



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNÓLOGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Joseane Caroline Bernardes

**Desenvolvimento de aerogéis de TiO_2 de baixa dispersão de Rayleigh e
altamente transparentes**

Florianópolis/SC
2023

Joseane Caroline Bernardes

Desenvolvimento de aerogéis de TiO₂ de baixa dispersão de Rayleigh e altamente transparentes

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor/Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais na área de concentração Cerâmicas.

Orientador: Prof. Carlos Renato Rambo, Dr.

Florianópolis/SC

2023

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

Bernardes, Joseane Caroline
Desenvolvimento de aerogéis de TiO₂ de baixa dispersão
de Rayleigh e altamente transparentes / Joseane Caroline
Bernardes ; orientador, Carlos Renato Rambo, 2023.
93 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2.
Nanotecnologia. 3. Aerogel. 4. Supercapacitor. 5.
Fotocatálise. I. Rambo, Carlos Renato. II. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

Joseane Caroline Bernardes

Desenvolvimento de aerogéis de TiO₂ de baixa dispersão de Rayleigh e altamente transparentes

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 23 de fevereiro de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.
Instituição UFSC

Prof.(a) Daniela Zambelli Mezalira, Dr.(a)
Instituição UFSC

Prof. Adriano Michael Bernardin, Dr.
Instituição UNESC

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutor/Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais na área de concentração Cerâmicas.



Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Prof. Carlos Renato Rambo, Dr.
Orientador

Florianópolis/SC, 2023.

Dedico este trabalho a todos que possuem o desejo em seus corações de buscarem coisas incríveis que estão lá esperando para serem descobertas.

AGRADECIMENTOS

Desde que me conheço por gente, o anseio em buscar os porquês e a verdade intrínseca em tudo me levaram a uma trajetória dentro da ciência, a qual encerra-se mais um ciclo.

A este ciclo, gostaria primeiramente de agradecer à UFSC e ao PGMAT que me acolheram nesta jornada, possibilitando esta oportunidade. Às agências de fomento CAPES e CNPq, assim como os laboratórios parceiros LCME e LDRX que me permitiram finalizar esta pesquisa.

Ao meu orientador, Dr. Carlos Renato Rambo, que me acolheu ao LAMATE e me presenteou com a realização do meu maior sonho. Sua orientação foi fundamental para me tornar a pesquisadora que sou hoje, e serei eternamente grata por todo o aprendizado desses anos trabalhando em conjunto.

Ao pessoal do LAMATE e do Lado B, e aos meus queridos amigos Gabriella Dias, Ana Beatriz, Larah Ascari, Kananda Degues, Karla Mukai e Larissa Marques que me acompanharam todos os dias durante essa trajetória de 4 anos, tornando o caminho alegre mesmo com todas as dificuldades, o apoio de vocês me ajudou a encerrar este ciclo, e sou muito grata a vocês todos! Em especial, gostaria de agradecer à Dra. Daliana Muller, seu apoio e incentivo foram fundamentais para me manter firme nessa trajetória, e todos os aprendizados levarei sempre em meu coração, obrigada por sonhar comigo!

Aos meus queridos familiares José, Luiziane, Luís, Ane, Wilson, Saori, Juniper e Gladstone, não há palavras que possam expressar minha eterna gratidão e amor por vocês, obrigada por me apoiarem nessa jornada, especialmente quando os dias eram sombrios e vocês me mantinham de pé para seguir esse sonho. Aos meus amados pais, tudo o que sou hoje remete a vocês, obrigada por serem pessoas exemplares e me alçarem neste voo, sempre me incentivando a não desistir dos meus sonhos.

E a todos que de alguma forma caminharam pequenos percalços nessa trajetória, minha eterna gratidão por viverem este sonho comigo, tenham certeza de que parte de vocês trilhará os próximos caminhos de alguma forma em mim, pois levarei todos vocês em meu coração.

“Se seguides vossa estrela, não ireis decepcionar o glorioso porto”.

(Dante Alighieri)

RESUMO

Esta tese relata uma nova metodologia de síntese de uma etapa para o desenvolvimento de aerogéis de TiO_2 de baixa dispersão de Rayleigh e altamente transparentes via método sol-gel, partindo do tricloreto de titânio como precursor e água como solvente. Os aerogéis aquosos de TiO_2 amorfo resultaram em uma elevada área superficial específica de $735 \text{ m}^2/\text{g}$ e, compreendem dimensões de partículas próximas a $2,2 \text{ nm}$, com uma estrutura de poros homogênea, provendo aerogéis com altíssima transparência na região do espectro visível. Os resultados obtidos foram comparados com aerogéis de TiO_2 sintetizados por uma rota etanólica convencional, a partir do precursor isopropóxido de titânio (IV). Em todos os aerogéis, após a calcinação a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, apenas a fase anatase do TiO_2 foi detectada. Esta nova rota sintética aquosa proposta proporcionou aerogéis de TiO_2 com propriedades distintas (alta área de superfície, alta cristalinidade, transparência e pequeno tamanho de partícula), que influenciaram em uma atividade fotocatalítica duas vezes superior na reação de redução do 4-nitrofenol que o aerogel convencional e a titânia comercial, e respostas positivas para aplicação em fotodetectores e supercapacitores.

Palavras-chave: aerogel; dióxido de titânio; transparência.

ABSTRACT

This thesis reports a new one-step synthesis methodology for the development of low Rayleigh dispersion and highly transparent TiO₂ aerogels via sol-gel method, starting with titanium trichloride as precursor and water as solvent. The amorphous TiO₂ aqueous aerogels resulted in a high specific surface area of 735 m²/g and comprise particle sizes close to 2.2 nm, with a homogeneous pore structure, providing aerogels with very high transparency in the visible spectrum region. The results were compared with TiO₂ aerogels synthesized by a conventional ethanolic route, from titanium (IV) isopropoxide precursor. In all aerogels, after calcination at 450 °C, only the TiO₂ anatase phase was detected. This new proposed aqueous synthetic route provided TiO₂ aerogels with distinct properties (high surface area, high crystallinity, transparency, and small particle size), which influenced a photocatalytic activity twice as high in the 4-nitrophenol reduction reaction as conventional aerogel and commercial titania, and positive responses for application in photodetectors and supercapacitors.

Keywords: aerogel; titanium dioxide; transparency.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação de uma estrutura sólida de aerogéis.....	20
Figura 2 - Esquemática simplificada de um processo sol-gel.....	22
Figura 3 - Representação das reações de (a) hidrólise e (b) condensação do processo sol-gel	23
Figura 4 - Representação das estruturas de um gel após sua secagem	25
Figura 5 - Representação de um diagrama de fases de um único componente (CO ₂)	26
Figura 6 - Representação das propriedades ópticas dos materiais.....	28
Figura 7 - Representação dos gaps de energia dos materiais	29
Figura 8 - Estruturas das fases cristalinas do dióxido de titânio.....	31
Figura 9 - Mecanismo simplificado da fotoativação da titânia	32
Figura 10 - Esquemática do efeito antena em aerogéis	33
Figura 11 - Representação de um espectro UV-Vis da reação de redução do 4-nitrofenol.....	36
Figura 12 - Representação da síntese do processo sol-gel do dióxido de titânio transparente	43
Figura 13 - Representação da síntese do processo sol-gel do dióxido de titânio.....	44
Figura 14 - Representação da reação de redução do 4-nitrofenol e imagens do sistema de análise fotocatalítica.....	48
Figura 15 - Representação dos quadrantes de uma curva I-V	50
Figura 16 - Imagens do sistema de medida para caracterização elétrica	51
Figura 17 - Imagens do sistema de célula eletroquímica	53
Figura 18 - Reação de formação do 1-cloro-2-propanol.....	56
Figura 19 - Difractogramas de DRX dos aerogéis de dióxido de titânio.....	57
Figura 20 - Micrografias de MET em diferentes ampliações dos aerogéis de dióxido de titânio sintetizados pela rota aquosa sem (a, c) e com (e) tratamento térmico e os obtidos pela rota convencional sem (b, d) e com (f) tratamento térmico.....	59
Figura 21 – Imagens fotográficas e micrografias de MET dos géis e aerogéis de dióxido de titânio pelas rotas (a, c) aquosa e (b, d) convencional	62

Figura 22 - Espectros de transmitância na faixa UV-Visível de géis (a) e aerogéis (b) de dióxido de titânio.....	64
Figura 23 - Gráfico de Tauc dos aerogéis de dióxido de titânio	65
Figura 24 - Avaliação da atividade fotocatalítica dos aerogéis de dióxido de titânio e da Degussa P25 através dos gráficos contendo os parâmetros de TON (a) e TOF _{rel} (b)	67
Figura 25 – Reutilização dos fotocatalisadores	69
Figura 26 - Curvas I-V dos aerogéis de dióxido de titânio sintetizados pela rota aquosa (a) e dos aerogéis de dióxido de titânio obtidos pela rota convencional (b)	71
Figura 27- Curvas I-V dos aerogéis de dióxido de titânio sem (a) e com (b) radiação luminosa na região UV	72
Figura 28 - Voltametrias cíclicas em diferentes taxas de varredura dos aerogéis de dióxido de titânio pela rota aquosa sem (a) e com (b) tratamento térmico, e os pela rota convencional sem (c) e com (d) tratamento térmico	75
Figura 29 - Estabilidade dos eletrodos compostos de aerogéis de dióxido de titânio pela rota aquosa sem (a) e com (b) tratamento térmico, e os pela rota convencional sem (c) e com (d) tratamento térmico.....	76
Figura 30 - Gráfico da capacidade específica em relação às taxas de varredura dos aerogéis de dióxido de titânio	78
Figura 31 - Curvas de carga/descarga galvanostática dos aerogéis de dióxido de titânio pela rota aquosa sem (a) e com (b) tratamento térmico, e os pela rota convencional sem (c) e com (d) tratamento térmico.....	79
Figura 32 - Gráfico de Nyquist dos aerogéis de dióxido de titânio	80
Figura 33 - Gráfico de Ragone dos aerogéis de dióxido de titânio.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tamanho médio das partículas (Φ_M) e a área superficial específica (AS) dos aerogéis de dióxido de titânio não calcinados (25°C) e calcinados (450°C).....	60
Tabela 2 - Resistividade de folha dos aerogéis de dióxido de titânio.....	73

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação (1) – Cálculo de cristalinidade	46
Equação (2) – Cálculo de índice de refração	47
Equação (3) – Lei de Lambert-Beer	48
Equação (4) – Cálculo de degradação do 4-nitrofenol	49
Equação (5) – Cálculo de resistividade de folha	51
Equação (6) – Cálculo de capacitância	54
Equação (7) – Cálculo da densidade de energia.....	54
Equação (8) – Cálculo da densidade de potência	54
Equação (9) – Reação de oxidação dos íons Ti^{+3}	55
Equação (10) – Reação de formação do ânion hidroxila.....	56
Equação (11) – Reação de hidrólise	56
Equação (12) – Reação de condensação	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AS	Área superficial específica
BC	Banda de condução
BET	Brunauer, Emmet e Teller
BV	Banda de valência
DRX	Difração de raios X
EDLCs	Capacitores eletroquímicos de dupla camada
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
e ⁻	Elétron
h ⁺	Buraco
HCs	Capacitores híbridos
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LAMATE	Laboratório de Materiais Elétricos
LDRX	Laboratório de Difração de Raios X
LCME	Laboratório de Microscopia Eletrônica
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
PCs	Pseudocapacitores
pH	Potencial hidrogeniônico
SMU	<i>Source Measure Unit</i>
TON	Número de <i>Turnover</i>
TOF	Frequência de <i>Turnover</i>
TOF _{rel}	Frequência de <i>Turnover</i> relativa
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVOS	18
1.1.1	Objetivos específicos	18
2	DESENVOLVIMENTO	19
2.1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
2.1.1	Aerogéis	19
2.1.1.1	<i>Processo sol-gel</i>	21
2.1.1.2	<i>Secagem supercrítica</i>	25
2.1.2	Propriedades ópticas de materiais	27
2.1.3	Dióxido de titânio	30
2.1.4	Aplicações de aerogéis de dióxido de titânio translúcidos	33
2.1.4.1	<i>Fotocatálise</i>	34
2.1.4.2	<i>Fotodetectores</i>	37
2.1.4.3	<i>Supercapacitores</i>	38
2.1.5	Estado da arte e novidade desta tese	40
2.2	METODOLOGIA	42
2.2.1	Síntese de aerogéis de dióxido de titânio transparentes	42
2.2.2	Síntese convencional de aerogéis de dióxido de titânio	43
2.2.3	Tratamento térmico de aerogéis	44
2.2.4	Caracterizações dos aerogéis	45
2.2.4.1	<i>Caracterização estrutural e composicional</i>	45
2.2.4.2	<i>Caracterização óptica</i>	46
2.2.4.3	<i>Caracterização fotocatalítica</i>	47
2.2.4.4	<i>Caracterização elétrica</i>	49
2.2.4.5	<i>Caracterização das propriedades eletroquímicas</i>	52
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
2.3.1	Mecanismo de síntese	55
2.3.2	Estrutura e composição dos aerogéis de dióxido de titânio	57
2.3.3	Propriedades ópticas dos aerogéis de dióxido de titânio	61
2.3.4	Aplicações dos aerogéis de dióxido de titânio	66
2.3.4.1	<i>Fotocatálise</i>	66

2.3.4.2	<i>Fotodetector</i>	69
2.3.4.3	<i>Propriedades eletroquímicas</i>	74
3	CONCLUSÃO	83
	REFERÊNCIAS	84

1 INTRODUÇÃO

A despeito da descoberta em 1931 de uma nova classe de materiais, até o presente os aerogéis seguem reputados como materiais futuristas e intrigantes, permanecendo como uma classe emergente de nanomateriais com propriedades únicas, como: baixa densidade aparente, alta porosidade, tamanho de partícula nanométrico e elevada área superficial. Os aerogéis constituem-se distintivamente de 95-99% de ar, mas subsistem com as propriedades estruturais de um sólido, apresentando baixa densidade, como resultado do processo sol-gel, que rege as propriedades estruturais, aliado à secagem supercrítica, que retém a rede mesoporosa sólida tridimensional e interconectada do gel (Aegerter *et al.*, 2011; Pajonk *et al.*, 1997).

No que concerne às suas propriedades, os aerogéis podem ser destinados a uma ampla gama de aplicações, que inclui: supercapacitores, catálise, células solares, optoeletrônica, sensores, detectores de radiação e isolantes térmicos. No entanto, em relação às suas propriedades ópticas, apesar de sua estrutura nanométrica que corresponde à obtenção de um material entre translúcido e transparente, e conforme estabelecido por sua composição química e condições de síntese, pouco se tem explorado a respeito dessas propriedades. Em razão da interferência de não homogeneidades estruturais resultantes da mesoporosidade dos aerogéis, que induzem uma dispersão de Rayleigh, delimitando assim o uso desse material em aplicações ópticas (Aegerter *et al.*, 2011; Buratti *et al.*, 2011; Emmerling *et al.*, 1995).

Com a intenção de aprimorar as propriedades ópticas de um aerogel, assim como minimizar o espalhamento de radiação eletromagnética, dois fatores são fundamentais, sendo eles: a densidade aparente e a dimensão da partícula, dos quais a dimensão da partícula corresponde ao fator mais influenciável na transparência de um aerogel, considerando que a densidade aparente geralmente é constante em uma mesma composição do material. Um controle dessa dimensão da partícula pode ser realizado através dos parâmetros sintéticos estabelecidos durante o processo sol-gel, como: o tipo de precursor, o solvente e o tempo de gelificação. Em casos que o solvente empregado detém maiores valores em sua polaridade e constante dielétrica, um aumento nas taxas de reações de hidrólise e condensação é fomentado, dificultando assim o crescimento das partículas e, conseqüentemente,

resultando em uma melhor transparência, bem como uma elevada área superficial desses aerogéis. Ademais, o processo de gelificação pode ser acelerado mediante ao aumento de pH da solução precursora, influenciando a homogeneização e a morfologia dos géis, aumentando assim a sua transparência (Dagan *et al.*, 1994; Husing *et al.*, 1998; Parayil *et al.*, 2013).

Tendo em consideração os aerogéis compostos de óxidos metálicos, o dióxido de titânio, um material semicondutor do tipo n com *band gap* de 3,2 eV, é um dos grandes destaques devido a sua estabilidade química, não toxicidade e sua ampla gama de aplicações, especialmente em fotocatalise e conversão de energia. Entretanto, seu uso é delimitado, considerando que se apresenta em coloração esbranquiçada opaca, limitando assim o seu uso em aplicações que requerem alta transparência. Relatos sobre a síntese de TiO₂ nanoestruturado com aprimoramento de suas propriedades ópticas são escassos e, geralmente, fazem o uso de precursores alcóxidos e gliceróis como solventes, que originam microestruturas não homogêneas, com maiores tamanhos de partícula e menores áreas superficiais, promovendo a diminuição de transparência do material (Chen *et al.*, 2007; Ismail *et al.*, 2011; Lermontov *et al.*, 2018).

Em vista disso, o propósito deste trabalho foi aumentar a transparência de aerogéis nanoestruturados de TiO₂. E pela primeira vez relatou-se uma nova rota de síntese de apenas uma etapa, em base aquosa para o desenvolvimento de aerogéis de TiO₂ de baixa dispersão de Rayleigh e altamente transparentes. Modificações nos parâmetros sintéticos, como precursores e solventes, promoveram uma melhor homogeneidade, assim como dimensões de partículas menores, que resultaram em excelentes propriedades desses aerogéis e, conseqüentemente, respostas positivas para aplicações em fotocatalise, fotodetectores e supercapacitores.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo desta tese foi elaborar um novo método sintético para o desenvolvimento de aerogéis de TiO_2 de baixa dispersão de Rayleigh e altamente transparentes.

1.1.1 Objetivos específicos

- Determinar os parâmetros sintéticos, como o tipo de precursor e solvente, e avaliar suas influências na dimensão da partícula e homogeneidade na estrutura dos aerogéis de TiO_2 .
- Verificar a interferência de solventes com maior polaridade e constante dielétrica nas propriedades ópticas dos aerogéis de TiO_2 .
- Medir respostas em aplicações comumente relacionadas ao TiO_2 , como: fotocatalise, fotodetectores e supercapacitores.

2 DESENVOLVIMENTO

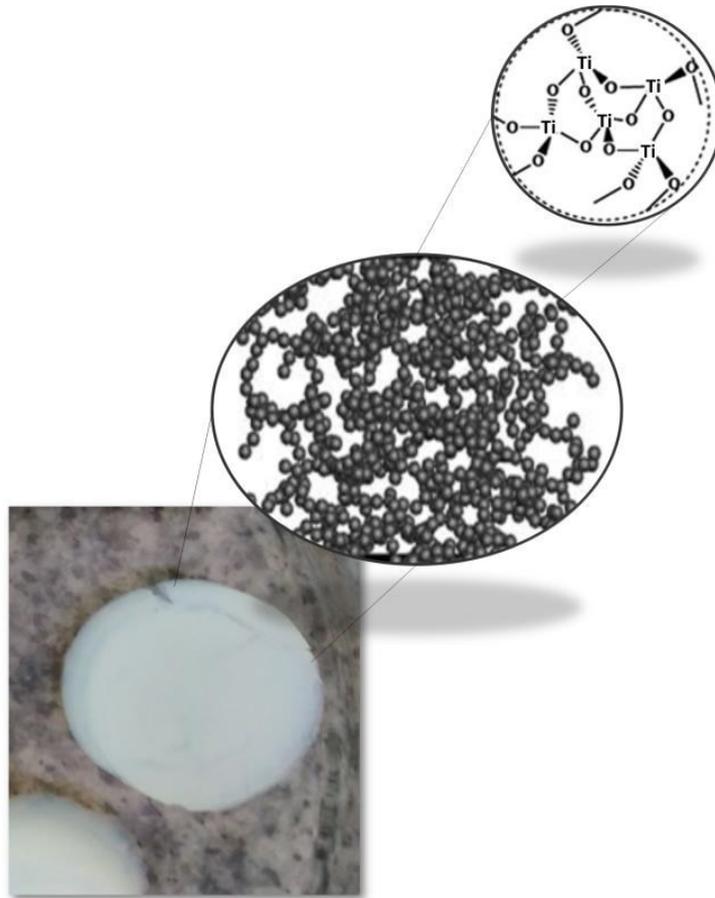
2.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1.1 Aerogéis

Considerada como uma classe de materiais, os aerogéis foram descobertos pelo cientista Samuel Stephens Kistler em 1931, que os definiu como “uma rede sólida de encolhimento moderado por intermédio da substituição do líquido por ar em géis”. Esta descoberta foi proveniente de seus estudos, revelando a possibilidade de preservar a estrutura de um gel mediante a uma secagem acima do ponto crítico do solvente, denominada posteriormente de secagem supercrítica. Kistler conseguiu comprovar a existência desta estrutura sólida do gel, com porosidade superior a 95%, ao fazer o uso do processo de secagem supercrítica, onde o solvente presente no gel poderia ser convertido em um superfluido. Essa conversão permitiu a eliminação das influências de forças capilares na superfície que evitou do encolhimento da estrutura do gel, retendo uma estrutura sólida de volume inalterado, nomeada como aerogel (Fricke *et al.*, 1997; Kistler *et al.*, 1931a; Kistler *et al.*, 1931b). Decorrente disto, o aerogel concerne à geometria que as substâncias podem vir a assumir, e estão vigentes em uma diversa gama de categorias que podem ser sintetizadas, como: metais, óxido metálicos, polímeros, semicondutores, carbonáceos, entre outros (Maleki *et al.*, 2016).

A palavra “aerogel” tem sua origem derivada pelos termos: ar, correspondente ao gás ou vácuo em seus poros, e gel, que configura a sua estrutura sólida. Esse material apresenta um volume composto tipicamente por 95-99% de ar, e é classificado como sólido mesoporoso de células abertas (2-50 nm) e porosidade acima de 50%. Sem pormenorizar, aerogéis são definidos como uma estrutura sólida constituída por partículas esféricas interconectadas, que compõem uma rede tridimensional em tamanho nanométrico, estruturado com macro e mesoporos (Fricke *et al.*, 1997; Maleki *et al.*, 2016; Maleki *et al.*, 2018). Uma representação desta estrutura sólida dos aerogéis, em escalas macrométrica, micrométrica e molecular é apresentada na figura 1.

Figura 1 - Representação de uma estrutura sólida de aerogéis



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Notoriamente, os aerogéis apresentam uma proeminência devido a suas distintas propriedades, como: alta porosidade, baixa densidade aparente, tamanho de partícula nanométrico, elevada área superficial, baixo índice de refração, alta transparência óptica, baixa constante dielétrica e isolamento térmico/acústico. Este anômalo conglomerado de propriedades fomenta um amplo campo de aplicações, entre elas: fotocatalise, sensores, células solares, supercapacitores e outros dispositivos optoeletrônicos. Por conseguinte, em que diz respeito aos progressos atuais nesses materiais, a obtenção de novos aerogéis que disseminam uma melhor excelência dessas propriedades é o enfoque (Alwin *et al.*, 2015; Campbell *et al.*, 1992; Dagan *et al.*, 1993; Pajonk *et al.*, 1997).

Ao que concerne à concepção de aerogéis, duas imprescindíveis etapas estão estabelecidas em sua síntese, que são: o processo sol-gel, responsável por

reger as propriedades estruturais, e a secagem supercrítica, que atribui a estrutura mesoporosa, interconectada e tridimensional característica do gel. Visto que a primeira etapa é considerada crucial devido às propriedades dos aerogéis dependerem fortemente dos parâmetros sintéticos estipulados, além da composição química e densidade do gel de partida (Granados *et al.*, 2017; Maleki *et al.*, 2016; Maleki *et al.*, 2018).

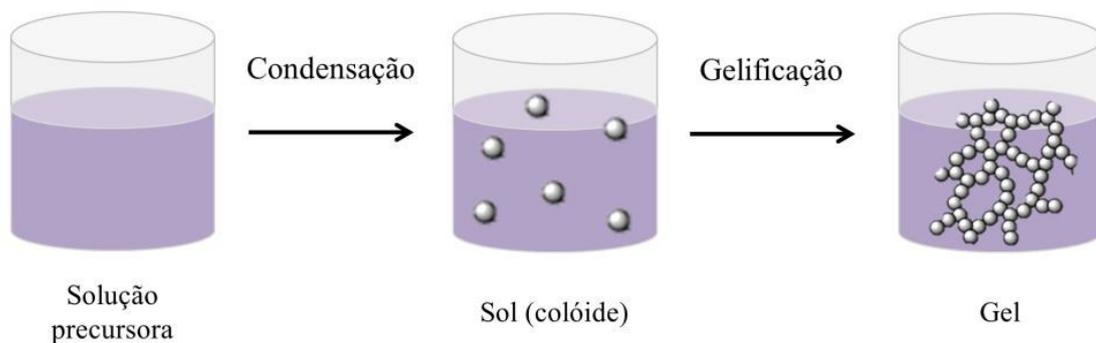
2.1.1.1 *Processo sol-gel*

O processo sol-gel, de forma sinóptica, refere-se a uma síntese que parte de uma solução líquida e a transforma em um gel. Entretanto, concerne conceitualmente em uma síntese de um sol, concebido por uma suspensão coloidal de nanopartículas sólidas dispersas em um líquido, onde essas partículas se aglomeram e formam o gel, constituído de uma rede tridimensional nanoestruturada e interconectada, que abrange o volume do meio líquido. À vista disso, considerando-se alusivo a nanopartículas, em que as forças gravitacionais se tornam ínfimas, apenas dois são os fatores que promovem a aglomeração do sol: por intermédio do movimento browniano, em que as nanopartículas colidem entre si através da sua movimentação aleatória na suspensão, e mediante as interações do tipo van der Waals ou cargas superficiais, em que as partículas sofrem atração entre si. Portanto, uma vez que atraídas essas partículas, alavanca-se a formação de uma cadeia ramificada tridimensional, com regiões de microgel, que suporta a decantação devido sua densidade próxima à da dispersão, o que lhe confere um comportamento elástico do sistema quando perfaz o ponto de gel. Essas regiões estruturadas expandem, gerando uma rede sólida interconectada e tridimensional, em torno de uma segunda fase de dimensões coloidais, líquido ou gás, e envolvem o volume total do sistema (Brinker *et al.*, 1990; Hench *et al.*, 1990; Mitra *et al.*, 2016).

