



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Rafael Vilarins Silva

**Avaliação Fotogeométrica de Suportes Poliméricos Revestidos com Aerogel de Sílica-
Titânia para Aplicação Fotocatalítica**

Florianópolis - SC
2025

Rafael Vilarins Silva

Avaliação Fotogeométrica de Suportes Poliméricos Revestidos com Aerogel de Sílica-Titânia para Aplicação Fotocatalítica

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares
Coorientadores: Prof. Dr. Natan Padoin e Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Florianópolis - SC

2025

Silva, Rafael Vilarins

Avaliação fotogeométrica de suportes poliméricos revestidos com aerogel de sílica-titânia para aplicação fotocatalítica / Rafael Vilarins Silva ; orientadora, Cíntia Soares, coorientador, Natan Padoin, coorientador, Humberto Gracher Riella, 2025.

122 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2025.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. fotocatalise heterogênea em fluxo contínuo. 3. aerogel nanocompósito. 4. manufatura aditiva. 5. suporte fotocatalítico. I. Soares, Cíntia. II. Padoin, Natan . III. Riella, Humberto Gracher IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Rafael Vilarins Silva

Avaliação Fotogeométrica de Suportes Poliméricos Revestidos com Aerogel de Sílica-Titânia para Aplicação Fotocatalítica

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 12 de setembro de 2025, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.^a Silvia Maria Egues Dariva, Dr.^a

Instituição: Universidade Tiradentes

Prof. Gustavo Lopes Colpani, Dr.

Instituição: Universidade Comunitária da Região de Chapecó

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.



Documento assinado digitalmente
Agenor Furigo Junior
Data: 09/12/2025 13:28:17-0300
CPF: ***.789.438-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Agenor Furigo Junior, Dr.
Coordenador do Programa de Pós-Graduação



Documento assinado digitalmente
Cintia Soares
Data: 08/12/2025 17:46:24-0300
CPF: ***.401.629-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof.^a Cíntia Soares, Dr.^a
Orientadora

Florianópolis – SC
2025

A Deus,
Porque dEle, por Ele e para Ele são todas as coisas

À minha família,
Minha maior motivação

Aos meus professores, em especial à minha orientadora,
“Um professor afeta a eternidade. É impossível dizer até onde vai a sua influência”
(H. B. A.)

Aos amigos e colegas,
Belos incentivos em dias de cansaço e falta de estímulo
“Tesouros do coração”

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao dono dos meus dias, o começo e o fim. Sou grato a Deus pelo dom da vida e o privilégio de ser guiado e sustentado por Ele em todos os meus passos.

Aos meus pais, Maria do Socorro e Gênesis, pelo empenho e apoio (espiritual, emocional e financeiro) que têm devotado aos meus sonhos e projetos. Às minhas queridas irmãs Débora, Hérica e Zaira pelo incentivo e apoio incondicional.

Agradeço, em especial, à minha orientadora, prof.^a Dr.^a Cíntia Soares, pelo apoio incondicional e compartilhamento de insights imprescindíveis para o cumprimento deste trabalho. Aos professores Natan Padoin e Humberto Gracher Riella pelo apoio na coorientação deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Aos membros da banca examinadora, Prof.^a Dr.^a Silvia Maria Egues Dariva e Prof. Gustavo Lopes Colpani. Sou imensamente grato pelas valiosas contribuições prestadas com vistas à melhoria do meu trabalho.

Aos queridos amigos e colegas de laboratório (LABMAC) com quem pude compartilhar anseios, medos, inseguranças, mas também muito conhecimento e momentos de alegrias e boas gargalhadas. Em especial ao caro colega Guilherme Vargas por toda sua ajuda na execução deste trabalho. Às queridas Camila Strieder, Juliana De Gregori, Myrian Torres (a Mimi) pelos momentos de companhia em laboratório, conversas jogadas fora e compartilhamento de insights valiosos. Minha gratidão a todos vocês!

Gostaria ainda de agradecer a todo o corpo de professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (EQA) Da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), bem como às equipes de laboratórios (Central de Análises, LINDEN, LDRX, LCME) que se mostraram solícitos nas demandas de análises para o desenvolvimento deste projeto.

À CAPES-PROEX pelo apoio financeiro no desenvolvimento deste projeto.

A todos o meu especial agradecimento. “A gratidão transforma o que temos em suficiente e mais.”

RESUMO

A fotocatalise heterogênea se constitui tecnologia promissora para a redução de poluentes de diversas naturezas. O emprego de fotocatalisadores, como o dióxido de titânio (TiO_2), tem sido amplamente fomentado e uma preocupação ainda latente diz respeito ao seu uso na forma de nanopartículas em dispersão que, embora represente a forma mais ativa do material semicondutor, não agrega efeitos tecnológicos viáveis para a aplicação em larga escala. Visando melhorias nesse aspecto, há muito vem se propondo a incorporação do fotocatalisador em uma formulação de revestimento em estruturas com grande área superficial denominados de suportes. O projeto de materiais fotocatalíticos suportados mostra-se fundamental no desenvolvimento de processos e reatores fotocatalíticos altamente eficientes ao considerar, entre os mais diversos fatores, a otimização da interação da luz com o catalisador ativo e os reagentes, permitindo maximizar tanto o contato fluxo/área exposta quanto a utilização da energia irradiada. Assim, aspectos estruturais/geométricos de suportes tridimensionais para a imobilização de fotocatalisadores em conjunto com o projeto de reatores visando a melhoria nas condições de iluminação estão intimamente associados. O presente estudo propõe investigar se as propriedades geométricas de suportes poliméricos revestidos com aerogel de sílica-titânia e as condições de iluminação a eles impostas têm influência na eficiência de processos fotocatalíticos para a degradação de contaminantes em água. Aerogéis compósitos contendo SiO_2 e TiO_2 foram preparados por método sol-gel empregando-se diferentes proporções molares de Si:Ti. Após a secagem em condições ambiente e calcinação, os aerogéis foram aplicados como revestimento em suportes poliméricos tridimensionais impressos com diferentes geometrias. As peças revestidas foram utilizadas como fotocatalisadores monolíticos em ensaios para a degradação do corante azul de metileno. Ensaios fotocatalíticos conduzidos em batelada permitiram determinar as condições operacionais da reação. Posteriormente, ensaios de degradação em fluxo contínuo com recirculação conduziram à avaliação de diferentes arranjos de iluminação (arranjo *point light* lateral – A1, arranjo *flood light* circunferencial – A2 e arranjo *point light* frontal – A3) combinados com cada uma das geometrias de suportes impressas (Gyroide, Honeycomb 3D e Padrão Cruzado). Os ensaios fotocatalíticos nessa etapa empregaram suportes imobilizados com aerogel compósito com proporção molar de Si:Ti de 1:3, concentração da solução poluente de 15 ppm, intensidade luminosa de $\sim 20 \text{ mW/cm}^2$ e vazão volumétrica de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Testes radiométricos também foram realizados para avaliar a distribuição da intensidade luminosa em cada uma das geometrias dos suportes com relação aos arranjos de iluminação. Os ensaios fotocatalíticos nas condições avaliadas demonstraram eficiências entre 94 % e 100 % na descoloração do azul de metileno, com tempos de reação de 180 min. Na comparação dos efeitos combinados entre geometria do fotocatalisador e arranjos de iluminação sobre a eficiência do processo de descoloração do corante não foram observadas diferenças expressivas entre os ensaios realizados. Por outro lado, as taxas de velocidade aparentes calculadas para a cinética de pseudo-primeira ordem mostraram-se influenciadas pelos efeitos de combinação entre os parâmetros avaliados. Em todos os casos, a geometria com maior taxa aparente determinada foi a Honeycomb 3D ($k_{app} = 0,027 \text{ min}^{-1}$ para o arranjo de iluminação A1). Os testes radiométricos permitiram avaliar a melhor combinação entre geometria e arranjo de iluminação, atribuindo a melhor distribuição de luz no sistema ao arranjo do tipo A2 (*flood light* circunferencial com fita de LED) para todos os casos. A geometria que melhor permitiu a passagem de luz foi a Honeycomb 3D. Destaca-se, com isso, a importância dos efeitos combinados entre a geometria do fotocatalisador e o projeto do reator, incluindo o seu sistema de iluminação, com vistas a aprimorar o desempenho de processos fotocatalíticos.

Palavras-chave: fotocatalise heterogênea; aerogel; manufatura aditiva; suporte fotocatalítico.

ABSTRACT

Heterogeneous photocatalysis is a promising technology for reducing pollutants of various kinds. The use of photocatalysts, such as titanium dioxide (TiO₂), has been widely promoted, and a still latent concern relates to its use in the form of dispersed nanoparticles, which, although representing the most active form of the semiconductor material, does not add viable technological effects for large-scale application. Aiming at improvements in this aspect, the incorporation of the photocatalyst into a coating formulation on structures with a large surface area, called supports, has long been proposed. The design of supported photocatalytic materials is fundamental in the development of highly efficient photocatalytic processes and reactors, considering, among other factors, the optimization of the interaction of light with the active catalyst and the reagents, allowing the maximization of both the flux/exposed area contact and the use of irradiated energy. Thus, structural/geometric aspects of three-dimensional supports for the immobilization of photocatalysts, together with the design of reactors aimed at improving lighting conditions, are closely associated. This study proposes to investigate whether the geometric properties of polymeric supports coated with silica-titania aerogel and the lighting conditions imposed on them influence the efficiency of photocatalytic processes for the degradation of contaminants in water. Composite aerogels containing SiO₂ and TiO₂ were prepared by the sol-gel method using different molar ratios of Si:Ti. After drying under ambient conditions and calcination, the aerogels were applied as a coating to three-dimensional polymeric supports printed with different geometries. The coated parts were used as monolithic photocatalysts in tests for the degradation of methylene blue dye. Batch photocatalytic tests allowed the determination of the operating conditions of the reaction. Subsequently, continuous flow degradation tests with recirculation led to the evaluation of different lighting arrangements (lateral point light arrangement – A1, circumferential flood light arrangement – A2, and frontal point light arrangement – A3) combined with each of the printed support geometries (Gyroid, Honeycomb 3D, and Cross Pattern). The photocatalytic tests in this stage employed supports immobilized with composite aerogel with a Si:Ti molar ratio of 1:3, a pollutant solution concentration of 15 ppm, a luminous intensity of 20 mW/cm², and a volumetric flow rate of 5 mL·min⁻¹. Radiometric tests were also performed to evaluate the luminous intensity distribution in each of the support geometries in relation to the lighting arrangements. The photocatalytic tests under the evaluated conditions demonstrated efficiencies between 94% and 100% in the decolorization of methylene blue, with reaction times of 180 min. In comparing the combined effects of photocatalyst geometry and lighting arrangements on the efficiency of the dye decolorization process, no significant differences were observed between the tests performed. On the other hand, the apparent velocity rates calculated for pseudo-first-order kinetics were shown to be influenced by the combination effects between the evaluated parameters. In all cases, the geometry with the highest apparent rate determined was Honeycomb 3D ($k_{app} = 0.027 \text{ min}^{-1}$ for the A1 lighting arrangement). Radiometric tests allowed the evaluation of the best combination between geometry and lighting arrangement, attributing the best light distribution in the system to arrangement type A2 (circumferential floodlight with LED strip) for all cases. The geometry that best allowed light passage was Honeycomb 3D. This highlights the importance of the combined effects between photocatalyst geometry and reactor design, including its lighting system, to improve the performance of photocatalytic processes.

Keywords: heterogeneous photocatalysis; aerogel; additive manufacturing; photocatalytic support.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Mecanismo geral da reação fotocatalítica heterogênea, com ênfase nos fenômenos de transporte envolvidos em cada uma de suas etapas	23
Figura 3.2 - Mecanismos envolvidos na reação de fotocatalise superficial do TiO ₂ incluindo: (I) fotoexcitação de elétrons; (II) transporte de elétrons; (III) migração e aprisionamento de lacunas fotogeradas na superfície; (III') migração de moléculas poluentes para a região superficial; (IV) adsorção de molécula poluente; (V) formação de radicais •OH e oxidação de moléculas orgânicas adsorvidas; (VI) mineralização de contaminantes e recombinação de cargas na superfície (RS) e na porção volumétrica (RV) do fotocatalisador	38
Figura 4.1 – Representação gráfica (CAD) e principais parâmetros dos designs de geometrias obtidos em software para impressão 3D de suportes poliméricos.....	51
Figura 4.2 – Esquema ilustrativo das etapas de preparo dos aerogéis compósitos de sílica-titânia por método sol-gel e secagem à pressão ambiente (APD)	54
Figura 4.3 – Representação gráfica (CAD) do reator multimodal para variação dos arranjos de iluminação, mostrado em: (a) visão externa superior e frontal; e, (b) visão interna em corte com descrição das principais partes que o compõe	59
Figura 4.4 – Projeto gráfico gerado por computador (CAD) de suportes usados em medição radiométrica para: (a) arranjo point light lateral; (b) arranjo flood light circunferencial; e, (c) arranjo point light frontal.....	63
Figura 4.5 – Gráfico de mapeamento das regiões para leitura com equipamento radiômetro .	64
Figura 4.6 – Ensaios radiométricos para avaliação da distribuição de intensidade luminosa na relação entre arranjos de iluminação (a, b – Point light lateral; c, d – Flood light circunferencial e; e, f – Point light frontal) e geometrias de suportes poliméricos usados como fotocatalisadores	64
Figura 4.7 – Imagem do aparato montado para realizar os ensaios fotocatalíticos para a descolorização do azul de metileno, operando em fluxo contínuo com recirculação	66
Figura 5.1 – Alcosóis (superior) e aerogéis (inferior) secos de sílica nativa (AS) e compósitos de sílica-titânia com diferentes proporções molares de Si:Ti (AS1T1, AS1T2 e AS1T3).....	67
Figura 5.2 – Aparato do tipo leito fluidizado utilizado para o revestimento das peças mostrando: (a) leito e bomba de ar; (b) leito com aerogel e peça depositada; e, (c) peça após o revestimento	69
Figura 5.3 – Suportes poliméricos antes e após o revestimento com aerogel de sílica-titânia.	69

Figura 5.4 – Espectro de FTIR para os aerogéis de sílica nativa (AS) e compósitos de sílica-titânia (AS1T1, AS1T2 e AS1T3) com diferentes proporções molares de Si:Ti	70
Figura 5.5 – Difrátogramas de raios X para os aerogéis de sílica nativa e compósitos de sílica-titânia com diferentes concentrações molares de Si:Ti. O símbolo * indica os picos de difração característico da fase anatase do TiO_2	72
Figura 5.6 – Imagens de MEV para os suportes poliméricos sem e com revestimento de aerogéis compósitos de sílica-titânia, mostrando da esquerda para direita em: (a) geometria HC-3D; (b) geometria PC; e, (c) geometria GYR, sem e com revestimento (15×) e disposição do filme na parede do suporte (150×).....	75
Figura 5.7 – Imagens de MEV de: (a-c) suporte polimérico revestido com resina acrílica em magnificações de 15×, 150× e 1000×; e, (d-e) suporte polimérico revestido com nanopartículas de aerogel de sílica-titânia com magnificação de 1000×.....	76
Figura 5.8 - Imagens MEV-FE para os aerogéis compósitos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ com diferentes concentrações molares de TiO_2 : (a-I)AS1T1(barra de escala = 1 μm ; (a-II) AS1T1 (barra de escala = 100 nm); (b-I) AS1T2 (barra de escala = 1 μm); (b-II)AS1T2 (barra de escala = 100 nm); e, (c-I) AS1T3 (barra de escala = 1 μm); (c-II) AS1T3 (barra de escala = 100 nm)	77
Figura 5.9 – Imagens de MET e distribuição de tamanho de partículas para os aerogéis calcinados a 800 °C de: (a) sílica pura; (b) AS1T1; (c) AS1T2; e, (d) AS1T3	78
Figura 5.10 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para: (a) aerogel nativo de SiO_2 ; (b) aerogel compósito $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ AS1T1; (c) aerogel compósito $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ AS1T2; e, (d) aerogel compósito $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ AS1T3, com teores variáveis de TiO_2 na estrutura	82
Figura 5.11 – Distribuições de tamanhos de poros para os aerogéis de sílica pura (AS) e os aerogéis compostos de sílica-titânia com uma razão molar variável entre Si/Ti: 1:1 (AS1T1), 1:2 (AS1T2) e 1:3 (AS1T3).....	83
Figura 5.12 – Peças e montagem de reator multimodal: (a – b) durante a impressão; (c) após a montagem; (d – f) região interna com a disposição dos arranjos de iluminação usados; (g – h) célula de fluxo usada para comportar o fotocatalisador; e, (i) fotocatalisador iluminado durante reação.....	85
Figura 5.13 – Curvas de descoloração normalizadas para o corante azul de metileno ($C_0 = 15$ ppm) usando aerogéis compósitos de sílica-titânia com diferentes proporções molares de Si:Ti e intensidade luminosa de 20 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	86
Figura 5.14 - Curvas de adsorção/descoloração do azul de metileno para os ensaios fotocatalíticos com os aerogéis: (a) AS1T2 e (b)AS1T3 a partir de espectros de absorbância	

medidos em UV-VIS; (c) imagens de solução de AM antes e após degradação para os três ensaios	87
Figura 5.15 - Curvas de descoloração normalizadas para o corante azul de metileno em ensaios fotocatalíticos com diferentes concentrações do poluente no meio reacional, usando aerogel AS1T3 e intensidade luminosa de $20 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$	88
Figura 5.16 - Curvas de descoloração normalizada para o corante azul de metileno ($C_0 = 15 \text{ ppm}$) em ensaios fotocatalíticos com variação da intensidade luminosa utilizando o aerogel AS1T3.....	89
Figura 5.17 – Mapa de intensidade luminosa medida por radiometria para arranjos de iluminação: (a) A1; (b) A2; e, (c) A3 sem suportes poliméricos	90
Figura 5.18 – Mapa de intensidade luminosa para suporte polimérico com geometria do tipo Gyroide (GYR) para os arranjos de iluminação e condição de suporte: (a) A1 com suporte não revestido; (b) A2 com suporte não revestido; (c) A3 com suporte não revestido; (d) A1 com suporte revestido; (e) A2 com suporte revestido; e, (f) A3 com suporte revestido.....	91
Figura 5.19 – Mapa de intensidade luminosa para suporte polimérico com geometria do tipo Honeycomb-3D (HC-3D) para os arranjos de iluminação e condição de suporte: (a) A1 com suporte não revestido; (b) A2 com suporte não revestido; (c) A3 com suporte não revestido; (d) A1 com suporte revestido; (e) A2 com suporte revestido; e, (f) A3 com suporte revestido	93
Figura 5.20 – Mapas de intensidade luminosa para suporte polimérico com geometria do tipo Padrão Cruzado (PC) para os arranjos de iluminação e condição do suporte: (a) A1 com suporte não revestido; (b) A2 com suporte não revestido; (c) A3 com suporte não revestido; (d) A1 com suporte revestido; (e) A2 com suporte revestido; e, (f) A3 com suporte revestido	94
Figura 5.21 – Distribuição da intensidade de luz irradiada nas diferentes configurações de arranjos de iluminação utilizados durante os ensaios fotocatalíticos, correspondendo a: (a) arranjo point light com lâmpada LED; e, (b) arranjo flood light com fita LED	96
Figura 5.22 – Curvas de descoloração normalizadas do azul de metileno (AM) para os ensaios fotocatalíticos conduzidos com diferentes geometrias de suportes poliméricos imobilizados com aerogel de sílica-titânia em combinação com diferentes arranjos de iluminação (a) geometria GYR; (b) geometria HC-3D; e, (c) geometria PC	97
Figura 5.23 – Cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação do azul de metileno considerando as diferentes geometrias de suportes impressas revestidas com aerogel de Si:Ti submetidas aos arranjos de iluminação (a) A1, (b) A2 e (c) A3	99

Figura 5.24 – Reusabilidade de suportes fotocatalíticos imobilizados com aerogel de sílica-titânia em ensaios de descoloração do azul de metileno para as geometrias (a) GYR; (b) HC-3D; e, (c) PC	101
Figura A. 1 – Curva de calibração construída a partir das medidas de absorbância para diferentes concentrações de corante azul de metileno.....	123
Figura B.1 – Cinética de pseudo-segunda ordem para a degradação do azul de metileno considerando as diferentes geometrias de suportes impressas revestidas com aerogel de Si:Ti submetidas aos arranjos de iluminação (a) A1, (b) A2 e (c) A3.....	124
Figura B. 2 – Fotocatalisadores monolíticos com geometrias do tipo (a) GYR; (b) HC-3D; e (c) PC após as reações de descoloração do azul de metileno.....	125
Figura B. 3 – Fotocatalisadores monolíticos imobilizados após etapa de limpeza em solução de H ₂ O ₂ 0,1 % (à esquerda) e em água destilada (à direita), depois de terem sido expostos à irradiação UV em ambos os tratamentos.....	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados na impressão dos suportes poliméricos	52
Tabela 4.2 – Combinações de parâmetros utilizadas em ensaios fotocatalíticos para avaliação de arranjos de iluminação e geometrias de suporte impressas	65
Tabela 5.1 – Teor de sílica e titânia na composição dos aerogéis obtidos por análise FRX	74
Tabela 5.2 – Propriedades texturais e características de porosidade para os aerogéis de sílica nativa e compósitos de sílica-titânia calcinados a 800 °C	80

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVOS.....	17
1.1	OBJETIVO GERAL.....	21
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	22
3.1	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA APLICADA AO TRATAMENTO DE ÁGUA.....	22
3.1.1	Princípios fundamentais da fotocatalise heterogênea e aplicações na remoção de contaminantes em água.....	22
3.1.2	Parâmetros que afetam a reação de degradação fotocatalítica.....	26
3.1.2.1	<i>Natureza e estrutura do fotocatalisador.....</i>	<i>26</i>
3.1.2.2	<i>pH do meio de reação.....</i>	<i>28</i>
3.1.2.3	<i>Dosagem de fotocatalisador.....</i>	<i>29</i>
3.1.2.4	<i>Intensidade luminosa e tempo de irradiação.....</i>	<i>30</i>
3.1.2.5	<i>Tipo e concentração inicial de poluente.....</i>	<i>31</i>
3.1.3	Abordagem de fluxo contínuo na intensificação de processos fotocatalíticos para o tratamento de água.....	33
3.2	FOTOCATALISADORES IMOBILIZADOS COM DIÓXIDO DE TITÂNIO	35
3.2.1	Estrutura e mecanismos fundamentais de fotocatalisadores baseados em TiO ₂	36
3.2.2	Suportes para fotocatalisadores de TiO ₂ e métodos de imobilização.....	39
3.3	USO DE MANUFATURA ADITIVA NO DESIGN DE SUPORTES E REATORES FOTOCATALÍTICOS TRIDIMENSIONAIS	44
3.4	AEROGÉIS COMPÓSITOS DE SÍLICA-TITÂNIA NA CONCEPÇÃO DE FOTOCATALISADORES NANOESTRUTURADOS.....	46
3.5	CONTRIBUIÇÕES FUNDAMENTAIS DO TRABALHO: ASPECTOS FOTOGEOMÉTRICOS NA INTENSIFICAÇÃO DE PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS.....	48
4	METODOLOGIA.....	50
4.1	MATERIAIS E REAGENTES	50
4.2	DESIGN E IMPRESSÃO DE SUPORTES POLIMÉRICOS TRIDIMENSIONAIS ..	50
4.3	PREPARO DOS AEROGÉIS COMPÓSITOS DE SÍLICA-TITÂNIA	52
4.3.1	Preparo dos aerogéis de sílica-titânia a partir de tetraisopropóxido de titânio (TTIP).....	52

4.3.1.1 Troca de solvente, modificação de superfície e secagem dos aerogéis de sílica-titânia.....	53
4.4 REVESTIMENTO DE SUPORTES POLIMÉRICOS COM AEROGEL DE SÍLICA-TITÂNIA	55
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS AEROGÉIS E SUPORTES POLIMÉRICOS REVESTIDOS	56
4.5.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	56
4.5.2 Difração de raios X (DRX).....	56
4.5.3 Análise semiquantitativa da composição química por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX).....	57
4.5.4 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	57
4.5.5 Análise de fisissorção de N ₂ (BET).....	58
4.6 DESIGN E IMPRESSÃO DE REATOR MULTIMODAL PARA MODIFICAR ARRANJOS DE ILUMINAÇÃO.....	58
4.7 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO.....	60
4.7.1 Razão molar de Si:Ti na composição dos aerogéis preparados	60
4.7.2 Concentração de corante azul de metileno.....	61
4.7.3 Intensidade luminosa.....	61
4.8 AVALIAÇÃO RADIOMÉTRICA PARA AS GEOMETRIAS DO SUPORTE POLIMÉRICO IMPRESSO E ARRANJOS DE ILUMINAÇÃO.....	62
4.9 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS PARA AVALIAÇÃO DOS ARRANJOS DE ILUMINAÇÃO E GEOMETRIAS DOS SUPORTES IMPRESSOS.....	64
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
5.1 PREPARO DOS AEROGÉIS COMPÓSITOS E IMOBILIZAÇÃO EM SUPORTES POLIMÉRICOS.....	67
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS AEROGÉIS COMPÓSITOS DE SÍLICA-TITÂNIA E SUPORTES POLIMÉRICOS REVESTIDOS.....	70
5.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	70
5.2.2 Estrutura cristalina dos aerogéis por difração de raios X (DRX).....	72

5.2.3	Análise elementar semiquantitativa da composição química dos aerogéis por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX).....	74
5.2.4	Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	75
5.2.5	Área de superfície e volume de poros por análise de Fisissorção de N ₂ (BET).....	80
5.3	IMPRESSÃO DE REATOR MULTIMODAL PARA VARIABILIDADE DOS ARRANJOS DE ILUMINAÇÃO	84
5.4	ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO.....	85
5.4.1	Influência da razão molar de Si:Ti na composição dos aerogéis preparados sobre a degradação do azul de metileno (AM)	85
5.4.2	Influência da concentração de azul de metileno nas condições de degradação	87
5.4.3	Influência da intensidade luminosa sobre a degradação do azul de metileno	89
5.5	AVALIAÇÃO RADIOMÉTRICA PARA AS GEOMETRIAS DO SUPORTE POLIMÉRICO IMPRESSO E ARRANJOS DE ILUMINAÇÃO	90
5.6	ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS PARA AVALIAR A INFLUÊNCIA DE ARRANJOS DE ILUMINAÇÃO E GEOMETRIAS DE SUPORTES IMPRESSOS	95
5.7	AVALIAÇÃO DE REUSABILIDADE DO SUPORTE FOTOCATALÍTICO.....	100
6	CONCLUSÃO.....	103
	REFERÊNCIAS.....	105
	APÊNDICE A – Material Suplementar da Seção de Metodologia	123
	APÊNDICE B – Material Suplementar da seção de Resultados e Discussão	124

1 INTRODUÇÃO

Os métodos convencionais aplicados ao tratamento de águas e efluentes industriais a partir de técnicas como a decantação, floculação, filtração ou mesmo a adsorção em membranas há muito tem demonstrado limitações no tocante à remoção de uma série de espécies contaminantes, sobretudo as classes de poluentes orgânicos emergentes e grupos de compostos orgânicos e inorgânicos persistentes (Boskabadi *et al.*, 2022; Vasilachi *et al.*, 2021). Uma alternativa promissora nesse propósito e que tem sido extensivamente explorada nas últimas décadas diz respeito ao uso dos chamados Processos de Oxidação Avançados (POAs), os quais se baseiam, principalmente, em técnicas conduzidas por reações oxidativas a partir de agentes como os radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) (Khader *et al.*, 2024).

