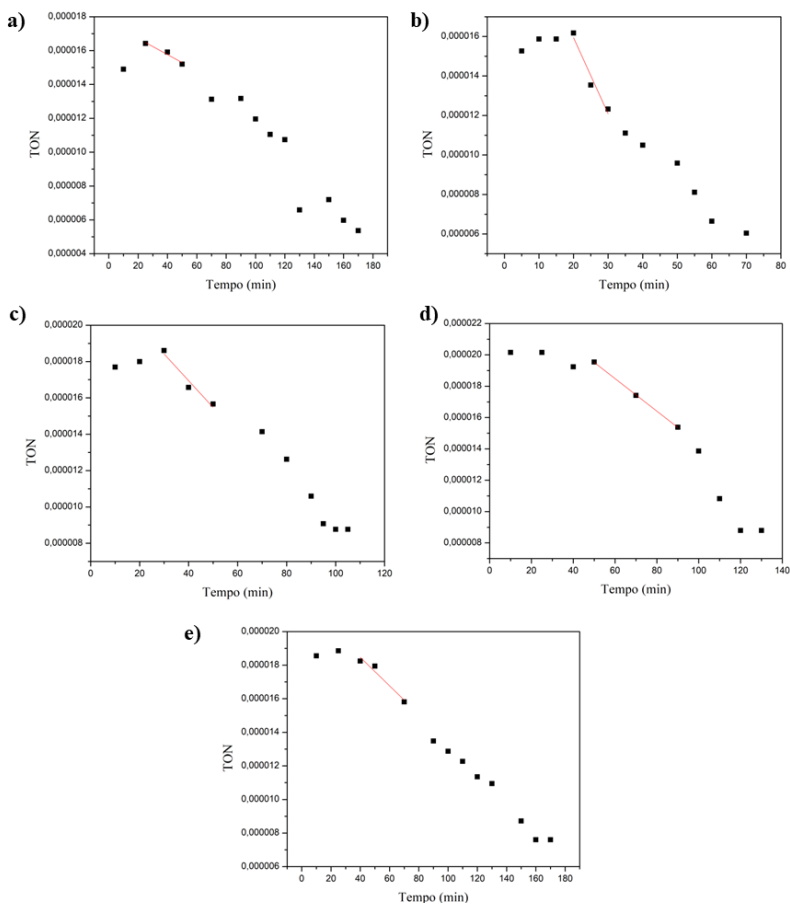
Figura 29 - Reação de redução do *p*-nitrofenol utilizando como catalisador o aerogel de Pd/TiO₂.



Fonte: autora.

Esse acompanhamento via espectroscopia forneceu os dados de absorvância que foram então convertidos em valores de concentração através da equação (5). Mediante os valores de concentração, os dados de TON foram obtidos e plotados nos gráficos da Figura 30, juntamente com os tempos em que se retiraram as alíquotas para as medidas de espectroscopia.

Figura 30 - Gráficos de TON vs. tempo da reação com o uso dos catalisadores: a) TiO_2 , b) $0,002 \text{ Pd/TiO}_2$, c) $0,004 \text{ Pd/TiO}_2$, d) $0,02 \text{ Pd/TiO}_2$ e e) $0,10 \text{ Pd/TiO}_2$.



Fonte: autora.

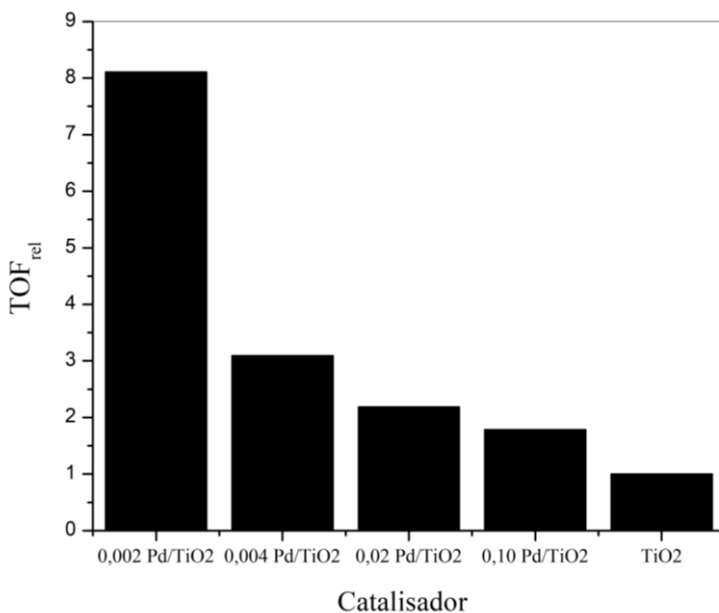
Consequentemente, os gráficos de TON por tempo possibilitam a obtenção do parâmetro TOF inicial, que expressa à atividade específica de um catalisador através do número de ciclos catalíticos. Esses valores de TOF obtidos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores de TOF dos catalisadores.

	TOF inicial (s⁻¹)
TiO₂	0,48E ⁻⁰⁷
0,002 Pd/TiO₂	3,85E ⁻⁰⁷
0,004 Pd/TiO₂	1,47E ⁻⁰⁷
0,02 Pd/TiO₂	1,04E ⁻⁰⁷
0,10 Pd/TiO₂	0,85E ⁻⁰⁷

Para melhor comparação dos valores de eficiência catalítica e, como o fundamento deste trabalho é o estudo da influência das nanopartículas de paládio no aerogel de titânia, optou-se por fazer um valor de TOF relativo, que está apresentado na Figura 31, onde aplicamos os valores de TOF obtidos na Tabela 4, e dividimos pelo valor de TOF do aerogel de titânia. Dessa forma, é possível observar que para todos os catalisadores contendo paládio a atividade catalítica do aerogel de titânia foi aumentada. Isso se deve ao fato da sinergia entre a área superficial do catalisador, o tamanho da partícula, sua estrutura cristalina e a melhor separação de éxcitons pela criação da barreira de Schottky entre o semicondutor e o metal.