De método palpável, a concepção da síntese sol-gel inicia-se partindo de um composto metálico, como alcóxidos metálicos ou sais metálicos, dissolvendo-os em um solvente apropriado, que resultam em *clusters* que são pequenas partículas sólidas, que posteriormente se agregam estruturando a rede do gel, como apresentado na esquemática da figura 2. O mérito desta síntese é correspondente à boa homogeneidade e o fácil controle dimensional em nível atômico, onde

atualmente há diversas variações no processo de síntese, e que podem ser classificadas conforme a metodologia estabelecida, como: i) convencionais, que partem de precursores alcóxidos; ii) epóxidos, que utilizam sais como precursores; iii) não aquosos, que fazem uso de apenas solventes orgânicos; iv) autocombustão, que sofrem queima controlada durante o processo e v) *template*, que fazem uso de ácido poliacrílico ou albumina como *template* para estrutura do gel. Não obstante, considerando as metodologias, os parâmetros sintéticos e seus mecanismos de reações diferenciados, as propriedades dos géis formados serão correspondentes conforme a rota sintética estabelecida. Entretanto, toda as metodologias comumente se baseiam em três etapas cruciais, que são: as reações químicas de hidrólise e policondensação das espécies, o envelhecimento e a secagem (Brinker *et al.*, 1990; Hench *et al.*, 1990; Rao *et al.*, 2017).

Figura 2 - Esquemática simplificada de um processo sol-gel

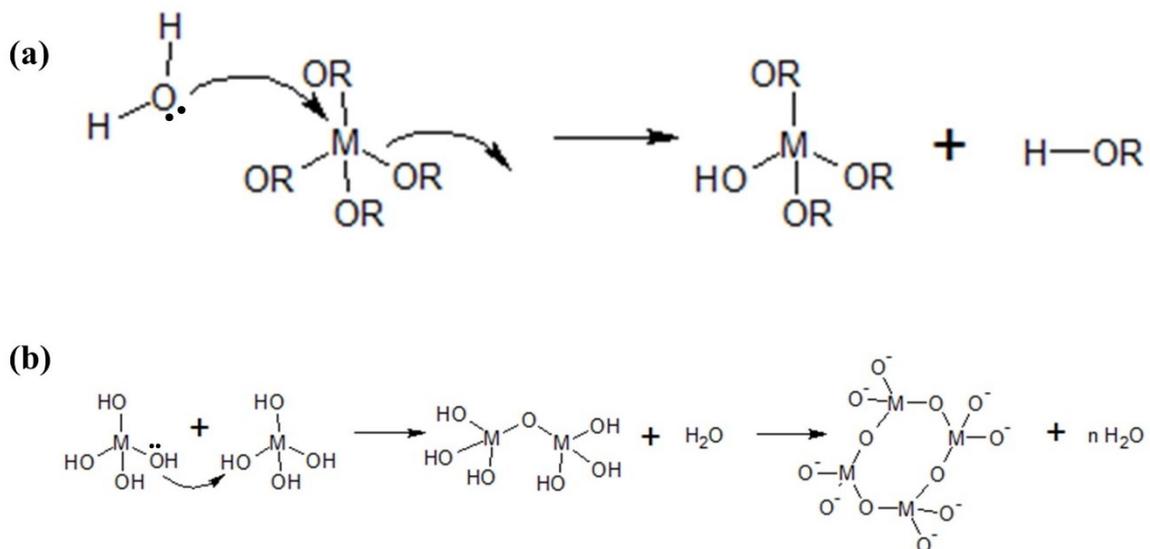


Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Partindo do momento em que o precursor dissolve-se em um solvente apropriado, genericamente, as reações de hidrólise são favorecidas, transformando as moléculas iniciais (M-OR) em novas moléculas (M-OH), onde o M representa o centro metálico, sendo essa reação resultante de substituições nucleofílicas provocadas por moléculas de água no meio ou solventes que possuem grupamento -OH em sua composição. Uma vez presente no meio reacional, as moléculas M-OH interagem entre si, por intermédio do par de elétrons disponível no oxigênio, formando uma única molécula conectada entre seus centros metálicos por oxi-

pontes (M-O-M). Essa interação entre as moléculas de M-OH é chamada de reações de condensação, que podem ser promovidas utilizando reagentes como base ou epóxidos no meio reacional que facilitam a retirada dos hidrogênios presentes nesta molécula, e ocorrem sucessivamente ao ponto de se obter a rede tridimensional do óxido metálico, restando apenas centros metálicos ligados entre si por oxi-pontes. Uma esquemática dessas reações pode ser vista na figura 3, em que as reações de hidrólise (fig. 3a) são influenciadas por parâmetros de síntese, como: natureza química do precursor e sua concentração, solvente, catalisador (ácido ou base), temperatura e potencial hidrogeniônico (pH), enquanto as reações de condensação (fig. 3b) são dinâmicas, e dependem apenas das reações de hidrólise que a iniciam (Brinker *et al.*, 1990; Mitra *et al.*, 2016; Rao *et al.*, 2017; Sakka *et al.*, 2013).

Figura 3 - Representação das reações de (a) hidrólise e (b) condensação do processo sol-gel



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

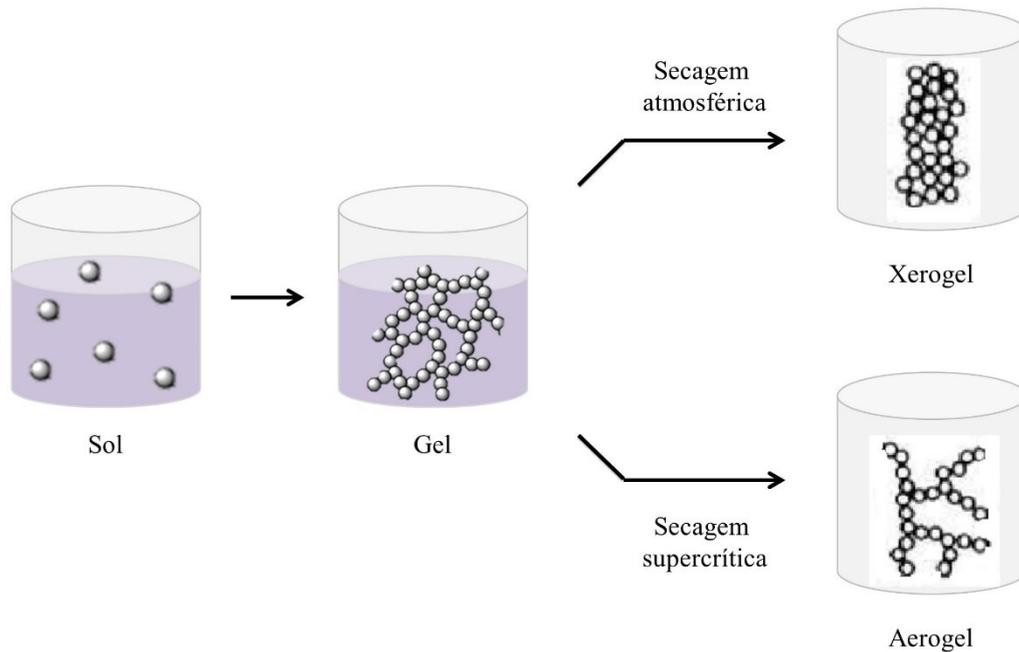
Em determinados casos específicos, em que o metal apresenta mais de um número de coordenação estável, podendo expandir tanto sua camada de valência como sua esfera de coordenação, sua estabilização tendência coordenando de forma octaédrica, e não tetraédrica, estabelecendo em soluções aquosas de baixo pH complexos do tipo $[M(H_2O)_6]^{x+}$. À vista disso, nestes casos específicos as reações de condensação transcorrem via olação ou oxolação, sendo considerado

como fator de formação dos íons metálicos em óxidos poliméricos o pH do meio reacional. À proporção que se eleva o pH da solução, a rede do gel irrompe-se, via oxidação quando ligações hidróxi se formam entre o centro metálico (M-OH-M) por intermédio de substituições nucleofílicas, ou via oxidação quando pontes oxo são formadas entre os centros metálicos (M-O-M) mediante uma substituição nucleofílica ao ser catalisada em condições ácidas ou adição nucleofílica ao ser catalisada em condições básicas (Brinker *et al.*, 1990; Hench *et al.*, 1990; Mitra *et al.*, 2016).

No decurso em que as reações se procedem, a rede do gel segue estruturando-se e resultando o aumento da viscosidade do sistema, ocasionando uma retenção de solvente no meio através das forças capilares exercidas pelo líquido devido à presença de pequenos poros na estrutura. Por conseguinte, mesmo após a constituição do gel, o solvente e as partículas de sol remanescentes perpetuam expandindo a rede estruturada desse gel mediante as reações de hidrólise e condensação. De tal razão, em que há modificação da estrutura do gel ainda que posteriormente a sua formação, faz-se a demanda do envelhecimento desse gel mediante sua imersão em um solvente puro e estipulando trocas frequentes deste solvente, de modo que por difusão as impurezas remanescentes do meio reacional sejam suprimidas (Brinker *et al.*, 1990; Mitra *et al.*, 2016; Sakka *et al.*, 2013).

Consequentemente à obtenção dos géis e o respectivo envelhecimento deles, a secagem é a última etapa determinante do processo sol-gel. Como referido anteriormente, há retenção de solvente ao gel durante sua constituição, tornando-se imprescindível sua remoção mediante processos de secagem. Dentre esses processos, ressalta-se dois comumente empregados, que são: por meio de evaporação à temperatura ambiente, no qual as forças capilares reduzem o tamanho dos poros e podem levar ao colapso estrutural, e por intervenção de uma secagem supercrítica, em que a estrutura é preservada devido à eliminação da tensão superficial do líquido. Portanto, se a estrutura do gel foi colapsada concebe-se um xerogel, e se essa estrutura foi assegurada concebe-se um aerogel, como apresentada na esquemática da figura 4 (Rao *et al.*, 2017; Sakka *et al.*, 2013).

Figura 4 - Representação das estruturas de um gel após sua secagem



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

2.1.1.2 Secagem supercrítica

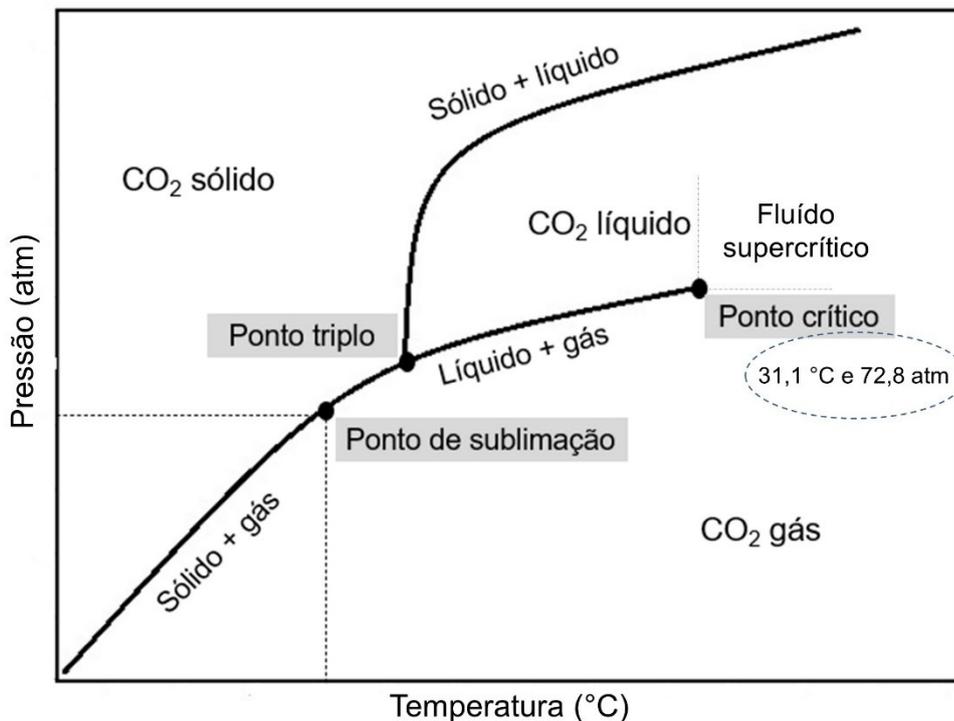
A secagem supercrítica ganhou ênfase respectivo a sua capacidade de perpetuar a nanoestrutura porosa interconectada e tridimensional dos géis ao transfazê-los em aerogéis. Nessa técnica é possível isolar o componente sólido de seu meio líquido, possibilitado pelo artifício de eliminação de tensão superficial e forças capilares devido à substituição do líquido que permeia o gel por um gás (Brinker *et al.*, 1990).

De forma generalizada, a retração de materiais porosos é ocasionada pela evaporação de um líquido presente nestes materiais, onde as paredes da rede porosa entram em colapso devido à tensão capilar sofrida nesses poros. Considerando as forças atrativas, elas são em demasia evidenciadas na fase líquida contraposto a à fase gasosa, recorrente ao distanciamento das moléculas presentes fomentando o aumento da energia cinética. Em vista disso, a perspectiva de alteração do líquido presente em um material poroso por um gás, poderia eliminar o efeito das forças capilares ao diminuir a tensão superficial, possibilitando a obtenção de um sólido com o mínimo de retração. No entanto, o uso de um intermediário,

como um fluido supercrítico, é indispensável para promover a conversão de um líquido ao gás presente no material poroso, sem que se suceda a manifestação da tensão superficial e as respectivas forças capilares (Brinker *et al.*, 1990; Kistler *et al.*, 1931).

A figura 5 apresenta um diagrama de fases do CO₂, no qual pode ser visto que ao se atingir o ponto crítico dessa substância pura, em determinada temperatura e pressão específicas, os limiares de fases cessam, assim como a distinção entre líquido e gás, procedendo um equilíbrio entre as fases líquida e vapor. Nesse ponto, as forças atrativas das moléculas do líquido são superadas pela sua energia cinética, enquanto a pressão exercida no estado vapor comprime as moléculas de tal modo que as forças atrativas ocorram, concedendo um vapor quase tão denso quanto o líquido e desfazendo o menisco que divide essas duas fases, assim como os efeitos de tensão superficial e forças capilares, e obtendo, portanto, um novo estado chamado de fluido supercrítico (Brinker *et al.*, 1990; Sapkale *et al.*, 2010).

Figura 5 - Representação de um diagrama de fases de um único componente (CO₂)



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

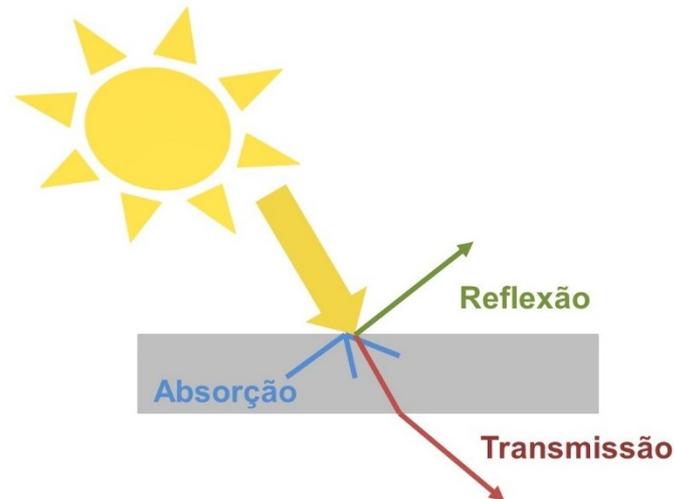
Dentre os fluídos supercríticos utilizados para obtenção de aerogéis durante o processo de secagem supercrítica, destaca-se o CO₂ devido seu ponto crítico ser relativamente baixo (31,1 °C e 72,8 atm), além de que já se encontra em sua forma oxidada, evitando assim sua inflamabilidade. Em virtude de a secagem supercrítica ser fundamentada no emprego de fluídos supercríticos, a utilização de vasos de pressão é imprescindível para que possibilitem atingir o ponto crítico deste fluído. Dessarte, os géis provenientes do processo sol-gel são secos pelo método de secagem supercrítica dispondo-os em vasos de pressão e submergindo-os com o mesmo solvente utilizado durante a etapa de envelhecimento. Em um primeiro momento, o CO₂ é retido em seu estado líquido, de forma a envolver o gel e difundir-se em seus poros, substituindo o solvente que permeava anteriormente no gel. Decorrente, a pressão e a temperatura alusiva do vaso passam a ser elevadas, possibilitando ao CO₂ alcançar seu determinado ponto crítico, e assim formar o respectivo fluído supercrítico que permeará os poros do gel. Por fim, despressuriza-se o vaso de pressão para que retorne às condições ambientes, e o fluído supercrítico seja eliminado ao retornar em seu estado gasoso, restando apenas um sólido, sem retração e com a estrutura do gel mantida, chamado de aerogel (García-González *et al.*, 2012; Sapkale *et al.*, 2010).

2.1.2 Propriedades ópticas de materiais

No instante em que uma radiação eletromagnética atravessa um respectivo material, parte desta radiação poderá apresentar algumas possíveis respostas como pode ser visto na figura 6, sendo elas: absorção, transmissão ou reflexão. Independente da resposta obtida de um material perante a interação de uma radiação luminosa, essa resposta é conhecida como propriedades ópticas. Dentre essas propriedades, os materiais podem ser classificados em três distintas classes, que são: opacos, translúcidos e transparentes, onde essa classificação é obtida conforme a resposta do material em relação a sua transmissão, absorção ou reflexão da radiação eletromagnética. Uma vez que não há possibilidade de transmissão da radiação pelo material, e ela é totalmente absorvida ou refletida, o material é classificado como opaco. Entretanto, se os componentes de absorção e reflexão da radiação são relativamente baixos, permitindo que ela seja transmitida

através do material, classifica-se este material como transparente. Não obstante, se essa transmissão da radiação pelo material ocorrer de maneira difusa, em que há espalhamento de luz em seu interior, o material é então classificado como translúcido (Hríbalová *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2013).

Figura 6 - Representação das propriedades ópticas dos materiais

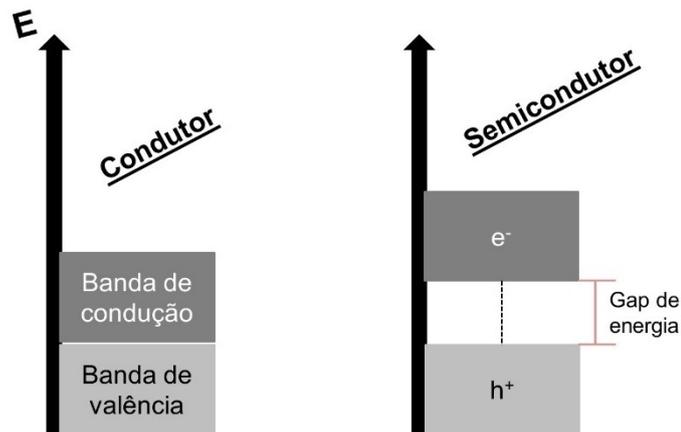


Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Em contrapartida, existe a possibilidade em que as propriedades ópticas de materiais podem ser classificadas conforme os seus gaps de energia e a sua resposta à radiação eletromagnética na faixa de luz visível. Onde esses gaps de energia consistem em um intervalo de energia entre a banda de valência e a banda de condução desse material e estão representados na figura 7. Em cenários que o gap de energia do material for superior a 3,1 eV, correspondente a um comprimento de onda abaixo de 400 nm que equivale à região ultravioleta, nenhuma luz visível será absorvida, sucedendo em materiais transparentes e incolores. Para os casos em que este gap estiver entre 1,8 e 3,1 eV, respectivo a uma faixa de comprimento de onda entre 400 – 700 nm que compreende a região de luz visível, conforme o gap específico do material apenas uma fração de radiação será absorvida e projetará em uma coloração no material. Agora, em casos que o gap deste material for inferior a 1,8 eV, equivalente à região de infravermelho, os materiais se tornam opacos, pois toda luz visível é absorvida pelo mesmo. Contudo, se o material sofrer qualquer

excitação que exceda seu gap de energia, a opacidade do mesmo é resultante (Callister *et al.*, 2012).

Figura 7 - Representação dos gaps de energia dos materiais



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Em relação aos três fenômenos perceptíveis nos materiais, a transparência é proeminente devido à ampla gama de aplicações, contudo há uma dificuldade de obtenção. O impasse ao obter materiais transparentes se deve ao fato de que mesmo eliminando a componente de absorção do material, levando a uma transmissão máxima da radiação visível, essa transmissão pode ser desviada em outras direções de forma difusa, correspondendo em um material translúcido e não transparente como desejado. Ademais, a transparência dos materiais pode ser influenciada através dos seguintes fatores, como: presença de fases com índices de refração diferenciados, nível de porosidade e tamanho de partícula (Hu *et al.*, 2020; Xiao *et al.*, 2020).

Os aerogéis, com respeito à transparência óptica, possuem característica de manifestarem-se transparentes ou translúcidos, devido a sua microestrutura nanométrica que perdura em escala abaixo do comprimento de onda da luz visível, e em conformidade das condições sintéticas em que foram obtidos. Entretanto, os aerogéis exibem uma mesoporosidade que pode acarretar não homogeneidades estruturais, levando a uma dispersão de Rayleigh em que parte da luz é conduzida em radiação difusa, e assim impactando negativamente suas propriedades ópticas. Essa dispersão de Rayleigh é ocasionada quando a radiação eletromagnética é

dispersa por partículas que se encontram em tamanhos abaixo do comprimento de onda dos fótons dispersados (Buratti *et al.*, 2011; Pajonk *et al.*, 1998; Pierre *et al.*, 2002). Em vista disso, de maneira a contornar esse impacto, aumentando a transparência dos aerogéis ao amenizar essa dispersão de luz, dois fatores são imprescindíveis, que são eles: a dimensão da partícula e a densidade aparente desses aerogéis. Como a alteração da densidade aparente de materiais não é possibilitada, devido sua constância, a obtenção de aerogéis transparentes precisa ser realizada através do controle da dimensão das partículas, em que tamanhos menores correspondem a uma alta transparência no material (Emmerling *et al.*, 1995; Hunt *et al.*, 1998; Husing *et al.*, 1998).

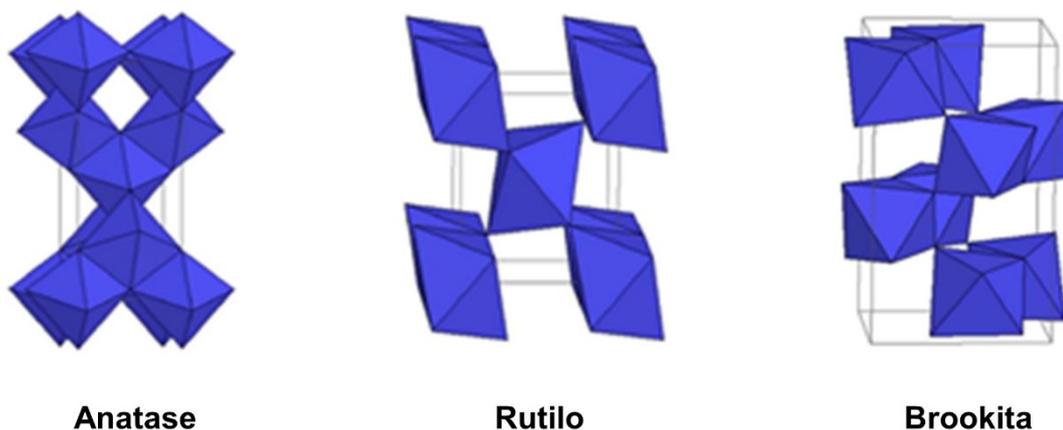
Congruentes aos parâmetros sintéticos estipulados para obtenção dos aerogéis, algumas propriedades são diretamente atribuídas aos mesmos, como: cristalinidade, tamanho de partícula, área superficial e transparência. Ao enfoque nas propriedades ópticas de aerogéis, os parâmetros que mais exercem influência durante a síntese são: solventes, precursores e tempo de gelificação. Aerogéis com uma melhor transparência podem ser obtidos por intermédio de solventes que tenham valores elevados de polaridade e constante dielétrica, que ao promoverem o aumento nas taxas de reações de hidrólise e condensação geram aerogéis com menor crescimento de partícula, e conseqüentemente maior área superficial. Por outro aspecto complementar, um aumento do pH da solução precursora durante o processo sol-gel é apetecível, em razão da promoção de um processo de gelificação acelerado mediante ao favorecimento das reações de condensação, influenciando tanto a homogeneização como a morfologia dos aerogéis. Conseqüentemente, a possibilidade de uma combinação entre um bom solvente e uma substância que diminua o tempo de gelificação podem estimular uma elevada transparência nos aerogéis (Dagan *et al.*, 1994; Kanamori *et al.*, 2007; Parayil *et al.*, 2013; Sanchez *et al.*, 1988).