Dentre tais métodos, a fotocatalise heterogênea tem demonstrado vantagens expressivas sobre a decomposição de contaminantes orgânicos e inorgânicos dispersos em água. Tais vantagens advêm da sua excelente capacidade de oxidação, além de ser considerada uma tecnologia econômica, sustentável e eficaz (Hassaan *et al.*, 2023; Mohamadpour; Amani, 2024). Baseada no princípio fotoquímico, cuja reação é governada pela geração de energia a partir de uma fonte de luz irradiada, a fotocatalise heterogênea tem seus mecanismos desencadeados na superfície de um fotocatalisador, comumente empregado na forma de óxidos metálicos com propriedades semicondutoras (Hasanpour; Hatami, 2020). Dentre uma diversidade de materiais com as referidas propriedades, o dióxido de titânio (TiO_2) possuindo uma natureza física e quimicamente estável, baixa toxicidade e alta viabilidade econômica, tem sido amplamente estudado e empregado como fotocatalisador nas reações de degradação de contaminantes orgânicos dos mais diversos tipos (Anucha *et al.*, 2022; Goncarencu *et al.*, 2023).

Apesar das vantagens associadas ao uso do TiO_2 enquanto material fotocatalisador, alguns aspectos são considerados desvantajosos quando da sua aplicação. Dentre eles, chama-se a atenção para a forma de utilização do material, uma vez que é estruturalmente constituído por nanopartículas e o seu emprego ocorre majoritariamente pela dispersão destas no meio de reação. Tal abordagem aumenta a área de contato entre o poluente e as espécies ativas, porém dificulta a recuperação do fotocatalisador disperso, implicando em etapa adicional de tratamento, culminando em perdas de ordem tecnológica e inviabilizando economicamente o processo (Navidpour *et al.*, 2024). Ainda, tal forma de aplicação dificulta a intensificação do

processo a partir da abordagem de fluxo contínuo e apenas pequenos volumes de reação conseguem ser tratados de forma descontínua.

Perseguindo o propósito de reduzir algumas dessas desvantagens, ao passo em que a eficiência dos processos de degradação fotocatalíticos seja mantida, uma série de estudos vem propondo alternativas promissoras nas últimas décadas. Uma dessas alternativas consiste na imobilização do fotocatalisador em suportes de diversas naturezas, geralmente dispostos como filmes de revestimento (Binjhade; Mondal; Mondal, 2025; Chen *et al.*, 2024; Peturai *et al.*, 2024; Ribeiro *et al.*, 2020). A fixação do fotocatalisador em uma estrutura inerte ou funcional (que seja capaz de melhorar as propriedades do TiO_2 incorporado) é de grande valia no propósito de intensificação da fotocátalise heterogênea, permitindo, por exemplo, a sua operação em condições de fluxo contínuo, evitando etapas de recuperação do fotocatalisador e facilitando, inclusive, a sua reutilização. Entretanto, aspectos como a estrutura e o material desses suportes devem ser cuidadosamente considerados na proposição de projetos de fotocatalisadores imobilizados (Blanchard *et al.*, 2020; Ullah *et al.*, 2023; Tountas *et al.*, 2024).

Apesar das preocupações relacionadas ao projeto de fotocatalisadores fixos em suportes tridimensionais, sobretudo em relação às limitações no transporte de massa decorrentes da redução da área de superfície específica do fotocatalisador, é relevante considerar o emprego de métodos de síntese que sejam capazes de promover melhorias em nível estrutural e morfológico do material semicondutor, para além da técnica de imobilização utilizada. Dentre uma diversidade de métodos, uma abordagem amplamente fomentada pelos pesquisadores, considerada eficiente e de execução relativamente simples consiste no uso do método sol-gel. Por meio desta é possível produzir materiais fotocatalisadores com estruturas de rede porosa tridimensionais (3D) e que apresentam características interessantes como altas porosidade e área de superfície específica e que podem ser facilmente recuperados da solução aquosa após a etapa de reação (Bokov *et al.*, 2021; Luna *et al.*, 2021; Özbakır *et al.*, 2021; Parale *et al.*, 2020).

Além do mais, a fácil incorporação de semicondutores como o TiO_2 em sistemas de nanoestruturas construídas em blocos permite a combinação deste com outros materiais. A exemplo disso, estudos diversos relatam o emprego de materiais compósitos à base de sílica, capazes de conferir melhorias nas propriedades refrativas e que influenciam, em razão disso, a coleta e distribuição de luz no meio (Butts *et al.*, 2020; Giesriegl, 2021; Yang *et al.*, 2020).

Ainda, o aprimoramento nas condições de transferência de carga superficial é viabilizado, melhorando os efeitos de adsorção. Além destes, uma melhoria nos aspectos relacionados à estabilidade mecânica da estrutura do fotocatalisador pode ser observada, conferindo maior resistência à desintegração por ocasião do fluxo intensivo sobre sua superfície (Benz *et al.*, 2022; Ferreira-Neto *et al.*, 2021).

O uso de tecnologias eficientes e baratas na geração de suportes para fotocatalisadores também deve ser considerada. Uma alternativa capaz de viabilizar tal propósito consiste no emprego da manufatura aditiva (MA) que incorpora excelente precisão na criação de estruturas tridimensionais com as mais variadas configurações e formas geométricas, além do apelo ecológico, considerando os baixos custos energéticos e a redução no uso de solventes (Grandcolas; Lind, 2022; Jiménez-Ordóñez *et al.*, 2023; Méndez-Arriaga; Rodríguez-Hernández; Almanza, 2023; Saidulu; Srivastava; Gupta, 2022). Combina-se a isto, a capacidade de projetar reatores com configurações personalizadas visando, por exemplo, melhorias nos aspectos de mistura do meio reacional, da disposição da luz com vistas à melhor dispersão e aproveitamento, entre muitas outras propriedades (Chen *et al.*, 2024; Vilé *et al.*, 2022; Xie *et al.*, 2022; Zhakeyev *et al.*, 2021).

Ao influenciar as condições de transporte de massa, luz e, em consequência deste último, a separação e migração de cargas para a superfície do fotocatalisador, o projeto de suportes precisa ser pensado de modo a reduzir limitações inerentes às características estruturais e morfológicas do fotocatalisador e dos parâmetros operacionais que influenciam as reações de degradação (Luna *et al.*, 2021; Rebber *et al.*, 2023; Schreck *et al.*, 2021). É imprescindível, nesse sentido, avaliar os aspectos combinados entre a fonte de irradiação empregada, a estrutura do material semiconductor e o projeto de reatores e/ou fotocatalisadores de modo que as propriedades de transporte durante as reações de fotodegradação sejam aprimoradas.

Diante desses aspectos, a motivação do estudo proposto consiste em promover *insights* acerca da aplicação de fotocatalisadores imobilizados a partir de nanocompósitos com propriedades morfológicas e estruturais melhoradas que, em combinação com tecnologias precisas e baratas de manufatura aditiva, possibilitem o desenvolvimento sustentável e econômico de suportes para a sua aplicação. Ainda, possibilitar avanços na compreensão de como as condições de iluminação combinadas à geometria de suportes fotocatalíticos e o

projeto de reatores associado favorecem a eficiência da degradação em reações fotocatalíticas, com vistas à promoção de melhorias em termos de eficiência e intensificação de processo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar se as propriedades geométricas de suportes poliméricos impressos, revestidos com aerogel de sílica-titânia, e as condições de iluminação aplicadas influenciam a eficiência de processos fotocatalíticos para a degradação de contaminantes em água.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Na intenção de atender ao propósito fomentado no objetivo geral deste estudo, os referidos objetivos específicos foram definidos:

- verificar se nanocompósitos na forma de aerogéis, obtidos a partir de precursores de sílica e titânia via método sol-gel, e secagem à pressão ambiente (APD), apresentam desempenho satisfatório no que concerne às propriedades físico-químicas, morfológicas e texturais;
- avaliar se os aerogéis híbridos preparados podem ser aplicados como filmes de revestimento em suportes poliméricos monolíticos tridimensionais impressos com diferentes conformações geométricas;
- analisar se os suportes poliméricos revestidos com os aerogéis híbridos de sílica-titânia apresentam desempenho satisfatório na degradação de poluente-modelo em meio aquoso por meio de reações fotocatalíticas heterogêneas sob condições de fluxo contínuo;
- examinar se as condições de iluminação, estabelecidas pela disposição das fontes de irradiação em relação ao suporte fotocatalítico, e as propriedades geométricas dos suportes impressos influenciam a eficiência do processo de degradação;
- investigar se o design e a impressão de um reator multimodal permitem avaliar de maneira mais eficiente os efeitos da variabilidade dos arranjos de iluminação em relação à disposição e configurações geométricas dos suportes fotocatalíticos;
- verificar se as condições de iluminação, determinadas a partir de medidas radiométricas impostas às diferentes geometrias do suporte polimérico impresso, sem e com a imobilização do fotocatalisador, afetam o desempenho do sistema.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA APLICADA AO TRATAMENTO DE ÁGUA

Seja em termos de eficiência econômica, energética ou de processo, a fotocatalise heterogênea vem se consagrando enquanto técnica aplicada à remediação de contaminantes em água, embora ainda existam limitações de ordem estrutural quanto ao uso de fotocatalisadores e na sua capacidade de utilização da energia solar (Deng; Zhao, 2015).

Por se tratar de um processo fotoquímico, a aplicabilidade de sistemas fotocatalíticos sobre a demanda de tratamento de águas contaminadas por poluentes está sujeita a uma série de fatores que envolvem desde a utilização de fontes de energia/irradiação adequadas, até mesmo aos fatores intrínsecos dos fotocatalisadores utilizados, uma vez que eles são determinantes das propriedades estruturais e de superfície, capacidade de absorção de luz, vida útil do portador de carga e transporte, etc. (Naliwajko; Strunk, 2021). Para além destes, se faz necessária também a compreensão de fatores não inerentes à reação fotocatalítica, mas que acabam por influenciá-la, sobretudo, no que concerne ao tipo de poluente a ser degradado, sua composição química, propriedades de transporte e condições operacionais.

Desse modo, este tópico aborda uma visão geral do mecanismo fotocatalítico aplicado à degradação de contaminantes em água, além de explorar aspectos peculiares da reação, levando em consideração o uso de pesticida como poluente modelo tratado neste estudo. Outrossim, os efeitos de parâmetros operacionais e sua influência na condução e eficiência de processos fotocatalíticos são discutidos, enfatizando também a abordagem dessas reações em sistemas de fluxo contínuo, capazes de promover a intensificação desses processos e evitar, inclusive, situações de pós-tratamento para a recuperação e purificação de fotocatalisadores.

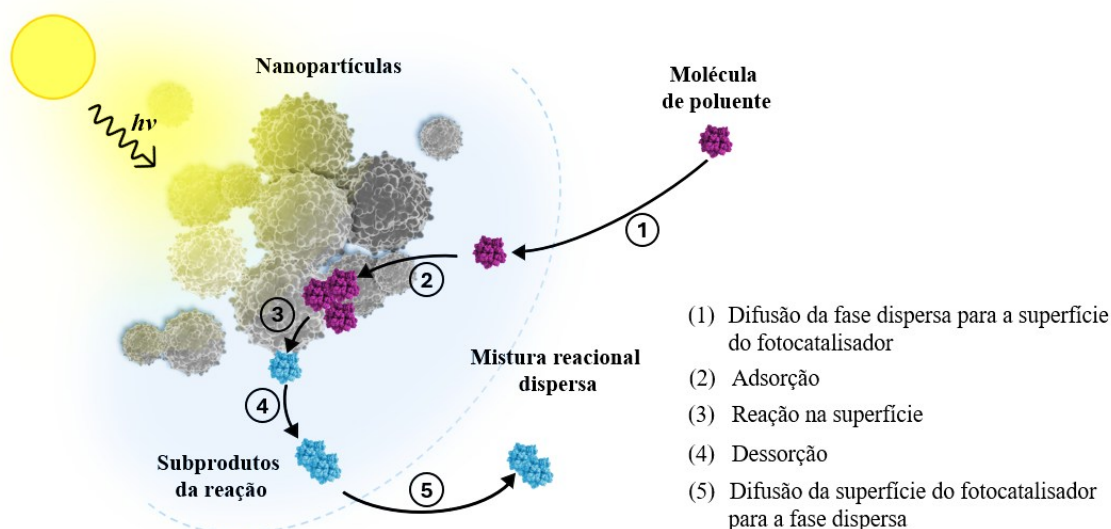
3.1.1 Princípios fundamentais da fotocatalise heterogênea e aplicações na remoção de contaminantes em água

Reações fotocatalíticas heterogêneas se caracterizam por ocorrerem entre espécies cuja natureza de seus estados são constituídas por diferentes fases. Via de regra, o fotocatalisador encontra-se na forma sólida, enquanto os poluentes ou compostos orgânicos estão

dispersos/dissolvidos na fase aquosa e interagem com o catalisador através da adsorção em sítios ativos na sua superfície. Os fotocatalisadores, uma vez irradiados por fonte de luz, geralmente radiação UV, são energizados promovendo, em última instância, a fotodegradação desses contaminantes (Kitsiou *et al.*, 2009; Radwan, 2005).

O mecanismo reacional via fotocatalise heterogênea envolve fenômenos complexos e compreende, de acordo com Noël (2017) e Pirkanniemi e Sillanpaa (2002): (1) a transferência de massa por difusão da molécula de contaminante orgânico na fase líquida para a superfície do fotocatalisador, (2) adsorção do contaminante orgânico na superfície do fotocatalisador ativado por energia luminosa, (3) reação fotocatalítica da fase adsorvida na superfície do fotocatalisador, (4) dessorção de subprodutos intermediários da superfície do fotocatalisador e (5) transferência de massa por difusão dos produtos intermediários da região de interface para a fase líquida dispersa. A Figura 3.1 ilustra cada uma dessas etapas.

Figura 3.1 - Mecanismo geral da reação fotocatalítica heterogênea, com ênfase nos fenômenos de transporte envolvidos em cada uma de suas etapas



Fonte: adaptado de Noël (2017).

De maneira fundamental, a reação fotocatalítica heterogênea possui mecanismo semelhante às reações convencionais de catálise heterogênea, diferenciando-se apenas pelas situações envolvendo a absorção de fótons e o deslocamento de carga para a superfície do fotocatalisador, conforme aponta Bloh (2021). Fato incontestável é que os mecanismos de reação na fotocatalise heterogênea são totalmente viabilizados na superfície do fotocatalisador

que, por sua vez, é constituído de materiais sólidos semicondutores cuja composição varia desde óxidos metálicos (mais comumente empregados) a catalisadores organometálicos ou metais de transição sulfurados (Oladipo *et al.*, 2020).

Os processos reacionais ocorrendo na superfície desses materiais semicondutores durante a fotocatalise heterogênea envolvem sumariamente a absorção de fótons e a consequente geração de portadores de cargas (pares elétron $[e^-]$ – lacuna $[h^+]$) que, por sua vez, determinam a ocorrência de reações redox de espécies contaminantes adsorvidas nos sítios ativos excitados. Isso resulta na degradação, ou mesmo na mineralização completa dessas espécies, gerando como produtos compostos inorgânicos, tais quais CO_2 , H_2O e sais minerais (Loddo *et al.*, 2018).

Desde a descoberta do dióxido de titânio (TiO_2) como material com potencial redox, a partir de trabalhos reportados por Fujishima e Honda (1972), em que propuseram a geração de hidrogênio e oxigênio a partir da divisão fotoquímica da água, uma série de pesquisadores passou a empregar e desenvolver esses materiais semicondutores como fotocatalisadores para remover espécies orgânicas e inorgânicas em meio aquoso e no ar (Fox; Dulay, 1993). Herrmann, Guillard e Pichat (1993) relatam o uso de fotocatalise heterogênea no tratamento de contaminantes orgânicos e inorgânicos em água, empregando o TiO_2 como fotocatalisador. Eles descrevem as rotas de degradação para os contaminantes usados, bem como a contribuição de fatores diversos para a eficiência do processo. Ainda ressaltam as vantagens do processo fotocatalítico com o uso de TiO_2 considerando sua alta estabilidade em água quando submetido à radiação UV, também seu baixo custo e a não necessidade de uso de aditivos químicos para auxiliar o processo de degradação, bem como o alcance da total mineralização para uma ampla gama de poluentes estudados.

Diversos outros trabalhos tratam acerca das propriedades de diferentes fotocatalisadores e seu uso no tratamento de águas para a remoção de poluentes de espécies e fontes variadas, desde corantes (Deebansok *et al.*, 2020; Jain *et al.*, 2007; Nguyen *et al.*, 2020; Sathisha *et al.*, 2024; Senthil *et al.*, 2019; Wang; Lu; Feng, 2011;), produtos de higiene pessoal e resíduos farmacêuticos (Adhikari; Mandal; Kim, 2019; Hadi *et al.*, 2015; Kurniawan *et al.*, 2018;), metais pesados (He *et al.*, 2020; Kanakaraju *et al.*, 2019) e pesticidas (Arques *et al.*, 2007; Esfandian *et al.*, 2024; Maddila; Lavanya; Jonnalagadda, 2015; Pizarro; Barros, 2020; Shifu; Yaowu, 1995).

Mais recentemente, os estudos focam na descoberta e aprimoramento de fotocatalisadores que possuam menor necessidade energética para a sua ativação, possibilitando, com isso, a utilização da luz na região do visível que está disponível em maior quantidade (cerca de 45 % da luz solar) ao contrário da luz UV comumente empregada. Estudos desenvolvidos por diversos autores reportam o emprego de sistemas de fotocatalisadores integrados com o intuito de reduzir ou eliminar os efeitos de recombinação de cargas, efeitos estes responsáveis no comprometimento da eficiência de processos fotocatalíticos. Outra abordagem estudada diz respeito à modificação de materiais semicondutores com o propósito de reduzir a energia de band gap (E_g) necessária para promover a transferência de cargas e a consequente ativação do fotocatalisador. Estratégias, como a combinação de diferentes semicondutores, ou destes com um co-catalisador (eletrocatalisador), também com camadas de passivação de superfície ou a sensibilização com uso de corantes, ou ainda a dopagem desses fotocatalisadores com metais ou não-metais, são algumas reportadas em diversos estudos na última década (Belousov *et al.*, 2023; Devi *et al.*, 2010; Kanakaraju *et al.*, 2022; Karuppiah *et al.*, 2025; Kwon *et al.*, 2021; Matussin *et al.*, 2024; Vaiano; Iervolino; Sannino, 2016; Xie *et al.*, 2024; Yang *et al.*, 2018).

Outra direção na qual as pesquisas contemporâneas sobre fotocatalise heterogênea se dedicam consiste no desenvolvimento de estratégias para a intensificação desses processos. Nesse sentido, melhorias estruturais em fotocatalisadores são propostas, além da diversificação dos mecanismos de síntese com vistas ao aprimoramento de suas propriedades de superfície, como o aumento de porosidade e área superficial. Esses aspectos envolvem também a melhoria nas propriedades de absorção de fótons das fontes de iluminação utilizadas (Golbarg *et al.*, 2024; Luna *et al.*, 2021; Matter; Niederberger, 2023; Silva *et al.*, 2023). Além da melhoria de propriedades intrínsecas do material fotocatalisador, os estudos focam também no desenvolvimento de reatores que consolidem propriedades ideais de distribuição da luz irradiada por toda a superfície do fotocatalisador, sobretudo quando empregado de forma imobilizada, bem como na pretensão de fomentar o aumento de escala (*scale-up*) do processo, para uso em atividades industriais (Ângulo-Ibáñez *et al.*, 2021; Binjhade; Mondal; Mondal, 2024; Casado *et al.*, 2017; Chaudhuri *et al.*, 2022; Deba *et al.*, 2023; Hakki; Allahyari, 2022; Schiel *et al.*, 2021; Silva *et al.*, 2021; Zhakeyev *et al.*, 2021).

Embora a compreensão do mecanismo reacional de superfície em materiais semicondutores aplicados a processos fotocatalíticos seja essencialmente importante, existe a

necessidade também de elucidar a maneira como os referidos processos e materiais se comportam de acordo com o meio e as condições operacionais a que são submetidos. A otimização de parâmetros na condução dos processos fotocatalíticos deve ser também discutida, pois eles podem afetar o desempenho do fotocatalisador, além de controlar e influenciar a eficiência da reação de degradação (Gusain; Kumar; Rayn, 2020).

3.1.2 Parâmetros que afetam a reação de degradação fotocatalítica

A extensão da fotocátalise, expressa em termos de sua eficiência final de degradação sofre a influência de diversos fatores, sejam eles associados às propriedades intrínsecas do semicondutor, ou ao ambiente que o circunda. Um exemplo prático disso diz respeito às condições de tamanho e superfície do fotocatalisador. Logo, qualquer alteração em uma dessas propriedades, seja interna ou externa ao material em questão, pode afetar a sua atividade catalítica e, como consequência, influenciar o resultado da reação fotocatalítica (Khan, 2023). Diversos estudos têm avaliado e discutido a contribuição de cada um desses parâmetros, dentre os quais estão inclusos a natureza e a dosagem do fotocatalisador, o pH da solução na reação, a concentração do contaminante, o comprimento de onda e a intensidade da luz irradiante, o tempo de irradiação, etc. (Álvarez *et al.*, 2018; Anuradha *et al.*, 2025; Choi; Cho; Park, 2004; Homocianu; Pascariu, 2022; Malakootian; Nasiri; Amiri Gharaghani, 2019; Merabet; Bouzaza; Wolbert, 2009; Sohabi *et al.*, 2016; Zhu *et al.*, 2020). Cada um desses parâmetros é apresentado a seguir, bem como os aspectos de contribuição destes para com o processo fotocatalítico.

3.1.2.1 Natureza e estrutura do fotocatalisador

A natureza e as propriedades estruturais do fotocatalisador desempenham papel crucial na eficiência da reação fotocatalítica. Embora apresentem composições moleculares distintas, os nanomateriais semicondutores sintetizados com o propósito de uso em fotocátalise devem dispor de propriedades morfológicas, estruturais e de superfície inerentes de modo a favorecer o progresso da reação. Composição cristalina, tamanho de partícula, área superficial, porosidade, presença ou ausência de grupos radicais ou impurezas na superfície do fotocatalisador são algumas dessas propriedades intrínsecas ao fotocatalisador (Ahmed, 2011; Rajbongshi, 2020; Shamim *et al.*, 2024).

A contribuição fundamental das propriedades morfológicas e estruturais do fotocatalisador sobre a reação fotocatalítica envolve, sobretudo, os aspectos de melhoria da capacidade de adsorção de moléculas poluentes na sua superfície. O tamanho característico das partículas em nanoescala, alta área superficial e porosidade são essenciais para favorecer a velocidade da reação fotocatalítica. Isso ocorre, pois, ao aumentar a área superficial, aumenta-se também a disponibilidade de sítios ativos para reagir com as moléculas de poluente (Benelmekki, 2019; Beydoun *et al.*, 1999; Khan, 2023; Kumar; Kumbhat, 2016;). Evidencia-se uma maior relação entre a área de superfície e o volume reacional, com o consequente aumento nas propriedades de transporte das moléculas contaminantes em dispersão para os sítios ativos na superfície do fotocatalisador. O mesmo pode ser atribuído à porosidade, além do fato de que um aumento nessa propriedade pode também favorecer a absorção e distribuição de fótons ao longo da superfície do fotocatalisador (Golbarg *et al.*, 2024).

Estudos conduzidos por Adhikari e Lachgar (2016) reportam os efeitos de aumento da área superficial e tamanho de nanopartículas em fotocatalisador de BiNbO₄ sintetizado via reação hidrotermal e submetido à luz visível para a redução fotocatalítica de 4-nitroanilina. Os autores destacam que um aumento de área superficial foi responsável pela alta densidade de sítios ativos e que tamanhos menores de partículas favoreceu a transferência de portadores de cargas (e^-/h^+) para a região superficial do material, sem ocorrência de recombinação expressiva.