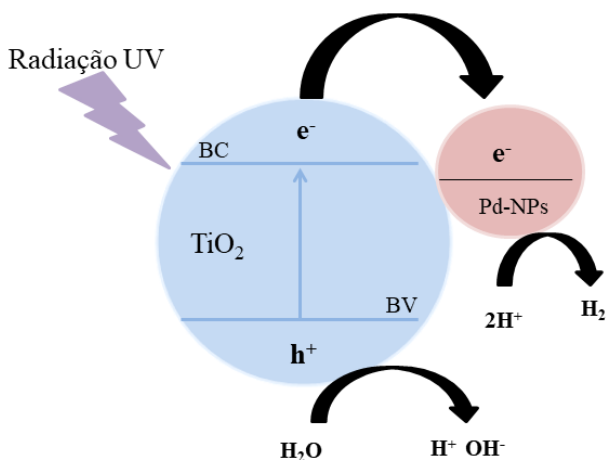
Figura 31 - Gráfico de TOF em relação ao aerogel de titânia.



Fonte: autora.

Como definido na seção de revisão bibliográfica deste trabalho, a junção da titânia com as Pd-NPs levaram a formação de uma barreira de Schottky, que está ilustrado na Figura 32. Essas nanopartículas de paládio atuaram como uma armadilha de elétrons fotogerados, retardando a recombinação dos excítons nas partículas de titânia, e agindo também como dissipadoras de elétrons, aumentando a atividade fotocatalítica ao induzir reações de redução, enquanto os buracos formados permanecem na partícula de TiO₂ promovendo reações de oxidação (Crisan *et al.*, 2008; Puskelova *et al.*, 2014; Schneider *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2012; Zhao *et al.*, 2010; Wu *et al.*, 2016).

Figura 32 - Ilustração da formação de uma barreira de Schottky entre uma partícula de titânia e uma nanopartícula de paládio



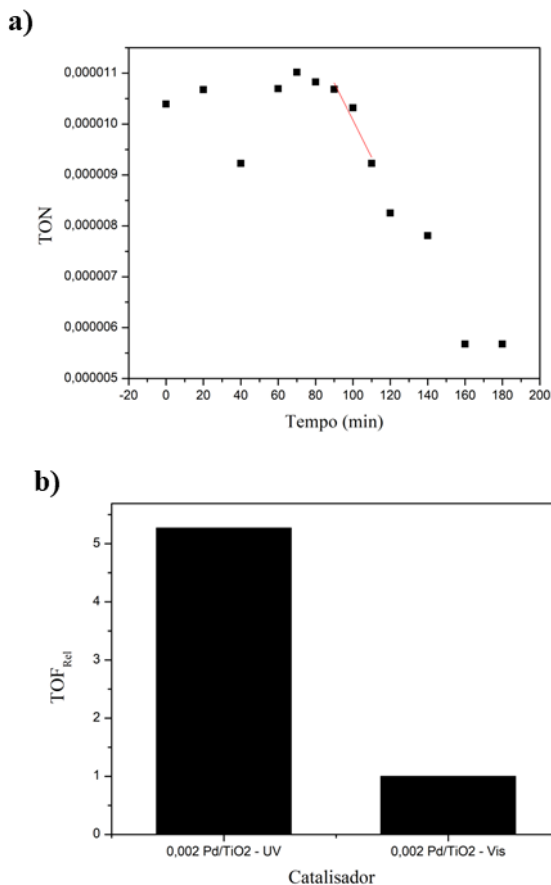
Fonte: autora, inspirado na referência (Leong *et al.*, 2015).

Ao comparar os aerogéis que possuem paládio em sua composição com o aerogel de titânia pura, nota-se que a principal influência para uma melhor fotoatividade, além da criação da barreira de Schottky, é proveniente da sinergia entre o aumento da área superficial e a diminuição do tamanho de partícula. Entretanto, quando comparamos apenas os aerogéis que possuem paládio em sua composição, a menor concentração utilizada de 0,002 Pd/TiO₂ apresenta uma atividade catalítica 8 vezes maior, enquanto se observa 3 vezes para a amostra de 0,004 Pd/TiO₂, 2,2 vezes para amostra de 0,02 Pd/TiO₂ e 1,8 vezes para amostra de 0,10 Pd/TiO₂. Essa diferença na fotoatividade é mais pronunciada pelos efeitos da cristalinidade do material, do que da área superficial e do tamanho de partícula. O efeito sinérgico entre as fases cristalinas da titânia é proveniente das diferenças entre os *band gaps*, que levam à transferência de elétrons do rutilo para o anatase/brookita no material, retardando assim a recombinação do par e^-/h^+ . As amostras 0,02 Pd/TiO₂ e 0,10 Pd/TiO₂ que apresentaram menor fotoatividade, não possuem rutilo em sua composição, ocorrendo apenas a sinergia entre as

fases anatase e brookita. Agora, quando se compara a amostra 0,004 Pd/TiO₂ com a amostra 0,002 Pd/TiO₂, parece haver um equilíbrio entre as porcentagens de brookita e anatase que levam uma melhor fotoatividade. Um elevado teor de brookita pode causar o aprisionamento dos elétrons em profundidades moderadas que não são acessíveis às reações de redução, estabelecendo uma menor atividade fotocatalítica. Outro fator que pode influenciar na atividade catalítica, é a concentração de paládio utilizada, como pode ser visto na Figura 32. Existe um teor de paládio ótimo em que a atividade catalítica é muito superior aos demais catalisadores, que no caso deste presente trabalho, a concentração ótima, é a menor utilizada na síntese, de 0,002 mmol de PdI₂-NPs. Essa diminuição da fotoatividade com o aumento da concentração de paládio é proveniente do excesso de partículas de Pd no material, que podem cobrir os sítios ativos na superfície.