2.1.3 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio representado pela fórmula química TiO_2 , usualmente conhecido por titânia, é um material semicondutor, não tóxico, inerte, hidrofílico, fotossensível e de alta estabilidade química e corrosiva. Há a possibilidade de ser encontrado em sua forma amorfa, tal como em forma de suas fases cristalinas, na

qual três são os polimorfos principais: anatase, rutilo e brookita. A figura 8 compreende uma representação desses polimorfos, sendo que eles são todos semicondutores, apresentando *band gaps* de 3,0, 3,1 e 3,2 eV para rutilo, brookita e anatase, respectivamente, que por conseguinte permite que a fotoativação do dióxido de titânio seja especificamente sob radiações ultravioletas (UV). O polimorfo rutilo é considerado a fase termodinamicamente estável, enquanto as fases brookita e anatase são consideradas metaestáveis, e podem ser facilmente transformadas na fase rutilo sob aquecimento em elevadas temperaturas. Contudo, entre as três formas polimórficas, a fase anatase é mais célebre devido sua alta eficiência fotocatalítica (Iancu *et al.*, 2013; Singh *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2000).

Figura 8 - Estruturas das fases cristalinas do dióxido de titânio

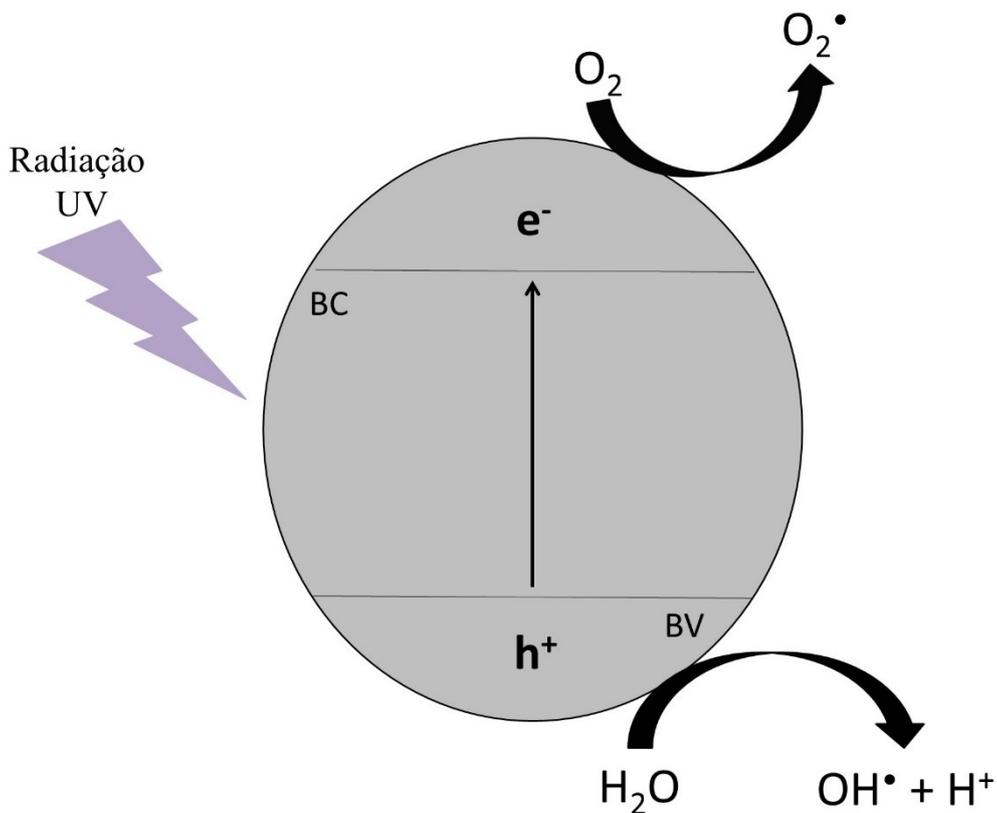


Fonte: Adaptado de Singh *et al.*, 2018

No que diz respeito à atratividade do dióxido de titânio, ela está principalmente relacionada ao seu potencial de fotoativação, em que o mecanismo de performance pode ser descrito simplificadaamente pela figura 9. Seu desempenho baseia-se em sua irradiação por uma fonte de radiação eletromagnética, onde os elétrons que permanecem na banda de valência (BV) do TiO₂ podem ser excitados para sua banda de condução (BC), sob condição de que a energia dos fótons irradiados no semicondutor seja igual ou superior ao valor de energia correspondente ao *band gap* desse material. Em virtude que decorre-se a transição do elétron entre as bandas, um éxciton, que condiz com o par elétron/buraco (e^-/h^+) é originado, onde o elétron permanece na BC, atuando como um redutor, enquanto

o buraco na BV, atua como um oxidante. Esses portadores de carga podem migrar até a superfície e serem aprisionados por grupos adsorvidos nesta mesma superfície (O_2 e H_2O), gerando radicais que podem oxidar compostos orgânicos. Essa geração dos éxcitons possibilita diversas áreas de aplicações para o dióxido de titânio, entre elas: sensores, dispositivos autolimpantes, fotodetectores, células solares e fotocatalise (Bernardes *et al.*, 2021; Chen *et al.*, 2006; Kolen'ko *et al.*, 2005; Mahy *et al.*, 2016).

Figura 9 - Mecanismo simplificado da fotoativação da titânia

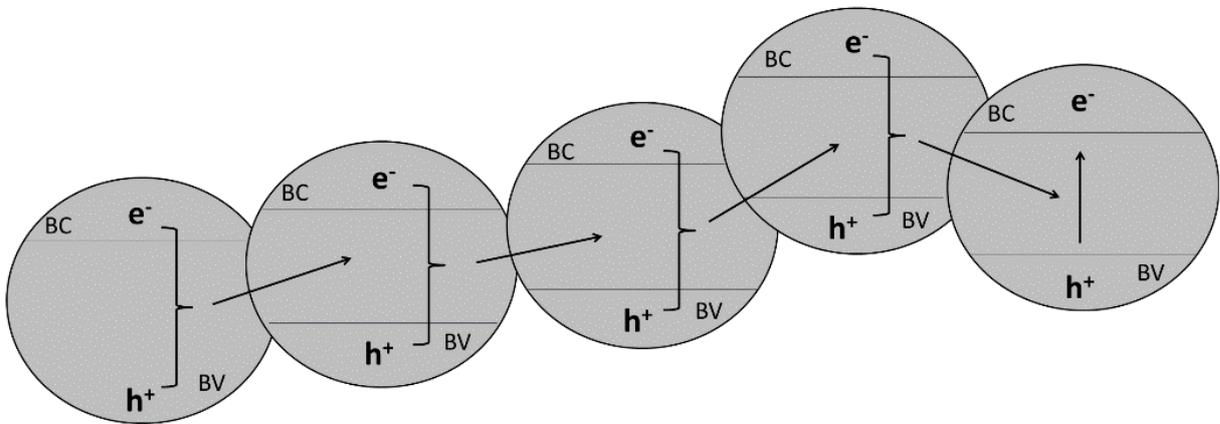


Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Não obstante, em razão da rápida recombinação dos pares elétron e buraco imediatamente a sua fotoativação, as aplicações do dióxido de titânio se restringem mesmo com todos os seus benefícios. Destarte, a concepção do TiO_2 estruturado como um aerogel remete a um artifício promissor para esse empecilho, considerando a mesoporosidade e a rede interconectada dos aerogéis que favorece a transferência eletrônica mediante a sua estrutura automontada. Designado como efeito antena, a mobilidade dos portadores de carga pela estrutura automontada do

aerogel pode ser vista na figura 10, que é possibilitada devido os éxcitons se atraírem por interações coulombianas que favorecem seu transporte pelas partículas agregadas do aerogel, impedindo assim a recombinação dos pares elétrons/buraco, e sustentando o material fotoativado por períodos mais extensos (Ismail *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2007; Schneider *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2010).

Figura 10 - Esquemática do efeito antena em aerogéis



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Ademais, outro fator que restringe no atributo das aplicações do dióxido de titânio é a sua dificuldade de obtenção em elevada translucidez, de modo a esse material ser comumente encontrado como um sólido esbranquiçado opaco. As pesquisas que relatam a síntese de aerogéis com essa propriedade óptica, e, entretanto, os parâmetros sintéticos estabelecidos, como uso de alcóxidos e gliceróis, acarretam um maior tamanho de partícula e não homogeneidades na estrutura, levando a uma elevada dispersão de Rayleigh, diminuindo assim a transparência dos aerogéis de TiO_2 (Chen *et al.*, 2007; Lermontov *et al.*, 2018).

2.1.4 Aplicações de aerogéis de dióxido de titânio translúcidos

Consoante a sua nanoestrutura interconectada e mesoporosa de elevada área superficial, e concomitante à possibilidade de aprimorar as suas propriedades

ópticas, os aerogéis de TiO₂ estão sendo direcionados para áreas de aplicações em fotocatalise, fotodetectores e dispositivos de armazenamento de energia, especialmente em razão a sua capacidade de fotoativação, possibilitando a criação de portadores de carga fotogerados, denominados éxcitons, que podem vir a ser manipulados para induzir fotocorrentes ou degradar compostos (Chakrabartty *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2020).

2.1.4.1 Fotocatálise

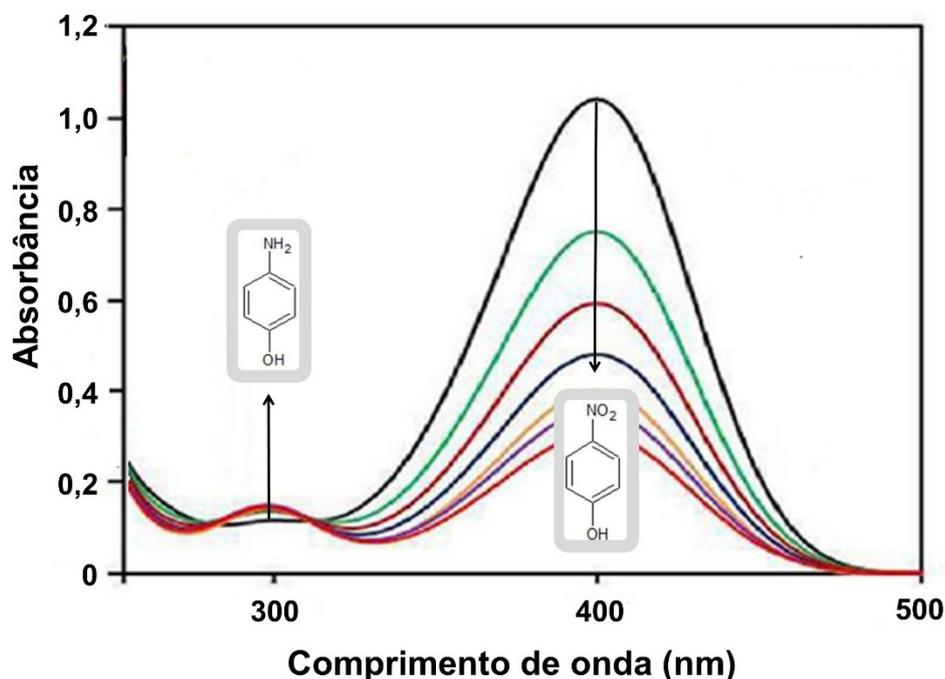
As reações químicas podem ser aceleradas ou mesmo estimuladas através de uma substância chamada catalisador, que tem o intuito de propor um mecanismo de reação alternativo ao atingir um estado de transição de menor energia de ativação. Dessa forma, uma vez que uma dada reação ocorre na presença de um catalisador, aumentando sua velocidade de reação, define-se esse ato como catálise. Classifica-se a catálise em duas categorias: as homogêneas, em que o catalisador se encontra em mesma fase que o meio reacional, e as heterogêneas, na qual o catalisador e os reagentes permanecem em fases distintas, sendo a heterogênea mais abordada em meios industriais devido à facilidade de remoção do catalisador ao término da reação. Em vista disso, a atuação do catalisador é mediante reações em superfície, considerando que ele é comumente empregado no estado sólido e atua em meios líquidos. Dessa forma, a área superficial deste catalisador se torna um fator chave na velocidade da reação, onde catalisadores com dimensões menores de partícula são o intento para atingir elevadas áreas superficiais (Berti *et al.*, 2016; Chandrakanth *et al.*, 2019; Suh *et al.*, 2004).

De maneira intrínseca, uma subárea da catálise emergiu devido à possibilidade de os catalisadores atuarem sob efeito de radiação eletromagnética, a qual foi denominada fotocatalise. Para estes casos, a velocidade da reação química é acelerada por intermédio do fenômeno de absorção de fótons de luz pelo catalisador, podendo ser em todo o espectro ultravioleta, visível ou infravermelho. Em consequência da possibilidade de o catalisador absorver esses fótons, ele passa a ser excitado e suscita a formação de espécies fotogeradas que atuam em reações de oxirredução. Esses fotocatalisadores podem desempenhar por dois mecanismos, que são: os processos oxidativos avançados, nos quais a espécie fotogerada

consiste em radicais livres como íons hidroxilas ($\text{OH}\cdot$), e por radiação em semicondutores, em que a espécie foto gerada compreende o par elétron (e^-) e buraco (h^+) em sua estrutura eletrônica. Independente da espécie foto gerada, ambas são altamente reativas, e tal qual os portadores de carga e os radicais livres retêm uma capacidade elevada de decomposição de compostos quimicamente estáveis. Conseqüentemente, a aplicação desses fotocatalisadores permanece em prol ao meio ambiente, como na geração de fontes de energia limpa e remediações de sistemas aquáticos e atmosféricos (Belver *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2011).

A despeito dos catalisadores empregados nas reações químicas, sua atividade catalítica pode ser aferida perante a reação de redução do 4-nitrofenol que é considerada uma reação modelo para essa avaliação. Essa reação se tornou modelo devido à facilidade de monitorar o progresso da reação através de um espectrofotômetro UV-Vis, visto que o 4-nitrofenol detém uma banda intensa de absorção no espectro visível. Em sua conformação desprotonada, quando em meios alcalinos, o 4-nitrofenol apresenta uma banda de absorção em 400 nm e uma coloração levemente amarelada, e ao progresso da reação de redução, gradualmente a intensidade desta banda é diminuída, ao passo que há um aumento gradual na intensidade de uma nova banda em 300 nm, atribuída ao 4-aminofenol com ausência de coloração, a figura 11 exemplifica um espectro correspondente a essa reação. Tendo em vista que o 4-nitrofenol está listado como o principal poluente orgânico pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), devido a sua elevada estabilidade e solubilidade em água, e que ao entrar em contato com animais e humanos pode danificar o seu sistema nervoso central. E em razão de ser facilmente encontrado em águas residuais de indústrias e agrícolas, essa reação de redução ganhou destaque proveniente à possibilidade de conversão deste poluente em 4-aminofenol. Onde o 4-aminofenol é correspondente ao principal produto desta reação de redução e que pode vir a ser utilizado como um intermediário na fabricação de medicamentos como analgésicos e antipiréticos, no ínterim em que ocorre a remoção de um poluidor tóxico e perigoso do grupo dos nitroaromáticos do meio ambiente (Berillo *et al.*, 2018; Dong *et al.*, 2017; Harish *et al.*, 2009; Johnson *et al.*, 2013).

Figura 11 - Representação de um espectro UV-Vis da reação de redução do 4-nitrofenol



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Em relação às condições de síntese para a reação de redução do 4-nitrofenol, ela decorre em temperatura ambiente e faz-se o uso do NaBH_4 ao meio reacional, atuando como uma fonte de hidrogênio. É importante ressaltar que na ausência de um catalisador no meio reacional, a reação não se processa, portanto dois são os possíveis mecanismos de reação, sendo baseados na transferência de elétrons ou de hidrogênio mediadas pela superfície. Dessarte, o alicerce dessa reação é a superfície, em que para ambos os mecanismos a adsorção dos reagentes na superfície, e conseqüentemente nos sítios ativos do catalisador é primordial (Ghorai *et al.*, 2015; Hammiche-Bellal *et al.*, 2018; Kalarivalappil *et al.*, 2016). Não obstante, com o propósito de estimar a atividade catalítica dos catalisadores, os parâmetros número de Turnover (TON) e a frequência de Turnover (TOF), conceituada como a eficiência catalítica, são comumente utilizados, no qual estabelecida uma reação, o TON corresponde ao número de mol de produto obtido por mol de catalisador, e o TOF equivale ao TON por unidade de tempo, descrevendo a atividade específica de um determinado catalisador mediante o

número de ciclos catalíticos decorridos em seu centro pela unidade de tempo (Lee *et al.*, 2009; Suwannarat *et al.*, 2018; Yang *et al.*, 2013).

2.1.4.2 Fotodetectores

Sensores que geram sinais elétricos sob a incidência de radiação eletromagnética são denominados como fotodetectores, e são baseados em efeitos fotoeletroquímicos, fotocondutores ou fotoelétrico/fotovoltaico. Os fotovoltaicos são os mais comuns, e estão fundamentados na emissão de elétrons de um material ao incidir radiação eletromagnética no espectro UV-Vísivel, de forma que o material consegue transfigurar parte da energia luminosa em energia elétrica. A performance desses dispositivos pode ser resumida em 3 etapas, que são: a) a geração dos portadores de cargas provenientes da absorção de luz incidente; b) um campo elétrico propicia a separação dos portadores de carga; e c) no circuito um fluxo de corrente é obtido, criando um sinal de saída (Banerjee *et al.*, 2019; Canfield *et al.*, 1999).

Os dispositivos fotodetectores são oriundos de semicondutores de largo *band gap*, respectivo a sua forte absorção de radiação luminosa na região ultravioleta, em que por essa exposição à luz, converte os fótons absorvidos em corrente elétrica. Decorrentes, os óxidos de metal de transição são extensamente usados nesses dispositivos, relativo a suas aplicações optoeletrônicas que demandam materiais transparentes, bem como sua alta responsividade à radiação UV. No que concerne a sua sensibilidade, parâmetros como estrutura cristalina, área superficial, tamanho de partícula, morfologia, conectividade entre grãos, porosidade e isomorfos podem persuadir diretamente em sua performance mediante as propriedades de transporte e recombinação dos éxcitons (Molina-Mendoza *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2017).

À vista disso, dispositivos de maior eficiência podem ser confeccionados recorrendo a parâmetros cruciais que afetam positivamente a fotocorrente, como: uma alta área de superfície, porosidade e natureza transparente do material. Por consequência, nanoestruturas semicondutoras tendem a ser promissoras devido a sua vasta relação de superfície e volume, que podem melhorar a vida útil dos éxcitons. Em relação aos possíveis semicondutores empregados nestes dispositivos,

o dióxido de titânio, respectivo a um óxido semiconductor do tipo n no qual é capaz de doar elétrons para a banda de condução, tem-se apresentado mais atrativo devido às suas excelentes propriedades ópticas e elétricas, inércia química, fotoestabilidade e alta eficiência de fotoconversão. Contudo, ao elaborar esses dispositivos a partir do TiO_2 , além da aquisição de uma nanoestrutura mesoporosa, o tipo de isomorfo é fundamental para as propriedades fotoeletroquímicas desses dispositivos. O dióxido de titânio detém três fases cristalinas, entretanto, uma maior atividade fotoelétrica é encontrada apenas na fase anatase, respectivo ao seu coeficiente de difusão efetivo ser superior que as demais fases, o transporte eletrônico é facilitado, promovendo a mobilidade dos éxcitons e evitando sua recombinação, o que aumenta a eficiência do dispositivo. De forma que a fase anatase do TiO_2 remete a ser a mais explorada no âmbito dessas aplicações (Joshna *et al.*, 2019; Mojtabavi *et al.*, 2019; Nunes *et al.*, 2018; Vidyadharan *et al.*, 2021).

2.1.4.3 Supercapacitores

Tendo em consideração a sociedade contemporânea, a energia desempenha um papel imprescindível nos aspectos da vida diária. As demandas elevadas de combustíveis fósseis, bem como seus atributos não renováveis, fomentam graves problemas ambientais, desviando a sociedade de uma conduta ao desenvolvimento sustentável. Com o intuito de amenizar essas adversidades, o desenvolvimento de tecnologias de energia limpa (eólica e solar) é proeminente, e há necessidade de aderir a sistemas de armazenamento de energia (Zong *et al.*, 2021). Ao que concerne o condicionamento de armazenamento de energia, os dispositivos eletroquímicos, como os capacitores convencionais e as baterias, são os mais amplamente atribuídos a essa função. Entretanto, os capacitores convencionais denotam uma vertiginosa separação e recombinação de cargas na interface de seus materiais dielétricos ou metálicos, estimulando uma baixa densidade de energia, porém uma elevada densidade de potência, enquanto as baterias apresentam grandes tensões operacionais, respectivas às reações redox presentes nos eletrodos, acarretando altas densidades de energia, mas restringindo a densidade de potência em razão da cinética de difusão de massa. Em vista disso, com a finalidade de preencher a lacuna entre as baterias e os capacitores

convencionais, uma nova tecnologia emergiu designada supercapacitores, na qual novos materiais que melhoram tanto a densidade de potência como a de energia foram introduzidos, manifestando rápidas carga/descarga e longa vida útil (Cui *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2017).

De configuração semelhante às baterias, os supercapacitores são constituídos por dois eletrodos condutores separados por um eletrólito, e podem ser categorizados em três grupos de acordo com os mecanismos de armazenamento de carga dos materiais eletroativos vigentes no eletrodo, que são: os capacitores eletroquímicos de dupla camada (EDLCs), os pseudocapacitores (PCs) e os capacitores híbridos (HCs). No que se refere aos mecanismos atribuídos, os EDLCs são fundamentados na adsorção/dessorção física dos íons presentes no eletrólito na interface eletrólito/eletrodo, enquanto os PCs armazenam a carga através das reações faradaicas rápidas e reversíveis na superfície do material eletroativo. Ao passo que os HCs correspondem como um intermediário, um conjunto entre supercapacitor e bateria, conformado por um eletrodo característico de bateria com alta densidade de energia e um eletrodo característico de capacitor com alta densidade de potência. Contudo, independentemente do tipo de supercapacitor, o desempenho e as propriedades do mesmo são extremamente dependentes do material eletroativo utilizado em seus eletrodos, bem como a sua área de superfície específica (Li *et al.*, 2017; Zong *et al.*, 2021).

Perante o exposto, como a performance dos eletrodos que constituem os supercapacitores é diretamente influenciada pelos materiais utilizados, os óxidos metálicos procedentes de metais de transição são considerados promissores em virtude de suas elevadas capacitâncias específicas teóricas. Entretanto, limitações como a baixa condutividade elétrica, assim como a difusão lenta de íons/elétrons desses óxidos, restringem o seu desempenho em dispositivos de armazenamento de energia. Contudo, um alto desempenho nos supercapacitores pode ser alcançado em virtude da possibilidade de recorrer a materiais de eletrodo nanoestruturados e mesoporosos, com uma arquitetura 3D, que podem atenuar as limitações de uma cinética de reação lenta ao prover uma rápida difusão e transporte dos íons/elétrons na interface eletrodo/eletrólito. Ademais, suas respectivas áreas de superfície específicas elevadas expõem locais eletroativos para as reações redox, garantindo uma alta atividade eletroquímica dos eletrodos e concebendo uma maior densidade de potência e capacidade de taxa (Kumar *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2019).

2.1.5 Estado da arte e novidade desta tese

A despeito de metodologias sintéticas para produção do TiO_2 pelo processo sol-gel, tal qual de aerogéis, serem extensamente estudados, suas propriedades ópticas, em particular a obtenção de TiO_2 transparente, só impulsionaram na última década. Destes estudos, destacam-se dois que se aproximaram de um aprimoramento das propriedades ópticas do dióxido de titânio, que são: i) o estudo de Sano e coautores; 2020, que relata a síntese de uma suspensão coloidal de titânia, obtida através do precursor TiCl_4 em solução aquosa de NaOH , se desvencilhando também do uso de precursores alcóxidos comumente utilizados nessa síntese. Contudo, para manter a transparência, a suspensão deve ser mantida em metanol que é extremamente tóxico e difícil de manipular, assim como o precursor utilizado, e ii) o estudo de Lermontov e coautores; 2018, que propõe aerogéis de titânia transparentes, porém devido ao uso de parâmetros sintéticos como precursor alcóxido e gliceróis como solventes, gerou uma heterogeneidade na estrutura e um maior tamanho de partícula, promovendo uma dispersão de Rayleigh na microestrutura e diminuindo assim a transparência desse aerogel, respondendo apenas entre 3% a 30% de transmitância no espectro de radiação eletromagnética na região visível.