A estrutura e composição cristalina de materiais semicondutores assumem papel relevante sobre a condução das reações de degradação em processos fotocatalíticos. Tais aspectos podem envolver desde melhorias nas propriedades fotoativas do catalisador, até a redução na energia de gap necessária para promover sua ativação. Além disso, pode conferir, em alguns casos, estabilidade termodinâmica ao material promovendo, inclusive, mecanismos de separação de cargas mais controlados e reduzindo, com isso, os efeitos de recombinação (Huang *et al.*, 2024; Sato; Taya, 2006; Scanlon *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2016).

Em estudo conduzido por Silva *et al.* (2019), o efeito da composição cristalina em termos das fases constituindo nanopartículas de TiO₂ obtidas por processo sol-gel sob condições de secagem supercrítica com CO₂, foi avaliado a partir da fotodegradação dos corantes azul de metileno e laranja de metila. Evidenciou-se que, além da obtenção efetiva de um material com condições morfológicas e estruturais melhoradas (alta área superficial, porosidade e volume de poros e tamanho de partícula reduzido), a presença de fases anatase e rutilo em concentrações

de 93 % e 7 %, respectivamente, provou ser a característica fundamental no aumento das taxas de degradação dos corantes estudados. A eficiência do processo conseguiu apresentar taxa de degradação até 30 % mais rápida que aquelas conduzidas com fotocatalisador comercial usando nanopartículas de TiO₂ P25. Os autores atribuíram tal condição à forte integração entre fases (anatase e rutilo) que contribuem para uma transferência mais efetiva de cargas (e^-/h^+), melhorando, em consequência disso, a sua separação e evitando, inclusive, a recombinação do par fotogerado.

Estudos diversos ainda destacam aspectos como as condições e parâmetros operacionais de síntese de nanofotocatalisadores, bem como os métodos empregados para a sua produção, sendo fundamentais na determinação de suas características morfológicas e estruturais finais. Além disso, importa salientar que a depender do tipo de fotocatalisador empregado na reação fotocatalítica, essas características inerentes à estrutura podem variar consideravelmente (Azeez *et al.*, 2018; Gnanaprakasam; Sivakumar; Thirumarimurugan, 2015; Yousefi; Allahverdi; Hejazi, 2013).

3.1.2.2 *pH do meio reacional*

O pH, enquanto parâmetro operacional atribuído ao meio em que se conduz a reação fotocatalítica, é capaz de alterar propriedades, como as cargas superficiais do fotocatalisador, o seu grau de ionização, a capacidade de adsorção de poluentes e de oxidação do fotocatalisador. Além disso, pode ainda influenciar a formação de grupos funcionais e a adesão ou acúmulo de impurezas (Hamid *et al.*, 2017; Loosli; Le Coustumer; Stoll, 2013; Venkatachalam *et al.*, 2007).

Em termos gerais, atribui-se que o efeito do pH sobre a reação fotocatalítica está associado à densidade de carga superficial do fotocatalisador e como ela se relaciona com a forma iônica (cátion ou ânion) do composto orgânico que constitui o contaminante (Termtanun, 2013). Dada essa característica, mecanismos de atração ou repulsão eletrostática podem ocorrer entre a superfície do fotocatalisador e as moléculas orgânicas dispersas no meio e, dessa maneira, podem melhorar ou inibir a eficiência de degradação, respectivamente (Wu *et al.*, 2010).

Um parâmetro muito utilizado na determinação dos efeitos de alteração do pH sobre o desempenho de reações de oxidação por fotocatalise é o ponto de carga zero, ou PCZ. O PCZ

consiste em um valor de pH no qual ocorre a completa neutralização da carga superficial. Em se tratando de característica intrínseca do tipo e composição do fotocatalisador, o mais comumente estudado é o TiO_2 , que possui PCZ entre 4,5 e 7,0. Portanto, no PCZ atribui-se a minimização dos efeitos de interação entre moléculas de contaminantes e a superfície do fotocatalisador em virtude da ausência de força eletrostática. Já no estado de ionização do fotocatalisador atribui-se que a sua superfície pode estar protonada ou desprotonada, uma vez sujeita, respectivamente, a um meio ácido ou alcalino, conforme mostram as Equações (2.1) e (2.2) apresentadas abaixo (Lu *et al.*, 2009):



Logo, em seu estado protonado (pH operacional inferior ao PCZ), a carga na superfície do fotocatalisador é positiva e favorece as forças de atração eletrostáticas em direção aos compostos negativamente carregados. Em termos práticos, tal condição intensifica os efeitos de adsorção na superfície do TiO_2 quando fotoativado, sobretudo, em baixos níveis de concentração de compostos orgânicos aniônicos. Na situação contrária, diz-se do estado de desprotonação (pH operacional superior ao PCZ), no qual a carga na superfície do fotocatalisador é negativa, promovendo o afastamento de compostos aniônicos e reduzindo, em consequência disso, os efeitos de adsorção (Roushenas *et al.*, 2018).

3.1.2.3 Dosagem de fotocatalisador

Em qualquer sistema reacional fotoativo, a taxa de degradação fotocatalítica apresenta uma relação proporcionalmente direta com a quantidade ou concentração de fotocatalisador que é utilizada. Um fato que contribui majoritariamente para esta condição é o aumento de sítios ativos através da presença de grupos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) permitindo, com isso, uma maior disponibilidade de locais para a retenção de moléculas poluentes na superfície do fotocatalisador. A formação e distribuição de cargas é também favorecida, elevando a eficiência da degradação no meio (Zhang *et al.*, 2018).

No entanto, aumentar a dose de fotocatalisador acima de um valor ótimo pode afetar negativamente as taxas de reação e, em virtude disso, a eficiência do processo degradativo (Chong *et al.*, 2010). Fato esse que decorre geralmente do aumento de opacidade da suspensão ou da aglomeração de nanopartículas do fotocatalisador disponíveis em grande concentração. Para o primeiro caso, a redução na eficiência de degradação está relacionada com um aumento da dispersão de luz no meio ou ainda com o bloqueio da radiação. No segundo caso, que ocorre em virtude da colisão entre moléculas ativadas com moléculas em seu estado fundamental, resulta em uma diminuição da área superficial específica das nanopartículas de fotocatalisador. Em cada um dos casos, os efeitos gerados favorecem a desativação e/ou a redução de sítios ativos disponíveis na superfície do fotocatalisador para reagirem com as moléculas de contaminantes (Chen *et al.*, 2020; Sohrabnezhad; Pourahmad; Radaee, 2009).

3.1.2.4 Intensidade luminosa e tempo de irradiação

Ao se considerar a demanda energética necessária para tornar a reação fotocatalítica possível, um parâmetro crucial é a intensidade da luz irradiada. Isso se deve ao fato de que a energia gerada pelos fótons derivados dessa irradiação, quando igual ou superior à energia da banda proibida (energia de *band gap*), é quem possibilita a excitação do material semicondutor. A partir disso, os mecanismos de transferência de carga entre as bandas de valência (Bv) e de condução (Bc) são gerados, desencadeando a reação fotocatalítica.

A quantidade de fótons (N_a) gerados no sistema depende, sobretudo, da potência da fonte de iluminação, P , e da energia gerada por fóton, E , sendo derivada a partir da equação de Planck (Equação 2.3):

$$N_a = P \cdot E = \frac{P \cdot h \cdot c}{\lambda} = \frac{I \cdot A \cdot h \cdot c}{\lambda} \quad (2.3)$$

onde I é a intensidade da luz irradiada ou a energia por unidade de área por unidade de tempo expressa em unidades de W/m^2 , A é a área de superfície irradiada do material, h a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), c a velocidade da luz ($2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) e λ o comprimento de onda da irradiação, e que se constitui característica dependente fonte de luz empregada. A natureza do fotocatalisador se constitui parâmetro influente sobre a escolha do tipo de irradiação a ser utilizado. Fotocatalisadores baseados em TiO_2 , por exemplo, requerem fontes de irradiação com

comprimento de onda entre 315 nm - 400 nm, correspondendo à irradiação na região do UV-A (Termtanun, 2013).

Estudos diversos reportam que, em baixas intensidades luminosas (0 mW/cm^2 – 20 mW/cm^2) a reação fotocatalítica é exclusivamente governada pelo fluxo de fótons absorvido pelo fotocatalisador. Isso implica que os parâmetros capazes de gerar perturbação na capacidade de transferência de cargas (principalmente os e^-) são insignificantes, não havendo efeitos de recombinação de cargas consideráveis. Desse modo, a taxa da reação se comporta de maneira diretamente proporcional à intensidade luminosa (primeira ordem). Do contrário, quando altas intensidades luminosas (a partir de 25 mW/cm^2) são irradiadas no meio, a taxa da reação de degradação se comporta de forma independente da intensidade luminosa utilizada e a cinética intrínseca da reação é limitante do processo. Isso ocorre, principalmente, por ocasião das altas taxas de fótons geradas que provocam constante separação e recombinação de cargas. Os efeitos de recombinação são, portanto, limitadores da reação (Bahnemann; Bockelmann; Goslich, 1991; Bloh, 2019; Garcia; Takashima, 2003; Kumar, 2017).

Além da intensidade luminosa, outro aspecto que pode afetar a reação fotocatalítica diz respeito ao tempo de irradiação. Tal parâmetro apresenta, inclusive, relação proporcionalmente direta com a porcentagem de degradação, ou seja, quanto maior o tempo de irradiação, maiores são as taxas de degradação a serem alcançadas. Isso ocorre até que se atinja um ponto ótimo e essa relação passa a ser constante (Khan, 2023).

3.1.2.5 *Tipo e concentração inicial de poluente*

A eficiência da reação fotocatalítica, expressa em função da taxa de degradação de um determinado substrato contaminante disperso em água, está sujeita à concentração inicial deste substrato no meio. Outro aspecto a ser considerado é o tipo de substrato e sua composição química, sobretudo se os efeitos dos produtos de reação intermediária competindo por sítios ativos na superfície do fotocatalisador forem considerados, uma vez que nem todo contaminante, seja ele de origem orgânica ou inorgânica, consegue ser mineralizado, gerando água e CO_2 como produto (Termtanun, 2013; Tian *et al.*, 2009).

De um modo geral, o mecanismo de degradação da grande maioria de substratos poluentes devido à ação de um fotocatalisador semiconductor é expresso por uma cinética de

pseudo-primeira ordem, representada em termos da equação de Langmuir-Hinshelwood (Equação (2.3)) comumente empregada para explicar a cinética catalítica heterogênea que ocorre na interface líquido-sólido (Boarini *et al.*, 1998; Hoffmann *et al.*, 1995).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = -k_r K t = k' t \quad (2.4)$$

Da Equação (2.4) tem-se que k' representa a constante de taxa de primeira ordem aparente, t o tempo necessário para a concentração inicial de poluente (C_0) reduzir para (C), K a constante de equilíbrio para a adsorção do poluente na superfície do catalisador e k_r a taxa limitadora da reação (Malato *et al.*, 2009).

Considerando que a reação ocorre na superfície do catalisador, o fator determinante é a taxa de adsorção, que pode ser substancialmente prejudicada quando ocorre um aumento exponencial da concentração de poluente no meio. Em maiores concentrações de substrato contaminante ocorre o favorecimento das taxas de adsorção e, concomitantemente, um aumento no número de moléculas disponíveis para serem degradadas em virtude da excitação dos sítios ativos. Entretanto, aumentar a concentração de poluente no meio acima de um determinado limite pode comprometer as taxas de degradação e resultar em menor eficiência de processo (Boruah *et al.*, 2016).

Tal redução de eficiência pode estar associada à saturação de sítios catalíticos devido à adsorção de moléculas contaminantes em altas concentrações na superfície do fotocatalisador, tornando-a indisponível para a formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) a partir da geração de lacunas (h^+) por ocasião da fotoativação e ocorrência da separação de cargas. Isso provoca a redução da atividade oxidativa e a consequente queda de eficiência no efeito degradativo (Daneshvar; Salari; Khataee, 2003; Reza; Kurny; Gulshan, 2017).

Além do efeito de sobrecarga molecular superficial, altas concentrações iniciais de contaminante no meio reduz a quantidade de fótons que chegam à superfície do fotocatalisador, pois o comprimento do caminho óptico que um fóton percorre é reduzido (lei de Beer-Lambert). Como consequência, os fótons são absorvidos em maior proporção pelas moléculas contaminantes, não alcançando o fotocatalisador e, assim, o efeito de separação de cargas é

impossibilitado, o que provoca a perda de eficiência da reação fotocatalítica (Hashemzadeh; Rahimi; Gaffarinejad, 2014; Hussain; Russo; Saracco, 2011; Pouretedal *et al.*, 2009).

3.1.3 Abordagem de fluxo contínuo na intensificação de processos fotocatalíticos para o tratamento de água

A intensificação de processos constitui-se fator-chave para o desenvolvimento da manufatura sustentável. Isso ocorre em razão de os processos devidamente intensificados possibilitarem o aumento da capacidade de produção utilizando-se de menos recursos, como solventes, energia, tempo e/ou espaço (Grützner; Ziegenbalg; Güttel, 2018).

Em reações fotoquímicas, como é o caso da fotocatalise heterogênea, a complexidade dos mecanismos envolvidos traz à tona uma série de desafios, que se mostram limitantes na possibilidade de aplicação desses processos em larga escala. Seja pelo efeito de atenuação no transporte de fótons ao longo do meio reacional, uma vez que os campos de concentração de espécies absorventes de radiação não são uniformes nos fotorreatores, ou pelos aspectos de compatibilidade do projeto do reator em relação às fontes de luz. Tudo isso dificulta a escalabilidade de processos fotoquímicos, interferindo também nas condições de eficiência (Plutschack *et al.*, 2017; Su *et al.*, 2014). A química de fluxo contínuo surge como uma alternativa interessante no sentido de mitigar algumas dessas limitações e promover a intensificação de processos fotocatalíticos.

Um conceito global para a química de fluxo contínuo pode ser proposto como um sistema tecnológico que possibilite realizar misturas e reações de fases físicas em regime contínuo sob condições altamente controladas (Hessel *et al.*, 2009; Oelgemöller; Goodine; Malakar, 2017).

No que concerne às contribuições fundamentais e vantagens da química de fluxo contínuo para a intensificação de reações fotocatalíticas heterogêneas, Thomson (2023) destaca a melhoria na entrega/distribuição energética, o controle preciso sobre a exposição da solução reagente à irradiação, além de aspectos envolvendo o aumento da relação superfície-volume que reatores projetados para operação em fluxo contínuo, como os casos de sistemas em

microcanais, tendem a oferecer. Somado a isso, o aumento de escala para sistemas operando em fluxo contínuo tende a ser mais prático do que aqueles que operam em regime em batelada.

Outras vantagens são apresentadas por pesquisadores na área, como o fato de as vazões do substrato e das soluções reagentes possibilitarem determinar o tempo de residência dentro do reator. Isso resulta em um controle preciso do tempo de contato das fases sob condições físicas definidas (Rehm, 2020). Os pequenos volumes de reação processados em sistemas de filmes finos nos microcanais abertos ou fluxos finos em capilares conseguem ser totalmente irradiados durante o tempo de residência no reator e possibilitam uma maior conversão e seletividade com altas taxas de degradação consecutivas (Mizuno *et al.*, 2016; Rehm, 2014).

A moderna tecnologia LED possibilita a construção de fontes de luz que se adaptem aos fotorreatores de fluxo, seja em termos de aspectos dimensionais ou de especificação geométrica quanto à condição de irradiação (lâmpadas planares, côncavas, cilíndricas, etc.). Também implica em vantagens, como o menor consumo de energia e a redução dos problemas de segurança e gerenciamento de calor em comparação com lâmpadas convencionais de mercúrio ou xenônio (Sun *et al.*, 2019).

Outra possibilidade do ponto de vista tecnológico que a química de fluxo confere aos sistemas de degradação fotocatalíticos é a imobilização de catalisadores heterogêneos em espécies de suporte dentro de um pequeno volume do reator, com vantagens que envolvem desde um processamento e separação de produtos menos complexos até, inclusive, à sua reutilização (Rehm, 2020). Esse tópico é abordado com maiores detalhes na seção a seguir, que trata de fotocatalisadores imobilizados com TiO_2 .

Importante ressaltar que a química de fluxo contínuo aplicada de maneira isolada não se consagra elemento suficiente no propósito de intensificação de processos fotocatalíticos. Os efeitos sinérgicos entre o design ideal do fotoreator, que permita melhorias no transporte de massa e de fótons, combinados com fontes de luz eficientemente customizadas, além da integração com outros processos oxidativos, são cruciais no sentido de alcançar a intensificação de processos, como apontam Costa Filho e Villar (2020). Nesse sentido, o emprego de reatores operando em fluxo contínuo, integrados a fontes de luz de alta potência, tornaram-se favoráveis no aumento efetivo da escala de transformações fotocatalíticas, inclusive em ambientes industriais (Bottecchia *et al.*, 2022; Harper *et al.*, 2022). Ao garantir a alta intensidade luminosa

uniformemente distribuída em toda a seção transversal do reator, o aprimoramento da cinética da reação com a consequente redução nos tempos de processo é permitido, o que é ideal quando se trata de promover a intensificação (Gerven *et al.*, 2007).

3.2 FOTOCATALISADORES IMOBILIZADOS COM DIÓXIDO DE TITÂNIO

Dentre uma variedade de materiais semicondutores desenvolvidos e aplicados em reações oxidativas fotoinduzidas, o dióxido de titânio (TiO_2) tem se consagrado ao longo dos anos como um dos mais amplamente utilizados, graças à sua alta capacidade oxidante. Além de possuir propriedades excepcionalmente vantajosas no que concerne à alta reatividade e hidrofilicidade, excelente estabilidade química, não toxicidade, baixo custo e capacidade de absorção de luz, suas propriedades físico-químicas, como alto índice de refração e a habilidade para gerar portadores de carga quando irradiados por luz UV, o torna um material multifuncional, possível de ser aplicado com diferentes propósitos, sobretudo no tratamento de efluentes contaminados, na produção de hidrogênio, redução de CO_2 , descontaminação do ar, etc. (Guo *et al.*, 2019; Ramos-Delgado *et al.*, 2012, Schneider *et al.*, 2014; Zhao; Zhang; Zhang, 2020).

Apesar das vantagens supracitadas, a utilização do TiO_2 como fotocatalisador ainda encontra algumas limitações no que concerne às suas propriedades estruturais. O seu amplo espaço de *band gap* restringe a utilização da luz na região do visível e ainda favorece os efeitos de recombinação de cargas, reduzindo a eficiência dos processos de degradação na fotocatalise (Peiris *et al.*, 2020). Ademais, a utilização de nanopartículas de TiO_2 na forma dispersa em solução dificulta a sua distribuição uniforme no meio bem como o aproveitamento da luz irradiada. A agregação de partículas com tamanhos nanométricos é também favorecida em virtude dos efeitos de colisão entre elas. Além desses fatores, a necessidade de se empregar tecnologias alternativas para a recuperação do fotocatalisador após a reação implica em limitações de ordem econômica, energética e de segurança do processo fotocatalítico (Chang; Chong, 2021; Minero; Vione, 2006; Suárez, 2013).

Importa salientar que algumas propriedades, como a energia de banda proibida (energia de *band gap*) necessária para promover a fotoativação do material, a morfologia de partícula, a composição de fases cristalinas, bem como a pureza destas são fundamentais no aprimoramento de aspectos estruturais e eletrônicos do material empregado como

fotocatalisador. Todos esses fatores estão intimamente relacionados à forma como tais materiais são preparados e dependem dos métodos e condições empregados durante a sua obtenção. Logo, tais características podem ser igualmente determinantes na promoção de reações fotocatalíticas de forma eficiente (Awan; Afsheen; Maryam, 2024).

Desse modo, o presente tópico aborda conceitos acerca das propriedades estruturais do TiO_2 enquanto material semicondutor amplamente empregado para fins fotocatalíticos. Também traz destaque para a descrição dos mecanismos de superfície fundamentais que envolvem as reações oxidativas para a degradação e mineralização de contaminantes. Trata ainda acerca dos métodos de modificação empregados no desenvolvimento de fotocatalisadores, em especial aqueles que se utilizam de técnicas de imobilização do material semicondutor em suportes de diferentes naturezas, e que vem sendo utilizados para propósitos de intensificação de reações fotocatalíticas e o consequente aumento da eficiência de processo.

3.2.1 Estrutura e mecanismos fundamentais de fotocatalisadores baseados em TiO_2

A estrutura cristalina do TiO_2 está naturalmente organizada em três fases principais: fase brookita, fase anatase (geralmente encontrada em maior proporção nos materiais fotocatalíticos) e fase rutilo. Dentre as três fases, a anatase se consolida como a mais fotoativa, enquanto a rutilo tende a ser termodinamicamente mais estável (Carp; Huisman; Reller, 2004). Ma *et al.* (2014) destacam as propriedades intrínsecas que a fase anatase possui para o melhor desempenho das reações de fotocatalise, começando pela maior área de superfície disponível, o que confere a capacidade de geração de sítios muito mais ativos consistindo em vacâncias de oxigênio muito mais acentuadas. Isso permite um aumento na eficiência de separação de cargas. Os autores ainda relatam que a presença de uma banda proibida maior que aquela observada na fase rutilo, faz com que a capacidade fotoredox na fase anatase seja ligeiramente mais pronunciada, implicando em uma atividade fotocatalítica muito maior.

Além de compreender a influência da composição de fases cristalinas e a morfologia do TiO_2 enquanto material semicondutor sobre as reações fotocatalíticas, é essencial ter conhecimento acerca da sua estrutura eletrônica e como ela atua no direcionamento dos mecanismos de superfície que governam os processos de degradação. Consoante a isso, o TiO_2 constitui-se por uma estrutura de bandas, comum a todo material semicondutor. Em um orbital

molecular ocupado mais alto (do inglês *highest occupied molecular orbital* – HOMO) está a banda de valência (B_v), que é separada da banda de condução (B_c) situada no orbital molecular desocupado mais baixo (do inglês *lowest unoccupied molecular orbital* – LUMO) por uma banda proibida (E_g), a qual possui necessidade energética mínima para sua excitação de cerca de 3,2 eV no caso da fase anatase (Zhang *et al.*, 2018).

A fotocatalise na superfície do TiO_2 tem início quando da sua exposição à fonte de irradiação com energia suficiente para superar a energia de banda proibida. Os fótons absorvidos induzem o fotocatalisador a um estado de excitação, desencadeando mecanismos de transferência de elétrons (e^-) da banda de valência para a banda de condução, o que gera espécies de lacunas positivamente carregadas (h^+) na banda de valência. As reações de oxidação decorrem da migração das lacunas (h^+) fotogeradas para a superfície do fotocatalisador, onde reagem com moléculas de água adsorvidas gerando, principalmente, radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), além de outras espécies reativas de oxigênio, como radicais hidroperóxidos ($\bullet\text{OOH}$) e H_2O_2 .

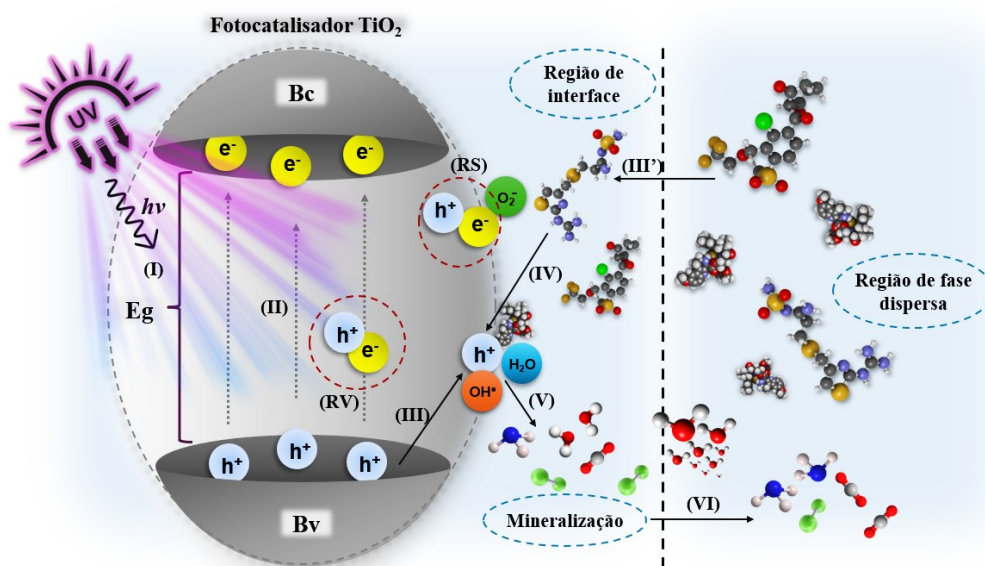
As lacunas atuam como espécies aprisionadoras das moléculas poluentes orgânicas e, juntamente com os radicais $\bullet\text{OH}$ gerados na superfície do TiO_2 , promovem a sua oxidação, o que resulta na formação de produtos não tóxicos, como H_2O , CO_2 e sais minerais (Nakata; Fujishima, 2012; Verbruggen, 2015). Durante a etapa de migração de cargas fotogeradas para a região de superfície do TiO_2 , é muito comum ocorrer a recombinação da grande maioria dessas cargas, tanto na superfície como no volume interno do fotocatalisador. Isso resulta na conversão da energia desses portadores em energia vibracional dos átomos de rede (fônons) ou fótons, ocasionando a perda de eficiência do mecanismo de degradação fotocatalítica (Guo *et al.*, 2019).

Em suma, os mecanismos que promovem o desencadeamento de reações fotocatalíticas via oxidação envolvem a separação, termalização, aprisionamento, recombinação e transporte de cargas, além da formação de radicais superficiais. A Figura 3.2 mostra os principais mecanismos envolvidos na reação de fotocatalise na superfície do TiO_2 .