Para testar o funcionamento do catalisador sob radiação com comprimento de onda na faixa do visível, utilizou-se as amostras de maior concentração de PdI₂-NPs, 0,10 Pd/TiO₂, a amostra de maior atividade fotocatalítica, 0,002 Pd/TiO₂, e a amostra de titânia pura. A Figura 33(a) apresenta os gráficos de TON vs. tempo, e a Figura 33(b) o gráfico de TOF relativo em relação ao catalisador 0,002 Pd/TiO₂ sob radiação UV, já que a amostra de TiO₂ não apresentou fotoatividade sob radiação visível como era esperado, e nem a amostra de 0,10 Pd/TiO₂, provavelmente devido ao excesso de paládio impedir a passagem de radiação. Através do gráfico na Figura 33(b) é possível notar que a atividade catalítica sob radiação UV continua sendo maior, próximo de 5,3 vezes. Como as amostras são do mesmo catalisador, de forma que possuem a mesma área superficial, tamanho de partícula, teor de PdI₂-NPs e cristalinidade, essa diferença de resultado é influenciada apenas pela radiação que ativa o material. Possivelmente, a fotoativação por radiação visível excita os elétrons para uma banda de maior energia, ficando aprisionados, sem poder participar das reações na superfície da partícula.

Figura 33 - Resultados da atividade catalítica do catalisador 0,002 Pd/TiO₂ frente a reação de redução do NIP sob radiação visível: a) gráfico de TON vs. tempo e b) gráfico de TOF relativo em relação ao catalisador 0,002 Pd/TiO₂ sob radiação UV.



Fonte: autora.

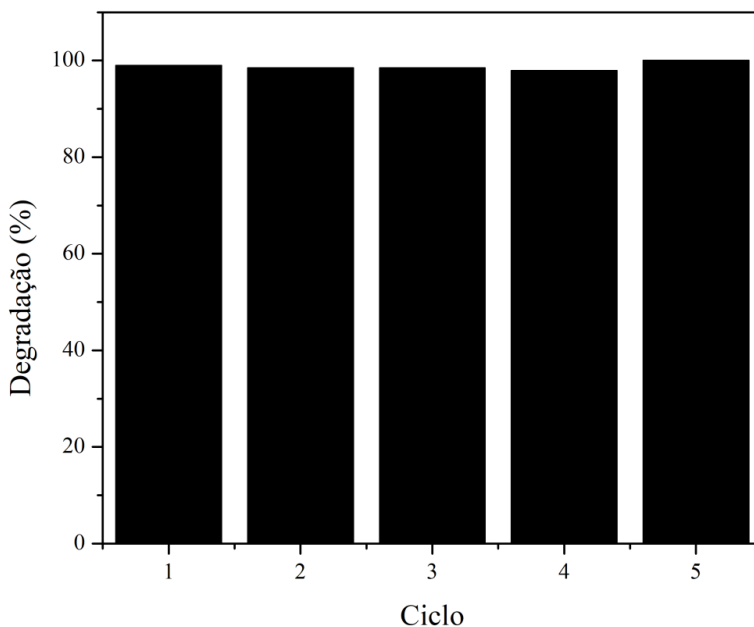
Entretanto, a porcentagem de degradação do NIP é a mesma, em torno de 98%, para ambos os catalisadores sob radiações diferentes, conforme calculado pela equação (6). Dessa forma, o catalisador sob

radiação visível apresentou um maior tempo de reação, devido a menor quantidade de elétrons disponíveis para reações, porém sua eficiência na degradação é a mesma.

Outro fator que deve ser levado em consideração, é a resposta da amostra 0,002 Pd/TiO₂ sob radiação visível. Como descrito anteriormente, o funcionamento da junção de TiO₂ com nanopartículas de metais nobres sob radiação visível é proveniente de dois fatores: dopagem ou incorporação de M-NPs que possuam ressonância plasmônica de superfície. No caso das Pd-NPs, é consolidado na literatura que essa ressonância plasmônica de superfície só aparece em partículas maiores que 50 nm, apresentando um pico ressoante no comprimento de onda de 400 nm, enquanto partículas menores que 10 nm não possuem ressonância entre 300 e 1500 nm (Xiong *et al.*, 2005; Wu *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2012). Contudo, como as PdI₂-NPs possuem um tamanho de partícula de 2,1 nm, elas não apresentam ressonância plasmônica, de forma que o funcionamento do catalisador sob radiação visível só pode ser proveniente da dopagem. Sendo assim, supõe-se que esses aerogéis estejam com as nanopartículas de paládio dopadas na estrutura da titânia. Todavia, outras análises devem ser feitas para corroborar este resultado.

A reutilização dos catalisadores deve ser considerada em aplicações práticas. Tanto quanto um catalisador pode ser recuperado no final da reação, é vantajoso que o mesmo possa ser reutilizável. Como os aerogéis de Pd/TiO₂ são catalisadores heterogêneos, eles podem ser facilmente separados da solução reacional através de centrifugação, retirando o sobrenadante, e reutilizados ao adicionar uma nova solução reacional sob este catalisador. A Figura 34 apresenta um gráfico de porcentagem de degradação do NIP, calculado conforme equação (6), pelos ciclos de reutilização do catalisador 0,002 Pd/TiO₂.

Figura 34 – Degradação do *p*-nitrofenol em função dos ciclos de reutilização do catalisador 0,002 Pd/TiO₂.



Fonte: autora.

Geralmente a desativação de um catalisador está relacionada a algum envenenamento dos locais ativos na superfície, devido a intermediários da reação ficarem adsorvidos, ou pela perda de catalisador durante as centrifugações e retiradas de alíquotas para acompanhamento do progresso da reação. Entretanto, como pode ser visto na Figura 34, o catalisador permanece estável após 5 reutilizações, mantendo uma degradação do NIP entre 98-100%, e conseqüentemente sua eficiência catalítica.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho reportou pela primeira vez a síntese e a caracterização de aerogéis de Pd/TiO₂, mediante o desenvolvimento de uma metodologia sintética eficiente e conivente com os princípios de química verde. Pelas análises de TEM, pôde-se concluir que a impregnação e boa distribuição das PdI₂-NPs foram possíveis por essa rota sintética proposta. Desta forma, o processo sol-gel apresenta-se como uma boa estratégia *bottom-up* para a síntese de materiais compósitos nanoestruturados.