Em vista disso, o estudo proposto nesta tese e desenvolvido no grupo de pesquisa LAMATE (Laboratório de Materiais Elétricos), foi publicado por Bernardes e coautores; 2020b, e é o pioneiro no desenvolvimento de aerogéis de TiO_2 altamente transparentes e de elevada área superficial, suprimindo qualquer componente de dispersão de Rayleigh em sua estrutura. Além disso, estes aerogéis transparentes também se demonstraram eficazes em três aplicações distintas, como supercapacitores, fotodetectores e fotocatalisadores. De forma que atualmente, o presente estudo possui diversas citações, se tornando referência em outros estudos correlatos, dos quais destaca-se: a) Doneliene e coautores; 2021, que descrevem um estudo para sintetizar aerogéis de titânia de alta porosidade a partir de métodos de secagem sol-gel e subcrítico, avaliando a influência da natureza do reagente e das condições de síntese em suas propriedades estruturais e ópticas; b) Merillas e coautores; 2022, que relatam a obtenção e aerogéis altamente transparentes de poliisocianurato-poliuretano, em conjunto com o estudo de suas propriedades ópticas, demonstrando a influência de catalisadores que ajustam a estrutura interna

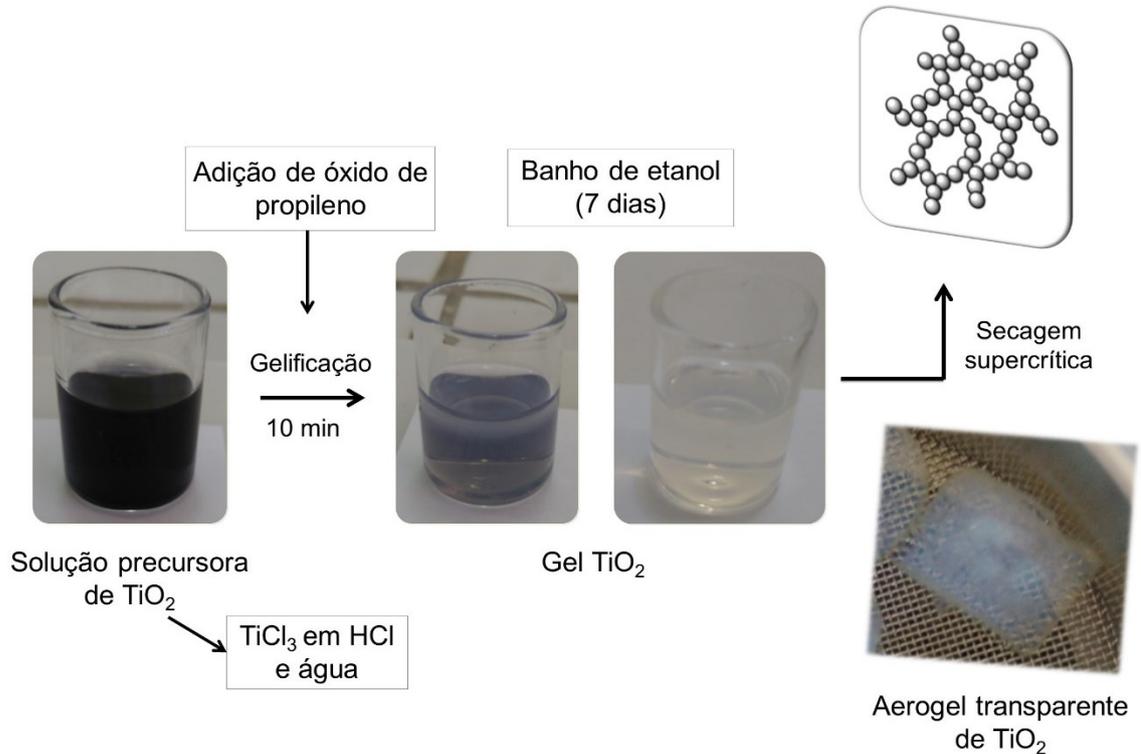
e as propriedades ópticas; c) Rose e coautores; 2022, que reportaram aerogéis mesoporosos de titânia com uma área superficial de 600 m²/g mediante a síntese sol-gel catalisada por ácido, e avaliaram sua atividade fotocatalítica, bem como sua capacidade de armazenamento de elétrons; d) Bhullar e coautores; 2021, que descrevem sobre os fatores que influenciam a síntese de nanopartículas de titânia, apresentando estudos em que os parâmetros sintéticos afetaram as nanopartículas durante sua síntese; e e) Tom e coautores; 2022, que relatam estudos para ajustar as propriedades dos aerogéis para utilização em aplicações aeroespaciais.

2.2 METODOLOGIA

2.2.1 Síntese de aerogéis de dióxido de titânio transparentes

O processo sol-gel para obtenção de géis transparentes de TiO_2 foi adaptado de Bernardes e coautores; 2020a, modificando o solvente empregado, e essa nova rota sintética foi publicada por Bernardes e coautores; 2020b. Os hidrogéis transparentes de TiO_2 podem ser sintetizados mediante ao processo sol-gel, partindo de uma solução aquosa 0,75 mol/L do precursor tricloreto de titânio em 15% de HCl (Vetec). A presença de ácido na composição do precursor contribui para diminuição do tempo de gelificação do sol, atuando como um catalisador das reações de hidrólise, sem haver a necessidade de adicionar outra espécie que desempenhe o mesmo papel. A suspensão foi mantida sob agitação em temperatura ambiente, e adicionou-se 0,06 mol de óxido de propileno (99%, Sigma-Aldrich) para uma gelificação acelerada, assim como uma maior homogeneização devido ao aumento do pH dessa solução, e por conseguinte essa suspensão resultante foi vertida em moldes para formação do hidrogel. O tempo de gelificação do sol é em torno de 10 minutos, e como demonstrado na figura 12, mesmo posteriormente à obtenção do hidrogel, as reações que estabelecem o processo sol-gel perduram reagindo, onde inicialmente o hidrogel detém a coloração roxeada, característica do reagente TiCl_3 , e por fim assume um aspecto transparente, característico do gel de dióxido de titânio. À vista disso, a etapa de envelhecimento é de suma importância, procedendo de forma aos hidrogéis serem preservados em banho de álcool isopropílico (PA, Neon) durante 7 dias com substituições de solvente por dia, com o intuito de remover resquícios de reagentes e impurezas no meio. Posteriormente ao período de envelhecimento, os hidrogéis foram então submetidos a uma secagem supercrítica de CO_2 (Tousimis Autosamdri 931, 1072 psi e 31°C) para a formação dos aerogéis transparentes de TiO_2 .

Figura 12 - Representação da síntese do processo sol-gel do dióxido de titânio transparente



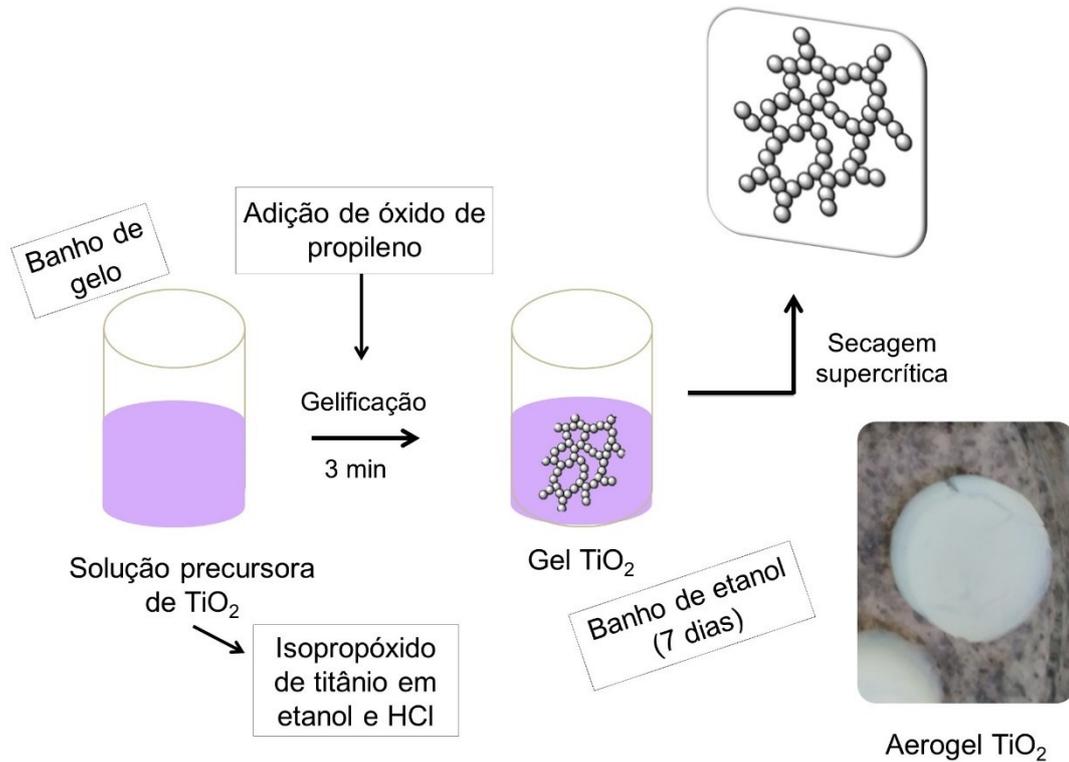
Fonte: Elaborado pela autora (2020)

2.2.2 Síntese convencional de aerogéis de dióxido de titânio

Com o propósito de averiguar e comparar as propriedades ópticas dos aerogéis transparentes de TiO_2 , fez-se necessária a síntese de aerogéis de TiO_2 pelo processo sol-gel em rota convencional. Para tal intuito, os alcogéis de dióxido de titânio podem ser sintetizados em sua rota convencional, como apresentado na figura 13, partindo de uma solução etanólica 0,9 mol/L do precursor isopropóxido de titânio (IV) (97%, Sigma-Aldrich). Essa solução foi mantida sob agitação e banho de gelo, devido seu aspecto de reação exotérmica, e adicionou-se 0,25 mL de ácido clorídrico (Lafan) conjuntamente com 0,30 mL de água destilada para catalisar as reações de hidrólise. Por fim, adicionou-se 0,02 mol de óxido de propileno (99%, Sigma-Aldrich) e a solução resultante foi vertida em moldes, com um tempo de gelificação próximo de 3 minutos. Sucendendo assim, o mesmo procedimento

realizado na síntese do hidrogel, o alcogel também foi envelhecido em banho de álcool isopropílico (PA, Neon) por 7 dias e secado por secagem supercrítica de CO₂ para obtenção do aerogel de TiO₂.

Figura 13 - Representação da síntese do processo sol-gel do dióxido de titânio



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

2.2.3 Tratamento térmico de aerogéis

Os aerogéis transparentes de TiO₂, tal qual os aerogéis de TiO₂, foram tratados termicamente por um processo de calcinação em mufla a 450 °C durante uma hora, sob condições atmosféricas com uma taxa de 10 °C por minuto e resfriados inercialmente, com a finalidade de obter a fase cristalina anatase do TiO₂ que detêm as suas propriedades fotocatalíticas e fotoeletrônicas (Sadriyeh *et al.*, 2017).

2.2.4 Caracterizações dos aerogéis

As características e propriedades dos aerogéis de TiO₂ foram determinadas pelas seguintes técnicas de caracterização:

2.2.4.1 *Caracterização estrutural e composicional*

A microscopia eletrônica de transmissão (MET), conceituada como uma relevante ferramenta na área de nanotecnologia, proporciona conhecimento sobre a imagem, morfologia, estrutura cristalina e defeitos, relativos à escala nanométrica. Respectivo aos materiais do tipo aerogel, representados por uma rede esférica nanoestruturada e interconectada, essa técnica permite não só capturar uma representação de sua estrutura característica, mas também possibilita a contagem do tamanho médio de suas partículas constituintes. As micrografias foram obtidas pelo microscópio eletrônico de transmissão (JEOL-JEM-1011), com uma aceleração de voltagem máxima de 80 kV e um aumento de 800x a 600.000x, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), localizado na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Para essa análise, como a estrutura do aerogel é submicroscópica, os aerogéis foram macerados até um pó extremamente fino sem afetar sua estrutura, e seu respectivo pó foi depositado em grids (200 *mesh* - cobre com filme de carbono), e o tamanho médio das partículas foi calculado através de 100 partículas em 6 imagens de microscopia pelo programa ImageJ®.

Correspondente à estrutura mesoporosa dos aerogéis, tal como a fragilidade desse material e a dimensão de seus poros, sua área superficial foi analisada através do método de adsorção de nitrogênio em 5 pressões relativas (0,005 – 0,20) em 77 K, e calculada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), com o equipamento Quantachrome NOVA 1200e no Laboratório de Materiais Elétricos (LAMATE) do Departamento de Engenharia Elétrica na UFSC. As amostras foram analisadas em formato de pó, com um pré-tratamento mediante a vácuo a 100°C por 1h antes da análise, para remoção de umidade e espécies adsorvidas na superfície do material.

Com o auxílio da técnica de difração de raios X (DRX), é possível estabelecer o tipo de estrutura cristalina do material, assim como identificar a

estrutura da célula unitária e suas dimensões. A contar com esses dados, e baseado em difratogramas referenciais (JCPDS), permite também a confirmação da composição do material de partida. Em vista disso, os pós de aerogéis foram identificados por DRX (Phillips X-Pert), no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) do Departamento de Física da UFSC, em uma radiação Cu K α ($k = 1,54 \text{ \AA}$), e escaneando a 2θ com intervalo entre 5° e 90° em passo de $1^\circ/\text{min}$.

A partir dos difratogramas obtidos pela técnica de DRX, é factível calcular a cristalinidade (C%) desses aerogéis, e que foram obtidas através da equação (1), sendo A_c a área sob os principais picos cristalinos e A_a a área da fase amorfa (Dundar *et al.*, 2019).

$$C\% = \frac{A_c}{A_a} \times 100 \quad (1)$$

2.2.4.2 Caracterização óptica

Por intermédio da técnica de espectrometria UV-Vis, as propriedades ópticas de aerogéis podem ser ponderadas, permitindo constatar as interações entre ondas eletromagnéticas e as espécies moleculares, na faixa do ultravioleta até o infravermelho. A medida foi realizada no LAMATE do Departamento de Engenharia Elétrica na UFSC, com as amostras em seu formato sólido através de um espectrofotômetro UV-Vis (Biospectro SP-220), na faixa de varredura entre 320 e 1000 nm, sendo possível observar a faixa de transmissão/absorção de radiação eletromagnética em que o material responde, como também foi calculado o respectivo band gap óptico utilizando o método de Tauc, que se refere a um método para determinar o gap óptico em semicondutores, ao plotar um gráfico de $Ah\nu^2$ versus $h\nu$, no qual $h\nu$ representa a energia do fóton e “A” a absorbância (Makula *et al.*, 2018).

Ao que concerne aos materiais transparentes, a radiação eletromagnética transmitida em seu interior pode sofrer uma diminuição em sua velocidade, resultando em seu desvio na interface, e a esse fenômeno denomina-se refração. Como forma de avaliar esse fenômeno, o índice de refração, ao qual refere-se a razão entre as velocidades da radiação eletromagnética entre dois meios ao quais se propaga, foi calculado para os aerogéis e são expressos em função as suas respectivas densidades. A equação (2) exhibe a fórmula para calcular o índice de

refração (n), onde α corresponde a um coeficiente dependente do comprimento de onda, que para os aerogéis assume o valor de 0,21, e ρ é respectivo à densidade desses aerogéis (Buzykaev *et al.*, 1999).

$$n = 1 + \alpha\rho \quad (2)$$

2.2.4.3 Caracterização fotocatalítica

Para avaliar a resposta fotocatalítica dos aerogéis, os ensaios fotocatalíticos foram realizados frente à reação de redução do 4-nitrofenol, que é considerada uma reação modelo para verificação da atividade catalítica de catalisadores. Essa reação foi monitorada com o auxílio de um espectrofotômetro UV-Vis (Biospectro SP-220), no qual observou-se o desaparecimento da banda correspondente ao 4-nitrofenol em um comprimento de onda de 410 nm, e com os dados de absorbância obtidos foi possível calcular a porcentagem de degradação do 4-nitrofenol, assim como os parâmetros TON e TOF que são indicativos da atividade catalítica de um respectivo material (Berillo *et al.*, 2018; Dong *et al.*, 2017; Kalarivalappil *et al.*, 2016).

Com o intuito de beneficiar-se das particularidades do TiO_2 , assim como a promoção de uma química verde, a reação modelo de redução do 4-nitrofenol foi adaptada, substituindo o uso do agente redutor NaBH_4 , que atua como fonte de hidrogênio no meio reacional, pela propriedade do TiO_2 em prover íons H^+ ao meio reacional sob irradiação da radiação eletromagnética na região ultravioleta, empregando reagentes como álcool e base que são fontes de radicais hidroxila. Em vista disso, inicialmente preparou-se uma solução de $0,088 \text{ mmol L}^{-1}$ de 4-nitrofenol (Riedel) em álcool isopropílico (PA, Neon), contendo 2% de KOH (Vetec). Em um tubo de quartzo, adicionou-se 0,2 mL dessa solução juntamente com 10 mg de aerogel e 1,8 mL de álcool isopropílico, colocando-a sob agitação em temperatura ambiente, e irradiação de luz na região ultravioleta por uma lâmpada (Osram, 254 nm, 15 W), até todo 4-nitrofenol ser consumido e convertido em 4-aminofenol, como ilustrado na figura 14.

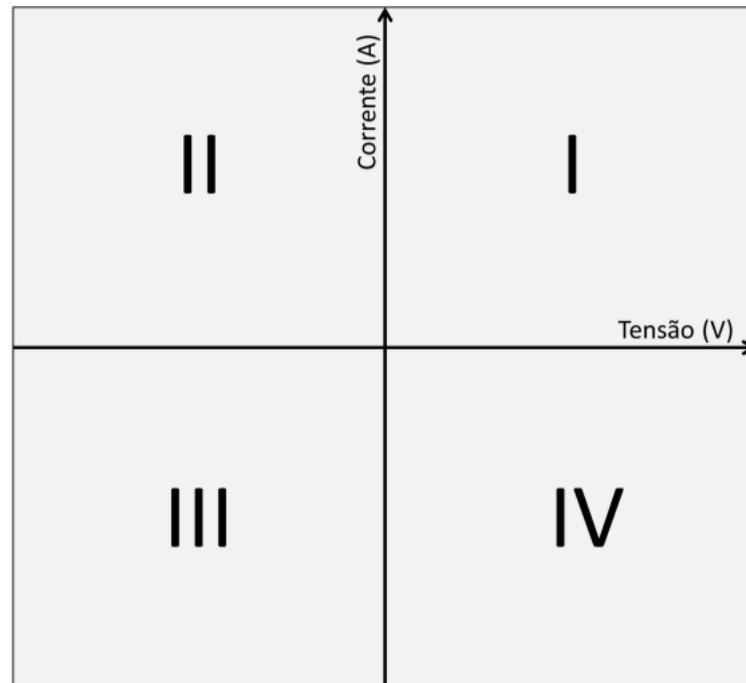
Os parâmetros TON e TOF foram calculados com base nos dados de concentração do 4-nitrofenol obtidos. O fator TON corresponde à divisão entre a quantidade em massa do reagente (4-nitrofenol) pela quantidade em massa do catalisador (1 mg), enquanto o fator TOF é obtido por meio de um gráfico de TON por tempo, onde ele equivale ao coeficiente angular da reta entre os primeiros pontos da reação, evidenciando através do número de ciclos catalíticos a atividade específica de um catalisador. Ao passo que a porcentagem de degradação do 4-nitrofenol foi calculada pela equação (4), em que A_f denota a absorvância final medida, e 0,044 a absorvância com 100% de degradação do 4-nitrofenol (Banerjee *et al.*, 2016).

$$D(\%) = [1 - (A_f - 0,044)] * 100 \quad (4)$$

2.2.4.4 Caracterização elétrica

Com o intuito de verificar a possibilidade de aplicação dos aerogéis de TiO_2 em fotodetectores, suas propriedades elétricas podem ser avaliadas por intermédio de um método denominado como curvas I-V. As propriedades de dispositivos eletrônicos, assim como seu funcionamento em um circuito, são averiguadas mediante uma representação gráfica adquirida pela voltagem aplicada ao dispositivo e pela corrente que flui através do mesmo, e que pode ser separada por quadrantes, conforme representado na figura 15. A resposta da curva em relação aos quadrantes possibilita designar a característica do dispositivo (passivo ou ativo), assim como o tipo de dispositivo (resistores, diodos ou células solares).

Figura 15 - Representação dos quadrantes de uma curva I-V

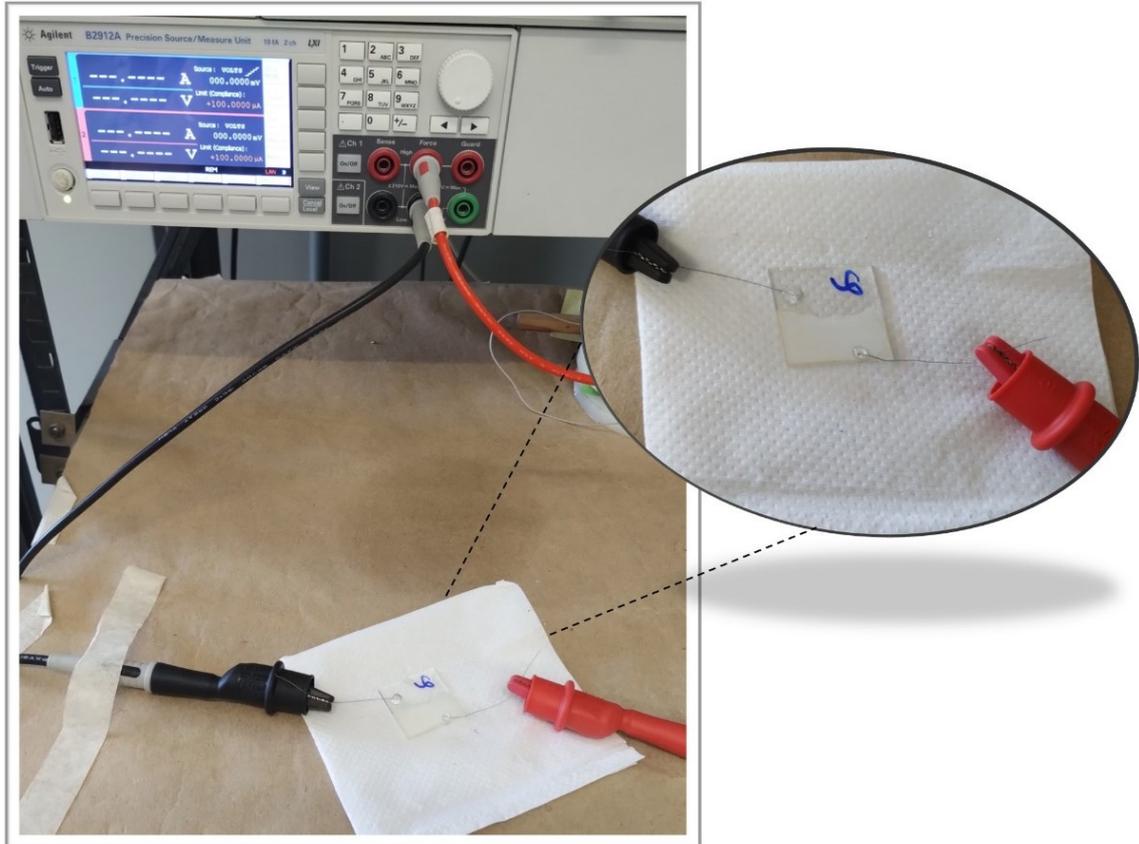


Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Para tal propósito, os dispositivos foram confeccionados em uma lâmina de vidro revestida com óxido de estanho e índio (ITO, Sigma Aldrich), depositando 5 camadas de um filme fino pela metodologia de *drop-casting*, que consiste em misturar o material de partida em um solvente volátil e gotear essa suspensão no substrato (Li *et al.*, 2018). Primeiramente, os substratos foram limpos imergindo-os em banhos ultrassônicos (Ultra Cleaner 750 Unique) sequenciais de álcool isopropílico (P.A., Neon) e acetona (P.A., Neon) por 1h. Posteriormente, as soluções de aerogéis foram constituídas por 0,02 g de aerogel de TiO₂ em pó e 1,5 mL de dietilenoglicol (Vetec), dispersando-as sob agitação magnética durante 6h. E por fim, foram depositadas nos substratos por *drop-casting*, sendo cada camada intercalada por uma secagem ao forno (*Model* 10 LabOven QuincyLab) a 80°C. A fim de formar os contatos metálicos, fios de alumínio foram fixados com uma tinta condutora de prata (Eletrolube), e reforçados com um adesivo à base de acetato de polivinila. De maneira a obter as curvas I-V destes dispositivos, uma fonte *Source Measure Unit* (SMU, Agilent B2912A) foi manipulada com o intento de aplicar uma série de tensões aos dispositivos, e em cada voltagem, medir a corrente que flui por esse dispositivo, sendo esta medida realizada no LAMATE do Departamento de

Engenharia Elétrica na UFSC. A figura 16 apresenta uma imagem com a configuração do sistema de medida desses dispositivos.

Figura 16 - Imagens do sistema de medida para caracterização elétrica



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

De modo a verificar estes dispositivos frente à aplicação de fotodetectores, as curvas I-V também foram obtidas em função de uma fonte de radiação eletromagnética com comprimento de onda específico. Neste cenário, o sistema de medição apresentado na figura 16 é modificado apenas acoplado uma lâmpada de irradiação de luz na região UV (Osram, 254 nm, 15 W) acima dos dispositivos. A resistividade desses dispositivos foi obtida mediante as curvas I-V e a equação (5) para resistividade de folha, considerando que os dispositivos consistem em filmes finos de aerogéis.