Apesar das limitações impostas pelos efeitos de recombinação de cargas, que há muito vem sendo estudadas, outra importante característica que interfere na eficiência de processos fotocatalíticos diz respeito à maneira como as partículas de fotocatalisadores estão dispostas no meio reacional. Em geral, partículas de fotocatalisadores apresentam tamanhos na escala

nanométrica, o que confere boas propriedades quanto ao aumento de área superficial. No entanto, conforme explica Verbruggen (2015), alta área superficial e boa capacidade de adsorção apenas não são capazes de conferir boas propriedades fotocatalíticas a um material semiconductor, apesar de serem indispensáveis para a eficiência da reação. Para além destes, o material deve ser capaz de utilizar eficientemente os fótons absorvidos. Isso implica que a irradiação emitida precisa atingir alto poder de penetração no material semiconductor, além de os fótons por ele absorvidos apresentarem elevada capacidade na geração ativa de portadores de carga. Concomitante a isso, o emprego de nanofotocatalisadores em dispersão no meio reacional dificulta a penetração de luz de modo uniforme nas partículas, dada a possibilidade de aglomeração, fato este que dificulta também os efeitos de adsorção (Gao *et al.*, 2011; Mallakpour; Nikkhoo, 2014).

Figura 3.2 - Mecanismos envolvidos na reação de fotocatalise superficial do TiO_2 incluindo: (I) fotoexcitação de elétrons; (II) transporte de elétrons; (III) migração e aprisionamento de lacunas fotogeradas na superfície; (III') migração de moléculas poluentes para a região superficial; (IV) adsorção de molécula poluente; (V) formação de radicais $\bullet\text{OH}$ e oxidação de moléculas orgânicas adsorvidas; (VI) mineralização de contaminantes e recombinação de cargas na superfície (RS) e na porção volumétrica (RV) do fotocatalisador



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

A recuperação do fotocatalisador em dispersão apresenta inviabilidade tecnológica para aplicações em processos de escala industrial devido ao alto custo dos métodos empregados (Suárez, 2013). Logo, trabalhar as propriedades do design morfológico de um material utilizado como fotocatalisador consiste em importante contribuição no que concerne à melhoria do

desempenho de processos fotocatalíticos com possibilidade de alta eficiência nas propriedades de degradação.

3.2.2 Suportes para fotocatalisadores de TiO_2 e métodos de imobilização

Diante da necessidade de aprimoramento das propriedades de transporte e absorção de luz, fatores essenciais para a melhoria da reação fotocatalítica heterogênea, importa reduzir os efeitos de aglomeração causados pela colisão de nanopartículas quando dispersas em solução. Outro problema a ser superado diz respeito ao uso de pós-tratamentos onerosos para a recuperação e possibilidade de reutilização do fotocatalisador. Nesse propósito, a imobilização em suportes de diversas naturezas surge como uma alternativa consideravelmente viável.

De um modo geral, as estratégias para desenvolvimento de fotocatalisadores de TiO_2 imobilizados em suportes tem por finalidades: 1) promover a montagem de nanopartículas de fotocatalisador em dimensões maiores de modo a facilitar a concentração de moléculas poluentes em seu entorno; 2) intensificar as propriedades adsorventes com o propósito de facilitar a remoção e degradação sinérgica de contaminantes; 3) ampliar a área específica irradiada por fonte de luz, impactando a absorção de fótons e a consequente geração de portadores de cargas; 4) aumentar a relação área superficial/volume de reação, de modo a melhorar as condições de transporte de massa; e, 5) melhorar as condições de seletividade da reação fotocatalítica (Dong *et al.*, 2015).

Nos últimos anos, os estudos acerca de fotocatalisadores imobilizados têm se dividido em duas importantes áreas de desenvolvimento. A primeira delas consiste na obtenção e melhoria de materiais que possuam boas propriedades ópticas e mecânicas e que ofereçam estabilidade química considerável para atuarem como suportes na fixação de nanopartículas de semicondutores. A outra diz respeito ao emprego de métodos ou técnicas para a deposição do nanofotocatalisador na superfície do suporte (Robert; Keller; Keller, 2013).

Uma ampla variedade de suportes e materiais para a sua composição tem sido mencionada na literatura. Aqui, traz-se destaque para as placas e fibras de vidro, membranas e monólitos cerâmicos, sílica gel mesoporosa, zeólitas, argila, lâminas e fibras ópticas de quartzo. Também os polímeros e tecidos sintéticos ou naturais na forma de filmes, membranas, ou

blankets, vidro revestido com óxido de índio e estanho e as membranas de celulose. Todos esses constituem classes de materiais comumente empregadas em usos como suportes para propósitos fotocatalíticos (Brites-Nóbrega *et al.*, 2013).

O uso de materiais poliméricos para aplicações fotocatalíticas tem ganhado relevante atenção nos últimos anos, sobretudo na formulação de compósitos. A combinação de um semicondutor e um polímero, seguida da aplicação de um método de polimerização, permite a obtenção de matrizes poliméricas com alta porosidade e propriedades mecânicas estáveis. Isso é possível em razão de os polímeros serem considerados uma das classes mais versáteis de materiais funcionais. Providos de propriedades físico-químicas, mecânicas, texturais e eletrônicas ajustáveis, são capazes de ampliar consideravelmente a aplicabilidade dos fotocatalisadores suportados. Conferem ainda a possibilidade de serem projetados em diferentes morfologias que mais se adequem às aplicações práticas a que se destinam, incluindo espumas, aerogéis, esferas, filmes, *scaffolds* impressos em 3D e membranas nanoestruturadas (Ainali *et al.*, 2021; Luo *et al.*, 2020; Zakria *et al.*, 2021).

Para Parvulescu, Ciobanu e Petcu (2020), os suportes constituídos por materiais poliméricos agregam vantagens, como o fato de a grande maioria deles serem quimicamente inerte e mecanicamente estável, estarem disponíveis comercialmente e com baixo custo e possuírem alta resistência à radiação UV. Diante disso, a adição de polímeros como matrizes tem sido amplamente utilizada por pesquisadores na preparação de TiO₂ imobilizado para produzir um fotocatalisador com melhor resistência, capacidade de adsorção e morfologia de superfície.

No que concerne aos métodos de deposição ou imobilização de materiais semicondutores em suportes fotocatalíticos, Suárez (2013) explica que existem duas abordagens geralmente utilizadas. A primeira diz respeito à síntese prévia do material fotoativo, como o TiO₂, seguida da deposição na superfície do suporte com o auxílio de ligantes para favorecer a sua fixação. No segundo caso, não se faz uso de ligantes e a fase precursora é depositada no substrato por métodos, como sol-gel, CVD (*Chemical Vapour Deposition*) ou PVD (*Physical Vapour Deposition*), seguida pela geração da fase ativa a partir do tratamento da superfície com métodos físicos ou químicos.

Um método de imobilização simples comumente empregado na fixação do fotocatalisador em suportes consiste no tratamento térmico logo após a deposição. Normalmente essa deposição ocorre por impregnação em uma suspensão contendo o material semiconductor, utilizando-se da técnica de revestimento por imersão (*dip-coating*). Entretanto, dependendo da temperatura empregada, alguns tipos de suportes não apresentam resistência térmica adequada. Diante disso, métodos como o sol-gel, deposição a vapor de fase (CVD e PVD), spray, revestimento por centrifugação (*spin coating*), deposição de camada atômica (ALD) e deposição eletroforética se apresentam como alternativas (Robert; Keller; Keller, 2013).

O método sol-gel, tratado dentro do escopo deste estudo, está entre os mais amplamente empregados no revestimento de suportes para aplicações fotocatalíticas. Isso ocorre em virtude de sua flexibilidade na implementação, tal como a qualidade de ser ajustável a uma ampla gama de substratos com diferentes formas, tamanhos e natureza química, além do baixo custo envolvido, se comparado a outros métodos como ALD, deposição eletroforética, tratamento de plasma, etc. O processamento sol-gel é bastante relatado em estudos, e o uso de alcóxidos, tetracloretos ou halogenetos de titânio são comumente reportados enquanto precursores de TiO_2 (Budnyk *et al.*, 2012; Heiligttag *et al.*, 2014; Kim *et al.*, 2013; Kwon *et al.*, 2021; Luo; Cooper; Fan, 2009; Parale *et al.*, 2020; Wei *et al.*, 2014; Zu *et al.*, 2015).

No tocante ao revestimento, é comum fazer-se a utilização de técnicas, como a imersão em suspensão ou por espalhamento, para se alcançar a imobilização do TiO_2 sol-gel em substratos. Dentre os dois, o revestimento por imersão é preferível quando se trata de substratos com geometrias complexas. Havendo a possibilidade de controle dos parâmetros que afetam o processo de imobilização por imersão, ou seja, as propriedades físico-químicas da solução precursora, a atmosfera de imersão/retirada ou o número de ciclos de revestimento, a técnica sol-gel se apresenta como aquela que possui maior versatilidade e critério de ajustabilidade para a imobilização do TiO_2 em suportes (Robert; Keller; Keller, 2013).

Outra característica fundamental na concepção de suportes para fotocatalisadores, além do material e do método de imobilização utilizado, diz respeito à sua composição estrutural. Tal propriedade consiste em conceber a morfologia macroscópica do suporte fotocatalítico de modo que a distribuição geométrico-espacial promova os efeitos de interação (captação e dispersão da luz e adsorção de poluentes) necessários à reação de fotocatalise

(Parvulescu; Ciobanu; Petcu, 2020). Nesse sentido, projetos de suportes para fotocatalisadores têm sido avaliados, considerando melhorias quanto aos aspectos de aumento de área superficial, das propriedades de mistura do meio reacional e redução nas condições de queda de pressão. Propriedades como uma maior dispersão da luz e melhorias na transferência de massa também são levadas em consideração.

Os sólidos monolíticos celulares são, nessa perspectiva, propostas de suportes fotocatalíticos que permitem processar altos fluxos com baixas quedas de pressão, além de aumentar a relação entre área de superfície e volume do reator, podendo ser cerca de 10 a 100 vezes maior do que os substratos de placas ou esferas com as mesmas dimensões externas (Lin; Valsaraj, 2005).

Pertencentes à família dos materiais de composição multicanais, os monólitos celulares são constituídos pela conexão de um conjunto de suportes ou placas e se caracterizam pela estrutura geométrica das células (tamanho ou forma) e a maneira como elas se distribuem. Quanto aos materiais empregados no preparo desses tipos de suportes, estruturas metálicas e compostos cerâmicos minerais são os mais utilizados, tendo em vista serem derivados do campo da catálise térmica (Taranto; Frochot; Pichat, 2009). No entanto, uma limitação oriunda desses tipos de materiais diz respeito à baixa eficiência luminosa. A distribuição de irradiação e o fluxo luminoso dentro do monólito costumam ser deficientes, a depender de situações como o sombreamento da luz difusa que atinge as entradas dos canais provocado pelas paredes em determinadas regiões (Hussain *et al.*, 1999).

Uma alternativa para contornar a limitação de eficiência luminosa em monólitos cerâmicos não transparentes foi proposta por Sanchez *et al.* (2006), utilizando suportes monolíticos poliméricos compostos por tereftalato de polietileno (PET). Com a vantagem de serem transparentes à radiação UV e possuindo leveza ideal para a implementação em reatores fotocatalíticos de baixo custo, os autores mostraram que os monólitos de polímero PET podem ser utilizados de forma eficiente na degradação de tricloroetileno (TCE) como poluente modelo. A deposição de TiO_2 foi realizada pela técnica de *dip-coating* (impregnação por imersão) após o revestimento do polímero com uma camada de SiO_2 para prevenir a oxidação do substrato ao passo em que manteve a transparência à luz UV. A conversão do TCE em CO_2 alcançou eficiência de 90 % em 45 min com um tempo de residência de 21 s. Os autores ainda destacaram

boas condições de estabilidade dos monólitos poliméricos, tendo sido submetidos a mais de 12 h de ensaios sob diferentes condições sem sofrer desativação.

Recentemente, trabalhos envolvendo a aplicação de materiais poliméricos como suportes monolíticos para fotocatalisadores foram propostos por Grandcolas e Lind (2022) e também por Basterrechea, Montesinos e Quici (2023). No primeiro caso, estruturas monolíticas impressas em 3D foram revestidas por imersão em solução de TiO_2 P25. A atividade fotocatalítica foi avaliada pela degradação do corante azul de metileno sob luz UV para as condições do monólito estático e em rotação. Diferentes condições de carga do fotocatalisador no monólito também foram avaliadas. Todas as condições de cargas avaliadas demonstraram melhoria na degradação do azul de metileno para os ensaios conduzidos sob rotação alcançando 94,1 % de eficiência. Os ensaios de reusabilidade confirmaram boa estabilidade do material por 5 ciclos de aplicação, totalizando 20 h de uso sem perdas expressivas de eficiência. No segundo caso, suportes do tipo monólitos impressos com filamentos poliméricos do tipo BPET (100 % reciclado) e PET-G (tereftalato de polietileno glicol) foram imobilizados por imersão em solução de TiO_2 P25 e UV-100 e secos a 50 °C em vácuo. Ensaio fotocatalítico em fase gasosa para a remoção de NO_x foram realizados para cada uma das condições de impregnação, material de suporte utilizado e condição de iluminação UV. A maior eficiência relatada foi para o monólito impresso em filamento PET-G imobilizado com uma única camada de TiO_2 UV-100 e irradiação da luz UV em ambos os lados.

Diante do exposto, evidencia-se que a escolha do suporte para propósitos de aplicação fotocatalítica é de suma importância e deve considerar, sobremaneira: (1) o tipo de material e as propriedades de interação deste para com o meio de reação, de modo que não interfira no processo, nem seja afetado pelas condições do meio; (2) a morfologia e aspectos geométricos, considerando que tais condições podem interferir em propriedades como a área de superfície disponível para mecanismos de transferência de massa, absorção e espalhamento de luz e, consequentemente, o transporte de cargas necessários ao desempenho da reação fotocatalítica (Suárez, 2013; Ullah *et al.*, 2023).

3.3 USO DE MANUFATURA ADITIVA NO DESIGN DE SUPORTES E REATORES FOTOCATALÍTICOS TRIDIMENSIONAIS

A tecnologia de impressão 3D, também conhecida por manufatura aditiva (MA), tem sido amplamente reportada em estudos no campo da fotocatalise nos últimos anos (Kuang *et al.*, 2020; Tijing *et al.*, 2020). Sendo uma técnica de fabricação versátil, com capacidade de construção de geometrias complexas usando materiais de baixo custo-benefício, rapidez considerável e controle preciso na montagem da estrutura-alvo, a manufatura aditiva se apresenta como uma alternativa sustentável no projeto de suportes para aplicações fotocatalíticas (Barman *et al.*, 2023).

Do ponto de vista do processo, a manufatura aditiva concentra uma diversidade de tecnologias por meio das quais as peças são projetadas e construídas camada por camada mediante extrusão, sinterização de pó, jato de tinta ou fotopolimerização (Ngo *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2017). Dentre as técnicas de impressão 3D conhecidas e mais comumente utilizadas, a modelagem por deposição de material fundido (FDM), fotolitografia, litografia suave, estereolitografia (SLA), sinterização seletiva a laser (SLS) e escrita direta a tinta (DIW), são ditas técnicas de impressão com maior potencial de adequação aos propósitos de design e construção de catalisadores para aplicações ambientais, como no tratamento de águas contaminadas (Zhou; Liu, 2017).

A incorporação de fotocatalisadores em suportes robustos que consigam atender aos critérios específicos, como transparência à luz UV-visível, com área superficial específica suficiente para facilitar o transporte de massa entre reagentes e produtos ao longo da superfície, mantendo ainda a estabilidade química e mecânica necessárias, não se constitui tarefa fácil. Nesse contexto, a impressão 3D se apresenta como uma alternativa versátil para se projetar suportes personalizados, oferecendo, inclusive, a possibilidade de controle mais preciso das propriedades intrínsecas e estrutura morfológica desses materiais (Friedman *et al.*, 2019; Yusuf *et al.*, 2023).

O uso da impressão 3D para propósitos fotocatalíticos tem sido amplamente discutido na literatura, e envolve desde a criação e/ou funcionalização de fotocatalisadores até a fabricação de reatores, simplificando consideravelmente o processo produtivo (Wei *et al.*, 2020).

A atividade fotocatalítica de nitrato de carbono (C_3N_4) dopado com ferro na presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para a degradação de dicamba, um poluente hídrico persistente usado como herbicida, foi estudada por Desipio *et al.* (2019). A tecnologia de impressão 3D por técnica FDM, usando filamento PLA preto, possibilitou construir um concentrador de fótons impresso em 3D com espelhos parabólicos complexos. Tal dispositivo montado conseguiu maximizar a eficiência da luz incidente fornecida por LEDs de 100 W, levando a um aumento na taxa de decomposição do contaminante quando comparado ao uso de fotocatalisador com peróxido de hidrogênio. A reposta fotocatalítica, nesse caso, foi melhorada pela capacidade de funcionalização personalizada oferecida pela impressão 3D.

Outra prerrogativa importante a se considerar quando da escolha ou elaboração de suporte para aplicação fotocatalítica diz respeito à conformação geométrica que ele possa apresentar, uma vez que exerce influência, sobretudo, sobre a área de superfície específica disponível para a imobilização do fotocatalisador. Nesse sentido, um estudo desenvolvido por Mei *et al.* (2019) avaliou o desempenho de suportes impressos com carbono-cerâmica em três diferentes configurações geométricas de macroporos. Os suportes foram imobilizados com dissulfeto de molibdênio (MoS_2) e as geometrias impressas apresentavam canais em forma quadrada, circular e diamante, todos com 500 μm de largura. Os suportes imobilizados foram avaliados quanto à degradação do corante rhodamina B (RhB). O suporte com geometria do canal quadrada apresentou o maior desempenho na degradação do corante, com constante de taxa de degradação de $1,54 h^{-1}$, em comparação com os canais de geometria circular ($0,924 h^{-1}$) e diamante ($0,363 h^{-1}$). O desempenho superior do suporte de canal quadrado foi atribuído pelos autores à sua alta área de superfície exposta, criada pelo padrão de canal quadrado, possibilitando uma maior carga do fotocatalisador MoS_2 . Em contrapartida, constantes de taxa cinética mais baixas em canais circulares e de diamante foram relacionadas à exposição limitada da superfície ativa à irradiação quando comparado com o suporte de canal quadrado.

Estes resultados ressaltam o papel crítico do projeto do suporte para se garantir uma área de superfície ativa altamente exposta, capaz de possibilitar uma absorção de fótons melhorada e, conseqüentemente, impactar as condições de eficiência da fotocatalise.

3.4 AEROGÉIS COMPÓSITOS DE SÍLICA-TITÂNIA NA CONCEPÇÃO DE FOTOCATALISADORES NANOESTRUTURADOS

Os aerogéis são sólidos porosos constituídos por uma rede tridimensional finamente ramificada de nanopartículas em sistemas do tipo blocos de construção (Matter; Niederberger, 2023). Obtidos a partir de método químico sol-gel convencional, dispõem de propriedades funcionais como alta área de superfície específica, baixa condutividade térmica e atividade catalítica que os tornam particularmente atraentes em diversas aplicações como detecção e sensoriamento, filtração e fotocatalise (Amonetti; Matyas, 2017; Carroll; Anderson, 2011; Kanamori *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2015).

O processo de síntese dos aerogéis baseados em nanopartículas envolve três etapas principais: 1) preparo de uma dispersão coloidal estável de nanopartículas; 2) gelificação por meio da desestabilização controlada da dispersão de nanopartículas; e, 3) secagem do gel sob preservação da estrutura tridimensional das nanopartículas (Matter; Luna; Niederberger, 2019).

Uma etapa importante nas sínteses do tipo sol-gel diz respeito à escolha do precursor químico. Nesse sentido, os alcóxidos, em particular, são precursores muito populares. Isso ocorre devido à sua facilidade em reagir com a água e à versatilidade na capacidade de utilização de diferentes metais (Turova *et al.*, 2002). Os alcóxidos de silício (alcoxissilanos) são os precursores mais comuns empregados na síntese de materiais sol-gel à base de sílica e são caracterizados por ligações covalentes do tipo Si-O, hidrofobicidade e imiscibilidade em água. Diferentes alcoxissilanos são obtidos pela alteração da função alcóxi. Dentre os alcóxidos empregados para a síntese do tipo sol-gel, o ortossilicato de tetraetila (TEOS) ($\text{Si} [\text{OC}_2\text{H}_5]_4$) e o tetrametilortossilicato (TMOS) ($\text{Si} [\text{OCH}_3]_4$) são os mais comuns (Innocenzi, 2023).

Assim como o ortossilicato de tetraetila (TEOS) e o tetrametilortossilicato (TMOS) amplamente utilizados para a síntese de aerogéis de SiO_2 , um alcóxido metálico adequado pode ser empregado para preparar aerogéis de óxido metálico por um processo semelhante. Especificamente, géis de TiO_2 podem ser preparados a partir de precursores de isopropóxido de titânio (TIP) e titanato de tetrabutila (TBT). A chave para o sucesso da síntese em gel depende da taxa de hidrólise e condensação controlável desses alcóxidos (Zhi *et al.*, 2022).

Uma abordagem bastante explorada, principalmente com vistas às aplicações fotocatalíticas, diz respeito à síntese de compósitos considerando a mistura de diferentes grupos alcóxidos. Utilizando-se do método sol-gel, a preparação de nanomateriais à base de uma mistura binária de sílica e titânia, por exemplo, ocorre a partir de reações de policondensação dos precursores moleculares solubilizados em solventes orgânicos (Schubert, 2015). Sob condições de secagem controladas, aerogéis compósitos com alta área de superfície e porosidade são produzidos.

Aproveitando as propriedades fotoativas do TiO_2 e as excelentes características mecânicas e estruturais dos aerogéis de SiO_2 , a composição binária entre ambos os precursores resulta em uma série de vantagens quando se pensa na aplicação em processos envolvendo reações de degradação fotocatalíticas. Nessa perspectiva, muitos estudos têm demonstrado que as altas eficiências desses compósitos aplicados a processos fotocatalíticos, mesmo nos casos em que o teor de titânia não seja muito elevado, estão associadas à interação de efeitos diversos. Entre esses efeitos, destaca-se a capacidade de as ligações Ti-O-Si formadas atuarem como sítios ativos ácidos levando à formação de radicais hidroxilas extras. Isso permite, inclusive, o aprimoramento das propriedades de adsorção na superfície do material fotocatalisador (Chang *et al.*, 2018; Ekka *et al.*, 2016; Giesriegl *et al.*, 2019; Hu; Ding; Zhong, 2020; Hu; Li; Fan, 2012). Também, a interface $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ serve como um estado de armadilha para portadores de carga, diminuindo, em virtude disso, os efeitos de recombinação responsáveis pela perda de eficiência da reação (Miyashita *et al.*, 2003; Yuan *et al.*, 2016). O fato de a sílica ter potencial de transmitância melhorado, conseguindo gerar efeitos de espalhamento da luz irradiada para a titânia sem ser capaz de absorver sua energia, representa um espaço de excitação de luz mais amplo. Com isso, a área total dos aerogéis de TiO_2 excitados pela luz aumenta e, consequentemente, o número de centros ativos formados (Long *et al.*, 2023).

Corroborando com as vantagens supracitadas, Wang *et al.* (2011) prepararam um aerogel composto de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, adicionando o aerogel de SiO_2 ao hidrolisado do precursor contendo titânia, e estudaram sistematicamente o efeito das condições experimentais nas propriedades fotocatalíticas. Os resultados demonstraram que as propriedades fotocatalíticas do aerogel composto foram melhores quando o valor de pH foi 4,82, a dosagem de fotocatalisador de 8,0 g/L e a temperatura utilizada de 20 °C. A taxa de degradação do 2-sec-butil-4,6-dinitrofenol (DNBP) (41,90 mg/L, 75 mL), utilizado como poluente modelo, atingiu 95 % (240 min) sob irradiação solar (0,562 kW/m²).

Estudos desenvolvidos por Ferreira-Neto, Worsley e Rodrigues-Filho (2019) reportaram a síntese de nanocompósitos e aerogéis de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ por métodos de deposição termoinduzida (TID) e gelificação assistida por epoxidação (EAG). As propriedades dos aerogéis puderam ser aprimoradas, resultando em um aumento da atividade fotocatalítica mesmo para os aerogéis calcinados à temperatura de 1000 °C.

3.5 CONTRIBUIÇÕES FUNDAMENTAIS DO TRABALHO: ASPECTOS FOTOGEOMÉTRICOS NA INTENSIFICAÇÃO DE PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS

O contexto operacional de processos fotocatalíticos apresentado ao longo da revisão acima exposta enseja a necessidade contínua de desenvolvimento, aprimoramento e aplicabilidade de fotocatalisadores baseados em materiais semicondutores como o TiO_2 . Uma abordagem ainda pouco explorada nos estudos de fotocatalise heterogênea diz respeito às condições de variação nas fontes de luz relacionada com a configuração geométrica de suportes fotocatalíticos, sobretudo aqueles com conformação monolítica tridimensional.

Nesse sentido, as contribuições fundamentais deste trabalho envolvem a avaliação de aspectos fotogeométricos a partir da interação entre a geometria de suportes poliméricos para fotocatalisadores monolíticos e a luz sobre eles irradiada. Medidas de intensidades luminosas e a sua distribuição ao longo da geometria do suporte fotocatalítico são realizadas, estando estes submetidos a diferentes configurações de arranjos de iluminação. Além disso, o estudo possibilita avaliar o efeito dessas propriedades na aplicação de reações fotocatalíticas para a degradação de contaminante modelo em meio aquoso, utilizando-se da abordagem de fluxo contínuo com vistas à intensificação do processo.