Os efeitos sinérgicos entre a elevada área superficial, com tamanho de partícula entre 6 nm, e a obtenção de um material cristalino multifásico composto por anatase, brookita e rutilo, além da criação da barreira de Schottky que retardou a recombinação do par e⁻/h⁺, levaram a uma atividade catalítica 8 vezes superior que os aerogéis de titânia pura, para a reação de redução do NIP.

A adição do paládio nos aerogéis de titânia, não só aumentou a fotoatividade pela melhor separação dos pares e⁻/h⁺, como também criou uma dualidade catalítica para reação de redução do *p*-nitrofenol, proveniente da função da titânia em fornecer íons H⁺ para o meio reacional, e da função das nanopartículas de paládio em adsorver esses íons H⁺ na superfície, levando a reações de hidrogenação.

O funcionamento deste catalisador sob radiação visível, concomitante com sua reutilização estável mantendo a elevada porcentagem de degradação do NIP, representa um grande potencial deste catalisador para remediações ambientais. Portanto, estes aerogéis de Pd/TiO₂ são uma contribuição significativa para aplicações sustentáveis e uma alternativa para fontes de energia não renováveis.

REFERÊNCIAS

- ABD EL-RADYL, A. A., ABD EL-SADEK, M. S., BREKY, M. M. E., ASSAF, F. H. Characterization and photocatalytic efficiency of palladium doped-TiO₂ nanoparticles. **Advances in Nanoparticles**, v. 2, p. 372-377, 2013.
- ABDELAAL, M. Y., MOHAMED, R. M. Novel Pd/TiO₂ nanocomposite prepared by modified sol-gel method for photocatalytic degradation of methylene blue dye under visible light irradiation. **J. Alloy. Compd.**, v. 576, p. 201-207, 2013.
- ADITYA, T., PAL, A., PAL, T. Nitroarene reduction: a trusted model reaction to test nanoparticle catalyst. **Chem. Commun.**, v. 51, p. 9410-9431, 2015.
- AEGERTER, M. A.; LEVENTIS, N.; KOEBEL, M. M. **Aerogels handbook**. 1st. Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies 1. New York, NY, USA: Springer Science & Business Media, 2011.
- AIKEN, J. D.; FINKE, R. G. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 145, n. 1-2, p. 1-44, 1999.
- AL-AZRI, Z. H. N., JOVIC, V., CHEN, W., SUN-WATERHOUSE, D., METSON, J. B., WATERHOUSE, G. I. N. Performance evaluation of Pd/TiO₂ and Pt/TiO₂ photocatalysts for hydrogen production from ethanol-water mixtures. **Int. J. Nanotechnol.**, v. 11, p. 695-703, 2014.
- AL-AZRI, Z. H. N., CHEN, W., CHAN, A., JOVIC, V., INA, T., IDRIS, H., WATERHOUSE, G. I. N. The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: performance evaluation of M/TiO₂ photocatalysts (M = Pd, Pt, Au) in different alcohol-water mixtures. **J. Catal.**, v. 329, p. 355-367, 2015.

ALWIN, S., SHAJAN, S., MENON, R., NABHIRAJ, P. Y., WARRIER, K. G. K., RAO, G. M. Surface modification of titania aerogel films by oxygen plasma treatment for enhanced dye adsorption. **Thin Solid Films**, v. 595, p. 164-170, 2015.

BAHRUJI, H., BOWKER, M., BROOKES, C., DAVIES, P. R., WAWATA, I. The adsorption and reaction of alcohols on TiO₂ and Pd/TiO₂ catalysts. **Appl. Catal. A-Gen.**, v.454, p. 66-73, 2013.

BAIA, L., DIAMANDESCU, L., BARBU-TUDORAN, L., PETER, A., MELINTE, G., DANCIU, V., BAIA, M. Efficient dual functionality of highly porous nanocomposites based on TiO₂ and noble metal particles. **J. Alloy. Compd.**, v. 509, n. 6, p. 2672-2678, 2011.

BANERJEE, A. N., HAMNABARD, N., JOO, S. W. A comparative study of the effect of Pd-doping on the structural, optical, and photocatalytic properties of sol-gel derived anatase TiO₂ nanoparticles. **Ceram. Int.**, v. 42, n. 10, p. 12010-12026, 2016.

BELVER, C., BEDIA, J., GÓMES-AVILÉS, A., PEÑAS-GARZÓN, M., RODRIGUEZ, J. J. Semiconductor photocatalysis for water purification. **Nanoscale Materials in Water Purification**, p. 581-651, 2019.

BERILLO, D., CUNDY, A. 3D-macroporous chitosan-based scaffolds with in situ formed Pd and Pt nanoparticles for nitrophenol reduction. **Carbohydr. Polym.**, v. 192, p. 166-175, 2018.

BERTI, L. A.; PORTO, L. M. **Nanossegurança: guia de boas práticas em nanotecnologia para fabricação e laboratórios**. São Paulo: Cengage Learning, 2016. 240 p. ISBN 9788522125371 (enc.).

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Boston: Academic Press, c1990. 908 p. ISBN 0121349705 (enc.).

BUSQUETS, R., MBUNDI, L. Concepts of Nanotechnology. **Emerging Nanotechnologies in Food Science.**, v. 1, p.1-9, 2017.

CAMPBELL, L. K., NA, B. K., KO, E. I. Synthesis and characterization of titania aerogel. **Chem. Mater.**, v. 4, n. 6, p. 1329-1333, 1992.

CHANDRAKANTH, G., KANTAM, M. L. Nano-metal oxides for organic transformations. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 15, p. 20-26, 2019.

Chemistry libretexts. Diagrama de fases. Disponível em <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Physical_Properties_of_Matter/States_of_Matter/Phase_Transitions/Phase_Diagrams](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Physical_Properties_of_Matter/States_of_Matter/Phase_Transitions/Phase_Diagrams)>. Acesso em 20 de dezembro de 2018.