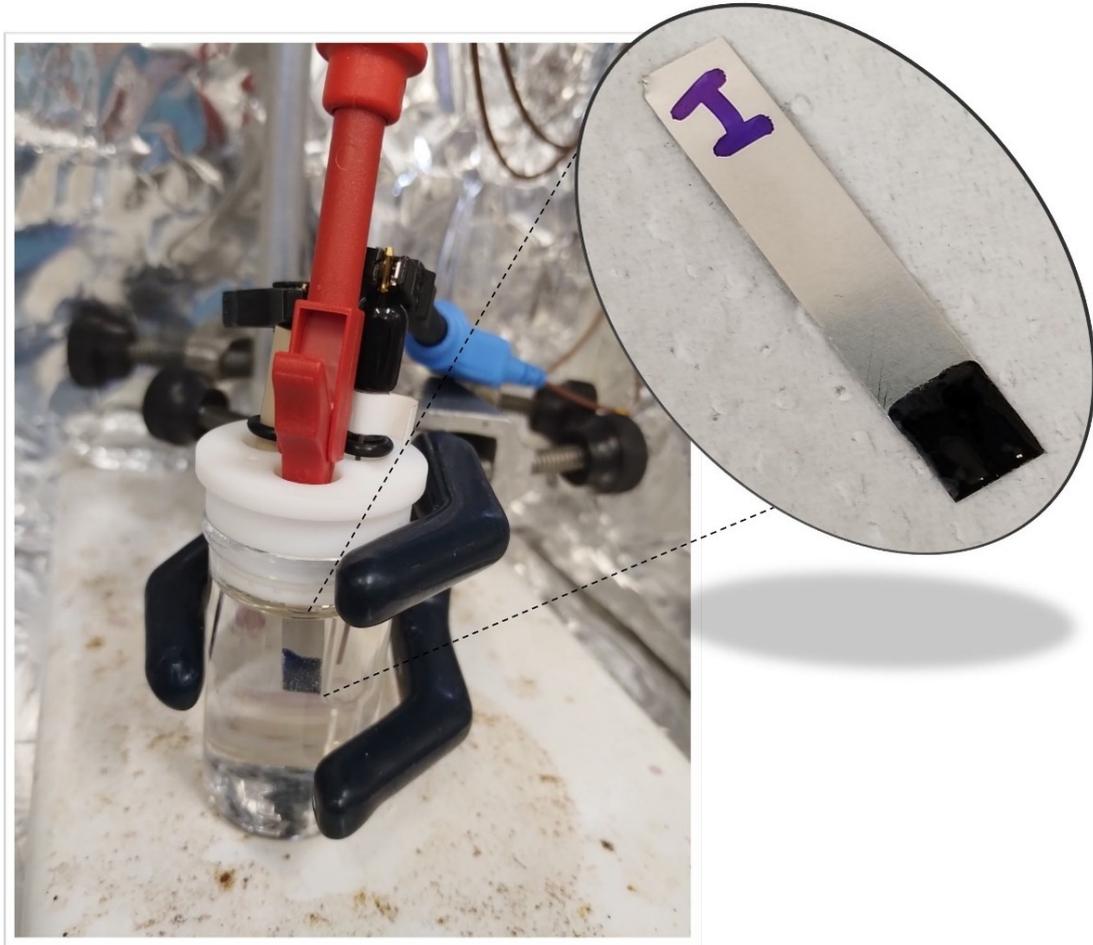
$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \times \frac{V}{I} \times t \quad (5)$$

Na fórmula de resistividade de folha tem-se, que: ρ refere-se à resistividade (Ω), e V e I representam a tensão (V) e a corrente (A), respectivamente. O parâmetro t na equação é correlacionado com a espessura da amostra (cm), porém neste caso pode ser considerado desprezível por ser referente a filmes finos (Deen *et al.*, 2017).

2.2.4.5 Caracterização das propriedades eletroquímicas

Os eletrodos propostos para aplicações em supercapacitores dispõem de seu desempenho avaliado através da verificação de suas propriedades eletroquímicas. Essas propriedades eletroquímicas dos aerogéis de TiO_2 podem ser analisadas aplicando as técnicas de voltametria cíclica, carga-descarga galvanostática e espectroscopia de impedância. No caso dessas três técnicas, todas as medidas foram efetuadas no LAMATE do Departamento de Engenharia Elétrica na UFSC, através de um potenciostato (Autolab PGSTAT204/FRA32M) em um sistema de célula contendo três eletrodos e o eletrólito (1 mol/L de Na_2SO_4 , Sigma Aldrich), como demonstrado na figura 17. Dentre esses eletrodos, tem-se o contra-eletrodo, correspondente ao fio de platina, o eletrodo de referência, respectivo ao Ag/AgCl 3 mol/L KCl, e o eletrodo de trabalho, contendo um filme composto pelos aerogéis. Posto isso, os eletrodos de trabalho foram confeccionados em uma placa de aço inox, depositando um filme constituído de 80% de pó de aerogel, 10% de aditivo (*Timicalsuper C65 conductive carbon black*), 10% de fluoreto de polivinilideno (PVDF, Sigma Aldrich) e o solvente (N-metil-pirrolidona, Sigma Aldrich). Inicialmente, as placas de aço inox foram limpas imergindo-as em banho ultrassônico (Ultra Cleaner 750 Unique) de álcool isopropílico (P.A., Neon) por 1h. Em sequência, a mistura foi dispersa dispondo-a sob ultrassom durante 1h (*Ultra Cleaner 750 Unique*), agitada em vórtex (*Basic K45-2820 Kasvi*) e então depositada nas placas, submetendo-as em secagem por forno (*Model 10 LabOven QuincyLab*) a 60°C por 1h. Na figura 17 é possível visualizar os eletrodos de trabalho confeccionados.

Figura 17 - Imagens do sistema de célula eletroquímica



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

As configurações aplicadas nas medidas eletroquímicas para os aerogéis de TiO_2 foram, no caso da voltametria cíclica, uma janela de potencial de 0 a 0,9 V em taxas de varreduras de 5, 10, 50 e 100 mV/s, com a estabilidade realizada em 600 ciclos em uma taxa de varredura de 100 mV/s. Para a carga-descarga galvanostática utilizou-se uma densidade de corrente de 0,5 A/g em uma janela de potencial de 0 a 0,9 V, e para espectroscopia de impedância, uma amplitude de onda de 10 mV com uma frequência de 0,01 Hz a 100 kHz. A capacitância (F) dos eletrodos foi calculada pela equação (6) e a partir dos dados de voltametria cíclica, tal como foi possível obter a capacitância específica (F/g), que corresponde à razão entre a capacitância e a massa do eletrodo. Nessa equação, C representa a capacitância, e os fatores V_1 e V_2 correspondem aos valores mínimo e máximo de

tensão (mV), respectivamente. Os parâmetros v e i são respectivos à taxa de varredura (mV/s) e à corrente (A) (Khomenko *et al.*, 2005).

$$C = \frac{Q}{\Delta V} = \frac{\int_0^t i(t) dt}{V_2 - V_1} = \frac{\int_{V_1}^{V_2} i(V) dv}{v (V_2 - V_1)} \quad (6)$$

Para avaliar o desempenho do aerogel como dispositivo de armazenamento de energia, um diagrama de Ragone foi plotado, calculando a densidade de energia (Wh/kg) e a de potência (W/kg) através das equações (7) e (8), e partindo dos dados obtidos das curvas de carga-descarga galvanostática e de capacitância específica (Sarkis *et al.*, 2020).

$$E_g = \frac{1}{2} C_p (\Delta V)^2 \quad (7)$$

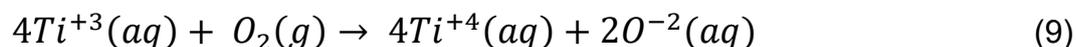
$$P_g = \frac{E_g}{\Delta t} \quad (8)$$

Na equação (7), tem-se que a densidade de energia (E_g) foi obtida pelos fatores: C_p , que corresponde à capacitância específica (F/g), e ΔV , que representa a janela de potencial. Enquanto na equação (8), relativa à densidade de potência (P_g), tem-se o parâmetro E_g , respectivo à densidade de energia (Wh/Kg), e Δt , correspondente ao tempo de descarga (h).

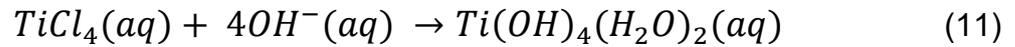
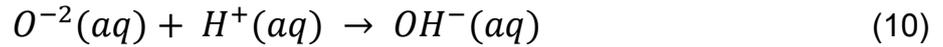
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Mecanismo de síntese

Correspondente às metodologias de síntese sol-gel de dióxido de titânio, os precursores de titânio comumente utilizados são seus respectivos alcóxidos e o tetracloreto de titânio (TiCl_4), que, contudo, apresentam dificuldades de manuseio, especialmente pelas suas toxicidades. Uma alternativa para este inconveniente, é a aplicabilidade do precursor tricloreto de titânio (TiCl_3), em particular devido à instabilidade de seus íons Ti^{+3} que espontaneamente são oxidados em íons Ti^{+4} ao contato de oxigênio (ar), que está apresentada na equação (9). Outro fator congruente que levou à utilização do precursor TiCl_3 na rota sintética, é a sua tendência a sofrer hidrólise em solventes polares, permitindo utilizar a água como solvente, em razão de sua alta constante dielétrica e polaridade, que tem o potencial de aprimorar as propriedades ópticas dos aerogéis, resultando em uma elevada transparência dos mesmos (Bernardes *et al.*, 2020a; Gao *et al.*, 2014; Okano *et al.*, 2009).



Por se tratar de uma solução aquosa, inicialmente encontra-se as espécies Ti^{+4} , Cl^- , H^+ e OH^- em solução, onde nesse primeiro momento devido à existência de HCl no precursor, a concentração dos H^+ é superior à de íons OH^- , o que torna essa solução acidificada. Entretanto, as espécies O^{-2} , provenientes da oxidação dos íons Ti^{+3} , ao entrarem em contato com os íons H^+ disponíveis no meio tendem a formar íons OH^- , como ilustrado na equação (10). Sendo assim, com o consumo dos íons H^+ da solução, e o aumento da concentração de íons OH^- na mesma, faz com que as reações de hidrólise sejam promovidas em meio básico, por essa disponibilidade dos íons OH^- no meio, onde esses íons atacam o centro eletrofílico das espécies TiCl_4 , formando as espécies hidrolisadas: $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ e $\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$, essa reação está exemplificada pela equação (11) (Bernardes *et al.*, 2020b, Di Paola *et al.*, 2008; Pottier *et al.*, 2001).

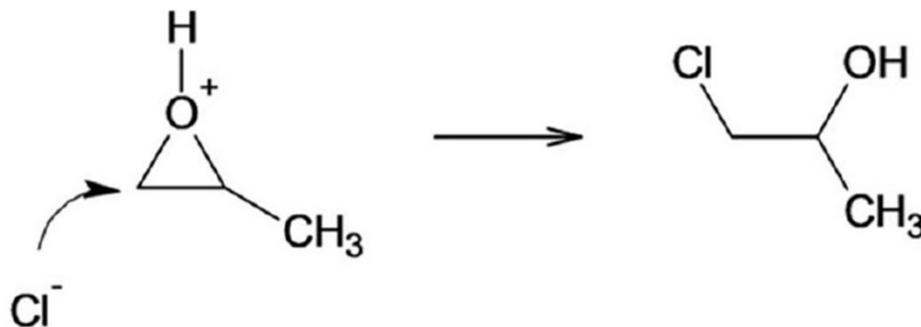


Por fim, as espécies hidrolisadas, $Ti(OH)_4(H_2O)_2$, sofrem as reações de condensação, sendo promovidas pelo óxido de propileno que atua capturando os prótons presentes na espécie, assim como no meio reacional, levando à formação de pontes de oxigênio, também conhecidas como oxo-pontes, entre os centros metálicos de titânio, e finalmente formando o TiO_2 como equacionado (12) (Bernardes *et al.*, 2020b; Di Paola *et al.*, 2008; Pottier *et al.*, 2001).



A habilidade do óxido de propileno em capturar os íons H^{+} é devido aos elétrons disponíveis no oxigênio ligado ao seu anel, que ao serem protonado, sofrem um ataque nucleofílico pelos íons Cl^{-} presentes no meio reacional, levando à abertura desse anel e à formação do 1-cloro-2-propanol, como esquematizado na figura 18 (Bernardes *et al.*, 2020a; Di Paola *et al.*, 2008; Pottier *et al.*, 2001).

Figura 18 - Reação de formação do 1-cloro-2-propanol

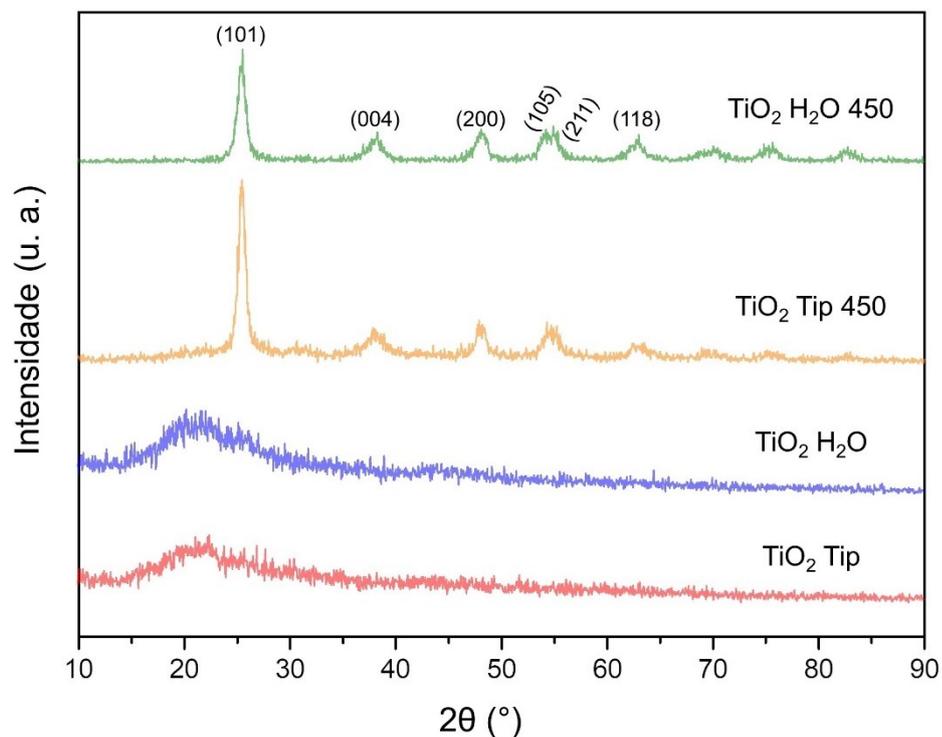


Fonte: Elaborado pela autora (2022)

2.3.2 Estrutura e composição dos aerogéis de dióxido de titânio

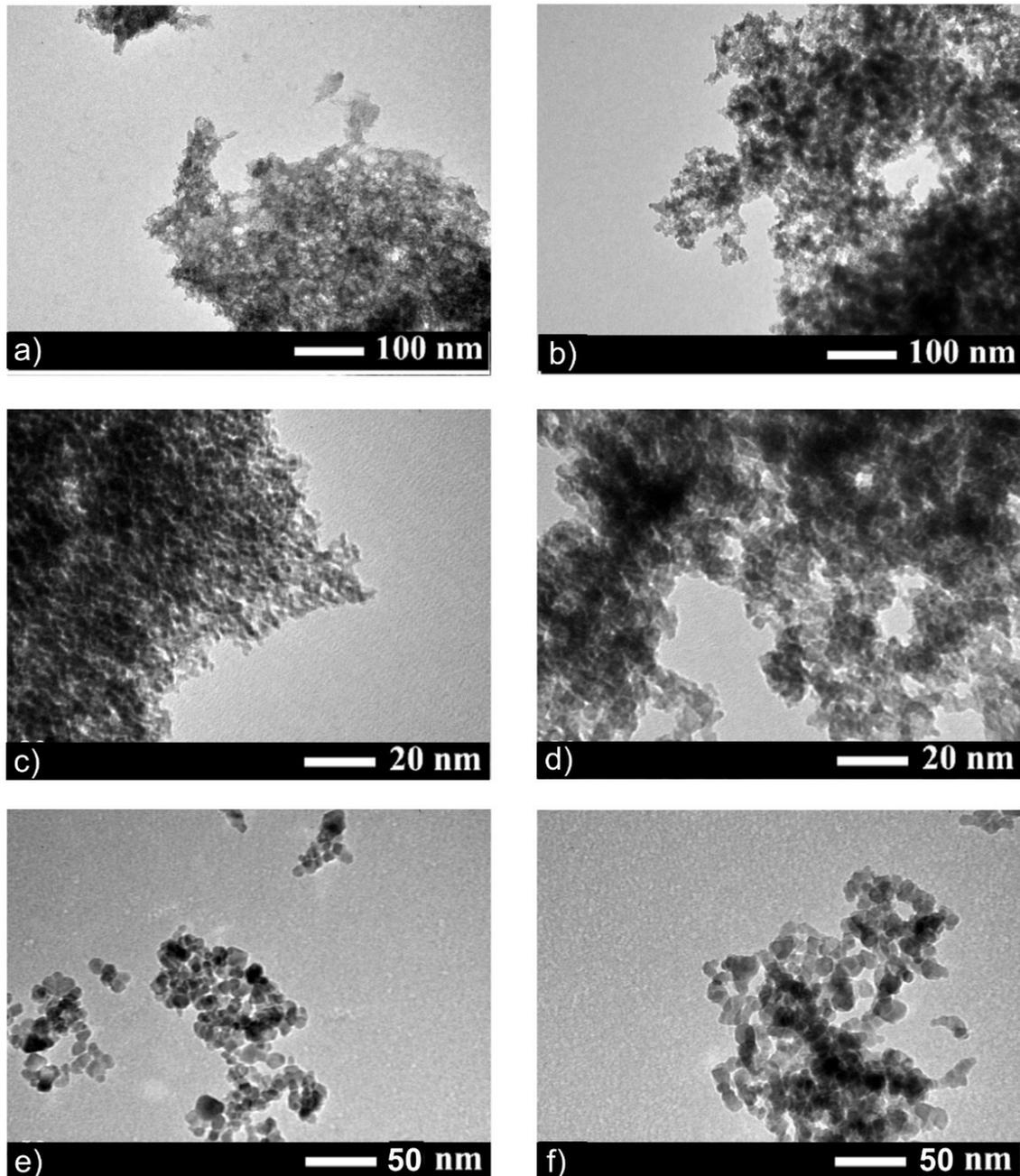
Os difratogramas de DRX dos aerogéis de TiO_2 sem ($\text{TiO}_2 \text{ H}_2\text{O}$ como rota aquosa e $\text{TiO}_2 \text{ Tip}$ como rota convencional) e com tratamento térmico de 450°C ($\text{TiO}_2 \text{ H}_2\text{O} 450$ como rota aquosa e $\text{TiO}_2 \text{ Tip} 450$ como rota convencional) podem ser vistos na figura 19. Em ambos os casos é possível observar que a composição do material foi mantida, independente do precursor e solvente utilizado na síntese. Nessa composição observa-se que os aerogéis não calcinados apresentam o espectro típico de materiais amorfos, enquanto os aerogéis calcinados apresentaram a formação de fase cristalina anatase do dióxido de titânio, caracterizado pelos picos de $25,3^\circ$ (101) e $48,0^\circ$ (200). Entretanto, todos os picos estão correlatos com o padrão JCPDS 21-1272. A cristalinidade desses aerogéis foi calculada partindo dos difratogramas dos aerogéis calcinados e apresentou valores de cristalinidade de 75,5% para o aerogel da rota aquosa e 61,0% para o de rota convencional. Essa diferença de cristalinidade encontrada é provavelmente resultante do menor tamanho de partícula e maior reatividade para formação de fase, elevando a cristalinidade do material ao empregar a rota aquosa.

Figura 19 - Difratogramas de DRX dos aerogéis de dióxido de titânio



A figura 20 apresenta a morfologia e a estrutura dos aerogéis de TiO_2 através de micrografias de MET em diferentes ampliações. Todos os aerogéis exibem uma estrutura típica de aerogéis de óxido metálico, constituída por partículas esféricas interconectadas, que formam uma rede sólida envolvendo poros com dimensões semelhantes e abaixo de 50 nm. Através dessas micrografias também é observado que o tamanho de partícula da rota aquosa é menor que a da rota convencional (figuras 20a, 20b, 20c e 20d). Após a calcinação desses aerogéis, a nanoestrutura se mantém (figuras 20e e 20f). Entretanto, há um aumento no tamanho das partículas em ambas as rotas, causado pela cristalização e consequentemente o colapso dos poros, mas a afirmação permanece verdadeira, sendo o tamanho de partícula menor para a rota aquosa.

Figura 20 - Micrografias de MET em diferentes ampliações dos aerogéis de dióxido de titânio sintetizados pela rota aquosa sem (a, c) e com (e) tratamento térmico e os obtidos pela rota convencional sem (b, d) e com (f) tratamento térmico



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Baseado nas micrografias de MET, os tamanhos médios de partícula dos aerogéis foram calculados, e seus valores estão apresentados na tabela 1, conjuntamente com os dados obtidos de área superficial desses aerogéis para

melhor comparação entre eles. Os aerogéis sintetizados pela rota aquosa exibem tamanhos de partícula extremamente pequenos, em torno de 2 nm, e significativamente (em torno de 25%) menores que os aerogéis sintetizados pela rota convencional, que exibem um tamanho de partícula próximo a 8 nm. Contudo, após o tratamento térmico desses aerogéis, confirma-se o aumento do tamanho de suas partículas, mas com a rota aquosa mantendo o tamanho de partícula menor que a rota convencional sem o tratamento térmico. No que concerne a essa diferença dos tamanhos de partícula dos aerogéis, supõem-se que o fator modificador é o tipo de precursor utilizado, bem como o uso de água como solvente, já que ambas as rotas fazem uso de óxido de propileno para acelerar a gelificação do sol. Além do uso de um solvente com polaridade e constante dielétrica elevada, que acelera as taxas das reações de hidrólise e condensação, e impedem o crescimento das partículas, o uso de um precursor não alcóxido acarreta a formação de *clusters* menores durante essas reações no processo sol-gel, o que resulta também em uma distribuição de poros mais homogênea na estrutura do aerogel.

Tabela 1 - Tamanho médio das partículas (Φ_M) e a área superficial específica (AS) dos aerogéis de dióxido de titânio não calcinados (25°C) e calcinados (450°C)

Rota aerogel	Φ_M (nm)		AS (m ² /g)	
	25°C	450°C	25°C	450°C
TiO₂ H₂O	2,2 ± 0,6	7,2 ± 0,4	735	140
TiO₂ Tip	8,4 ± 0,7	10,2 ± 0,9	298	120

Fonte: Elaborado pela autora (2022)

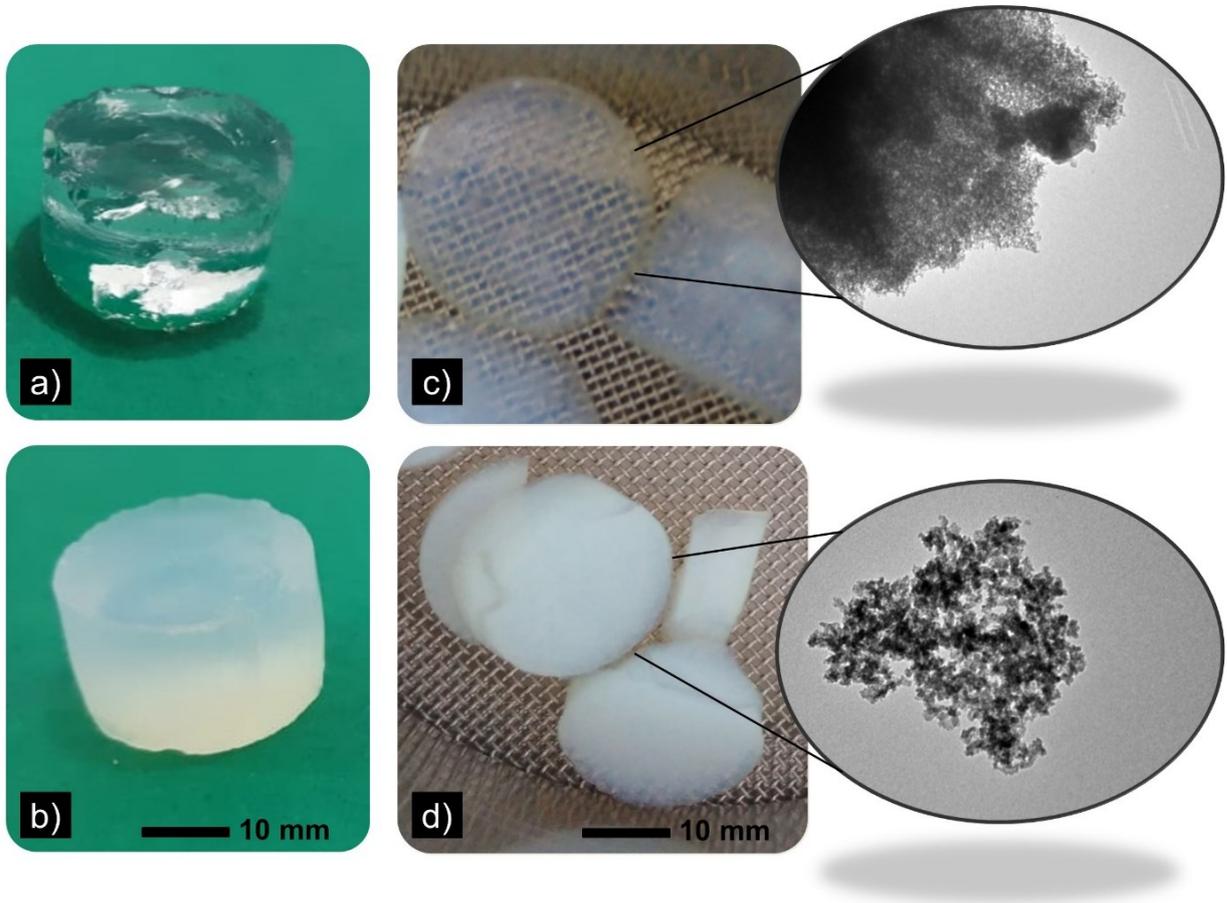
Esses fatores, como o precursor e solvente utilizado na síntese, relatados anteriormente, também influenciaram na área superficial desses aerogéis. Os aerogéis da rota aquosa apresentam uma área superficial específica notavelmente alta, resultando em um valor de 735 m²/g, enquanto os aerogéis da rota convencional exibem uma área superficial específica de 298 m²/g. Este resultado era esperado e corrobora com os dados obtidos de tamanho de partícula dos aerogéis. Contudo, após o tratamento térmico desses aerogéis, as áreas superficiais diminuem consideravelmente, aproximando os valores de área de superfície específica resultante de ambas as rotas, como pode ser observado na tabela 1. A

despeito do tamanho de partícula dos aerogéis calcinados serem significativamente diferentes, o que deveria corresponder a valores distintos de sua área superficial, a proximidade obtida nesses dados é provavelmente proveniente dos resíduos orgânicos remanescentes do processo sol-gel, que podem ter obstruídos os poros desses aerogéis.