Trabalhos anteriores já avaliaram a influência da geometria de suportes monolíticos na eficiência de processos fotocatalíticos em fase gasosa (Furman *et al.*, 2007; Schreck *et al.*, 2021). Aspectos geométricos de fotocatalisadores também já foram avaliados quanto às condições de transporte e distribuição da luz irradiada no interior de monólitos de aerogel impressos (Rebber *et al.*, 2023), suportes monolíticos cerâmicos (Tountas *et al.*, 2024) e membranas de alumina (Deba *et al.*, 2022; Deba *et al.*, 2023). Silva *et al.* (2022) também estudaram a influência do design de um fotorreator quanto à disposição de LEDs UV para um sistema fotocatalítico operando em batelada. Todos esses trabalhos, no entanto, utilizaram-se de métodos computacionais robustos para inferir acerca dos aspectos de interação da luz e

especificações de geometrias e reatores estudados. Aqui, enseja-se apresentar possibilidades no campo experimental que consiga mensurar a influência desses aspectos fotogeométricos de maneira mais simples e com custo relativamente mais barato, não excluindo a abordagem computacional, que é de extrema importância na compreensão de processos mais complexos, como é o caso de sistemas de reações fotoquímicos.

Além disso, o uso de aerogéis no campo da fotocatalise para o tratamento de contaminantes em fase líquida é ainda bastante limitado aos sistemas de operação em batelada, com nanopartículas em suspensão. Neste estudo, propõe-se a imobilização dessas nanopartículas em suportes poliméricos 3D impressos de baixo custo, possibilitando a sua aplicação em sistemas de operação contínua para a degradação fotocatalítica de contaminantes dispersos em fase líquida.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

Ortossilicato de tetraetila (TEOS, $\geq 98\%$), clorotrimetilsilano (TMCS, $\geq 98\%$) e tetraisopropóxido de titânio (TTIP, 97%) foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich e empregados, respectivamente, como alcóxido precursor de sílica, agente de modificação de superfície e alcóxido precursor de titânia. N, N-dimetilformamida (DMF $\geq 99,0\%$) e n-hexano PA ($98,5\%$) foram obtidos da Êxodo Científica e utilizados como agente secante e solvente. Álcool etílico (EtOH, $\geq 99,7\%$) e álcool isopropílico PA (99%) foram comprados da ACS Reagentes e usados como solventes. Ácido clorídrico (HCl, $\geq 99,7\%$) adquirido da Neon e ainda ácido nítrico (HNO₃, 65%) e hidróxido de amônio (NH₄OH, 30%) comprados de LabSynth foram empregados, reciprocamente, como agentes de hidrólise e desestabilização. Água deionizada foi utilizada como agente de diluição. Resina Acrílica AC-01 à base de água da marca Avipol foi utilizada como agente aglutinante das nanopartículas de aerogel nos suportes poliméricos impressos. Todos os produtos químicos foram usados como recebidos, sem purificação adicional. Filamentos de composição em tereftalato de polietileno glicol (PET-G) foram adquiridos de marcas comerciais e submetidos a secagem em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 h antes de serem usados para as impressões.

4.2 DESIGN E IMPRESSÃO DE SUPORTES POLIMÉRICOS TRIDIMENSIONAIS

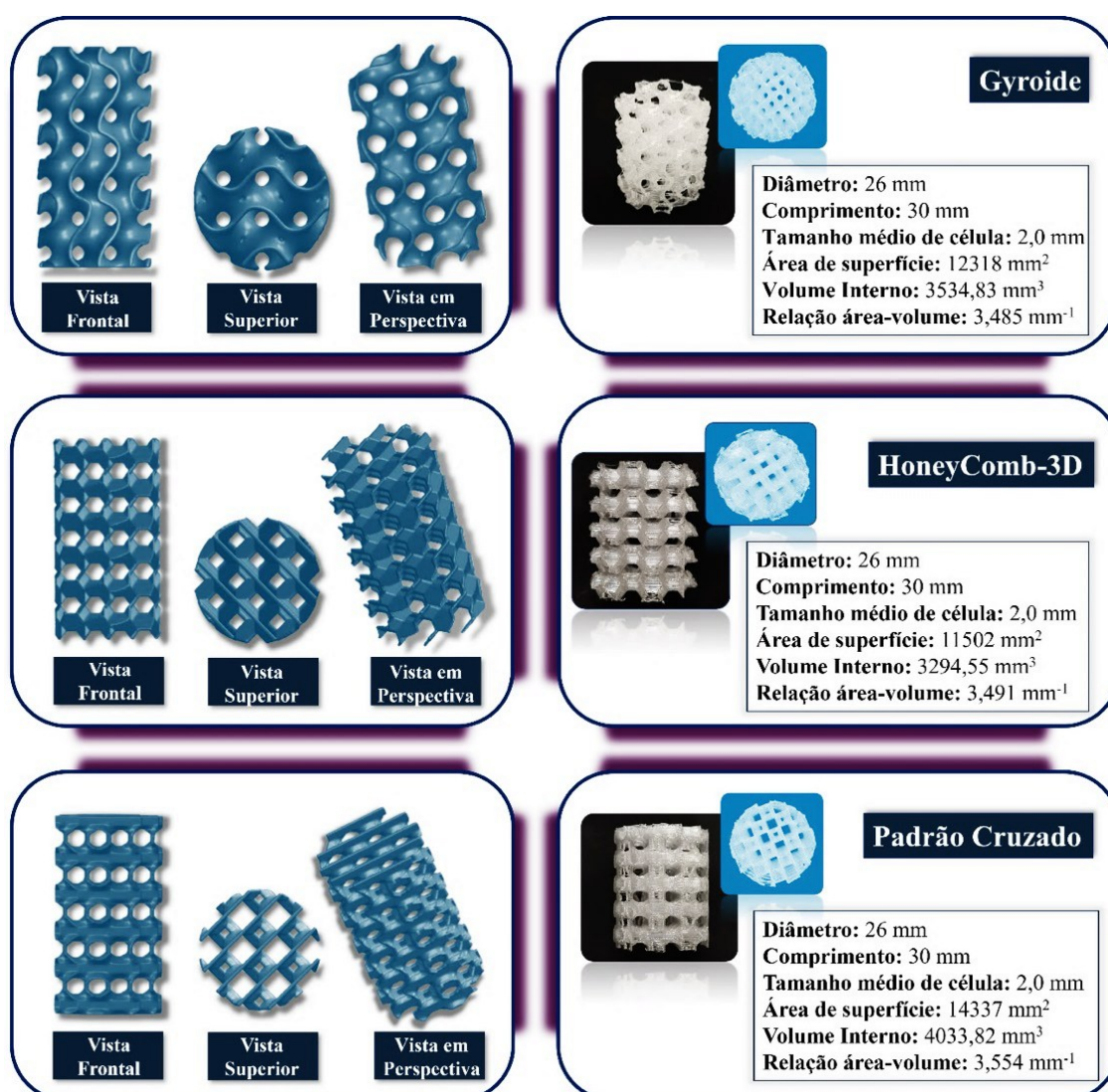
Em virtude de as condições dimensionais dos suportes atingirem escalas milimétricas e micrométricas em algumas regiões da impressão, optou-se por utilizar designs de perfis de preenchimento (*infill patterns*) disponíveis no software *OrcaSlicer* (versão 2.2.0) para a sua construção geométrica. Considerando o uso de impressão por tecnologia FDM (*Fused Deposition Modeling*), uma limitação encontrada foi a possibilidade de impressão de geometrias mais complexas em termos de precisão, muito embora o trabalho não tenha sido prejudicado por tal circunstância.

Diante da necessidade de utilizar designs geométricos que possibilitassem a dispersão de luz, seja nas faces frontais quanto nas regiões circunferenciais da peça, três geometrias com tais padrões foram encontradas no software empregado para o fatiamento, o *OrcaSlicer*, e impressas com preenchimento de um padrão geométrico cilíndrico. As geometrias impressas

foram as do tipo *Gyroid*, *Honey-Comb3D* e *Cross-Pattern*, conforme apresentadas na Figura 3.1.

Geometrias com diâmetro de 16 mm e comprimento de 30 mm foram impressas. Com relação ao preenchimento, as relações percentuais de 10,5 % para o perfil de preenchimento *Gyroide*, 10,5 % para perfil *HoneyComb-3D* e 11,5 % para o perfil *Cross-Pattern* foram definidas. Os referidos percentuais conferiram padrões de tamanho de células unitárias em torno de 2,0 mm $\times$ 2,0 mm $\times$ 2,0 mm para as respectivas geometrias. A Figura 4.1 mostra os modelos 3D obtidos em software e as geometrias impressas em material polimérico com suas respectivas características dimensionais.

Figura 4.1 – Representação gráfica (CAD) e principais parâmetros dos designs de geometrias obtidos em software para impressão 3D de suportes poliméricos



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

O fatiamento das geometrias 3D para impressão foi realizado no próprio software *OrcaSlicer* e as impressões feitas em impressora 3D da marca e modelo Creality Ender 3 - bico 0,4 mm, disponível no Laboratório de Materiais e Computação Científica (LABMAC) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina. O filamento escolhido para as impressões foi o PETG transparente (marca Creality, diâmetro = 1,75 mm; massa específica = $1,27 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) por apresentar boa resistência mecânica, térmica e química. As principais variáveis e seus respectivos valores usados como perfil de fatiamento das peças para as impressões no software seguem descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados na impressão dos suportes poliméricos

Variável	Valor
Altura de camada	0,16 mm
Altura de camada inicial	0,25 mm
Velocidade de impressão	20 mm/s
Perímetros	0
Camadas de topo e base	0
Temperatura de impressão	235 °C
Temperatura de impressão da camada inicial	240 °C
Temperatura da mesa de impressão	80 °C

Fonte: elaborado pelo autor (2025).

4.3 PREPARO DOS AEROGÉIS COMPÓSITOS DE SÍLICA-TITÂNIA

4.3.1 Preparo dos aerogéis de sílica-titânia a partir de tetraisopropóxido de titânio (TTIP) e ortossilicato de tetraetila (TEOS)

Ortossilicato de tetraetila (TEOS) foi utilizado como precursor de sílica. Ácido hidrocloreídrico (HCl) e dimetilformamida (DMF), sendo um catalisador ácido e um agente secante, foram empregados, respectivamente, para controlar a gelificação e o nível de craquelamento dos aerogéis.

Em primeiro lugar, TEOS, EtOH e DMF foram misturados por agitação mecânica e aquecidos a 60 °C durante 2 h em banho de óleo. Em seguida, HCl e água deionizada foram

adicionados para que se completasse a hidrólise. A solução foi ainda agitada por mais 30 min. A razão molar para TEOS/EtOH/DMF/HCl/H₂O em solução foi de 1:7,14:0,73:0,0027:6 (Gao, *et al.*, 2017).

Concomitantemente, uma solução de TiO₂ utilizando o tetraisopropóxido de titânio (TTIP) como precursor foi preparada. Para tal, procedeu-se com a mistura de 7,4 mL de TTIP em etanol e HNO₃, obedecendo-se a razão molar de 1:20:0,08, de acordo com a metodologia proposta por Dagan and Tomkiewicz (1993), os quais reportaram que empregando esta taxa específica seria possível produzir um aerogel de titânia (TiO₂) mais estável e poroso. A solução de TTIP foi misturada por agitação magnética durante 30 min. A concentração da solução de TTIP resultante apresentou a concentração de 0,86 mol/L.

A próxima etapa consistiu na mistura das soluções precursoras de sílica e de titânia, considerando a razão molar de Si/Ti de 1:1, 1:2 e 1:3 (Kitsou *et al.*, 2018). Para tanto, um volume de 60 mL da mistura de soluções precursoras de sílica e titânia foi disposto em tubo de propileno, tomando-a em agitação, seguida da adição de uma solução de 1 M de hidróxido de amônio (NH₄OH) na proporção molar de 1:1,4 em relação ao conteúdo de TEOS utilizado até que se observasse o início da desestabilização e a formação de gel. As amostras foram imediatamente seladas e deixadas em repouso, à temperatura ambiente, por cerca de 1 h até alcançar a completa gelificação.

Desse modo, os géis úmidos de sílica-titânia foram cobertos com uma mistura de 50 % de uma mistura água/etanol (v/v) e dispostos em estufa à temperatura de 60 °C por 48 h a fim de promover o envelhecimento/fortalecimento da sua estrutura. A troca da solução nessa etapa ocorreu a cada 24 h.

Aerogel de sílica pura também foi preparado seguindo o mesmo procedimento, a fim de comparar as propriedades de composição, características físico-químicas e morfológicas.

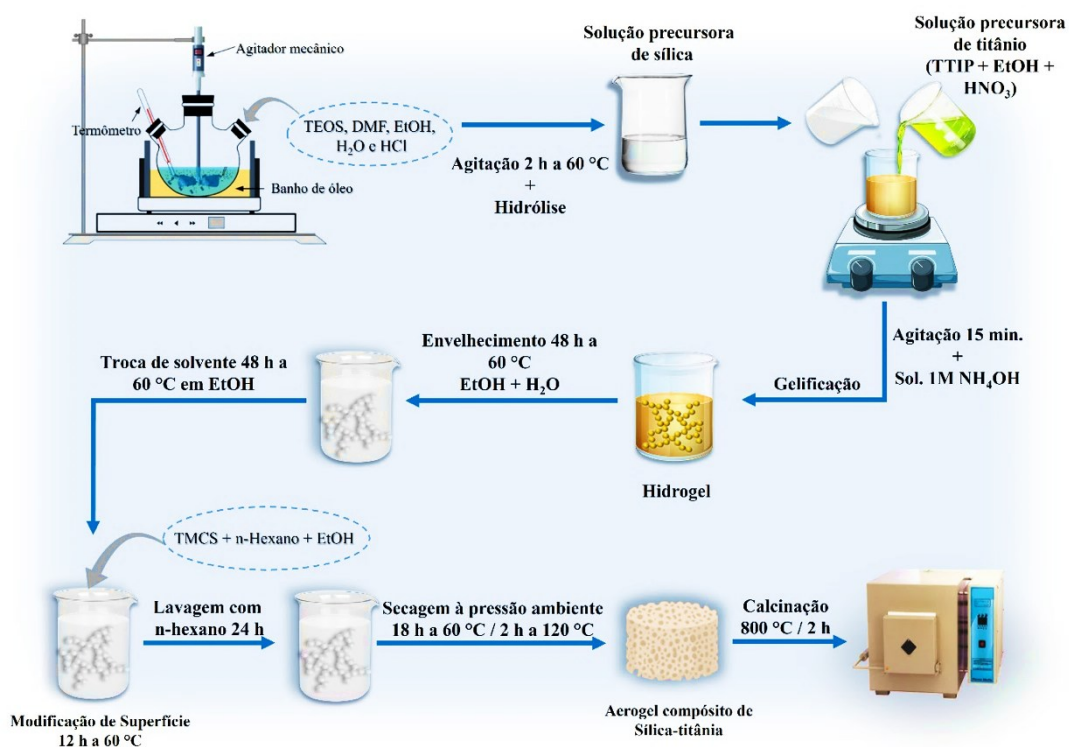
4.3.1.1 Troca de solvente, modificação de superfície e secagem dos aerogéis de sílica-titânia

A troca de solvente, consistindo na etapa que substitui a água presente nos poros do gel por um solvente orgânico foi realizada conforme descrito por Gao *et al.* (2017). Para tanto,

procedeu-se com a lavagem das peças com EtOH por 48 h, permanecendo em estufa a 60 °C. A troca de solvente nessa etapa foi realizada a cada 12 h.

Após a etapa de envelhecimento do alcogel, o procedimento de sililação/modificação de sua superfície foi realizado com a finalidade de torná-lo menos propenso à desintegração por ocasião do contato com a água e reduzir os efeitos de capilaridade, tornando-os menos propensos aos efeitos de rachadura durante o processo de secagem. O processo de preparo dos aerogéis segue esquematicamente representado na Figura 4.2.

Figura 4.2 – Esquema ilustrativo das etapas de preparo dos aerogéis compósitos de sílica-titânia por método sol-gel e secagem à pressão ambiente (APD)



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Os alcogéis de sílica-titânia foram imersos em solução de TMCS/n-Hexano/EtOH. As condições para modificação de superfície foram controladas empregando-se a razão volumétrica de 1:8:1 de acordo com metodologia proposta por Wu *et al.* (2011). As amostras foram, por sua vez, imersas em solução por 12 h. Passadas as 12 h de modificação, os géis foram lavados em n-hexano por 36 h para a remoção do excesso de TMCS não reagente nas superfícies.

A secagem dos alcogéis ocorreu à pressão ambiente por 24 h, depois a 60 °C durante 4 h em atmosfera de n-hexano. Tratamento térmico a 100 °C por mais 2 h também foi realizado (Yang *et al.*, 2020). O solvente preso nos poros dos géis úmidos foi, desse modo, completamente removido para produzir os aerogéis compósitos de sílica-titânia.

Após a secagem, os aerogéis foram calcinados durante 2 h em forno mufla à 800 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹. Em seguida, foram moídos até a obtenção de um pó fino para, posteriormente, serem utilizados no revestimento dos suportes poliméricos impressos.

4.4 REVESTIMENTO DE SUPORTES POLIMÉRICOS COM AEROGEL DE SÍLICA-TITÂNIA

Para o revestimento dos suportes poliméricos impressos o pó de aerogel preparado anteriormente foi utilizado. Um sistema do tipo leito fluidizado foi empregado para efeitos de deposição das partículas sobre a superfície dos suportes impressos. A fixação se deu por meio de tratamento com resina acrílica à base de água, seguida por cura sob irradiação UV.

O método de impregnação foi adaptado a partir de técnicas de pintura por revestimento com pó em leito fluidizado e que são comumente empregadas em peças metálicas previamente aquecidas para fixação do revestimento (Bareschino; Pepe; Salatino, 2012). No caso desse estudo, em se tratando de suportes poliméricos, torna-se inviável o uso de altas temperaturas sem se provoque a sua deformação estrutural. Por essa razão, optou-se por utilizar um agente aglutinante para fixação das nanopartículas de aerogel.

Antes do revestimento, os suportes poliméricos foram imersos em solução 0,5 M de NaOH durante 2 h para remoção de impurezas, sendo lavados com álcool isopropílico e água deionizada. Na sequência, foram secos em estufa a 60 °C durante 4 h.

Uma vez limpas e secas, as peças 3D impressas tiveram suas superfícies funcionalizadas por imersão em resina acrílica diluída com água destilada na proporção volumétrica de 1:2. Após alguns segundos imersas, o excesso de resina foi retirado utilizando um jato de ar, evitando, dessa maneira, a formação de camadas espessas e a consequente obstrução dos poros/canais dispostos na geometria. Seguiu-se, portanto, com a inserção

imediate da peça em leito fluidizado contendo partículas finas de aerogel de sílica-titânia. O revestimento procedeu-se com a troca de posição das peças dentro do suporte que compunha o leito, sendo que cada um dos lados foi submetido a 30 s de deposição. Após a cobertura completa da superfície dos suportes pelas partículas de aerogel, a peça foi submetida a um processo de cura com irradiação UV durante 30 min e secagem em temperatura ambiente durante 12 h. Após a secagem, as peças foram lavadas em água destilada para a remoção de nanopartículas não aderidas e novamente secas em estufa a 60 °C durante 4 h.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS AEROGÉIS E SUPORTES POLIMÉRICOS REVESTIDOS

4.5.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise por método FTIR foi empregada com o intuito de avaliar a estrutura e interação molecular entre os componentes que formam os aerogéis híbridos de sílica-titânia. Para tanto, as amostras foram preparadas em pastilhas de KBr e os espectros de absorção em radiação infravermelho foram coletados na faixa de número de onda de 4000 cm^{-1} - 550 cm^{-1} , em modo de transmitância e com resolução de 4 cm^{-1} utilizando um espectrofotômetro modelo Spectrum Two™ (Perkin Elmer, Estados Unidos), disponível na Central de Análises do departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da UFSC.

4.5.2 Difração de Raios X (DRX)

A estrutura cristalina dos aerogéis híbridos preparados foi avaliada por técnica de difração de raios X, empregando um difratômetro MiniFlex600 DRX (Rigaku, Japão), operando a 15 mA e 40 Kv com radiação $\text{CuK}\alpha$. Os difratogramas foram registrados na faixa de 2θ de 10° a 80° , usando passos de $0,02^\circ$ e uma velocidade de varredura de $5^\circ/\text{min}$. As análises foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento (LINDEN) do departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

O tamanho médio de cristalito de TiO_2 para cada uma das composições dos aerogéis (AS1T1, AS1T2 e AS1T3) foi determinado pela fórmula de Scherrer, a partir dos dados de DRX, considerando a equação:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4.1)$$

onde D é o tamanho médio calculado do cristalito em nm, λ é o comprimento de onda, em nm, da radiação de raios X utilizada durante a análise. K é uma constante relacionada à forma do cristalito, podendo variar entre 0,8 e 1. β é a largura da meia altura (FWHM) dos picos de difração de raios X e θ é o ângulo de difração correspondente, ambos expressos em radianos (Chelbi *et al.*, 2020).

4.5.3 Análise semiquantitativa da composição química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)

Para determinar a composição química dos aerogéis e os efeitos das condições de síntese sobre a referida composição, amostras dos aerogéis compósitos de sílica-titânia preparados com as diferentes proporções molares de Si/Ti foram submetidas à análise por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento (LINDEN) do departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. Para tanto, um espectrômetro de energia dispersiva de raios X, modelo EDX-7200 (Shimadzu, Japão) foi utilizado. As medidas foram realizadas em atmosfera de ar, com tempo de coleta de 100 s.

4.5.4 Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Emissão de Campo (FEG) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram realizadas a fim de avaliar aspectos microestruturais e morfológicos das nanopartículas de aerogéis preparadas, além de verificar a disposição destas sobre os suportes poliméricos após o revestimento.

Para a análise MEV, um microscópio eletrônico de varredura da marca e modelo JEOL JSM-6390LV, disponível no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, foi utilizado. As amostras dos suportes poliméricos impressos e revestidas com as nanopartículas de aerogel foram previamente preparadas e dispostas em *stubs* de latão com

diâmetro de 12 mm, empregando-se uma fita dupla face de carbono condutora. Na sequência foram ainda recobertas por metalização de ouro, empregando equipamento recobridor de ouro (*sputtering*) – modelo EM SCD 500 / LEICA.

A análise MET das amostras de nanopartículas de aerogel de sílica e das três composições de aerogel binário (sílica-titânia) foram realizadas em equipamento JEM-1400 TEM no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME-UFSC), operando a uma voltagem de aceleração máxima de 120 kV. O preparo das amostras para análise ocorreu a partir da imersão de *minigrids* de cobre revestidos com carbono em suspensões com isopropanol contendo as nanopartículas de aerogéis preparados nas diferentes composições (AS, AS1T1, AS1T2 e AS1T3) após terem sido dispersas em ultrassom durante 1 h. O tamanho médio de partícula foi determinado a partir das imagens de MET utilizando o software *imagem®*, considerando a frequência média de distribuição do tamanho de partículas medidos.

4.5.5 Análise de Fisissorção de N₂ (BET)

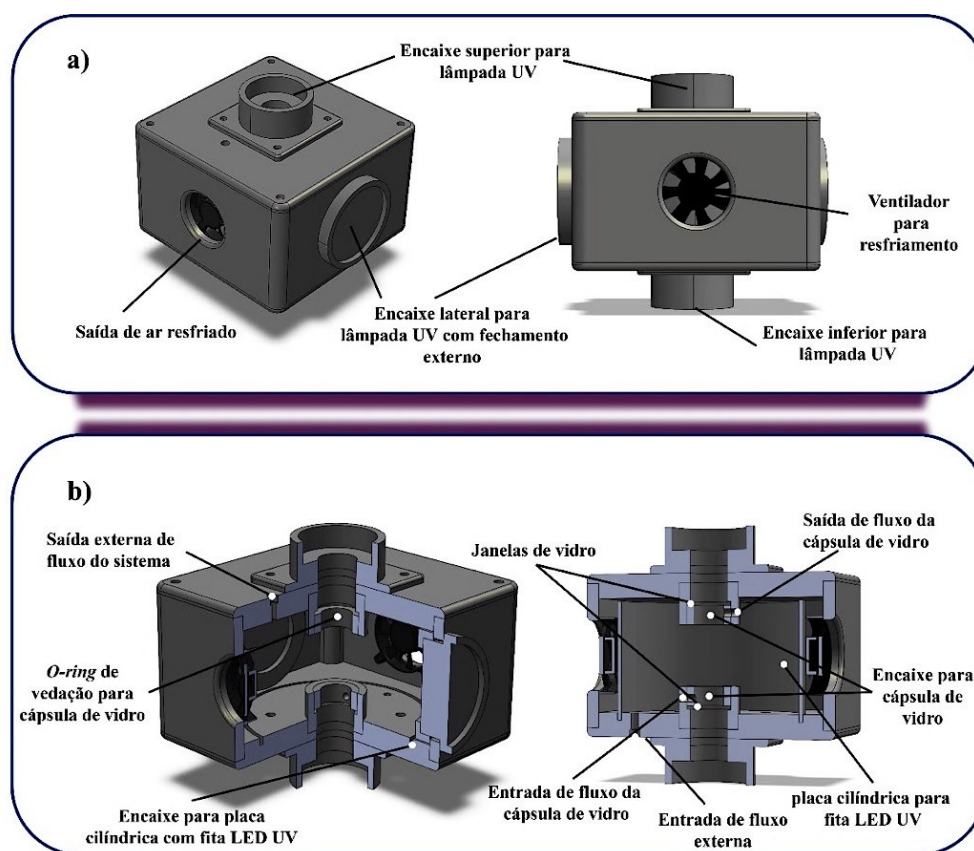
Medidas de fisissorção em atmosfera de nitrogênio (N₂) foram realizadas a fim de determinar as propriedades texturais dos pós de aerogéis preparados para revestimento dos suportes poliméricos. Área de superfície específica, volume e tamanho médio de poros e a distribuição de poros foram determinados a partir das isotermas de adsorção/dessorção empregando-se os métodos de Brunauer – Emmett – Teller (BET), de Barrett – Joyner – Halenda (BJH), respectivamente. Para as análises, um equipamento Autosorb 6100 (Anton Paar – Quanta Tec), disponível na Central de Análises do departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da UFSC, foi utilizado e as curvas de adsorção de nitrogênio forma obtidas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (77 K) após as amostras terem sido degaseificadas sob vácuo.