CHEN, L., ZHU, J., LIU, Y., CAO, Y., LI, H., HE, H., DAI, W., FAN, K. Photocatalytic activity of epoxide sol-gel derived titania transformed into nanocrystalline aerogel powders by supercritical drying. **J. Mol. Catal. A-Chem.**, v. 255, p. 260-268, 2006.

CHENG, H. N., DOEMENY, L. J., GERACI, C. L., SCHMIDT, D. G. Nanotechnology overview: opportunities and challenges. v. 1220, p. 1-12, 2016.

CRISAN, D., DRAGAN, N., CRISAN, M., RAILEANU, M., BRAILEANU, A., ANASTASESCU, M., IANCULESCU, A., MARDARE, D., LUCA, D., MARINESCU, V., MOLDOVAN, A. Crystallization study of sol-gel un-doped and Pd-doped TiO₂ materials. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 69, n. 10, p. 2548-2554, 2008.

DAGAN, G., TOMKIEWICZ, M. TiO₂ aerogels for photocatalytic decontamination of aquatic environments. **J. Phys. Chem.**, v. 97, n. 49, p. 12651-12655, 1993.

DI PAOLA, A., BELLARDITA, M., CECCATO, R., PALMISANO, L., PARRINO, F. Highly active photocatalytic TiO₂ powders obtained by thermohydrolysis of TiCl₄ in water. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, p. 15166-15174, 2009.

DLUGOKECKA, M., LUCZAK, J., POLKOWSKA, Z., ZALESKA-MEDYNSKA, A. The effect of microemulsion composition on the morphology of Pd nanoparticles deposited at the surface of TiO₂ and photoactivity of Pd-TiO₂. **Appl. Surf. Sci.**, v. 405, p. 220-230, 2017.

DONG, W., CHENG, S., FENG, C., SHANG, N., GAO, S., WANG, C. Fabrication of highly dispersed Pd nanoparticles supported on reduced graphene oxide for catalytic reduction of 4-nitrophenol. **Catal. Commun.**, v. 90, p. 70-74, 2017.

EGOROVA, K. S.; ANANIKOV, V. P. Which metals are green for catalysis? comparison of the toxicities of Ni, Cu, Fe, Pd, Pt, Rh and Au salts. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 55, p. 12150-12162, 2016.

ELIAS, W., SIGNORI, A. M., ZRAMELLO, L., ALBUQUERQUE, B. L., OLIVEIRA, D. C., DOMINGOS, J. B. Mechanism of a Suzuki-type homocoupling reaction catalyzed by palladium nanocubes. **ACS Catal.**, v. 7, n. 2, p. 1462-1469, 2017.

ESPINO-ESTÉVEZ, M. R., FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, C., GONZÁLEZ-DÍAZ, O. M., ARAÑA, J., ESPINÓS, J. P., ORTEGA-MÉNDEZ, J. A., DÓÑA-RODRÍGUEZ, J. M. Effect of TiO₂-Pd and TiO₂-Ag on the photocatalytic oxidation of diclofenac, isoproturon and phenol. **Chem. Eng. J.**, v. 298, p. 82-95, 2016.

FARADAY, M. The bakerian lecture: experimental relations of Gold (and other metals) to light. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 147, n. 0, p. 145-181, 1857.

FELTRIN, J., SARTOR, M. N., DE NONI, A., BERNARDIN, A. M., HOTZA, D., LABRINCHA, J. A. Photocatalytic surfaces of titania on ceramic substrates. Part I: synthesis, structure and photoactivity. **Cerâmica**, v. 59, p. 620-632, 2013.

FISCHER, K., GAWEL, A., ROSEN, D., KRAUSE, M., LATIF, A. A., GRIEBEL, J., PRAGER, A., SCHULZE, A. Low-temperature synthesis of anatase/rutile/brookite TiO₂ nanoparticles on a polymer membrane for photocatalysis. **Catalysts**, v.7, p. 209-223, 2017.

FRICKE, J., TILLOTSON, T. Aerogels: production, characterization, and applications. **Thin Solid Films.**, v. 297, p. 212-223, 1997.

GAO, X., CUI, H. High water solubility and sol-gel transition behavior of titania nanoparticles obtained by an in situ functionalization sol-gel process. **J. Sol-Gel Sci. Techn.**, v. 70, p. 355-360, 2014.

GARCÍA-GONZÁLEZ, C. A., CAMINO-REY, M. C., ALNAIEF, M., ZETZL, C., SMIRNOVA, I. Supercritical drying of aerogels using CO₂: effect of extraction time on the end material textural properties. **J. of Supercritical Fluids**, v. 66, p. 297–306, 2012.

GHORAI, T. K. Synthesis of spherical mesoporous titania modified iron-niobate nanoclusters for photocatalytic reduction of 4-nitrophenol. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 2, p.133-143, 2015.

Gigahertz-optik. Faixa de comprimento de onda da radiação óptica. Disponível em <<https://light-measurement.com/wavelength-range/>>. Acesso em 15 de dezembro de 2018.

GNIEWEK, A., ZIÓLKOWSKI, J. J., TRZECIAK, A. M., KEPINSKI, L. Influence of palladium colloid synthesis procedures on catalytic activity in methoxycarbonylation reaction. **Journal of Catalysis**, v. 239, n. 2, p. 272-281, 2006.

GOIA, D.V., MATIJEVIC, E. Preparation of monodispersed metal particles. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 1203-1215, 1998.

GOMES, J. F., LOPES, A., BEDNARCZYK, K., GMUREK, M., STELMACHOWSKI, M., ZALESKA-MEDYNSKA, A., QUINTA-FERREIRA, M. E., COSTA, R., QUINTA-FERREIRA, R. M., MARTINS, R. C. Effect of noble metals (Ag, Pd, Pt) loading over the efficiency of TiO₂ during photocatalytic ozonation on the toxicity of parabens. **ChemEngineering**, v. 2, n. 4, p. 1-14, 2018.

GRANADOS, L., SOUZA, L. V., FALK, G., HOTZA, D., ESCOBAR, J. A., RODRIGUES, J. B., RAMBO, C. R. Influence of synthesis parameters on sol-gel transition and physical properties of Nb₂O₅ mesoporous ambigels. **J. Sol-gel Sci. Techn.**, v. 83, n. 3, p. 537-544, 2017.