2.3.3 Propriedades ópticas dos aerogéis de dióxido de titânio

A figura 21 apresenta fotografias dos géis e aerogéis de TiO_2 , evidenciando suas diferenças em translucidez e transparência. Nas imagens 21a e 21c, que correspondem aos hidrogéis e aerogéis de TiO_2 sintetizados via rota aquosa, não se observa espalhamento de Rayleigh significativo, apresentando-se transparentes. As figuras 21b e 21d, que representam os alcogéis e os aerogéis de TiO_2 obtidos mediante a rota convencional, expõem uma maior translucidez, com tom levemente amarelado, como resultado da dispersão de Rayleigh.

Figura 21 – Imagens fotográficas e micrografias de MET dos géis e aerogéis de dióxido de titânio pelas rotas (a, c) aquosa e (b, d) convencional



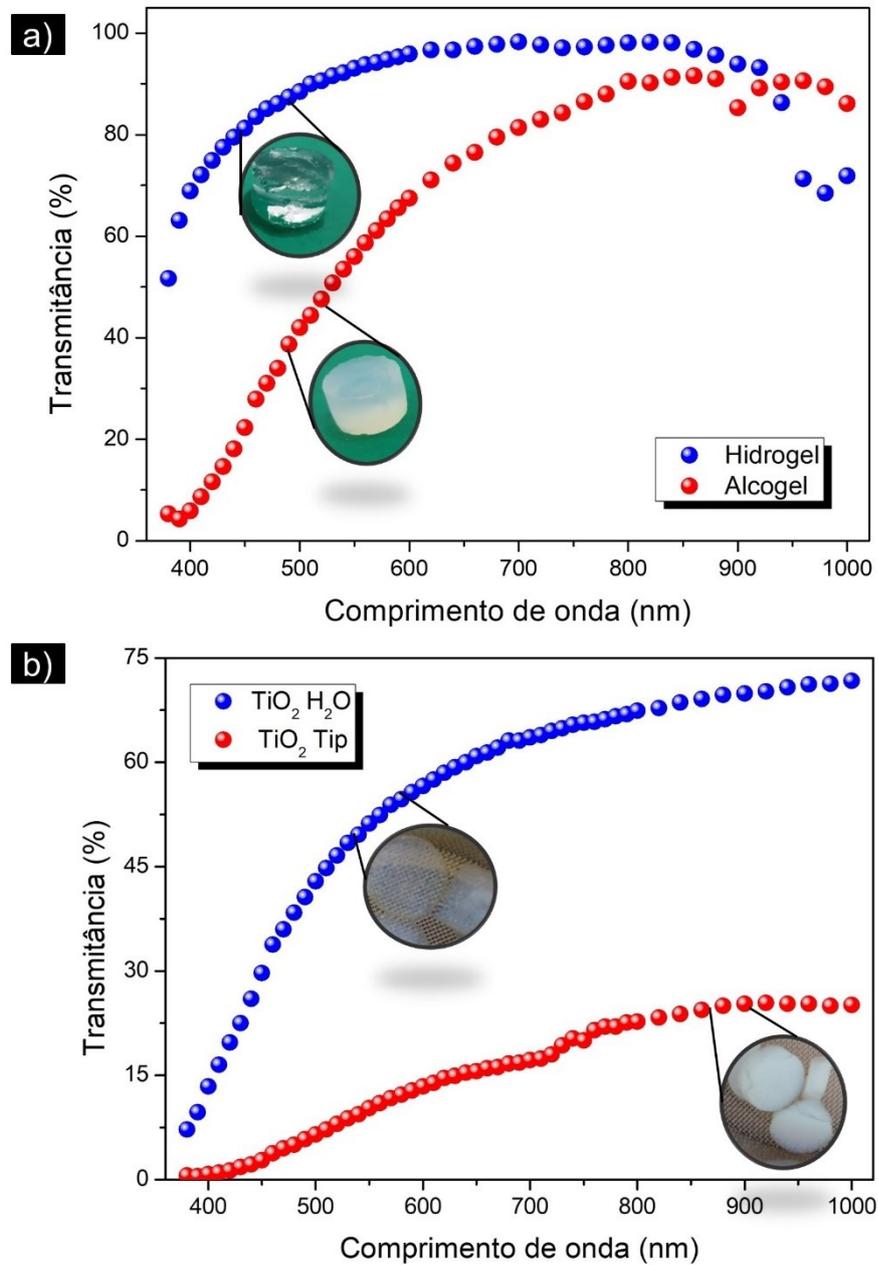
Fonte: Elaborado pela autora (2022)

A discrepância observada entre as propriedades ópticas desses aerogéis de dióxido de titânio é consequência direta de seus tamanhos de partículas, e confirma a correlação entre a transparência do aerogel e seu respectivo tamanho de partícula. Não obstante, as condições de síntese estabelecidas são conjuntamente determinantes nas propriedades ópticas desses aerogéis, onde tanto o precursor, como o solvente utilizados na rota sintética exercem influência na transparência. Desta forma, os parâmetros sintéticos propostos resultaram em uma maior homogeneidade estrutural, fomentando um menor pronunciamento da dispersão de Rayleigh. Considerando que o efeito do solvente na transparência dos aerogéis é de suma relevância, e que os solventes que detêm uma maior constante dielétrica, favorecem as reações do processo sol-gel e levam a uma melhor homogeneização dos géis, uma elevada transparência é esperada. Como a rota aquosa faz o uso de

água como solvente, que possui uma constante dielétrica de 80, enquanto a rota convencional utiliza o álcool etílico, que possui uma constante dielétrica de 25, espera-se materiais altamente transparentes quando a água é empregada como solvente (figura 21).

Para avaliar a transparência óptica dos géis e aerogéis de TiO_2 , espectros de transmitância na faixa UV-Visível foram obtidos, conforme mostra a figura 22. Tendo em vista a região visível (400 – 800 nm), contempla-se na figura 22a, que os hidrogéis apresentam uma variação de transmitância de 68,7% a 97,8%, enquanto os alcogéis exibem essa variação de transmitância entre 5,91% e 90,25%, especialmente em comprimentos de onda menores que 700 nm. Com tal característica, essa tendência é observada para os aerogéis na figura 22b, em que a fração de luz transmitida no espectro visível dos aerogéis sintetizados pela rota aquosa é substancialmente superior quando comparados aos aerogéis pela rota convencional, com uma resposta de variação de transmitância entre 13,31% e 67,03% e 0,7% e 22,34%, respectivamente. A transmitância resultante desses aerogéis é decorrente do espalhamento da radiação eletromagnética ao longo de sua rede nanoporosa, de forma a ser elevada em estruturas em que a dimensão das partículas que constituem a fração sólida dos aerogéis estejam abaixo do comprimento de onda dessa radiação. Entretanto, devido à diferença de tamanho das partículas em ambas as rotas de aerogéis de dióxido de titânio, a dispersão de Rayleigh permanece mais evidenciada em dimensões maiores de partícula e na presença de não homogeneidades na nanoestrutura, o que ocasionou a acentuada diferença da fração de luz transmitida entre os dois aerogéis, comprovando uma melhor capacidade de transmitir a faixa de luz incidente nos aerogéis sintetizados pela rota aquosa.

Figura 22 - Espectros de transmitância na faixa UV-Visível de géis (a) e aerogéis (b) de dióxido de titânio

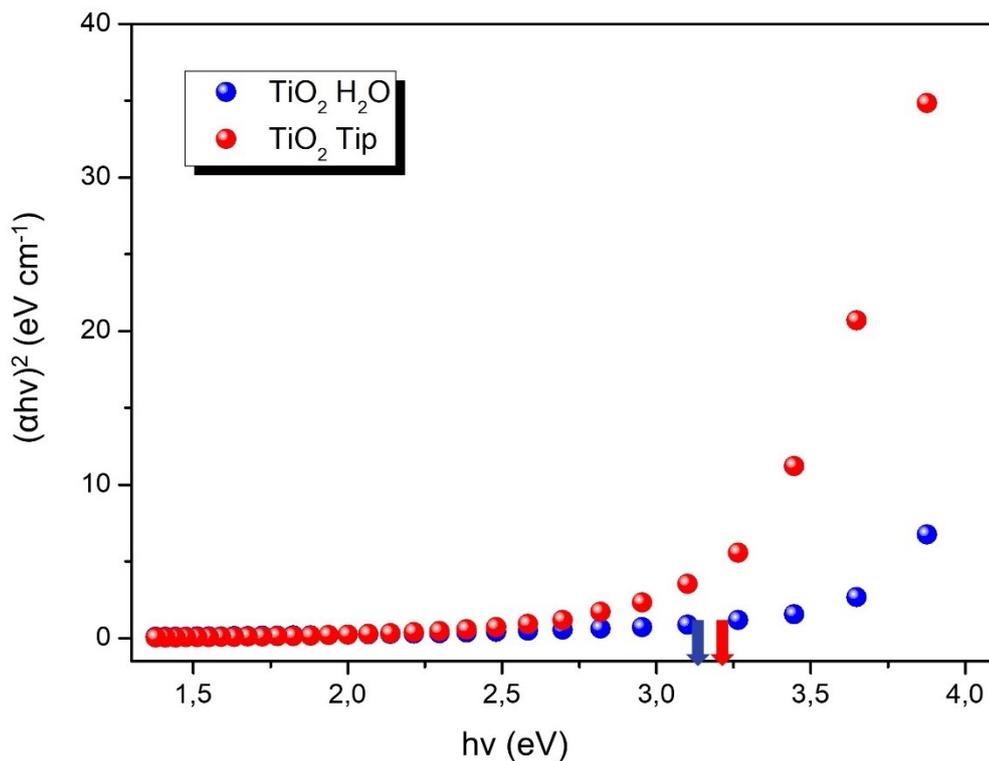


Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Por intermédio dos espectros de transmitância na faixa UV-Visível obtidos e baseados no gráfico de Tauc, apresentado na figura 23, os valores de *band gap* dos aerogéis de TiO_2 foram determinados. Como o desempenho óptico de materiais é proveniente de sua interação com uma radiação eletromagnética, ao se obter o *band gap* desse material é possível estimar o valor de energia do fóton absorvido pelo

mesmo para se obter uma transição eletrônica entre as bandas de valência e condução, ao superar seu nível de Fermi. Os aerogéis de dióxido de titânio obtidos pela rota convencional (TiO_2 Tip) corresponderam a um valor de *band gap* próximo de 3,2 eV, enquanto os aerogéis de dióxido de titânio sintetizados pela rota aquosa (TiO_2 H_2O) exibiram um valor de *band gap* em torno de 3,1 eV. Esses valores de *band gap* correspondem à fase cristalina anatase do TiO_2 , como esperado, considerando que em ambos os aerogéis de TiO_2 obteve-se apenas essa fase. Com este resultado, confirma-se que esses aerogéis de TiO_2 são materiais semicondutores, e sua fotoresposta para uma transição eletrônica entre bandas depende de uma absorção de fótons na região ultravioleta no espectro de radiação eletromagnética, que corresponde à energia de 3,2 eV.

Figura 23 - Gráfico de Tauc dos aerogéis de dióxido de titânio



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Considerando que a radiação eletromagnética transmitida no interior de materiais transparentes pode sofrer refração, o índice de refração dos aerogéis de dióxido de titânio é calculado para avaliar esse fenômeno. Os aerogéis de TiO_2

exibem densidades de $0,055 \text{ g/cm}^3$ e $0,363 \text{ g/cm}^3$, sintetizados pela rota aquosa e pela rota convencional, e correspondem aos índices de refração 1,01 e 1,08, respectivamente. Considerando que, quanto maior o índice de refração, maior é a frequência de luz, que tende a sofrer dispersão. Os aerogéis obtidos pela rota convencional exibem uma maior magnitude de desvio, e conseqüentemente maior dispersão dessa radiação eletromagnética, que corresponde à dispersão de Rayleigh. Como no caso da transparência, a dimensão da partícula dos aerogéis influencia no índice de refração, considerando que em tamanhos de partículas maiores, a polarização é maior, resultando em uma menor velocidade da luz no meio e um alto índice de refração. Como observado, o tamanho menor de partícula obtido pelos aerogéis de rota aquosa, resultam em uma maior velocidade de propagação e conseqüentemente um menor índice de refração, próximo a 1, indicando que neste meio a radiação eletromagnética se propaga com a mesma velocidade que viajaria propagando-se pelo vácuo, eliminando a componente de refração do material.

2.3.4 Aplicações dos aerogéis de dióxido de titânio

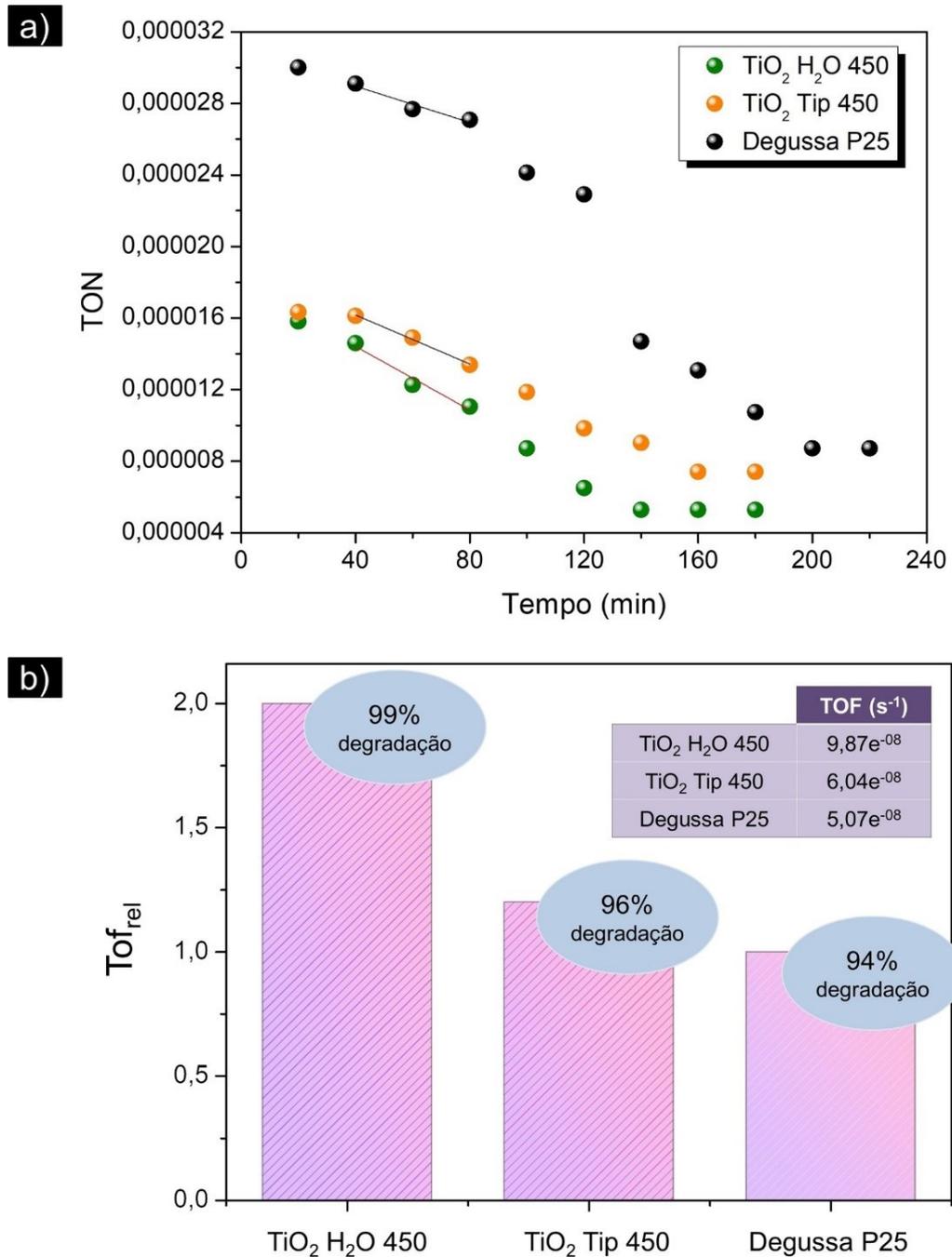
2.3.4.1 *Fotocatálise*

Através da reação modelo de redução do 4-nitrofenol, conjuntamente com os parâmetros TON e TOF, a atividade fotocatalítica dos aerogéis de TiO_2 foram mensuradas, conforme exposto na figura 24, comparando-as com o catalisador comercial de TiO_2 Degussa P25. Como os aerogéis de dióxido de titânio sem tratamento térmico não apresentaram atividade fotocatalítica frente à reação de redução do 4-nitrofenol, devido à inexistência das fases cristalinas neste material, que são as que possuem propriedades fotocatalíticas, a figura 24 exhibe apenas os aerogéis de TiO_2 calcinados ($450 \text{ }^\circ\text{C}$) que exibiram resposta fotocatalítica perante a reação alvo. A figura 24a mostra um gráfico de TON, em que os valores são obtidos a partir dos valores de concentração respectivos, por tempo, em que as alíquotas foram retiradas durante o progresso da reação. Baseado neste gráfico, o parâmetro TOF que expressa a atividade específica do catalisador, está apresentado na figura 24b na inserção como tabela. De maneira a comparar os dados de TOF obtidos dos aerogéis de TiO_2 com os dados da Degussa P25, o parâmetro TOF relativo (TOF_{rel})

foi calculado dividindo os valores de TOF com base no valor adquirido de TOF para a Degussa P25, e encontra-se na figura 24b.

Figura 24 - Avaliação da atividade fotocatalítica dos aerogéis de dióxido de titânio e da Degussa P25 através dos gráficos contendo os parâmetros de TON (a) e TOF_{rel}

(b)



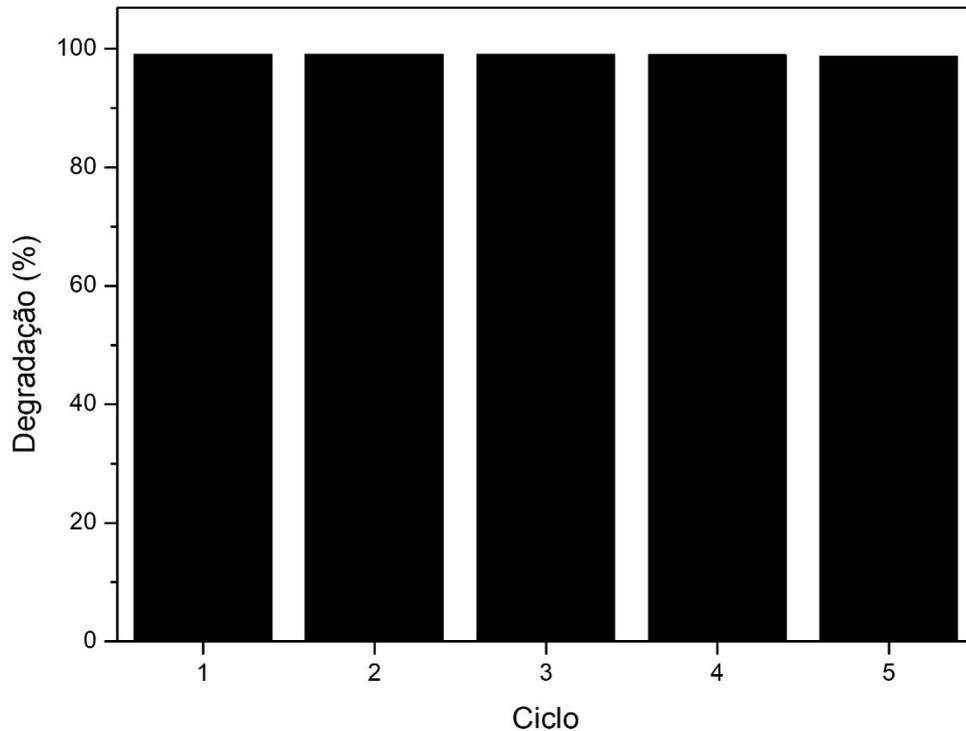
Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Com estes resultados, pode-se concluir que a eficiência catalítica dos aerogéis de dióxido de titânio sintetizados pela rota aquosa é superior aos demais catalisadores, correspondendo sua atividade catalítica em aproximadamente o dobro do catalisador comercial e do aerogel de TiO_2 sintetizado pela rota convencional. Em comparação à titânia comercial e ao aerogel de TiO_2 obtido por rota convencional, ambas as atividades fotocatalíticas encontram-se próximas, sem aumento considerável da eficiência. Considerando que em ambos os catalisadores há a presença de fase cristalina anatase, e a área superficial dos aerogéis de dióxido de titânio calcinados são relativamente próximas, essa eficiência fotocatalítica significativamente alta dos aerogéis de TiO_2 sintetizados pela rota aquosa é consequência da maior cristalinidade deste material, assim como seu menor tamanho de partícula. Essa sinergia entre esses fatores conjuntamente com suas propriedades ópticas elevadas, acarreta provavelmente em uma melhor absorção de fótons no aerogel, aumentando as taxas de criação de éxcitons e a sua disponibilidade em sua estrutura automontada e mesoporosa, que através do efeito antena propicia mais sítios ativos para as reações fotocatalíticas, e consequentemente aumentam a atividade catalítica desses aerogéis transparentes. Outro fator em que pode ser vista a interferência deste fenômeno juntamente é a porcentagem de degradação do 4-nitrofenol no meio reacional, em que os aerogéis de TiO_2 sintetizados pela rota aquosa expressam uma degradação excedente de 99% desse poluente, frente a 96% dos aerogéis de TiO_2 obtidos pela rota convencional e a 94% da titânia comercial Degussa P25.

Por fim, para avaliar se os aerogéis transparentes de dióxido de titânio podem ser aplicados como fotocatalisadores em catálises heterogêneas, sua reutilização foi analisada, recuperando esses aerogéis após o final de cada reação de redução do 4-nitrofenol. Os aerogéis podem ser recuperados ao centrifugar a solução reacional final, descartando o sobrenadante, e lavando os com álcool isopropílico. Após essa lavagem, os aerogéis foram adicionados em uma nova solução reacional, de forma a testar sua reutilização. Um gráfico de porcentagem de degradação do 4-nitrofenol pelos ciclos de reutilização deste aerogéis está apresentado na figura 25, no qual é possível observar que esses fotocatalisadores não sofreram desativação, mantendo seus locais ativos na superfície durante as reutilizações. Os aerogéis transparentes de TiO_2 demonstraram-se estáveis, mesmo após os 5 ciclos de reutilizações, permanecendo com uma degradação do 4-

nitrofenol em torno de 99%, garantindo assim sua eficiência catalítica e uma ótima aplicabilidade destes aerogéis como fotocatalisadores.