4.6 DESIGN E IMPRESSÃO DE REATOR MULTIMODAL PARA MODIFICAR ARRANJOS DE ILUMINAÇÃO

Com a intenção de avaliar os possíveis efeitos das condições de iluminação na eficiência de processos fotocatalíticos em um sistema de operação contínua, o projeto e a impressão 3D de um reator multimodal foram propostos. O reator permite modificar a dinâmica

da disposição das lâmpadas em relação ao monólito fixado no centro do sistema possibilitando, com isso, avaliar os impactos das diferentes disposições de arranjos de iluminação em relação ao suporte fotocatalítico. A Figura 4.3 apresenta o CAD elaborado em software FreeCAD, versão 0.21. As partes que o compõe seguem assinaladas para melhor compreensão da disposição de peças e do seu esquema de montagem.

Figura 4.3 – Representação gráfica (CAD) do reator multimodal para variação dos arranjos de iluminação, mostrado em: (a) visão externa superior e frontal; e, (b) visão interna em corte com descrição das principais partes que o compõe



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Para a impressão do reator multimodal, um arquivo em formato *.STL* foi gerado e o fatiamento das peças realizado em software UltiMaker Cura (versão 5.9.0). As peças foram impressas com filamento PET-G Premium da cor grafite, da marca Voolt 3D, com diâmetro de 1,75 mm. Uma impressora, modelo Ender-3 da marca Creality, disponível no Laboratório de Materiais e Computação Científica (LABMAC) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), foi utilizada para a impressão das peças que compõem o reator. Para a impressão, parâmetros como temperatura de bico e mesa da impressora foram ajustados em 235 °C e 80 °C, respectivamente. A velocidade de impressão

empregada foi de $55 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, enquanto a altura de camada definida foi de 0,2 mm e o número de perímetros externos foi ajustado para 3, considerando-se uma largura de parede de 1,2 mm.

A montagem das peças se deu por colagem com cola própria para material PETG bem como a parafusagem, considerando obter-se uma melhor fixação. Coolers para refrigeração do sistema também foram instalados internamente.

4.7 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO

Nessa etapa, ensaios fotocatalíticos foram realizados usando a abordagem experimental de fator único com o intuito de determinar as condições ótimas de operação que deveriam ser empregadas nos ensaios fotocatalíticos de otimização fotogeométrica posteriores. Para cada ensaio realizado, levando em consideração um dado parâmetro, foram verificadas variações em três diferentes níveis, enquanto os demais permaneceram fixos em uma condição pré-determinada. Por exemplo, para se determinar a concentração ideal de poluente que maximizasse a eficiência de degradação, parâmetros como a razão molar entre sílica e TiO_2 nos aerogéis produzidos e a intensidade luminosa foram fixados em um dado valor, variando-se apenas as concentrações de solução de poluente (corante azul de metileno).

Os parâmetros avaliados nesta etapa foram razão molar entre sílica e titânia que compunham os aerogéis preparados, a concentração de poluente modelo no meio reacional e a intensidade luminosa. Todos os ensaios foram realizados em triplicata e os parâmetros variados em cada um deles são descritos a seguir.

4.7.1 Razão molar de Si:Ti na composição dos aerogéis preparados

Um dos parâmetros que influencia as taxas de reação e, consequentemente, a eficiência final da degradação final em processos fotocatalíticos é a concentração do fotocatalisador. Com base no exposto, ensaios fotocatalíticos preliminares foram realizados para avaliar o efeito da variação da concentração molar de precursor de titânia (TTIP) em relação à de precursor TEOS compondo os aerogéis usados no revestimento das peças 3D impressas.

Para tanto, ensaios de degradação de uma solução preparada com o corante azul de metileno a uma concentração de $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ foram executados. Os ensaios foram conduzidos em modo *slurry*, empregando-se uma lâmpada UV-LED com irradiância de 20 mW/cm^2 . As razões molares de Si:Ti avaliadas foram de 1:1, 1:2 e 1:3, respectivamente. Todos os ensaios foram realizados utilizando um volume de solução de 50 mL e concentração, em massa, de fotocatalisador de 50 mg, equivalendo a $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de solução.

4.7.2 Concentração de corante azul de metileno

A concentração de poluente enquanto parâmetro que afeta as taxas de degradação fotocatalítica também foi avaliada. Para os ensaios, soluções de azul de metileno (AM) com três diferentes concentrações foram utilizadas, a saber: $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Todos os ensaios foram realizados em batelada, com réplica. Importante destacar que as concentrações molares entre Si:Ti foram mantidas constantes considerando o melhor resultado da etapa anterior, bem como a condição de iluminação no que diz respeito à intensidade luminosa empregada. O volume de solução utilizado foi de 50 mL e a concentração mássica de fotocatalisador de $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

4.7.3 Intensidade luminosa

Visando avaliar os efeitos da intensidade luminosa sobre a descoloração do azul de metileno na presença do fotocatalisador de aerogel binário de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ preparado, ensaios fotocatalíticos foram executados considerando três diferentes valores de intensidade luminosa, correspondendo a $\sim 10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\sim 15 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ e $\sim 20 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. O volume de solução empregado nos ensaios foi de 50 mL e a concentração mássica de fotocatalisador de $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. A melhor razão molar de Si:Ti encontrada nos ensaios de degradação anteriores foi mantida e a concentração de poluente usada foi de $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. O ajuste de irradiância foi realizado por controlador PMW (*pulse width modulation*) de voltagem disponíveis nas lâmpadas adquiridas para fins experimentais. O ajuste dos valores escolhidos foi confirmado a partir das medidas em equipamento radiômetro. As lâmpadas empregadas nos experimentos foram do tipo UV telescópica (Starrylux®, China) com potência nominal de 10 W, faixa de comprimento de onda centrada em 365 nm e voltagem ajustável. As mesmas lâmpadas foram empregadas na composição dos arranjos para os ensaios de degradação em fluxo contínuo.

O cálculo da descolorização do azul de metileno em função do tempo de reação para todos os ensaios fotocatalíticos foi realizado considerando a concentração normalizada a partir da Equação 3.1, como segue:

$$\text{Concentração} = \frac{C}{C_0} \quad (4.2)$$

onde C_0 representa a concentração de azul de metileno no início da reação e C a concentração medida em cada tempo de reação. Os cálculos de concentração foram realizados mediante construção de uma curva de calibração (ver Figura A.1 do apêndice A) e os perfis de variação da concentração do corante azul de metileno foram registrados por varredura espectrofotométrica em equipamento K37UV-VIS da marca KASVI, considerando o pico máximo de absorbância característico para o azul de metileno em comprimento de onda de 664 nm.

4.8 AVALIAÇÃO RADIOMÉTRICA PARA AS GEOMETRIAS DO SUPORTE POLIMÉRICO IMPRESSO E ARRANJOS DE ILUMINAÇÃO

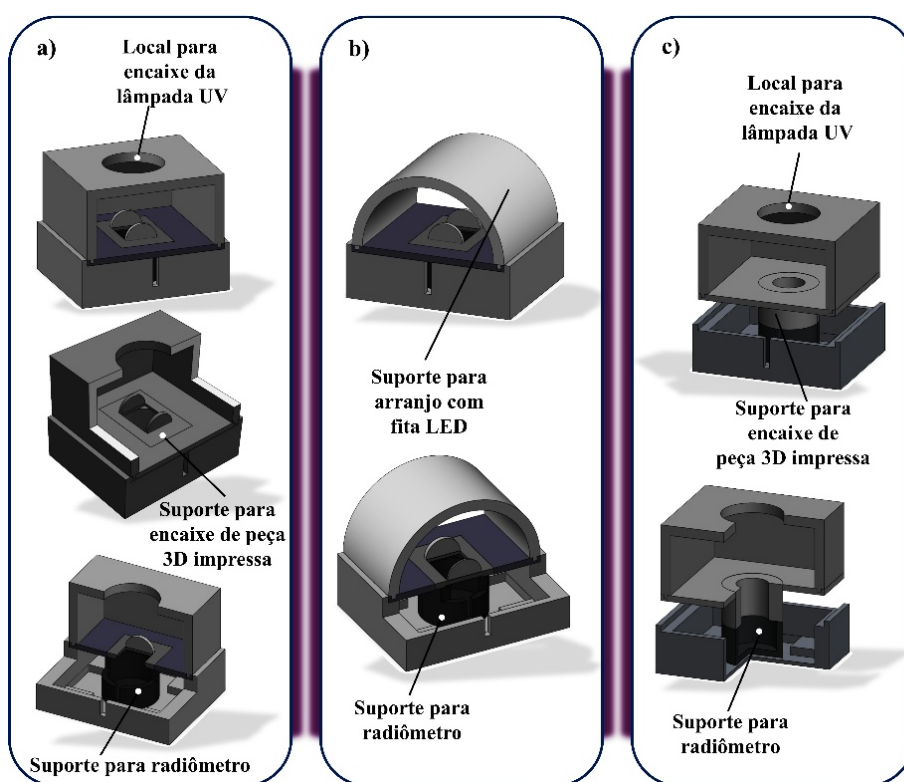
As três geometrias de suportes 3D impressos, tanto com quanto sem o revestimento de material fotocatalisador, foram submetidas a testes radiométricos com o objetivo de avaliar como a conformação estrutural influencia a passagem de luz ao longo da superfície do filme de aerogel que reveste as paredes da peça impressa. Em outras palavras, buscou-se analisar de que forma a geometria afeta a distribuição e o transporte de fótons ao longo de todo o monólito.

Para tanto, as geometrias foram avaliadas quantitativamente, submetendo-as aos diferentes arranjos de iluminação aplicados em estudo, sendo empregado um equipamento radiômetro para medir a irradiância resultante em cada uma das combinações. Essa etapa teve por finalidade avaliar a capacidade de difusão da luz ao longo da superfície das peças em suas diferentes configurações geométricas, alternando também diferentes disposições de arranjos de iluminação.

Essa etapa foi realizada de acordo com metodologia proposta por Luna *et al.* (2020), com adaptações, conforme as condições de arranjos de iluminação empregados. Para cada arranjo de iluminação utilizado nos ensaios de degradação fotocatalíticos, suportes para

contenção das peças foram projetados e impressos, de modo que permitissem a leitura da irradiância com o mínimo possível de perdas e interferências externas. Os esquemas tridimensionais das peças representados pelo CAD gerado em software FreeCAD seguem dispostos na Figura 4.4. Nota-se a partir da ilustração cada uma das configurações de arranjos de luz empregados nos experimentos, bem como a disposição das peças impressas em relação aos mesmos durante a leitura.

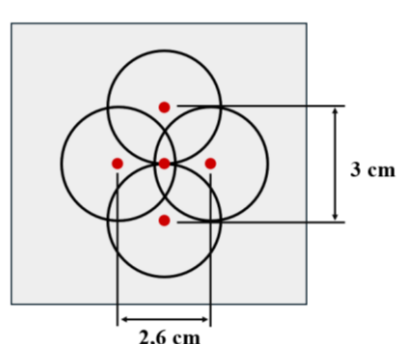
Figura 4.4 – Projeto gráfico gerado por computador (CAD) de suportes usados em medição radiométrica para: (a) arranjo *point light* lateral; (b) arranjo *flood light* circunferencial; e, (c) arranjo *point light* frontal



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Para a realização das medidas de intensidade por radiometria, um mapa de posição do radiômetro foi elaborado, levando em consideração 5 regiões, quais sejam: região central e regiões de extremidades superior e inferior (comprimento) e laterais (diâmetro) das peças impressas. O esquema de mapeamento segue representado na Figura 4.5. O mapeamento foi proposto no sentido de avaliar a disposição da intensidade luminosa em relação à estrutura geométrica de cada um dos suportes usados neste estudo, considerando as diferentes regiões em que ocorre a dispersão de luz irradiada.

Figura 4.5 – Gráfico de mapeamento das regiões para leitura com equipamento radiômetro



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Os ensaios radiométricos realizados com diferentes configurações de iluminação estão apresentados na Figura 4.6, facilitando a compreensão da execução dos experimentos. Nessa figura, também é possível observar como as posições das peças de suporte poliméricas foram ajustadas para avaliar sua influência nas condições de iluminação.

Figura 4.6 – Ensaios radiométricos para avaliação da distribuição de intensidade luminosa na relação entre arranjos de iluminação (a, b – *Point light lateral*; c, d – *Flood light circunferencial*; e, f – *Point light frontal*) e geometrias de suportes poliméricos usados como fotocatalisadores



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

4.9 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS PARA AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DE ARRANJOS DE ILUMINAÇÃO E GEOMETRIAS DOS SUPORTES IMPRESSOS

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados visando avaliar a influência das diferentes geometrias dos suportes poliméricos 3D impressos, bem como das condições de iluminação a

que foram submetidos, envolvendo o emprego de diferentes tipos de arranjos de iluminação em relação à superfície do material fotocatalisador. Para esta etapa, os parâmetros operacionais definidos nos ensaios fotocatalíticos realizados em etapa anterior foram mantidos constantes, variando apenas os fatores que se desejava avaliar. Desse modo, a combinação entre os parâmetros geometria do suporte fotocatalítico e arranjos de iluminação foi utilizada para definir um conjunto de ensaios, conforme mostra a Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Combinações de parâmetros utilizadas em ensaios fotocatalíticos para avaliação de arranjos de iluminação e geometrias de suporte impressas

Ensaio	Parâmetros	
	Arranjo de iluminação	Geometria do suporte fotocatalítico
1	A1 – <i>Point light</i> lateral	GYR
2	A1 – <i>Point light</i> lateral	HC-3D
3	A1 – <i>Point light</i> lateral	PC
4	A2 – <i>Flood light</i> circunferencial	GYR
5	A2 – <i>Flood light</i> circunferencial	HC-3D
6	A2 – <i>Flood light</i> circunferencial	PC
7	A3 – <i>Point light</i> frontal	GYR
8	A3 – <i>Point light</i> frontal	HC-3D
9	A3 – <i>Point light</i> frontal	PC

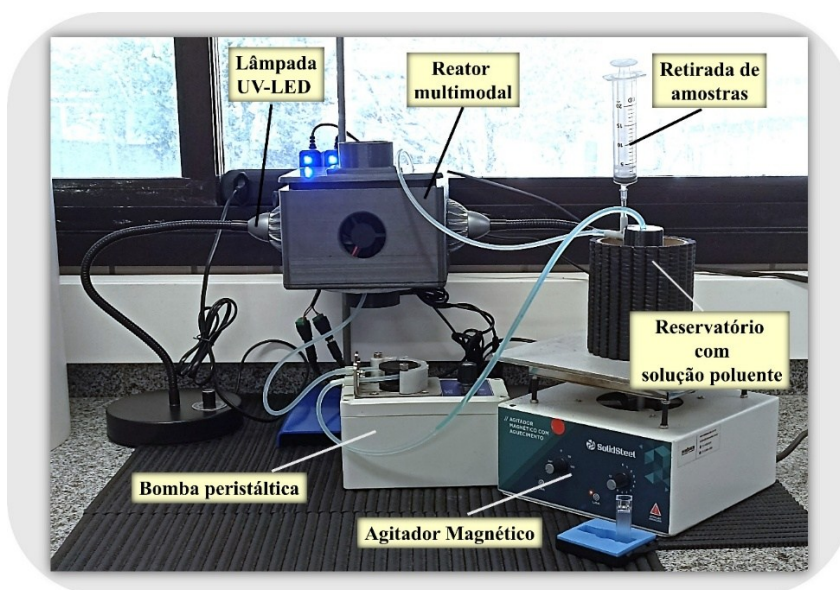
Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Com relação aos arranjos de iluminação e as condições de disposição destes em relação ao monólito fotocatalítico, três configurações foram propostas, sendo: (A1) configuração de arranjo do tipo *point light* lateral, onde lâmpadas UV (365 nm) telescópicas (Starrylux®, China) compostas por um único LED com potência nominal de 10 W foram dispostas simetricamente em relação às faces laterais do monólito ao centro do reator; (A2) configuração de arranjo do tipo *point light* frontal, com as mesmas lâmpadas do arranjo A1 dispostas simetricamente em relação às faces frontais (inferior e superior) dos monólitos; e (A3) configuração de arranjo do tipo *flood light* circunferencial, em que fitas LED UV-365 nm (SuperLightingLED®, EUA) com potência nominal de 0,2 W por LED foram dispostas em uma placa cilíndrica possibilitando iluminar o monólito em toda a sua circunferência e comprimento. O número de LED's dispostos no arranjo foi de 105. Um equipamento dimerizador (controlador PMW) também foi acoplado à fita led para efeitos de controle da intensidade luminosa. O reator foi projetado para que todos os arranjos fossem dispostos a uma mesma distância em relação à face mais externa do monólito, fixando-a em 5 cm.

O aparato experimental montado para execução das reações fotocatalíticas é apresentado na Figura 4.7. Em sua composição constam: (1) reator multimodal para variação de arranjos de iluminação; (2) bomba peristáltica (LAP-101-3, MS TecnoPON®) para bombeamento e controle de vazão da solução poluente; (3) reservatório para solução poluente; (4) agitador magnético para manutenção da solução poluente em constante mistura, uma vez que o sistema foi proposto para operar com recirculação. Além desses, lâmpadas de LED UV e seringa para retirada de amostras compuseram o sistema reacional.

Os ensaios fotocatalíticos nessa etapa foram conduzidos em fluxo contínuo, com vazão volumétrica mantida em $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Os períodos de coleta das amostras durante a reação foram determinados em intervalos de 15 min para as duas primeiras e de 30 min para as demais, totalizando 180 min de duração.

Figura 4.7 – Imagem do aparato montado para realizar os ensaios fotocatalíticos para a descolorização do azul de metileno, operando em fluxo contínuo com recirculação



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

A reutilização dos monólitos também foi avaliada, submetendo-os a ensaios de reciclo após a limpeza, durante 12 h, em solução de peróxido de hidrogênio 0,1 % sob luz UV e lavagem com água destilada também sob irradiação UV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PREPARO DOS AEROGÉIS COMPÓSITOS E IMOBILIZAÇÃO EM SUPORTES POLIMÉRICOS IMPRESSOS

Aerogéis compósitos preparados a partir de óxidos metálicos dispõem de ligações parcialmente heterogêneas, dadas as condições de desequilíbrio na concentração de cargas que constituem os elementos metálicos. Com base no exposto, uma reação sol-gel controlada foi utilizada no preparo de géis homogêneos, a partir de precursores alcóxidos de sílica e titânia. Ao final, foram secos em condições de pressão ambiente (APD) para se obter um aerogel híbrido de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

A Figura 5.1 apresenta as imagens dos aerogéis durante a etapa de envelhecimento/troca de solvente (imagens superiores) e após a secagem e tratamento térmico (calcinação a $800\text{ }^\circ\text{C}$ / 2h). Pode-se notar que a aparência dos aerogéis compósitos de sílica-titânia (AS1T1, AS1T2 e AS1T3) são bem semelhantes, apresentando alto grau de opacidade e com coloração branca após a calcinação. Por outro lado, o aerogel contendo apenas sílica em sua composição mostrou aparência translúcida, com baixa incidência de opacidade em algumas regiões, que pode estar relacionado a efeitos de mistura incompleta entre o precursor de sílica hidrolisado (TEOS) e o agente de gelificação empregado (NH_4OH).

Figura 5.1 – Alcolgéis (superior) e aerogéis (inferior) secos de sílica nativa (AS) e compósitos de sílica-titânia com diferentes proporções molares de Si:Ti (AS1T1, AS1T2 e AS1T3)



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Os alcogéis resultantes apresentaram forma bem definida, com distribuição uniforme das nanopartículas em sua estrutura, e sem rachaduras aparente. O tempo de gelificação para os aerogéis híbridos de sílica-titânia, por sua vez, foi variável, de acordo com a concentração de TiO_2 adicionada. Aerogéis com maior concentração de titânia apresentaram tempo de gelificação menores, ocorrendo quase que instantaneamente após a adição da solução precursora de TTIP. O tempo de gelificação máximo ocorreu em cerca de 15 min para o aerogel AS1T1. Tal fato se justifica por um aumento na frequência de colisão entre as partículas dispersas em um meio mais concentrado, favorecendo, assim, os mecanismos de atração intra-partícula e a rápida formação da estrutura de rede (Dickinson, 2013; Matter; Luna; Niederberger, 2020).

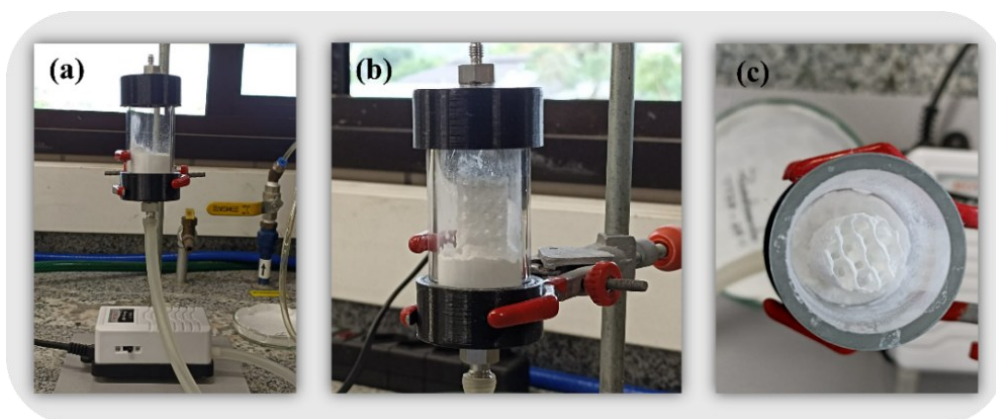
O processo de secagem a pressão ambiente, mesmo empregando baixas temperaturas, não favoreceu as condições de estabilidade mecânica dos aerogéis, que colapsaram mesmo tendo sido realizado um tratamento de modificação superficial com agente de silanização (TMCS). Por outro lado, a etapa de modificação de superfície foi necessária na suavização dos efeitos de capilaridade provocados pelas tensões superficiais durante a evaporação do solvente.

O tratamento térmico (calcinação) em condições de elevada temperatura (800 °C) foi responsável pelo encolhimento da estrutura de poros nos aerogéis, principalmente naqueles com elevado teor de titânia, dada a formação de fase cristalina e o consequente aumento de tamanho de partícula. Esses fatos foram confirmados por análises de BET e de morfologia das partículas de aerogéis (MET) disponíveis na seção de caracterização dos materiais obtidos.

A etapa de revestimento dos suportes poliméricos impressos, por sua vez, foi conduzida em sistema do tipo leito fluidizado montado a partir de peças impressas e o uso de uma bomba de ar de baixo fluxo acoplada, como mostra a Figura 5.2. O fluxo de ar empregado de 3 L/min foi suficiente para elevar as nanopartículas de aerogéis na forma de pó fino por todo o comprimento e diâmetro das peças impressas, bem como por toda a região interna. O tempo de contato entre as nanopartículas de aerogel sob fluxo e o suporte polimérico, tal como a mudança de posição deste dentro do leito influenciou as condições de cobertura das peças, sendo o tempo de deposição de 30 s o ideal para a completa cobertura pelas nanopartículas. A condição de uniformidade na deposição não foi alcançada dadas as circunstâncias de o método aplicado não garantir um controle rigoroso no espalhamento e fixação das nanopartículas na superfície dos monólitos poliméricos. Além do mais, o método de deposição da resina fixadora

por imersão não garante a sua distribuição uniforme em todas as regiões da peça, mesmo tomando o cuidado para remover o seu excesso.

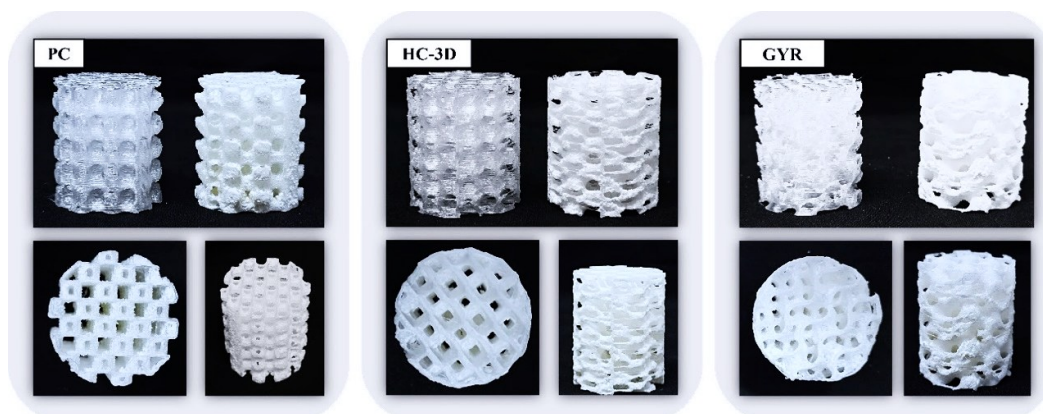
Figura 5.2 – Aparato do tipo leito fluidizado utilizado para o revestimento das peças mostrando: (a) leito e bomba de ar; (b) leito com aerogel e peça depositada; e, (c) peça após o revestimento



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Apesar da não garantia de uniformidade do filme formado na superfície dos suportes poliméricos durante o revestimento, todas as peças após imobilização apresentaram boa cobertura pelas nanopartículas de aerogel, como pode ser verificado na Figura 5.3, onde são mostradas as peças antes e após o revestimento. Pode-se perceber que os suportes revestidos apresentam cor branca, sendo visível a perda de transparência natural do polímero (PET-G) empregado na impressão. Ademais, os efeitos de aglomerados de nanopartículas podem ser notados nas superfícies das peças imobilizadas, garantido, dessa maneira, a sua adesão em toda a geometria do suporte polimérico.