GUPTA, B., MELVIN, A. A., MATTHEWS, T., DASH, S., TYAGI, A. K. TiO₂ modification by gold (Au) for photocatalytic hydrogen (H₂) production. **Renew. Sust. Energ. Rev.**, v. 58, p. 1366-1375, 2016.

HAFIZAH, N., SOPYAN, I. Nanosized TiO₂ photocatalyst powder via sol-gel method: effect of hydrolysis degree on powder properties. **Int. J. Photoenergy**, v. 2009, p. 1-8, 2009.

HAMMICHE-BELLAL, Y., BENADDA-KORDJANI, A., BENRABAA, R., DJADOUN, A., MEDDOUR-BOUKHOBZA, L. Efficiency of magnetite as nanocrystalline bulk catalyst for the reduction of 4-nitrophenol. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2355-2362, 2018.

HANAOR, D. A. H., SORREL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **J. Mater. Sci.**, v. 46, p. 855-874, 2011.

HARISH, S., MATHIYARASU, J., PHANI, K. L. N., YEGNARAMAN, V. Synthesis of conducting polymer supported Pd nanoparticles in aqueous medium and catalytic activity towards 4-nitrophenol reduction. **Catal. Lett.**, v. 128, p. 197–202, 2009.

HENCH, L. L., WEST, J. K. The sol-gel process. **Chem. Rev.**, v. 90, n. 1, p. 33–72, 1990.

HOCELLA, M. F. There's plenty of room at the bottom: nanoscience in geochemistry. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66, n. 5, p. 735-743, 2002.

HOLLER, F. James; SKOOG, Douglas A.; CROUCH, Stanley R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. vii, 1055 p. ISBN 9788577804603.

IANCU, V., BAIA, M., DIAMANDESCU, L., PAP, Z., VLAICU. A. M., DANCIU, V., BAIA, L. Weighting the influence of TiO₂ anatase/brookite ratio in TiO₂ e Ag porous nanocomposites on visible photocatalytic performances. **Mater. Chem. Phys.**, v. 141, n. 1, p. 234-239, 2013.

ISMAIL, A. A., BAHNEMANN, D. W. Mesoporous titania photocatalysts: preparation, characterization and reaction mechanisms. **J. Mater. Chem.**, v. 21, p. 11686-11707, 2011.

JAVAID, R., KAWASAKI, S., SUZUKI, A., SUZUKI, T. M. Simple and rapid hydrogenation of p-nitrophenol with aqueous formic acid in catalytic flow reactors. **Beilstein J. Org. Chem.**, v. 9, p. 1156-1163, 2013.

JIN, Z., XIAO, M., BAO, Z., WANG, P., WANG, J. A general approach to mesoporous metal oxide microspheres loaded with noble metal nanoparticles. **Angew. Chem-Ger. Edit.**, v. 51, n. 26, p. 6406-6410, 2012.

JOHNSON, J. A., MAKIS, J. J., MARVIN, K. A., RODENBUSCH, S. E., STEVENSON, K. J. Size-dependent hydrogenation of p-nitrophenol with Pd nanoparticles synthesized with poly(amido)amine dendrimer templates. **J. Phys. Chem. C**, v. 117, n. 44, p. 22644–22651, 2013.

KALARIVALAPPIL, V., DIVYA, C. M., WUNDERLICH, W., PILLAI, S. C., HINDER, S. J., NAGERI, M., KUMAR, V., VIJAYAN, B. K. Pd loaded TiO₂ nanotubes for the effective catalytic reduction of p-nitrophenol. **Catal. Lett.**, v. 146, n. 2, p. 474-482, 2016.

KANG, O. L., AHMAD, A., RANA, U. A., HASSAN, N. H. Sol-gel titanium dioxide nanoparticles: preparation and structural characterization. **Journal of Nanotechnology**, v. 2016, p. 1-7, 2016.

KHAN, M. A., SINATRA, L., OUFU, M., BAKR, O. M., IDRIS, H. Evidence of plasmonic induced photocatalytic hydrogen production on Pd/TiO₂ upon deposition on thin films of gold. **Catal. Lett.**, v. 147, p. 811–820, 2017.

KIM, D. S., KWAK, S. The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO₂ with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity. **Appl. Catal. A-Gen.**, v. 323, p. 110-118, 2007.

^a KISTLER, S. S. Coherent Expanded-Aerogels. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 36, n. 1, p. 52–64, 1931.

^b KISTLER, S. S. Coherent Expanded Aerogels and Jellies. **Nature**, v. 127, p. 741–741, 1931.

KRAYNOV, A. Concepts for the stabilization of metal nanoparticles in ionic liquids. 2011.

KÖHLER, J. M., ABAHMANE, L., WAGNER, J., ALBERT, J.,
MAYER, G. Preparation of metal nanoparticles with varied composition for catalytical applications in microreactors. **Chem. Eng. Sci.**, v. 63, p. 5048 – 5055, 2008.

KOLEN'KO, Y. V., GARSHEV, A. V., CHURAGULOV, B. R.,
BOUJDAY, S., PORTES, P., COLBEAU-JUSTIN, C. Photocatalytic activity of sol-gel derived titania converted into nanocrystalline powders by supercritical drying. **J. Photoch. Photobio. A**, v. 172, n. 1, p. 19-26, 2005.

LACERDA, A. M., LARROSA, I., DUNN, S. Plasmon enhanced visible light photocatalysis for TiO₂ supported Pd nanoparticles. **Nanoscale**, v. 7, p. 12331-12335, 2015.

LANGHAMMER, C., YUAN, Z., ZORIC, I., KASEMO, B. Plasmonic properties of supported Pt and Pd nanostructures. **Nano Lett.**, v. 6, n. 4, p. 833–838, 2006.