Figura 25 – Reutilização dos fotocatalisadores



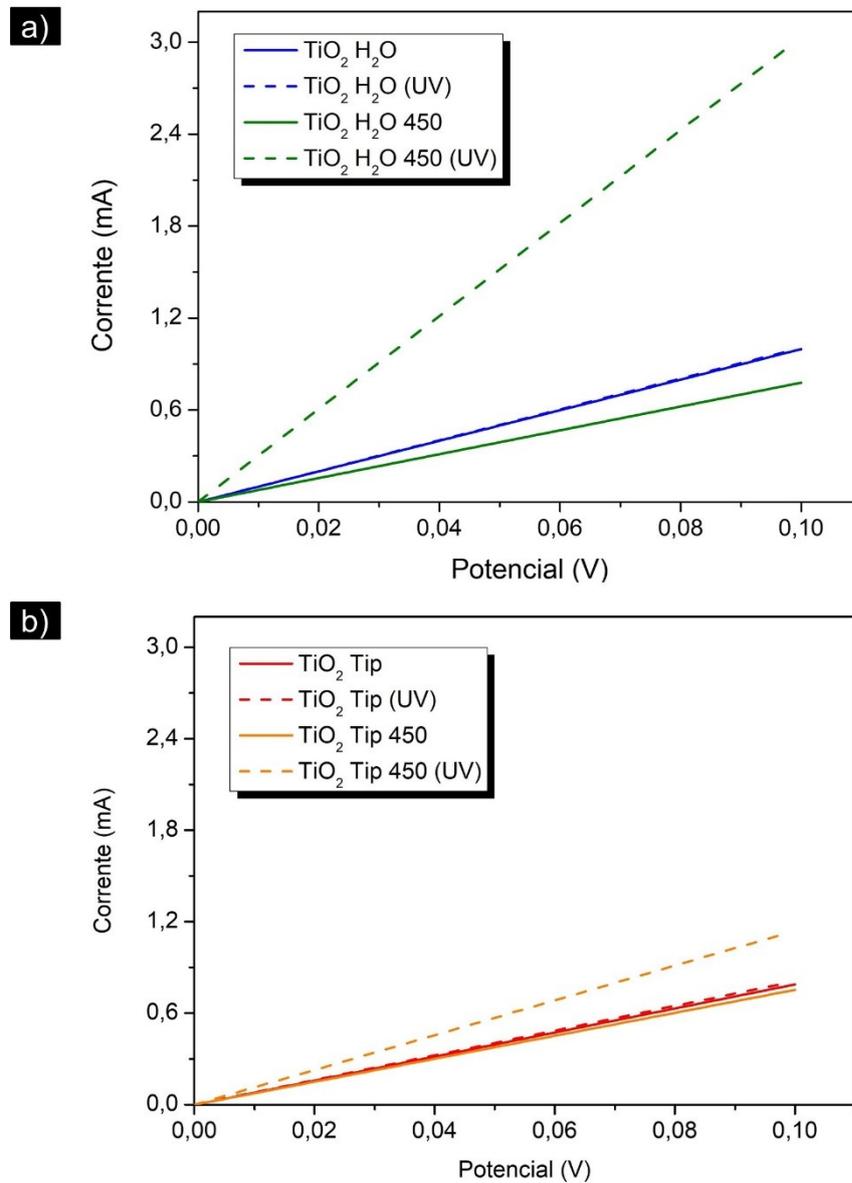
Fonte: Elaborado pela autora (2022)

2.3.4.2 Fotodetector

De maneira a verificar se os aerogéis podem ser empregados como fotodetectores, as curvas I-V de seus respectivos filmes foram medidas sem luminosidade e com luminosidade, na região UV. A figura 26a apresenta as curvas I-V dos aerogéis de TiO₂ sintetizados pela rota aquosa sem e com tratamento térmico, enquanto a figura 26b representa as curvas I-V dos aerogéis de TiO₂ obtidos pela rota convencional sem e com tratamento térmico. Em ambos os gráficos da figura 26 observa-se um comportamento linear com retas inclinadas interceptando a origem no quadrante I, indicando que esses dispositivos apresentam características de um resistor, sendo dispositivos do tipo passivo em que utilizam a energia elétrica do circuito. Ao analisar as curvas da figura 26a para os aerogéis de TiO₂ pela rota

aquosa sem tratamento térmico, observa-se que não há alteração no fluxo de corrente sob incidência de radiação luminosa UV. Entretanto, para os aerogéis com tratamento térmico a resposta de corrente é superior sob radiação UV. E ao comparar os aerogéis sem e com tratamento térmico na ausência de luz na região UV, observa-se que as respostas de corrente são relativamente próximas. Em vista disso, percebe-se que a área superficial é um fator mínimo de interferência para esse tipo de dispositivos, sendo a presença de fases cristalinas, como a anatase, o fator relevante de influência nessas aplicações. O mesmo padrão observado nos aerogéis de dióxido de titânio pela rota aquosa é visualizado para os aerogéis de dióxido de titânio pela rota convencional mostrados na figura 26b, considerando apenas que o fluxo de corrente do aerogel com tratamento térmico sob radiação UV é menor, e permanece mais próximo dos demais aerogéis.

Figura 26 - Curvas I-V dos aerogéis de dióxido de titânio sintetizados pela rota aquosa (a) e dos aerogéis de dióxido de titânio obtidos pela rota convencional (b)

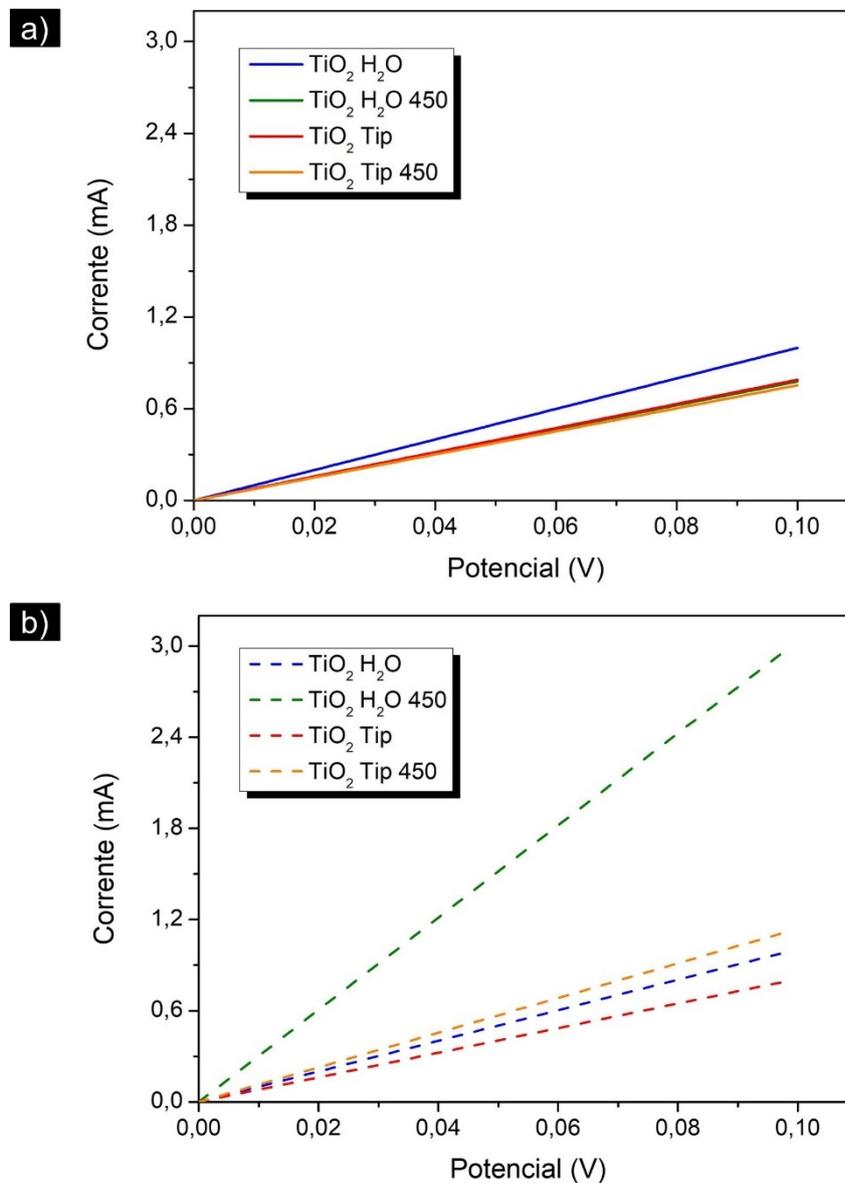


Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Para aferir a resposta de corrente sob incidência de radiação eletromagnética entre as rotas sintéticas utilizadas dos aerogéis de TiO₂, os gráficos da figura 27 apresentam os aerogéis de dióxido de titânio sem radiação luminosa (figura 27a) e com radiação luminosa na região UV (figura 27b). No gráfico da figura 27a pode-se verificar que, além da interferência da área superficial, as propriedades ópticas dos aerogéis influenciaram na resposta de corrente, onde o aerogel de TiO₂ pela rota aquosa sem tratamento térmico apresentou uma maior resposta, e os

aerogéis de TiO_2 pela rota convencional e pela rota aquosa com tratamento térmico apresentaram uma resposta equivalente, apesar de possuírem áreas superficiais distintas, evidenciando assim a maior resposta em corrente por materiais transparentes. Contudo, no gráfico da figura 27b, observa-se que o padrão é mantido, porém uma maior resposta no fluxo de corrente sob incidência de luminosidade na região UV é apresentada pelos aerogéis calcinados, devido à presença de fase cristalina anatase.

Figura 27- Curvas I-V dos aerogéis de dióxido de titânio sem (a) e com (b) radiação luminosa na região UV



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Por intermédio das curvas I-V, e considerando que os aerogéis de dióxido de titânio correspondem a um resistor, é possível extrair a resistividade dos aerogéis. Como para essas medidas elétricas os aerogéis de TiO₂ consistiam em filmes finos, a resistência é calculada na forma de resistividade de folha, e os valores estão representados na tabela 2. Através desses valores, pode-se concluir que os menores tamanhos de partícula, bem como suas propriedades ópticas, resultaram em uma menor resistividade nos aerogéis de dióxido de titânio sintetizados pela rota aquosa comparada às obtidas pela rota convencional.

Tabela 2 - Resistividade de folha dos aerogéis de dióxido de titânio

Rota aerogel	Resistividade de folha (Ω)	
	Sem luz	Luz UV
TiO₂ H₂O	455	451
TiO₂ H₂O 450	583	151
TiO₂ Tip	576	561
TiO₂ Tip 450	689	398

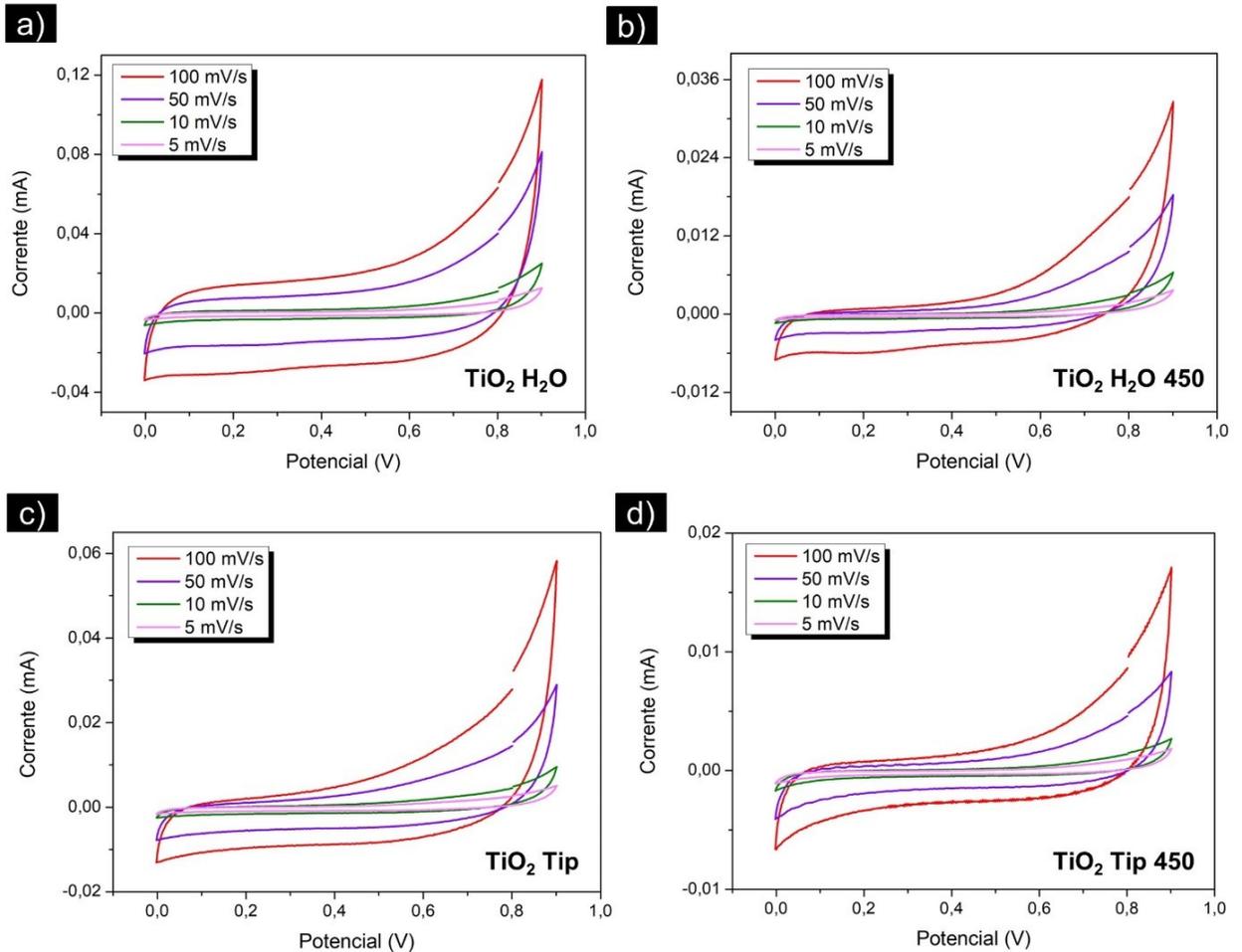
Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Após a incidência de radiação eletromagnética na região UV observa-se que para os aerogéis calcinados, a resistividade diminui, como resultado da excitação eletrônica da camada de valência para banda de condução, aumentando conseqüentemente o número de portadores de carga. Dessa forma, confirma-se que os aerogéis de TiO₂ pela rota aquosa podem ser materiais de interesse na área de fotodetectores, aliado ao seu conjunto de propriedades ópticas melhoradas, bem como a elevada área superficial e a presença de fase cristalina anatase, que garantem uma melhor resposta de fluxo de corrente.

2.3.4.3 *Propriedades eletroquímicas*

Com o intuito de averiguar o comportamento eletroquímico e a reversibilidade dos dispositivos, a figura 28 apresenta as voltametrias cíclicas medidas em taxas de varredura de 5, 10, 50 e 100 mV/s, dos aerogéis de dióxido de titânio sintetizados pela rota aquosa sem (a) e com (b) tratamento térmico, e os obtidos pela rota convencional sem (c) e com (d) tratamento térmico. Em todas as voltametrias o formato e a simetria são semelhantes, não apresentando distorções, e com curvas em uma forma quase retangular características de um comportamento eletroquímico capacitivo de dupla camada (não faradaico). Isso configura um armazenamento de energia através de duas camadas de íons com cargas opostas (ânions e cátions) que são fisicamente adsorvidas/dessorvidas na interface eletrodo/eletrólito, onde a dupla camada ocorre proveniente de uma deficiência ou excesso de cargas na superfície do eletrodo. Como consequência esses íons formados por interações eletrostáticas armazenam a energia na superfície do material do eletrodo ativo.

Figura 28 - Voltametrias cíclicas em diferentes taxas de varredura dos aerogéis de dióxido de titânio pela rota aquosa sem (a) e com (b) tratamento térmico, e os pela rota convencional sem (c) e com (d) tratamento térmico



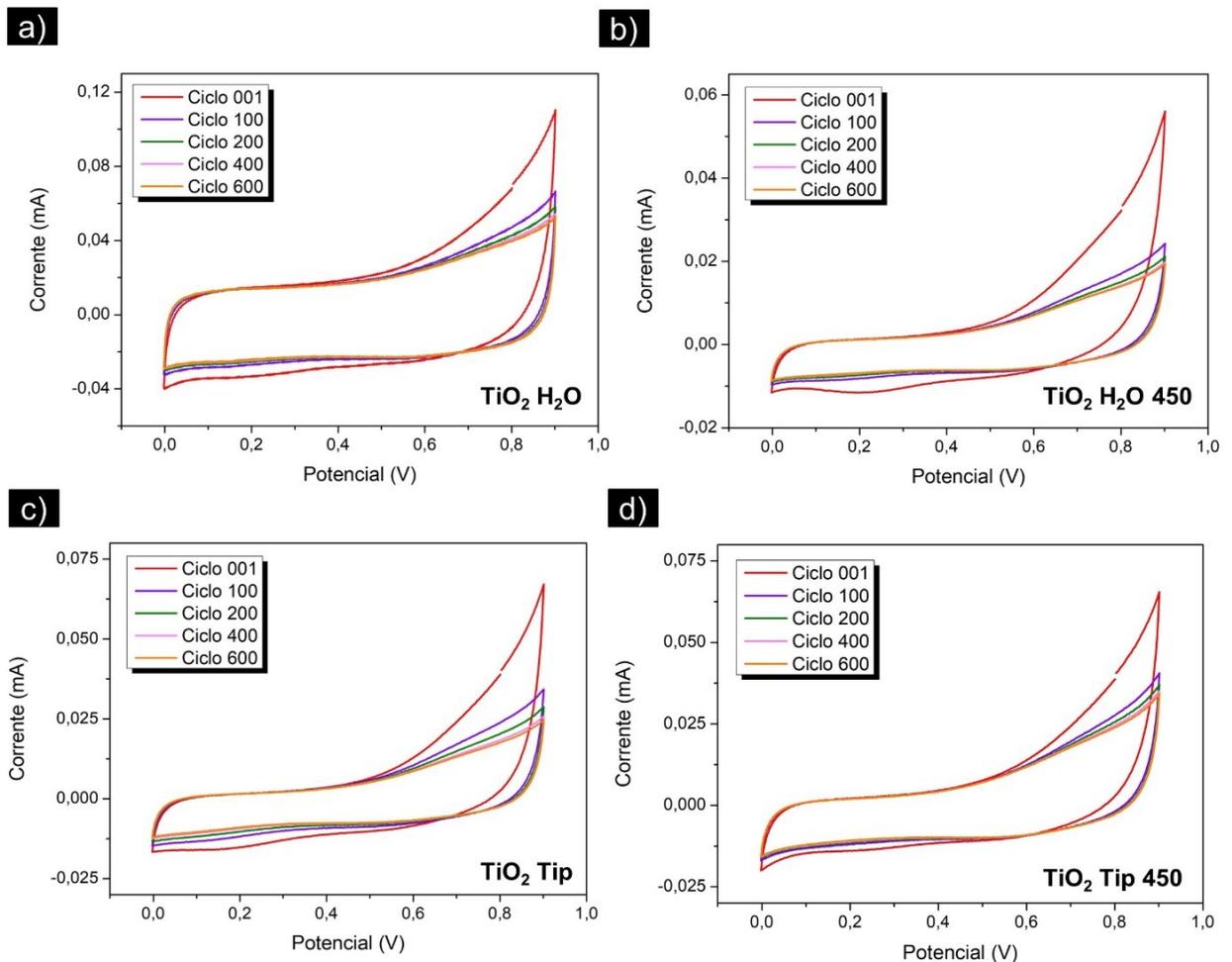
Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Constata-se também através da figura 28, que há um aumento das respostas de corrente com o aumento das taxas de varreduras, correspondendo a áreas de voltamogramas maiores, e que provavelmente provocará alterações nas capacitâncias dos eletrodos. Ao comparar a figura 28a com as demais, observa-se que, independentemente das taxas de varredura aplicadas, seus voltamogramas formam áreas maiores, que corresponderão em um maior armazenamento de carga por esse material, e evidencia assim o efeito da área superficial para esses dispositivos, considerando que os aerogéis de TiO₂ pela rota aquosa sem tratamento

térmico possuem uma área extremamente elevada, enquanto os demais aerogéis possuem áreas superficiais próximas.

A estabilidade dos eletrodos foi avaliada pela voltametria cíclica, utilizando uma taxa de varredura de 100 mV/s em 600 ciclos de medida, e está representada na figura 29. Com o auxílio dos voltamogramas (figuras 29a, 29b, 29c e 29d), é possível verificar que todos os aerogéis de TiO_2 presentes nos eletrodos se mantêm estáveis durante os 600 ciclos.

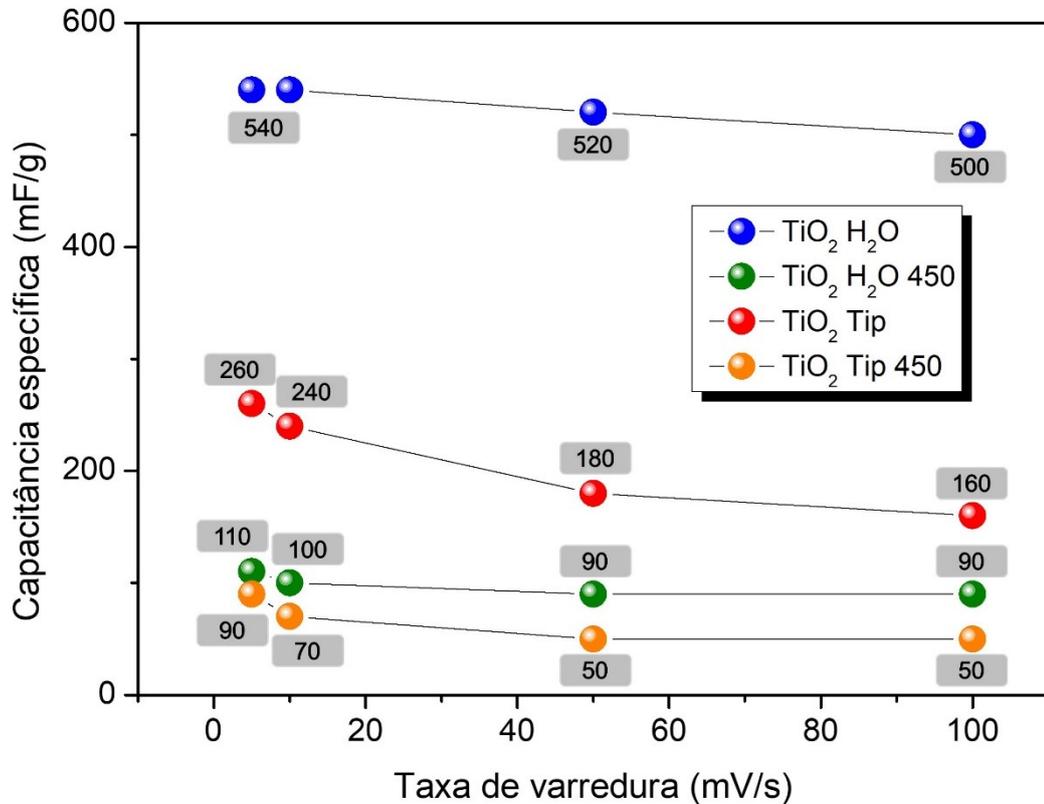
Figura 29 - Estabilidade dos eletrodos compostos de aerogéis de dióxido de titânio pela rota aquosa sem (a) e com (b) tratamento térmico, e os pela rota convencional sem (c) e com (d) tratamento térmico



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

As capacitâncias específicas dos aerogéis de dióxido de titânio foram calculadas, partindo de suas respectivas voltametrias cíclicas, e estão representados na figura 30. É possível observar que a capacitância específica aumenta conforme a taxa de varredura diminui, devido ao aumento do fluxo dos íons dos eletrólitos para o eletrodo em taxas de varredura menores. Ao se comparar os valores de capacitância específica dos aerogéis na taxa de varredura de 5 mV/s, observa-se que os aerogéis de TiO₂ de rota aquosa corresponderam aproximadamente ao dobro da resposta dos aerogéis de TiO₂ de rota convencional, de 540 e 260 mF/g, respectivamente. Por outro lado, os aerogéis de TiO₂ em ambas as rotas com tratamento térmico apresentam respostas de capacitância específica relativamente próximas e baixas, de 110 e 90 mF/g, respectivamente. Esse resultado demonstra novamente a influência da área superficial do material eletroativo dos eletrodos em relação a sua capacidade de armazenamento, sendo prenunciada a distinta diferença na resposta de capacitância específica dos aerogéis de dióxido de titânio sem tratamento térmico, considerando a altíssima área superficial resultante da rota aquosa, e uma capacitância específica relativamente próxima dos aerogéis de dióxido de titânio com tratamento térmico devido à proximidade de suas áreas superficiais.

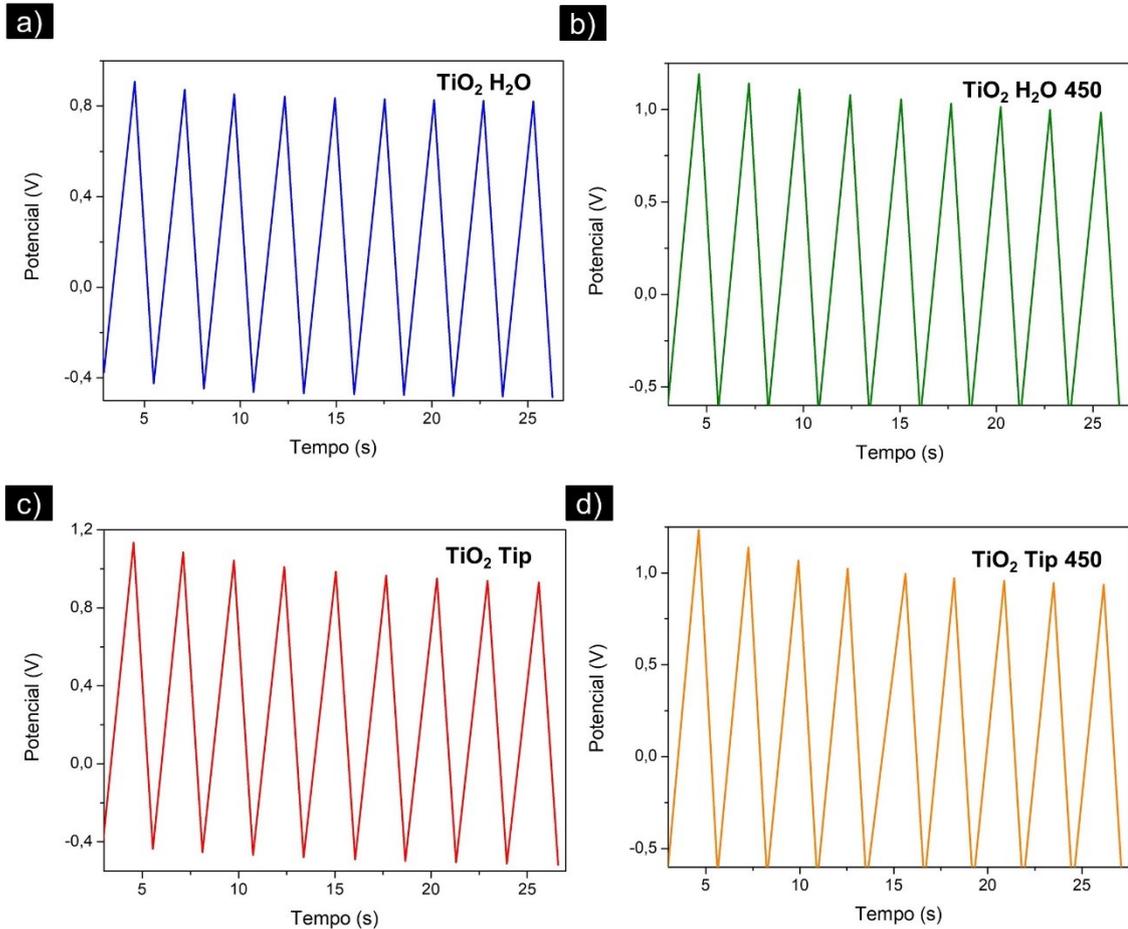
Figura 30 - Gráfico da capacidade específica em relação às taxas de varredura dos aerogéis de dióxido de titânio



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

As curvas de carga/descarga galvanostáticas foram obtidas em uma densidade de corrente de 0,5 A/g e estão representadas na figura 31. Um comportamento linear é observado em todas as curvas dos aerogéis de dióxido de titânio (figuras 31a, 31b, 31c e 31d), indicando uma característica elétrica condutiva-capacitiva de dupla camada, estando de acordo com os resultados obtidos no método de voltametria cíclica. Essa resposta de certa forma linear em relação ao tempo é indicativa de alta potência entregue, fornecendo rapidamente toda a energia pelo dispositivo, e não se alterando pelas distintas áreas superficiais dos aerogéis de TiO₂, mantendo-se um padrão para todos os eletrodos analisados.