Figura 5.3 – Suportes poliméricos antes e após o revestimento com aerogel de sílica-titânia



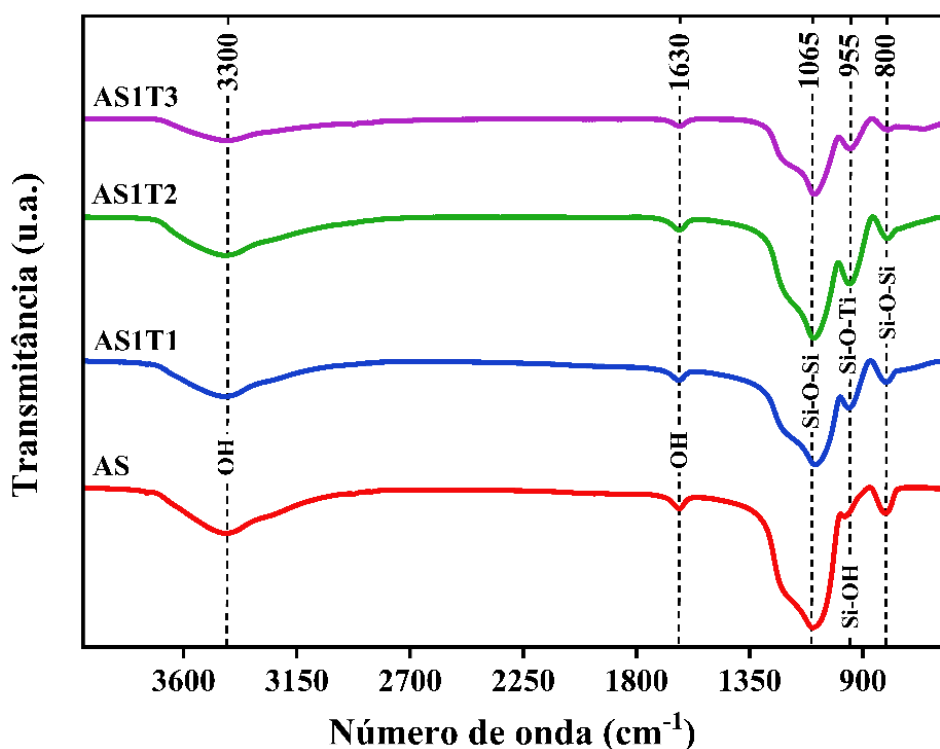
Fonte: elaborado pelo autor (2025).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS AEROGÉIS COMPÓSITOS DE SÍLICA-TITÂNIA E SUPORTES POLIMÉRICOS REVESTIDOS

5.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros resultantes da análise de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para todas as composições de aerogéis preparadas são apresentados na Figura 5.4. Nela constam os espectros respectivos para o aerogel contendo somente sílica (AS) e para os aerogéis compósitos de sílica-titânia com diferentes proporções molares de Si:Ti, isto é: 1:1 (AS1T1); 1:2 (AS1T2) e 1:3 (AS1T3).

Figura 5.4 – Espectro de FTIR para os aerogéis de sílica nativa (AS) e compósitos de sílica-titânia (AS1T1, AS1T2 e AS1T3) com diferentes proporções molares de Si:Ti



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Nota-se que os espectros apresentam semelhanças para todas as amostras de aerogéis preparadas, embora algumas características devam ser ressaltadas. Importa salientar que as análises foram realizadas com as amostras após a etapa de calcinação. Logo, os estados de

bandas que remetam a elementos de composição orgânica não constam ou não foram expressivamente identificados.

Todos os espectros apresentam características pouco notáveis na faixa de 4.000 cm^{-1} a 1.700 cm^{-1} . No entanto, é possível observar uma banda larga centrada em torno de 3300 cm^{-1} para todas as amostras analisadas, sendo esta atribuída à vibração de estiramento fundamental de grupos hidroxila livres ou ligados pertencentes à água adsorvida. O pico ocorrido em aproximadamente 1630 cm^{-1} foi indexado à vibração de flexão O-H da água quimicamente adsorvida (Nilchi; Janitabar-Darzi; Rasouli-Garmarodi, 2011).

Comparando os espectros da amostra de aerogel de sílica puro (AS) com aqueles para os aerogéis binários de sílica-titânica (AS1T1, AS1T2 e AS1T3) pode-se notar a presença de picos mais acentuados em números de onda desde 1200 cm^{-1} a 550 cm^{-1} . A banda mais intensa, observada em torno de 1.065 cm^{-1} e seu ombro por volta de 1.200 cm^{-1} e o pico em 800 cm^{-1} , originam-se de vibrações de estiramento, vibrações de flexão e vibrações de balanço dos grupos Si-O-Si, respectivamente. Um aumento no teor de SiO_2 em cerca de 70 % a 90 % em peso pode ocasionar o aumento da absorbância pelas ligações Si-O-Si, fato que se comprova pelos picos mais acentuados à medida que se reduz a concentração de TiO_2 na composição dos aerogéis (AS > AS1T1 > AS1T2 > AS1T3).

O pico em 955 cm^{-1} pode ser atribuído a vibrações de estiramento de Si-OH. Em materiais híbridos, como é o caso dos aerogéis compostos por sílica e titânia, esta banda se sobrepõe à banda do modo de estiramento Si-O-Ti, confirmando a ligação no material $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Essa ligação específica desempenha um papel importante na atividade fotocatalítica dos compostos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (Gobara *et al.*, 2014; Gonzalez-Oliver; James; Rawson, 1982; Yang *et al.*, 2005). O aumento na concentração molar de TiO_2 para o caso do aerogel AS1T3 resultou em um menor comprimento de banda para a ligação Si-O-Ti, se comparado ao observado para o aerogel com concentração molar de 1:2 (AS1T2). Isso pode estar relacionado aos efeitos de rápida interação entre os compostos durante a etapa de gelificação, resultando, após o tratamento térmico, em efeitos de menor interação entre ambos os compostos.

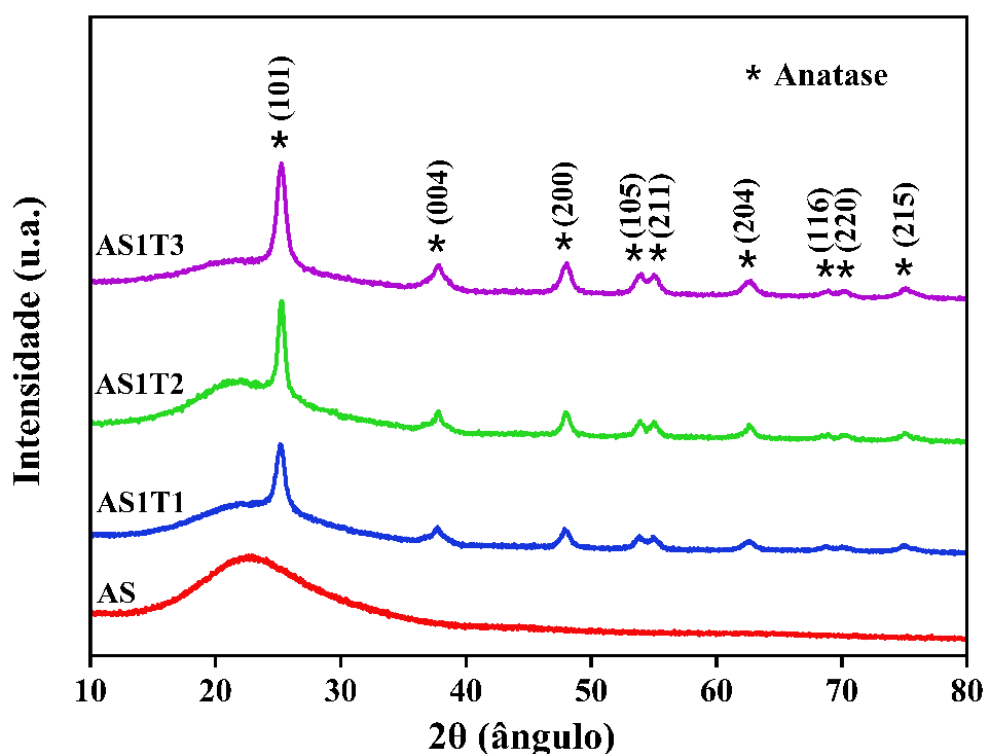
Importante salientar que as vibrações de flexão e oscilação Si-O-Si a 795 cm^{-1} só pode ser observada de modo mais intenso para o espectro do aerogel de sílica pura (AS). Logo, o

espectro de infravermelho comprova a ancoragem das nanopartículas de titânia na rede nanoporosa de sílica dos aerogéis compostos.

5.2.2 Estrutura cristalina dos aerogéis por difração de raios X (DRX)

A atividade fotocatalítica dos aerogéis compostos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ depende da presença da fase cristalina anatase do TiO_2 no esqueleto do aerogel, que pode ser caracterizada pela análise de difração de raios X (XRD) do material. A Figura 5.5 fornece os padrões DRX registrados para o aerogel de sílica nativo (AS) e para os aerogéis híbridos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ com conteúdo variável de TiO_2 (AS1T1, AS1T2 e AS1T3), de acordo com as razões molares já descritas.

Figura 5.5 – Difratomogramas de raios X para os aerogéis de sílica nativa e compósitos de sílica-titânia com diferentes concentrações molares de Si:Ti. O símbolo * indica os picos de difração característico da fase anatase do TiO_2



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Devido à estrutura amorfa da rede porosa da sílica (SiO_2), o padrão de DRX para o aerogel de SiO_2 nativo possui apenas um halo amplo não específico na faixa de 20° a 30° , sem a presença de picos de difração característicos. Do contrário, os aerogéis compostos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

TiO₂ apresentam fases cristalinas e amorfas, dada a condição de mistura entre ambos os materiais. Dos difratogramas apresentados acima, tem-se que para os aerogéis híbridos contendo sílica-titânia, picos de difração mais acentuados estão presentes em diferentes intensidades, conforme se aumenta a proporção molar Ti:Si. Esses picos correspondem aos ângulos de 25,3°; 37,8°; 48°; 54°; 55°; 62,5°; 68,95°; 70,2° e 75,1° em virtude da reflexão de Bragg dos planos cristalinos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) e (215) da fase anatase do TiO₂ (ICSD n°.: 141-63711).

Pode-se notar que o aumento do teor de TiO₂ na composição dos aerogéis (de AS1T1 para AS1T3) provoca uma diminuição na intensidade relativa da saliência não específica de SiO₂, enquanto a intensidade relativa dos picos de difração característicos de TiO₂ é aumentada. Com isso, os padrões de DRX registrados fornecem fortes evidências de que a estrutura cristalina anatase das nanopartículas de TiO₂ incorporadas à rede porosa de SiO₂ foi preservada durante o processo de obtenção, secagem e calcinação dos aerogéis compostos.

A estimativa dos tamanhos de cristalitos a partir dos difratogramas de raios X ajustados em software X'Pert HighScore (PANalytical©) e calculados pela equação de Scherrer (Chelbi *et al.*, 2020) levaram em consideração a medida da largura total da meia altura (FWHM) do pico de difração mais proeminente, em 25°, referente ao plano cristalino (101). Os valores de K e λ (CuK α : $\lambda_{X\text{-ray}}$) foram definidos como 0,9 e 0,15406 nm, respectivamente. Os tamanhos de cristalitos resultantes para os aerogéis AS1T1, AS1T2 e AS1T3 foram, nessa ordem, de 8,7 nm, 13,1 nm e 9,5 nm.

Nota-se um aumento no tamanho de cristalito à medida que se aumenta a concentração de TiO₂ de AS1T1 para AS1T2. O aerogel AS1T3, por sua vez, tendo maior concentração de titânia na sua composição apresentou uma redução no tamanho de cristalito quando comparado ao aerogel AS1T2. Tal situação é perceptível quando se avalia os difratogramas e o pico de difração característico em 25 ° para o aerogel AS1T3 tem um alargamento maior em relação ao aerogel AS1T2, embora apresente maior amplitude. Um fato que possivelmente justifica essa condição diz respeito a uma maior resistência à nucleação e agregação dos cristalitos de titânia quando se eleva a concentração de TiO₂ em um certo grau. Tal circunstância pode ser decorrente das condições de síntese, em que a sílica pode atuar como agente de confinamento restringindo a mobilidade e a aglomeração das nanopartículas de titânia (Ingale *et al.*, 2012). Ainda, a integração entre as redes de sílica e titânia por meio das ligações Si-O-Ti pode estar

ocorrendo em menor grau e isso reflete em efeitos de nucleação descontrolados (Bedillo; Shuvarakova; Volodin, 2019).

5.2.3 Análise elementar semiquantitativa da composição química dos aerogéis por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)

Com o objetivo de quantificar a composição elementar dos aerogéis híbridos sílica-titânia, em termos de concentração de SiO_2 e TiO_2 , análises semiquantitativas de FRX, baseadas na intensidade das linhas de emissão $\text{SiK}\alpha$ (1,74 keV) e $\text{TiK}\alpha$ (4,52 keV), foram realizadas. Esses dados permitiram determinar a razão em massa de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, bem como o teor de TiO_2 em cada material. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 5.1 – Teor de sílica e titânia na composição dos aerogéis obtidos por análise FRX

Amostra	Razão Mássica	Percentual de
	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	TiO_2
AS1T1	0,22	18,39
AS1T2	0,35	25,83
AS1T3	0,76	43,30

Fonte: elaborado pelo autor (2025).

A análise elementar pela técnica de FRX evidencia que os teores de TiO_2 na composição dos aerogéis híbridos de sílica-titânia variam na faixa de 18 – 43%, conforme se aumenta a proporção molar de Si:Ti nas amostras de aerogéis analisadas. É possível ainda observar, de acordo com os dados, que as concentrações de TiO_2 não seguem uma tendência linear à medida que se aumenta a proporção molar entre sílica e titânia nos aerogéis, embora as referidas concentrações molares aumentem proporcionalmente, sobretudo quando se considera o aerogel com proporção molar de 1:2 entre Si:Ti.

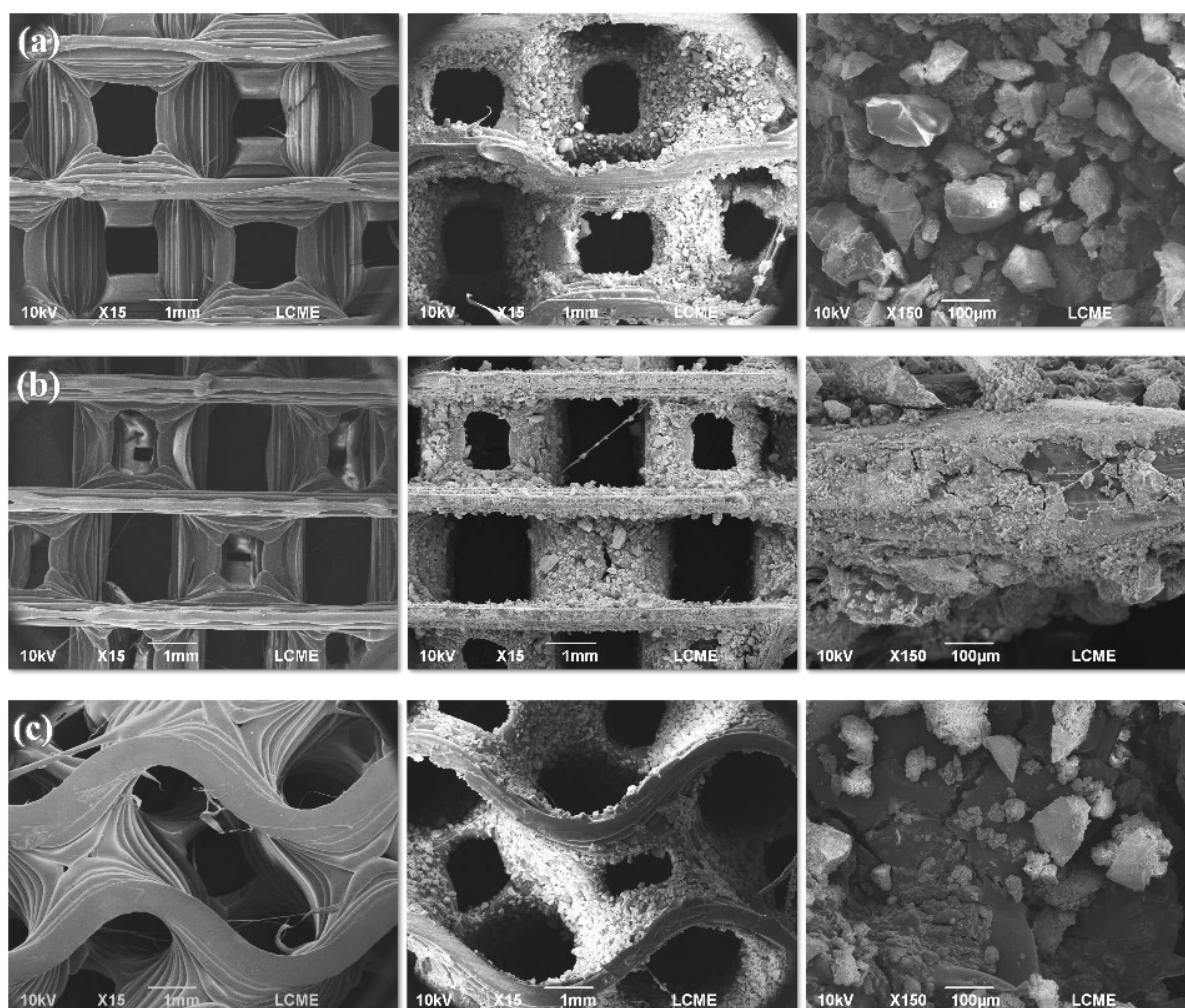
Apesar de os efeitos de variação no percentual de massa de TiO_2 não seguirem um padrão bem definido para se determinar a capacidade de deposição das nanopartículas de TiO sobre as superfícies dos géis de sílica à medida que se aumenta a proporção molar entre os precursores, a análise de FRX confirma que tal aumento na concentração molar de TiO_2

aumenta também a capacidade de ancoragem das nanopartículas de titânia sobre as superfícies da sílica compondo a rede porosa dos aerogéis.

5.2.4 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A morfologia e disposição das nanopartículas de aerogéis híbridos de sílica-titânia imobilizados em suporte polimérico foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Figura 5.6 mostra as imagens de MEV geradas para as diferentes geometrias de suportes poliméricos impressos, sem e com revestimento, nas magnificações de 15× e 150×.

Figura 5.6 – Imagens de MEV para os suportes poliméricos sem e com revestimento de aerogéis compósitos de sílica-titânia, mostrando da esquerda para direita em: (a) geometria HC-3D; (b) geometria PC; e, (c) geometria GYR, sem e com revestimento (15×) e disposição do filme na parede do suporte (150×)

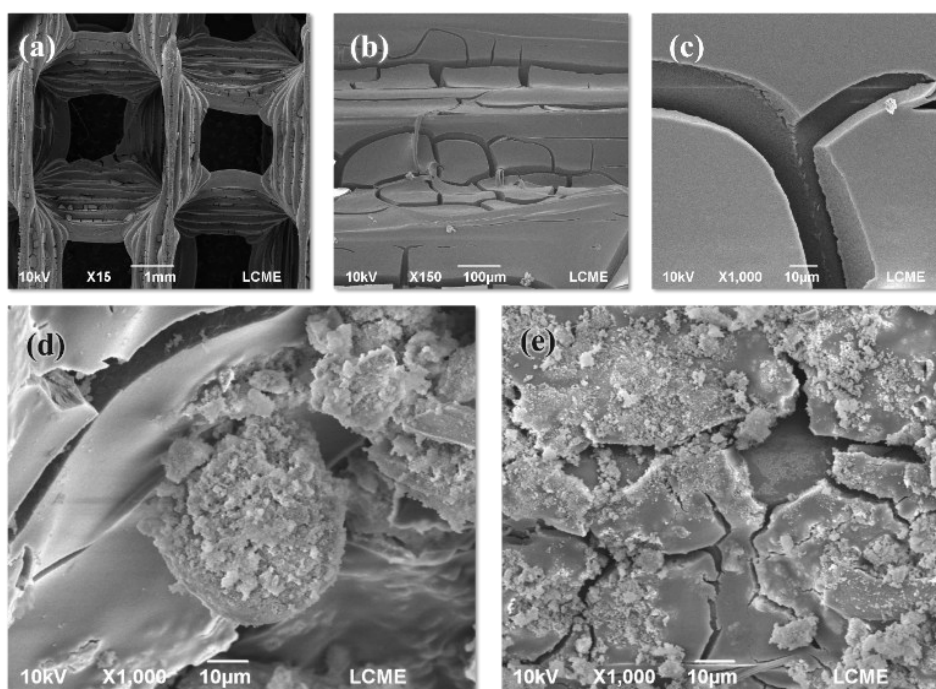


Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Pode-se notar a formação de um filme devido à deposição das nanopartículas nas paredes do suporte polimérico, o que se confirma pelo surgimento de aglomerados com morfologias irregulares nas imagens centrais, se comparadas às imagens dispostas à esquerda, nas quais os suportes poliméricos encontram-se sem revestimento. Apesar da distribuição constante dos aglomerados de nanopartículas de aerogel nas paredes do suporte polimérico, existem ainda regiões onde não se pode notar a presença dessas nanopartículas, o que sugere que o método empregado na imobilização não garante a distribuição uniforme do filme em toda a superfície do suporte.

Nas imagens com magnificações maiores, mostradas à direita da Figura 5.6 ($150\times$) e na Figura 5.7 ($1000\times$), é notória a formação de camada mais escura e espessa ao fundo, correspondendo à camada de resina empregada para fixação das nanopartículas durante o revestimento. Sobre esta camada observa-se, portanto, a deposição de aglomerados de nanopartículas de aerogel em formações microporosas.

Figura 5.7 – Imagens de MEV de: (a-c) suporte polimérico revestido com resina acrílica em magnificações de $15\times$, $150\times$ e $1000\times$; e, (d-e) suporte polimérico revestido com nanopartículas de aerogel de sílica-titânia com magnificação de $1000\times$



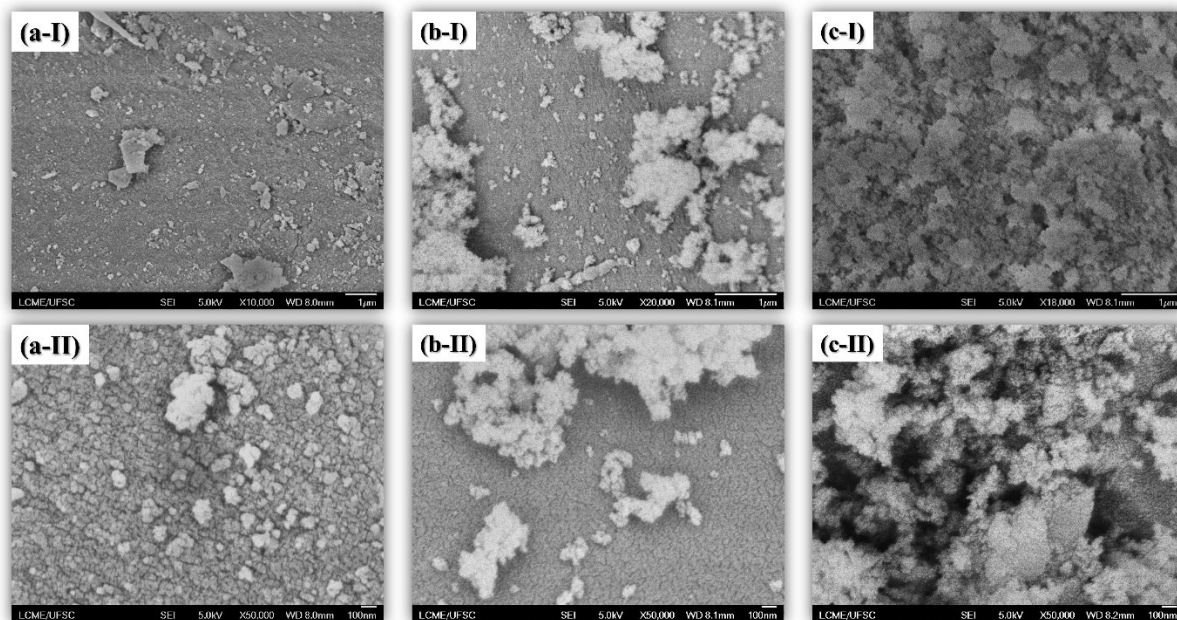
Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Para avaliar as morfologias de superfície das amostras de aerogel contendo diferentes concentrações de TiO_2 incorporadas à rede porosa de SiO_2 imagens por Microscopia Eletrônica

de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FE) foram obtidas e são mostradas na Figura 5.8 a seguir.

Das imagens dispostas na Figura 5.8 nota-se que a estrutura de poros da sílica ao fundo apresenta redução considerável de tamanhos à medida que se aumenta a concentração de TiO_2 nos aerogéis. Em cada amostra de aerogel compósito analisada as nanopartículas de TiO_2 encontram-se incorporadas na rede de sílica formando aglomerados, que aparecem em cor mais clara nas imagens. O aumento de concentração da titânia nos aerogéis também reflete uma disposição mais acentuada das nanopartículas de TiO_2 sobre a sílica e, conseqüentemente a uniformidade na distribuição em toda a massa do material. Nota-se ainda que a disposição das partículas de TiO_2 compostas pela fase cristalina anatase distribuem-se mais uniformemente sobre a estrutura da sílica em aerogéis com menor concentração de TiO_2 .