LATOCHESKI, E., MARQUES, M. V., ALBUQUERQUE, B. L.,
SCHUH, J., SIGNORI, A. M., OLIVEIRA, D. C., PAL, T.,
DOMINGOS, J. B. On the formation of palladium (II) iodide nanoparticles: an in situ SAXS/XAS study and catalytic evaluation on an aryl alkenylation reaction in water medium. **Wiley-VHC**, 2018.

LEE, I., DELBECQ, F., MORALES, R., ALBITER, M. A., ZAERA, F. Tuning selectivity in catalysis by controlling particle shape. **Nature Materials**, v. 8, n. 2, p. 132-138, 2009.

LEONG, K. H., CHU, H. Y., IBRAHIM, S. SARAVANAN, P. Palladium nanoparticles anchored to anatase TiO₂ for enhanced surface plasmon resonance-stimulated, visible-light-driven photocatalytic activity. **Beilstein J. Nanotechnol.**, v. 6, p. 428–437, 2015.

LI, B., HAO, Y., SHAO, X., TANG, H., WANG, T., ZHU, J., YAN, S. Synthesis of hierarchically porous metal oxides and Au/TiO₂ nanohybrids for photodegradation of organic dye and catalytic reduction of 4-nitrophenol. **J. Catal.**, v. 329, p. 368-378, 2015.

LI, X., WANG, P., HUANG, B., QIN, X., ZHANG, X., ZHANG, Q., ZHU, X., DAI, Y. Precisely locate Pd-Polypyrrole on TiO₂ for enhanced hydrogen production. **Int. J. Hydrogen Energ.**, v. 42, n. 40, p. 25192-25202, 2017.

LIU, C., YU, T., TAN, X. Characterization and photocatalytic activity of mixed nanocrystalline TiO₂ powders prepared by xerogel-hydrothermal method in different acid solutions. **Trans. Tianjin Univ.**, v. 22, p. 473-479, 2016.

MAHY, J. G., LAMBERT, S. D., LÉONARD, G. L., ZUBIAUR, A., OLU, P., MAHMOUD, A., BOSCHINI, F., HEINRICHS, B. Towards a large scale aqueous sol-gel synthesis of doped TiO₂: study of various metallic dopings for the photocatalytic degradation of pnitrophenol. **J. Photoch. Photobio. A**, v. 329, p. 189-202, 2016.

MAICU, M., HIDALGO, M. C., COLÓN, G., NAVIO, J. A. Comparative study of the photodeposition of Pt, Au and Pd on pre-sulphated TiO₂ for the photocatalytic decomposition of phenol. **J. Photoch. Photobio. A**, v. 217, n. 2-3, p. 275-283, 2011.

^a MALEKI, H. Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: a review. **Chem. Eng. J.**, v. 300, p. 98-118, 2016.

^b MALEKI, H., DURÃES, L., GARCÍA-GONZÁLEZ, C. A., GAUDIO, P., PORTUGAL, A., MAHMOUDI, M. Synthesis and biomedical applications of aerogels: possibilities and challenges. **Adv. Colloid. Interfac.**, v. 236, p. 1-27, 2016.

MALEKI, H., HUSING, N. Current status, opportunities and challenges in catalytic and photocatalytic applications of aerogels: environmental protection aspects. **Appl. Catal. B-Environ.**, v. 221, p. 530-555, 2018.

MARTÍNEZ, S.; VALLRIBERA, A.; MOLINS, E. Highly dispersed nickel and palladium nanoparticle silica aerogels: sol-gel processing of tethered metal complexes and application as catalysts in the Mizoroki-Heck reaction. **New. J. Chem.**, v. 30, p. 1093-1097, 2006.

MEIDAN, Y., GONG, J., LAI, Y., LIN, C., LIN, Z. High-efficiency photoelectrocatalytic hydrogen generation enabled by palladium quantum dots-sensitized TiO₂ nanotube arrays. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 134, n. 38, p. 15720–15723, 2012.

Metallic Nanostructures. Estabilização de nanopartículas. Disponível em <<https://www.springer.com/us/book/9783319113036>>. Acesso em 10 de janeiro de 2019.

MITRA, A., DE, G. Sol-gel synthesis of metal nanoparticle incorporated oxide films on glass. **Glass Nanocomposites**, p. 145-163, 2016.

MOHAPATRA, S. K., KONDAMUDI, N., BANERJEE, S., MISRA, M. Functionalization of self-organized TiO₂ nanotubes with Pd nanoparticles for photocatalytic decomposition of dyes under solar light illumination. **Langmuir**, v. 24, n. 19, p. 11276–11281, 2008.

MULVANEY, P.; WEISS, P. S. Have nanoscience and nanotechnology delivered? **ACS Nano**, v. 10, n. 8, p. 7225-7226, 2016.

PACHÓN, L. D.; ROTHENBERG, G. Transition-metal nanoparticles: synthesis, stability and the leaching issue. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 288-299, 2008.

PAJONK, G. M. Catalytic aerogel. **Catal. Today**, v. 35, n. 3, p. 319-337, 1997.

PAJONK, G. M. Some catalytic applications of aerogels for environmental purposes. **Catal. Today**, v. 52, n. 1, p. 3-13, 1999.

POCURULL, E., MARCÉ, R. M., BORRULL, F. Determination of phenolic compounds in natural waters by liquid chromatography with ultraviolet and electrochemical detection after on-line trace enrichment. **J. Chromatogr. A**, v. 738, n. 1, p. 1-9, 1996.

PUSKELOVA, J., BAIA, L., VULPOI, A., BAIA, M., ANTONIADOU, M., DRACOPOULOS, V., STATHATOS, E., GABOR, K., PAP, Z., DANCIU, V., LIANOS, P. Photocatalytic hydrogen production using TiO₂-Pt aerogel. **Chem. Eng. J.**, v. 242, p. 96-101, 2014.

RAO, B. G., MUKHERJEE, D., REDDY, B. M. Novel approaches for preparation of nanoparticles. **Nanostructures for Novel Therapy**, p. 1-36, 2017.

RAVEENDRAN, P.; FU, J.; WALLEN, S. L. Completely “green” synthesis and stabilization of metal nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 46, p. 13940-13941, 2003.