Figura 31 - Curvas de carga/descarga galvanostática dos aerogéis de dióxido de titânio pela rota aquosa sem (a) e com (b) tratamento térmico, e os pela rota convencional sem (c) e com (d) tratamento térmico

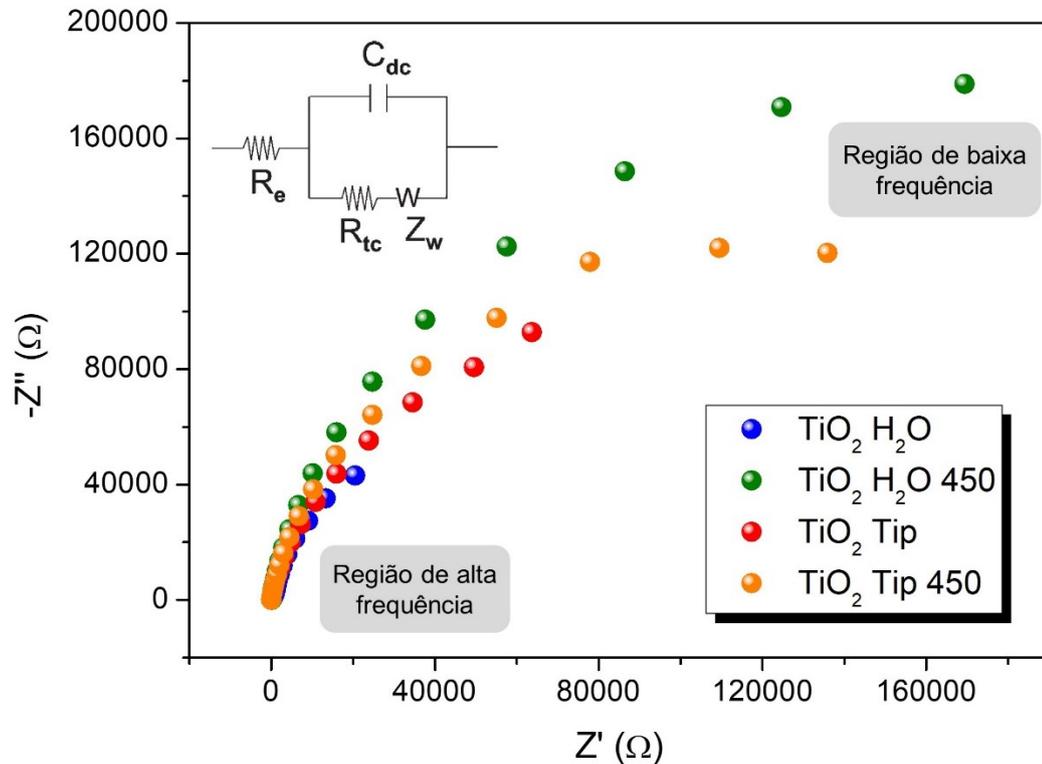


Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Pelo método de espectroscopia de impedância, o diagrama de Nyquist foi plotado, e está apresentado na figura 32, para avaliar as características elétricas da interface eletrodo/solução, considerando desde os processos cinéticos eletroquímicos até o transporte eletrônico dos eletrodos. O gráfico de Nyquist representa no eixo imaginário $-Z''$ os comportamentos indutivos e capacitivos, e no eixo real Z' as resistências do eletrodo. Todos os aerogéis de dióxido de titânio sem e com tratamento térmico apresentaram um semicírculo incompleto nas regiões de alta frequência, e uma parte linear na região de baixa frequência. A região de semicírculo está relacionada com a resistência de transferência de carga, enquanto

a região linear representa a impedância de Warburg, que corresponde à difusão de íons do eletrólito para a superfície do eletrodo.

Figura 32 - Gráfico de Nyquist dos aerogéis de dióxido de titânio



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

A resistência interna pode ser obtida através da interceptação da parte real (Z') no início do semicírculo, onde observa-se que esse valor é correspondentemente igual para todos os aerogéis de TiO₂, indicando que eles possuem a mesma resistência de contato na interface do material ativo/coletor de corrente. Contudo, na região de baixas frequências ambos os aerogéis apresentam comportamento capacitivo nesses eletrodos em que seus processos eletroquímicos são levemente controlados por difusão, porém o aerogel de dióxido de titânio pela rota aquosa sem tratamento térmico apresenta uma inclinação da linha reta mais acentuada, indicando uma menor impedância de difusão e maior velocidade de formação da dupla camada elétrica. Enquanto na região de altas frequências, observa-se a presença do semicírculo incompleto em todos os aerogéis de TiO₂,

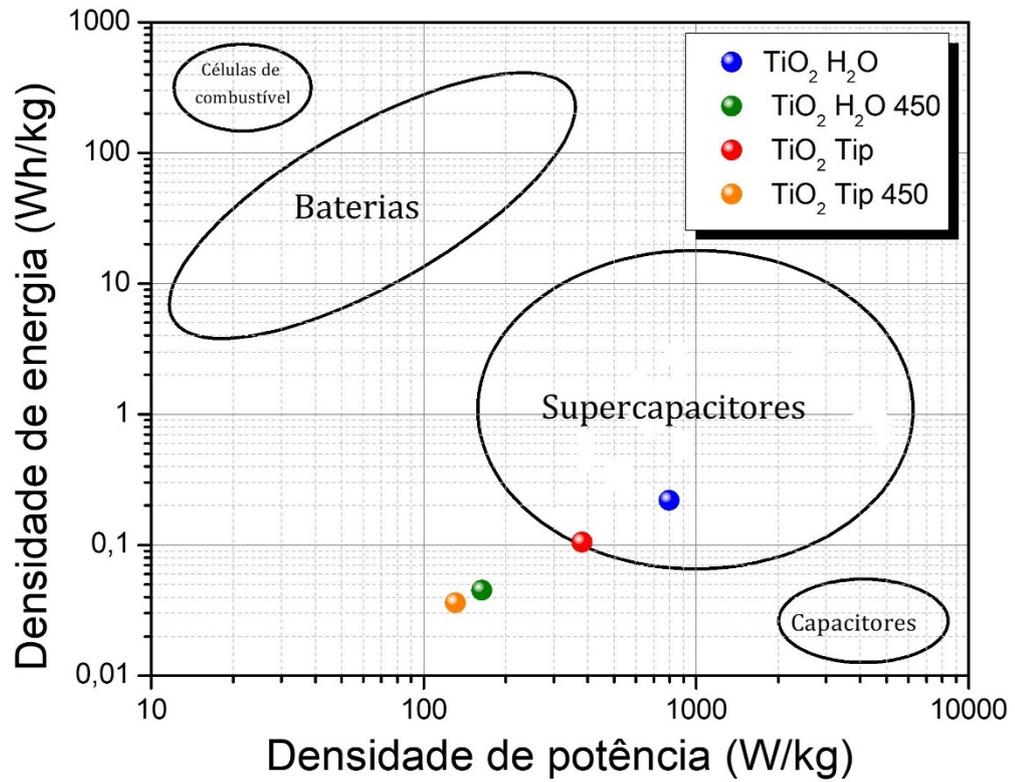
sendo um indicativo de uma transferência de elétrons mais rápida na interface eletrodo/eletrólito.

Em vista disso, considerando que, tanto a impedância de difusão, como a resistência de transferência de carga possuem influência na condutividade do eletrodo, e impactam assim a capacitância do material, o aerogel de TiO_2 pela rota aquosa emerge como um excelente material para supercapacitores, considerando sua menor impedância de difusão e alta estabilidade. De maneira a representar os processos relacionados às impedâncias, bem como as reações de eletrodo, um circuito equivalente pode ser estruturado, e no caso dos resultados obtidos para os aerogéis de TiO_2 , podem ser representados pelo circuito de Randles que encontra-se inserido na figura 32. Neste circuito tem-se R_e , que representa a região de alta frequência, associada com a resistência da solução eletrolítica, R_{tc} relacionado à região de frequências intermediárias envolvendo a transferência de carga na interface, Z_w que representa a impedância de Warburg e C_{dc} que está associado à capacitância da dupla camada elétrica, onde considera-se que a corrente faradaica resultante das transferências eletrônicas na interface é associada ao componente capacitivo.

Para comparar o desempenho dos dispositivos de armazenamento de energia, e classificar os aerogéis de TiO_2 , um gráfico de Ragone foi plotado através dos valores calculados de densidade de energia e de potência, partindo-se dos valores de capacitância específica na taxa de varredura de 5 mV/s e das respectivas curvas de carga e descarga, e está apresentado na figura 33. De forma esperada, fundamentado nas propriedades eletroquímicas avaliadas, o aerogel de TiO_2 obtido pela rota aquosa resultou em uma maior resposta de densidade de energia e de potência, correspondendo a um dispositivo supercapacitor, sendo que este resultado se deve especialmente ao fato de sua elevada área superficial e pequeno tamanho de partícula, bem como suas propriedades ópticas que facilitam a difusão de portadores de carga. O aerogel de TiO_2 pela rota convencional também pode ser classificado como um dispositivo supercapacitor, porém suas densidades de energia e potência são menores, decorrentes de sua menor área superficial. Ademais, os aerogéis de dióxido de titânio com tratamento térmico resultaram em uma maior densidade de potência, porém uma baixa densidade de energia, não sendo indicados com bons dispositivos para armazenamento de energia, devido a suas menores áreas superficiais. Todavia o aerogel obtido pela rota aquosa corresponde

a densidades relativamente maiores devido as suas propriedades ópticas e menores tamanhos de partícula.

Figura 33 - Gráfico de Ragone dos aerogéis de dióxido de titânio



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

3 CONCLUSÃO

Aerogéis de dióxido de titânio altamente transparentes e de elevada área de superfície específica foram obtidos por uma nova metodologia sintética de base aquosa, promovendo uma reação química de única etapa mais branda e livre de alcóxidos. Esses aerogéis exibiram uma transparência superior na região de espectro visível quando comparados aos aerogéis obtidos pela rota convencional. Ademais, uma maior área de superfície específica (735 m²/g), associada a menores tamanhos de partícula (2,2 nm) e maior cristalinidade foi exibida por esses aerogéis de base aquosa.

As propriedades ópticas aprimoradas nos aerogéis de dióxido de titânio de base aquosa podem ser atribuídas a dois parâmetros estruturais, que são: i) o pequeno tamanho de partícula e ii) a homogeneidade estrutural dos poros, que foram provenientes das modificações de condição sintética do processo sol-gel, entre elas a alteração para um precursor não alcóxido e a utilização de água como solvente, respectivo a sua elevada polaridade e constante dielétrica, que eliminaram a influência da dispersão de Rayleigh nestes aerogéis, promovendo uma melhor transparência no material.

A nova metodologia sintética proposta permitiu desenvolver aerogéis de TiO₂ com propriedades distintas, passíveis de serem utilizadas em aplicações como supercapacitores. Além disso, a obtenção da fase cristalina anatase nesses aerogéis permitiu uma atividade fotocatalítica duas vezes superior aos aerogéis convencionais e uma degradação de 99% do poluente tóxico 4-nitrofenol, bem como um maior retorno fotoindutivo de corrente, possibilitando sua aplicação também em fotocatalise e como fotodetectores.

REFERÊNCIAS

- 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.
- 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.
- 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.
- BANERJEE, D., ASUO, I. M., PIGNOLET, A., CLOUTIER, S.G. Low-cost photodetector architectures fabricated at room-temperature using nanoengineered silicon wafer and sol-gel TiO₂ – based heterostructures. **Scientific reports**, v. 9, p. 17994-18003, 2019.
- 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.
- BERNARDES, J. C., PINHEIRO, G. K., MULLER, D., LATOCHESKI, E., DOMINGOS, J. B., RAMBO, C. R. Novel Modified nonalkoxide sol-gel synthesis of multiphase high surface area TiO₂ aerogels for photocatalysis. **J. Sol-gel Sci. Techn.**, v. 94, p. 425–434, 2020a.
- BERNARDES, J. C., MULLER, D., PINHEIRO, G. K., RAMBO, C. R. Enhancing the optical transparency of TiO₂ aerogels with high surface area through water-based synthesis. **Optical Materials**, v. 109, p. 110359-110365, 2020b.
- BERNARDES, J. C., LATOCHESKI, E., MULLER, D., SERPA, R. B., DOMINGOS, J. B., RAMBO, C. R. Multiphase TiO₂ aerogels incorporated with Pd for mixed catalysis in wide UV-Vis spectrum. **Appl Nanosci**, v. 11, p. 455–465, 2021.
- 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.).
- BHULLAR, S., GOYAL, N., GUPTA, S. Factors influencing synthesis of titania nanoparticles – A short review. **AIP Conference Proceedings**, v. 2352, p. 040036, 2021.

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.).

BURATTI, C., MORETTI, E. Lighting and energetic characteristics of transparent insulating materials: experimental data and calculation. **Indoor Built Environ.**, v. 20, p. 400–411, 2011.

BUZYKAEV, A. R., DANILYUK, A. F., GANZHUR, S. F., KRAVCHENKO, E. A., ONUCHIN, A. P. Measurement of optical parameters of aerogel. **Nucl. Instrum. Meth. A**, v. 433, p. 396-400, 1999.

CALLISTER, W. D. Jr., RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. xxi, 817 p. ISBN 9788521621249.

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.

CANFIELD, L. R. Photodiode Detectors. **Experimental Methods in the Physical Sciences**, v. 32, p. 117-138, 1998.

CHAKRABARTY, P., GHORAI, A., RAY, S. K., MUKHERJEE, R. Polymer Thin-Film Dewetting-Mediated Growth of Wettability-Controlled Titania Nanorod Arrays for Highly Responsive, Water-Stable Self-powered UV Photodetectors. **ACS Appl. Electron. Mater.**, v. 2, p. 2895-2905, 2020.

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 13 de novembro de 2020.

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.

CHEN, X., MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications, **Chemieanlagen Verfahr.**, v.107, p. 2891–2959, 2007.

CUI, M., MENG, X. Overview of transition metal-based composite materials for supercapacitor electrodes. **Nanoscale Advances**, v. 2, p. 5516-5528, 2020.

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

DAGAN, G., TOMKIEWICZ, M. Preparation and characterization of TiO₂ aerogels for use as photocatalysts, **J. Non-Cryst. Solids**, v. 175, p. 294–302, 1994.

DEEN, M. J.; PASCAL, F. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. **Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials**, p. 453–481, 2017.

DI PAOLA, A., CUFALO, G., ADDAMO, M., BELLARDITA, M., CAMPOSTRINI, R., ISCHIA, M., CECCATO, R., PALMISANO, L. Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl₄ in aqueous chloride solutions, **Colloids Surf. A**, v. 317, p. 366–376, 2008.

DONELIENE, J., FATARAITE-URBONIENE, E., RUDZIKAS, M., PAKALKA, S., DANCHOVA, N., ULBIKAS, J. Effect of Precursor Nature and Sol-Gel Synthesis Conditions on TiO₂ Aerogel's Structure. **Molecules**, v. 26, n. 16, p. 5090, 2021.

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.

DUNDAR, I., KRICHEVSKAYA, M., KATERSKI, A., ACIK, I. O. TiO₂ thin films by ultrasonic spray pyrolysis as photocatalytic material for air purification. **R. Soc. Open. Sci.**, v. 6, p. 1-12, 2019.

EMMERLING, A., PETRICEVIC, R., BECK, A., WANG, P., SCHELLER, H., FRICKE, J. Relationship between optical transparency and nanostructural features of silica aerogels, **J. Non-Cryst. Solids**, v. 185, p. 240–248, 1995.

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.

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.

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.

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.

HOLLER, F. J., SKOOG, D. A., CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. vii, 1055 p. ISBN 9788577804603.

HRÍBALOVÁ, S., PABST, W. Modeling light scattering by spherical pores for calculating the transmittance of transparent ceramics – All you need to know. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 41, p. 2169-2192, 2021.

HU, F., AN, L., LI, C., LIU, J., MA, G., HU, Y., HUANG, Y., LIU, Y., THUNDAT, T., REN, S. Transparent and Flexible Thermal Insulation Window Material. **Cell Reports Physical Science**, v. 1, p. 100140-100154, 2020.

HUNT, A.J. Light Scattering for aerogel characterization. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 225, p. 303–306, 1998.

HUSING, N., SCHUBERT, U. Aerogels – airy materials: chemistry, structure, and properties, **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 37, p. 22–45, 1998.

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.

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.

JOSHNA, P., HAZRA, A., CHAPPANDA, K. N., PATTNAIK, P. K., KUNDU, S. Fast Response of UV Photodetector Based on Ag Nanoparticles Embedded Uniform TiO₂ Nanotubes Array. **Semicond. Sci. Technol.**, v. 35, p. 015001, 2020.

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.

KANAMORI, K., AIZAWA, M., NAKANISHI, K., HANADA, T. New transparent methylsilsesquioxane aerogels and xerogels with improved mechanical properties. **Adv. Mater.**, v. 19, p. 1589–1593, 2007.

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.

KHOMENKO, V.; FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations. **Electrochimica Acta**, v.50, n. 12, p. 2499-2506, 2005.

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.

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

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

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.

KUMAR, S., AZIZ, T., KUMAR, S., RIYAJUDDIN, S., YANIV, G., MESHI, L., NESSIM, G.D., GHOSH, K. 3-Dimensional graphene decorated copper-phosphide (Cu₃P@3DG) heterostructure as effective electrode for supercapacitor. **Frontiers in Materials**, p. 7-30, 2020.

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.

LERMONTOV, S. A., STRAUMAL, E. A., MAZILKIN, A. A., BARANCHIKOV, A. E., STRAUMAL, B. B., IVANOV, V. K. An approach for highly transparent titania aerogels preparation. **Mater. Lett.**, v. 215, p. 19–22, 2018.

LI, H., BUESEN, D., WILLIAMS, R., HENIG, J., STAPF, S., MUKHERJEE, K., FREIER, E., LUBITZ, W., WINKLER, M., HAPPE, T., PLUMERÉ, N. Preventing the coffee-ring effect and aggregate sedimentation by: In situ gelation of monodisperse materials. **Chemical Science**, v. 9, n. 39, p. 7596–7605, 2018.

LI, X., ELSHAHAWY, A.M., GUAN, C., WANG, J. Metal phosphides and phosphates-based electrodes for electrochemical supercapacitors. **Nano Micro Small**, v. 13, p. 1701530, 2017.

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.

LI, Y., KUANG, D., GAO, Y., CHENG, J., LI, X., GUO, J., YU, Z. Titania:Graphdiyne nanocomposites for high-performance deep ultraviolet photodetectors based on mixed-phase MgZnO. **J. Alloy Compd.**, v. 825, p. 153882, 2020.

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 p-nitrophenol. **J. Photoch. Photobio. A**, v. 329, p. 189-202, 2016.

MAKULA, P., PACIA, M., MACYK W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 9, p. 6814-6817, 2018.

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

MERILLAS, B., LEÓN, J. M., VILLAFAÑE, F., RODRÍGUEZ-PÉREZ, M. A. Optical Properties of Polyisocyanurate-Polyurethane Aerogels: Study of the Scattering Mechanisms. **Nanomaterials**, v. 12, n. 9, p. 1522, 2022.

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

MOJTABAVI, E. A., NASIRIAN, S. A self-powered UV photodetector based on polyaniline/titania nanocomposite with long-term stability. **Optical Materials**, v. 94, p. 28-34, 2019.

MOLINA-MENDOZA, A. J., MOYA, A., FRISENDA, R., SVATEK, S. A., GANT, P., GONZALEZ-ABAD, S., ANTOLIN, E., AGRAIT, N., RUBIO-BOLLINGER, G., LARA, D. P., VILATELA, J. J., CASTELLANOS-GOMEZ, A. Highly responsive UV-photodetectors based on single electrospun TiO₂ nanofibres. **J. Mater. Chem. C**, v. 4, p. 10707-10714, 2016.

Mundo educação. Óptica. Disponível em <<https://mundoeducacao.uol.com.br/fisica/optica.htm>>. Acesso em 20 de dezembro de 2022.

NUNES, D., PIMENTEL, A., ARAUJO, A., CALMEIRO, T. R., PANIGRAHI, S., PINTO, J. V., BARQUINHA, P., GAMA, M., FORTUNATO, E., MARTINS, R. Enhanced UV Flexible Photodetectors and Photocatalysts Based on TiO₂ Nanoplatfoms. **Topics in Catalysis**, v. 61, p. 1591-1606, 2018.

OKANO, S., YAMAMURO, S., TANAKA, T. Synthesis of brookita typed titania from titanium chloride solution, **Sci. China Ser. A**, v. 52, p. 190–192, 2009.

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

PAJONK, G. M. Transparent silica aerogels. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 225, p. 307–314, 1998.

PARAYIL, S. K., PSOTA, R. J., KOODALI, R. T. Modulating the textural properties and photocatalytic hydrogen production activity of TiO₂ by high temperature supercritical drying. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 38, p. 10215–10225, 2013.

PIERRE, A. C., PAJONK, G. M. Chemistry of aerogels and their applications. **Chem. Rev.**, v. 102, p. 4243–4265, 2002.

POTTIER, A., CHAN'EAC, C., TRONC, E., MAZEROLLES, L., JOLIVET, J. Synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles by thermolysis of TiCl₄ in strongly acidic aqueous media, **J. Mater. Chem.**, v. 11, p. 1116–1121, 2001.

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

ROSE, A., HOFMANN, A., VOEPEL, P., MILOW, B., MARSCHALL, R. Photocatalytic Activity and Electron Storage Capability of TiO₂ Aerogels with an Adjustable Surface Area. **ACS Appl. Energy Mater**, v. 5, n. 12, p. 14966-14978, 2022.

SADRIEYEH, S., MALEKFAR, R. The effects of hydrolysis level on structural properties of titania aerogels. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 457, p. 175–179, 2017.

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

SANCHEZ, C., LIVAGE, J., HENRY, M., BABONNEAU, F. Chemical modification of alkoxide precursors. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 100, p. 65–76, 1988.

SANO, K., KUTTASSERY, F., SHIMADA, T., ISHIDA, T., TAKAGI, S., OHTANI, B., YAMAKATA, A., HONMA, T., TACHIBANA, H., INOUE, H. Optically Transparent Colloidal Dispersion of TiO₂ Nanoparticles Storable for longer than One year Prepared by Sol/Gel Progressive Hydrolysis/Condensation. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 40, p. 44743-44753, 2020.

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.

SARKIS, S.; HUANG, X. Cobalt nanorods as transition metal electrode materials for asymmetric supercapacitor applications. **J. Phys. Chem C**, v.124, p. 20746-20756, 2020.

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.

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

TOM, C., SINHA, S., JOSHI, N., PUJALA, R. K. Tuning Aerogel Properties for Aerospace Applications. **Aerospace Polymeric Materials**. Scrivener Publishing LLC, c2022. ISBN 9781119904892.

VIDYADHARAN, D. M., MEETHAL, B. N., JYOTHILAKSHMI, V. P., SWAMINATHAN, S. Highly transparent titania in mixed organic solvent with controlled surface area and porosity. **Solar Energy**, v. 213, p. 43-52, 2021.

XIAO, Z., YU, S., LI, Y., RUAN, S., KONG, L. B., HUANG, Q., HUANG, Z., ZHOU, K., SU, H., YAO, Z., QUE, W., LIU, Y., ZHANG, T., WANG, J., LIU, P., SHEN, D., ALLIX, M., ZHANG, J., TANG, D. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review. **Materials Science and Engineering: R: reports**, v. 139, p. 100518-100584, 2020.

WANG, S. F., ZHANG, J., LUO, D. W., GU, F., TANG, D. Y., DONG, Z. L., TAN, G. E. B., QUE, W. X., ZHANG, T. S., LI, S. KONG, L. B. Transparent ceramics: Processing, materials and applications. **Prog. Solid State Ch.**, v. 41, p. 20-54, 2013.

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.

YANG, T., PARK, S., KIM, T. G., SHIN, D. S., SUH, K., PARK, J. Ultraviolet photodetector using pn junction formed by transferrable hollow n-TiO₂ nanospheres monolayer. **Optics Express**, v. 25, n. 25, p. 30843, 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, N., LI, Y., XU, J., LI, J., WEI, B., DING, Y., AMORIM, I., THOMAS, R., THALLURI, S.M., LIU, Y., YU, G., LIU, L. High-performance flexible solid-state asymmetric supercapacitors based on bimetallic transition metal phosphide nanocrystals. **ACS Nano**, v. 13, p. 10612-10621, 2019.

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

ZONG, Q., LIU, C., YANG, H., ZHANG, Q., CAO, G. Tailoring nanostructured transition metal phosphides for high-performance hybrid supercapacitors. **Nano Today**, v. 38, p. 101201, 2021.