ROUCOUX, A., SCHULZ, J., PATIN, H. Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts? **Chemical Reviews**, v. 102, n. 10, p. 3757-3778, 2002.

SAKATHIVEL, S., SHANKAR, M. V., PALANICHAMY, M., ARABINDOO, B., BAHNEMANN, D. W., MURUGESAN, V. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst. **Water Research**, v. 38, n. 13, p. 3001-3008, 2004.

SAKKA, S. Sol-gel process and applications. **Handbook of Advanced Ceramics**, p. 883-904, 2013.

SANZ-MORAL, L.M., ROMERO, A., HOLZ, F., RUEDA, M., NAVARRETE, A., MARTÍN, A. A Tuned Pd/SiO₂ aerogel catalyst prepared by different synthesis techniques. **J. Taiwan Inst. Chem. E.**, v. 65, p. 515-521, 2016.

SAPKALE, G. N., PATIL, S. M., SURWASE, U. S., BHATBHAGE, P. K. Supercritical fluid extraction: principles and practice. **Int. J. Chem. Sci.**, v. 8, n. 2, p. 729-743, 2010.

SCHNEIDER, J., MATSUOKA, M., TAKEUCHI, M., ZHANG, J., HORIUCHI, Y., ANPO, M., BAHNEMANN, D. W. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. **Chem. Rev.**, v. 114, n. 19, p. 9919-9986, 2014.

SCMID, G. From theory to applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

SEIFVAND, N., KOWSARI, E. Synthesis of mesoporous Pd-doped TiO₂ templated by a magnetic recyclable ionic liquid for efficient photocatalytic air treatment. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 55, p. 10533–10543, 2016.

SINGH, R., DUTTA, S. A review on H₂ production through photocatalytic reactions using TiO₂/TiO₂-assisted catalysts. **Fuel**, v. 220, p. 607-620, 2018.

SUH, D. J. Catalytic applications of composite aerogel. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 350, p. 314-319, 2004.

SUWANNARAT, K., THONGTHAI, K., ANANTA, S., SRISOMBAT, L. Synthesis of hollow trimetallic Ag/Au/Pd nanoparticles for reduction of 4-nitrophenol. **Colloid Surface A**, v. 540, p.73-80, 2018.

SWATHI, T., BUVANESWARI, G. Application of NiCo₂O₄ as a catalyst in the conversion of p-nitrophenol to p-aminophenol. **Mater. Lett.**, v. 62, n. 23, p. 3900-3902, 2008.

TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 1179-1201, 1998.

VINU, R., MANDRAS, G. Synthesis and photoactivity of Pd substituted nano-TiO₂. **J. Mol. Catal. A-Chem.**, v. 291, n. 1-2, p. 5-11, 2008.

XIONG, Y., CHEN, J., WILEY, B., XIA, Y., YIN, Y., LI, Z. Size-dependence of surface plasmon resonance and oxidation for Pd nanocubes synthesized via a seed etching process. **Nano Lett.**, v. 5, n. 7, p. 1237–1242, 2005.

WILCOXON, J. P., ABRAMS, B. L. Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters. **Chem. Soc. Rev.**, v. 35, p. 1162-1194, 2006.

WU, J. Photocatalytic properties of Pd/TiO₂ nanosheets for hydrogen evolution from water splitting. **RSC Adv.**, v. 6, p. 67502-67508, 2016.

WU, Y.; ZHANG, Y.; ZHANG, L. Effects of finely dispersed metallic palladium on microstructure and properties of nanocomposites produced by sol-gel technique. **China Particuology**, v. 2, n. 1, p. 19-24, 2004.

WUNDER, S., POLZER, F., LU, Y., MEI, Y., BALLAUF, M. Kinetic analysis of catalytic reduction of 4-nitrophenol by metallic nanoparticles immobilized in spherical polyelectrolyte brushes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 19, p. 8814-8820, 2010.

YAN, N., C. XIAO, AND Y. KOU. Transition metal nanoparticle catalysis in green solvents. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 9-10, p. 1179-1218, 2010.

YANG, M., PAN, X., ZHANG, N., XU, Y. A facile one-step way to anchor noble metal (Au, Ag, Pd) nanoparticles on a reduced graphene oxide mat with catalytic activity for selective reduction of nitroaromatic compounds. **CrystEngComm.**, v. 15, n. 34, p. 6819-6828, 2013.

YILMAZ, P., LACERDA, A. M., LARROSA, I., DUNN, S. Photoelectrocatalysis of rhodamine B and solar hydrogen production by TiO₂ and Pd/TiO₂ catalyst systems. **Electrochim. Acta**, v. 231, p. 641-649, 2017.

YURDAKAL, S., TEK, B. S., DEGIRMENCI, Ç., PALMISANO, G. Selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols insolar-irradiated aqueous suspensions of Pt, Au, Pd and Ag loaded TiO₂ catalysts. **Catal. Today**, v. 281, n. 1, p. 53-59, 2017.

ZHANG, H., BANFIELD, J. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂. **J. Phys. Chem. B**, v. 104, p. 3481-3487, 2000.

ZHANG, N., LIU, S., FU, X., XU, Y. Synthesis of M@TiO₂ (M = Au, Pd, Pt) core-shell nanocomposites with tunable photoreactivity. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, n. 18, p. 9136-9145, 2011.

ZHANG, Z., YU, Y., WANG, P. Hierarchical top-porous/bottom-tubular TiO₂ nanostructures decorated with Pd nanoparticles for efficient photoelectrocatalytic decomposition of synergistic pollutants. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 4, n. 2, p. 990-996, 2012.

ZHAO, D., BUDHI, S., KOODALI, R. Mesoporous titanium dioxide. **Nanoscale Materials in Chemistry: Environmental Applications**, p. 97-123, 2010.

ZIELINSKA-JUREK, A., HUPKA, J. Preparation and characterization of Pt/Pd-modified titanium dioxide nanoparticles for visible light irradiation. **Catal. Today**, v. 230, p. 181-187, 2014.