Figura 5.8 – Imagens MEV-FE para os aerogéis compósitos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ com diferentes concentrações molares de TiO_2 : (a-I) AS1T1 (barra de escala = $1\mu\text{m}$; (a-II) AS1T1 (barra de escala = 100 nm); (b-I) AS1T2 (barra de escala = $1\mu\text{m}$); (b-II) AS1T2 (barra de escala = 100 nm); e, (c-I) AS1T3 (barra de escala = $1\mu\text{m}$); (c-II) AS1T3 (barra de escala = 100 nm)

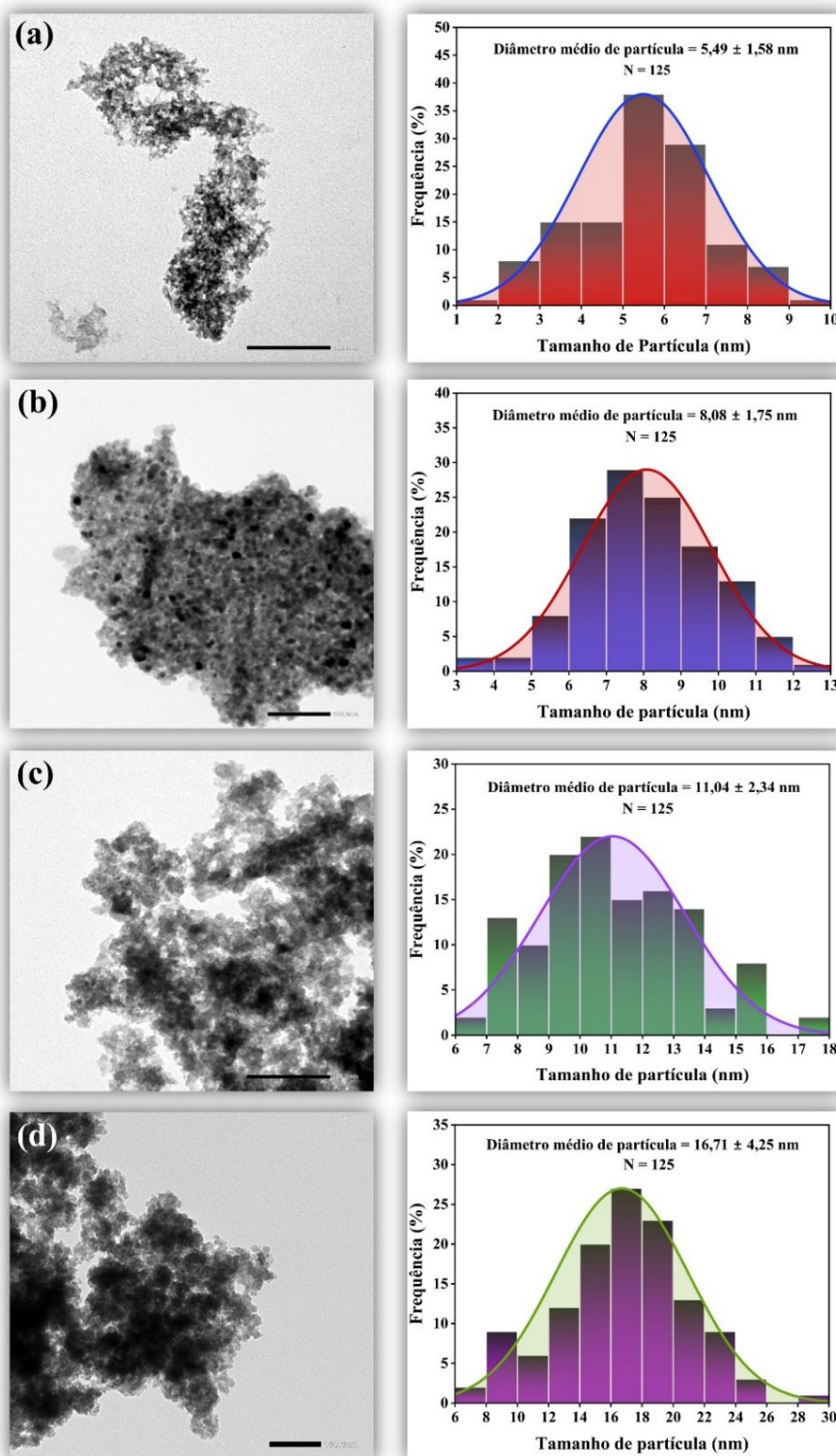


Fonte: elaborado pelo autor (2025).

As imagens de MET para os aerogéis de sílica nativo e os compósitos de sílica-titânia com diferentes composições molares entre Si:Ti e calcinados a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, tal como a distribuição do tamanho de partícula são mostradas na Figura 5.9. Nas imagens é possível observar que tanto o aerogel nativo de sílica (AS) quanto os aerogéis compósitos de sílica-titânia (AS1T1, AS1T2

e AS1T3) apresentam a formação típica de redes interconectadas de nanopartículas esféricas irregulares.

Figura 5.9 – Imagens de MET e distribuição de tamanho de partículas para os aerogéis calcinados a 800 °C de: (a) sílica pura; (b) AS1T1; (c) AS1T2; e, (d) AS1T3



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

O aerogel contendo apenas sílica exibe uma estrutura uniforme e porosa cuja morfologia é constituída por partículas finas com diâmetro médio de $5,49 \pm 1,58$ nm, determinados a partir da distribuição de tamanho de partículas em um total de 125 contagens. Os aerogéis compósitos de sílica-titânia, por sua vez, apresentam um aumento característico no tamanho de partículas e de aglomerados destas, condição que é intensificada à medida que se aumenta o teor de TiO_2 . O tamanho médio das nanopartículas de titânia medidas a partir das imagens de MET para os aerogéis compósitos AS1T1, AS1T2 e AS1T3 foram de $8,08 \pm 1,75$ nm, $11,04 \pm 2,34$ nm e $16,71 \pm 4,25$ nm, respectivamente. O aumento no tamanho de partícula indica nos aerogéis compósitos indica a deposição da titânia sobre a rede porosa da sílica e o surgimento de fase cristalina durante a calcinação. Fato interessante a se destacar é que para os aerogéis AS1T1 e AS1T2 os tamanhos de partícula correspondem com os tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer a partir dos difratogramas de raios X, indicando que elas apresentam características de monocristais. Já o aerogel AS1T3 apresentou maior tamanho de partícula, chegando até o dobro do tamanho de cristalito calculado. Essa condição sugere a aglomeração mais intensa de cristais de TiO_2 na composição do aerogel AS1T3, representada por regiões mais escuras nas imagens.

Com relação ao volume e distribuição de poros nos aerogéis, nota-se nas imagens a incidência de poros com maiores diâmetros, de conformação cilíndrica e melhor distribuição no aerogel de sílica nativa (AS). Já para os aerogéis compósitos, essa distribuição e volume tendem a uma redução à medida que é aumentado o teor de TiO_2 , e um padrão não uniforme dos poros pode ser observado. Uma característica interessante é que o aerogel AS1T1, apesar de ter apresentado alta área de superfície específica (ver Tabela 5.2), os volumes e diâmetros de poros determinados por análise BET foram menores que aqueles observados nos aerogéis AS1T2 e AS1T3 com maior quantidade de TiO_2 na composição. E essa condição é notada pela imagem de MET na figura 5.9 (b), na qual não se nota a presença característica de poros, embora exista uma maior distribuição de partículas de sílica (áreas branco-acinzentadas) e pontos mais escuros randomicamente espalhados, que correspondem a nanopartículas individuais de TiO_2 . Tal fato pode estar associado a uma alta taxa de reatividade entre as partículas de SiO_2 e TiO_2 durante a hidrólise e condensação. Jung et. al (2024) sugerem que tal situação é decorrente de uma alta taxa de reação sol-gel, resultando em uma estrutura com alto grau de agregação e relativamente pobre na composição de poros.

5.2.5 Área de superfície e volume de poros por análise de Fisissorção de N₂ (BET)

O efeito da incorporação de TiO₂ nos aerogéis de sílica sobre suas propriedades texturais de porosidade, incluindo volume de poros, área superficial BET e diâmetro médio de poros foi avaliado a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N₂ (Figura 5.9). Os resultados estão resumidos na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Propriedades texturais e características de porosidade para os aerogéis de sílica nativa e compósitos de sílica-titânia calcinados a 800 °C

Amostra	Área de Superfície BET (m ² /g)	Volume Total de Poros (cm ³ /g)	Diâmetro Médio de Poros BJH (nm)	Diâmetro Médio de Partícula (nm)
AS	694,46	4,01	23,10	3,92
AS1T1	408,56	0,28	2,80	6,67
AS1T2	195,00	0,40	8,19	13,98
AS1T3	154,37	0,35	9,00	17,67

Fonte: elaborado pelo autor (2025).

A amostra de aerogel de sílica nativo (AS) apresentou uma elevada área de superfície (BET) mesmo após o tratamento térmico por ocasião da etapa de calcinação. Isso decorre do fato de as nanopartículas de sílica que compõem a rede porosa do aerogel apresentarem diâmetros muito pequenos, se comparado aos aerogéis que contêm TiO₂, em sua estrutura. Da Tabela 5.2 pode-se observar que a área de superfície BET nas amostras avaliadas é reduzida à medida que se aumenta a concentração de TiO₂. Também o volume e o diâmetro médio dos poros nos aerogéis híbridos apresentam comportamento semelhante, sendo reduzidos à medida que se aumenta a concentração de TiO₂ na composição dos aerogéis.

O tratamento térmico também exerceu influência considerável na redução da porosidade dos aerogéis contendo TiO₂, uma vez que todos eles foram submetidos a etapa de calcinação a 800 °C. As altas temperaturas levam à formação de partículas com tamanhos maiores devido à composição cristalina da fase anatase do TiO₂. Tal circunstância influencia a diminuição do diâmetro médio de poros, bem como do volume total de poros (Ferreira-Neto *et al.*, 2019). Fato interessante é que em amostras contendo maiores concentrações de TiO₂, o diâmetro médio de poros apresentou um leve aumento. Isso pode estar associado ao fenômeno

de coalescência de poros, em que poros menores se unem devido às condições de tratamento térmico, conforme aponta Fernandes (2025).

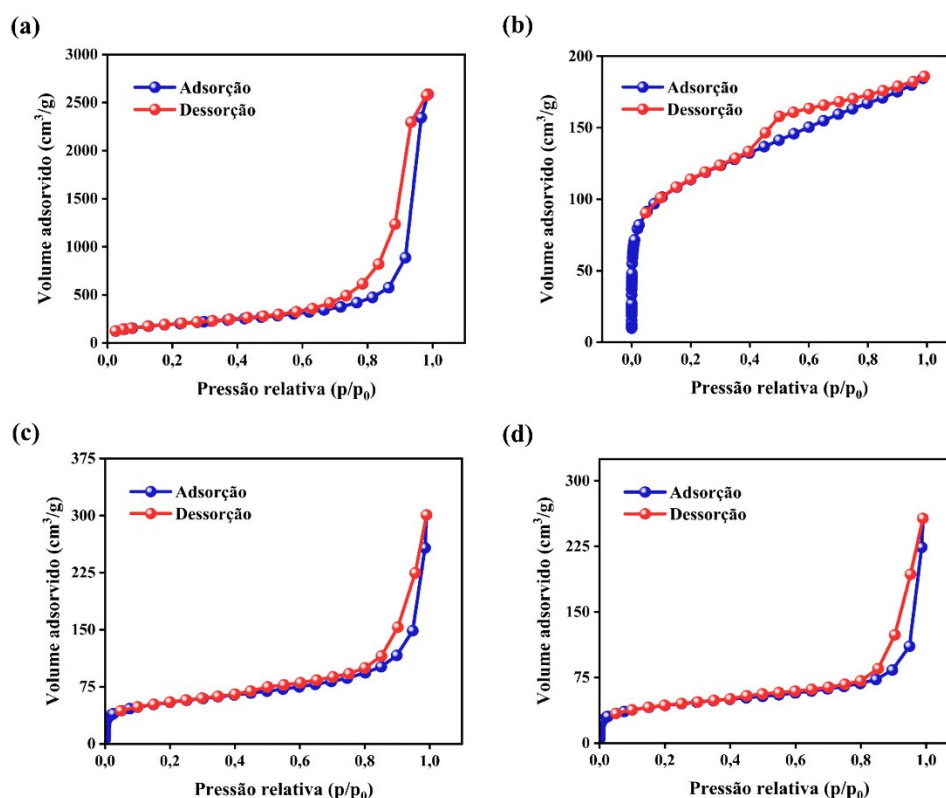
Os valores de área de superfície BET determinados pela análise de fisissorção em atmosfera de N_2 demonstram boa correspondência com aqueles encontrados em trabalhos correlatos, quando se considera a mesma abordagem de secagem em condições de pressão ambiente, a composição molar de sílica e titânia e a temperatura de calcinação empregada. Cheng *et al.* (2014) produziram aerogéis compósitos de SiO_2 - TiO_2 (razão molar de Si/Ti de 1:1) secos à pressão ambiente com área de superfície específica BET de $252 \text{ m}^2/\text{g}$ após calcinação a 800°C . Neste estudo a mesma condição de síntese resultou em aerogel com área de superfície BET de $408,56 \text{ m}^2/\text{g}$. Em um outro estudo, Jung *et al.* (2024) preparam aerogéis com concentração molar de Si:Ti de 1:1 e 1:3 e não tendo sido submetidos a tratamento térmico apresentaram áreas de superfícies específicas BET de $367,92 \text{ m}^2/\text{g}$ e $244,20 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Com tratamento térmico a 800°C , os aerogéis sintetizados neste estudo apresentaram nessas mesmas condições de composição, áreas de superfície BET de $408,56 \text{ m}^2/\text{g}$ e $154,37 \text{ m}^2/\text{g}$. No geral, os valores de área superficial específica superam até os de alguns casos em que o método de secagem em condição supercrítica foi empregado, como os relatados por Chelbi *et al.* (2020) e Parale *et al.* (2020), que obtiveram áreas de superfície específica BET de $146,711 \text{ m}^2/\text{g}$ e $188 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente, para as maiores concentrações molares de TiO_2 utilizadas.

Importante relatar que a presença da sílica na composição dos aerogéis tem um papel fundamental na resistência à perda de área superficial específica e volume de poros por ocasião do tratamento térmico, mesmo em temperaturas mais elevadas. De acordo com Ferreira-Neto *et al.* (2019) tal situação pode estar relacionada à melhor condição de dispersão das nanopartículas de TiO_2 , ocasionando uma diminuição dos efeitos de aglomeração e, em consequência disso, a supressão de seu crescimento e difusão, logo ocorre um forte ancoramento destas nas partículas suportes de sílica através das ligações interfaciais Si-O-Ti.

As isotermas de adsorção-dessorção obtidas das análises de fisissorção em atmosfera de N_2 seguem representadas na Figura 5.10 e mostram uma estrutura mesoporosa para o aerogel de sílica nativa, representada por isoterma classificada pela *Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) como sendo do tipo IV(a) com ciclo de histerese do tipo H1, cujo ramo de dessorção reflete a condensação capilar em equilíbrio (Reichenauer, 2011). Por sua vez, esse

tipo de histerese indica um alto grau de uniformidade no tamanho dos poros, sugerindo a presença de mesoporos cilíndricos e uniformes, o que é consistente com sólidos constituídos a partir de nanopartículas esféricas agregadas, como observado por Thommes *et al.* (2015) e se aplica semelhantemente ao caso da sílica. O formato da isoterma registrada para o aerogel de sílica nativa sugere que os poros não são completamente preenchidos com o fluido N₂, tendo em vista que em pressões relativas de N₂ próximas da unidade a adsorção não satura. A ausência de platôs de adsorção observáveis ainda evidencia que para o aerogel de sílica nativa preparado ocorre uma fração de macroporos com tamanhos maiores que ~ 50 nm (Figura 5.10), nos quais não se observa a completa condensação do N₂ a 77 K dentro da faixa de pressões relativas $P/P_0 < 1$ investigada (Buchmeiser, 2006).

Figura 5.10 – Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para: (a) aerogel nativo de SiO₂; (b) aerogel compósito SiO₂-TiO₂ AS1T1; (c) aerogel compósito SiO₂-TiO₂ AS1T2; e, (d) aerogel compósito SiO₂-TiO₂ AS1T3, com teores variáveis de TiO₂ na estrutura



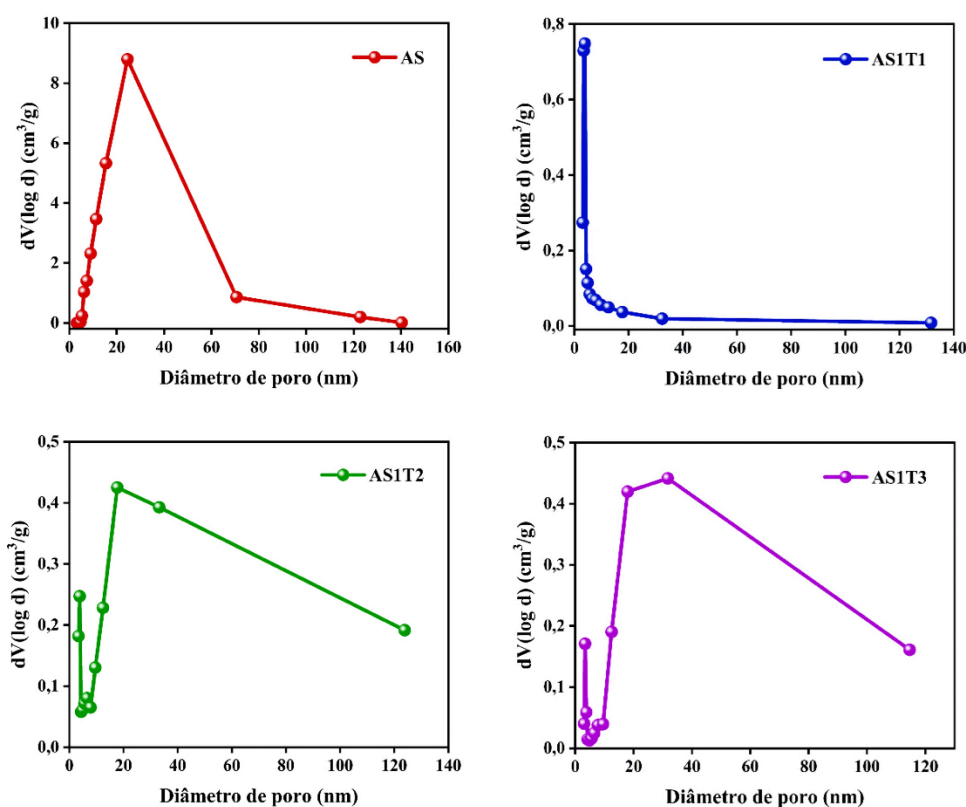
Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Por outro lado, as isotermas para os aerogéis compósitos de sílica-titânia apresentam formas que correspondem à combinação dos tipos I (b), II e IV(a), do tipo H4 para a amostra AS1T1 e isotermas do tipo II e IV(a) para as amostras AS1T2 e AS1T3, com ciclo de histerese do tipo H1. Isso sugere uma estrutura com composição majoritária feita por microporos em uma

faixa mais ampla, podendo incluir microporos mais largos ($< \sim 2,5$ nm) e microporos com conformação uniforme nas amostras AS1T2 e AS1T3 (Sotomayor; Cychosz; Tommes, 2018). Os ramos de dessorção característicos da condensação capilar em mesoporos ainda estão presentes de maneira menos proeminente nas curvas das isothermas para os aerogéis compósitos, assinalando a presença de mesoporos em um grau bem inferior àquele observado no aerogel de sílica nativa.

A Figura 5.11 apresenta as distribuições completas do tamanho dos poros das amostras do aerogel de SiO_2 nativo e dos aerogéis compostos com diferentes conteúdos de Si/Ti, obtidos a partir da aplicação do método BJH ao ramo de dessorção das isothermas.

Figura 5.11 – Distribuições de tamanhos de poros para os aerogéis de sílica pura (AS) e os aerogéis compostos de sílica-titânia com uma razão molar variável entre Si/Ti: 1:1 (AS1T1), 1:2 (AS1T2) e 1:3 (AS1T3)



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

A ampla faixa de distribuição no tamanho de poros para o aerogel contendo somente sílica confirma sua composição mesoporosa, chegando a apresentar poros com diâmetros acima dos 50 nm.

A comparação dessas distribuições sugere que a adição de TiO_2 à matriz do aerogel leva ao aparecimento de uma fração relativamente menor de poros com diâmetros maiores na estrutura de rede dos aerogéis compostos. Nota-se que para os aerogéis contendo TiO_2 a distribuição do tamanho de poros apresentou uma média em diâmetros de poro abaixo dos 20 nm. Isso sugere a composição majoritária de microporos para esses aerogéis. É importante afirmar que apesar de sugestiva, a posição do pico da distribuição é virtualmente independente do conteúdo de TiO_2 na estrutura composta.

5.3 IMPRESSÃO DE REATOR MULTIMODAL PARA VARIABILIDADE DOS ARRANJOS DE ILUMINAÇÃO

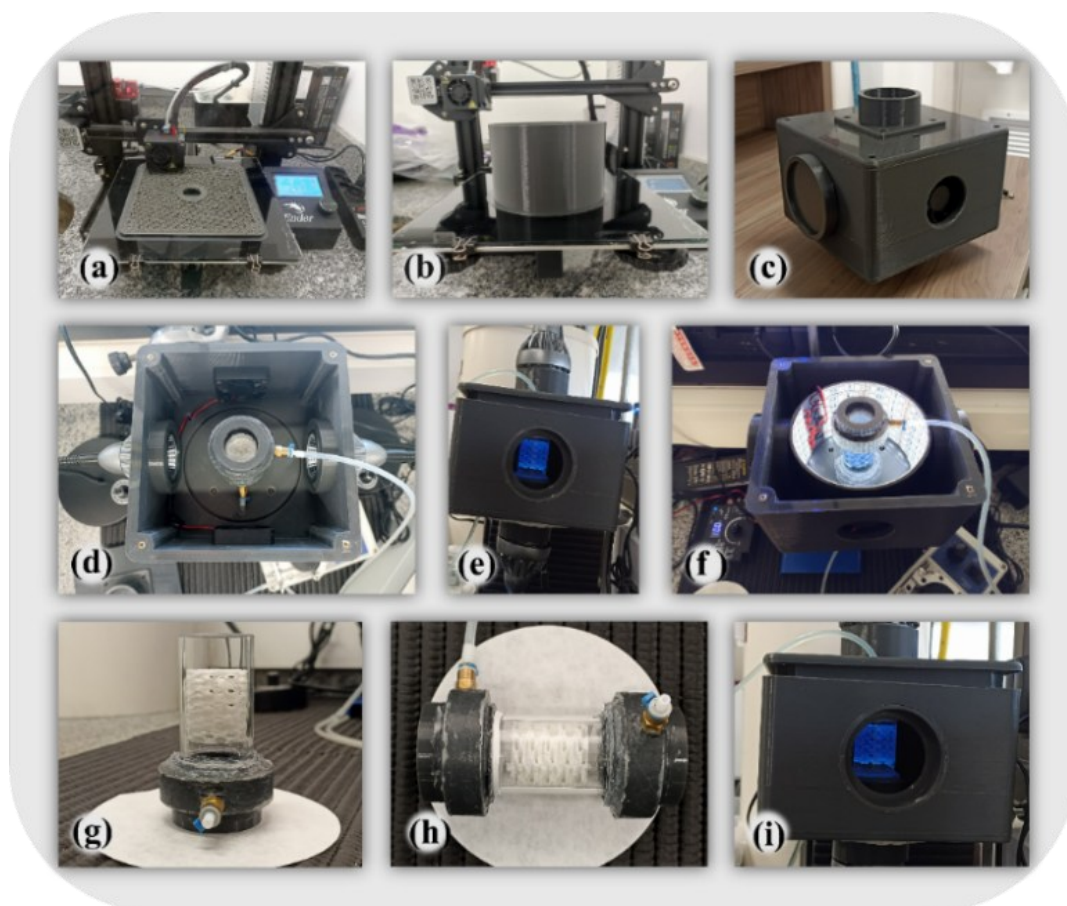
A disposição da fonte de irradiação em um sistema de reação fotocatalítica desempenha papel crucial na distribuição de energia em forma de fótons, influenciando os mecanismos de geração e transporte de cargas na superfície do fotocatalisador, o que implica em consequências diretas na eficiência do processo de degradação. Em sistemas de fluxo contínuo, onde um fotocatalisador encontra-se imobilizado, a distribuição dessa energia precisa ser avaliada do ponto de vista de projeto e estrutura do fotocatalisador. Assim, para analisar a maneira como a irradiação alcança a superfície do fotocatalisador proposto neste estudo, um reator multimodal capaz de variar arranjos de iluminação com diferentes configurações, inclusive a combinação entre eles, foi projetado e produzido utilizando a técnica de impressão 3D.

A Figura 5.12 apresenta imagens de peças do reator durante a etapa de impressão, bem como o reator após a montagem. Ainda são apresentadas as diferentes configurações de arranjos propostos para a avaliação durante os ensaios fotocatalíticos e que serão descritos nas seções que seguem.

A partir da Figura 5.12, é possível conferir a disposição dos arranjos de iluminação propostos e utilizados nos experimentos, sendo eles do tipo *point light* (luz pontual) nas disposições frontal e lateral e *flood light* (luzes de inundação) circunferencial. No primeiro caso, os arranjos foram empregados para avaliar a capacidade de espalhamento da luz a partir de um ponto específico com distribuição dependente apenas do ângulo de projeção da lâmpada LED utilizada. No último caso, a intensidade luminosa foi distribuída em volta de toda a circunferência da célula contendo o fotocatalisador. Percebe-se que todas as peças e esquemas de montagem do reator após a impressão, além do material utilizado na sua elaboração,

atenderam mecânica, estratégica e economicamente à demanda de aplicabilidade para a qual foram projetados.

Figura 5.12 – Peças e montagem de reator multimodal: (a – b) durante a impressão; (c) após a montagem; (d – f) região interna com a disposição dos arranjos de iluminação usados; (g – h) célula de fluxo usada para comportar o fotocatalisador; e, (i) fotocatalisador iluminado durante reação



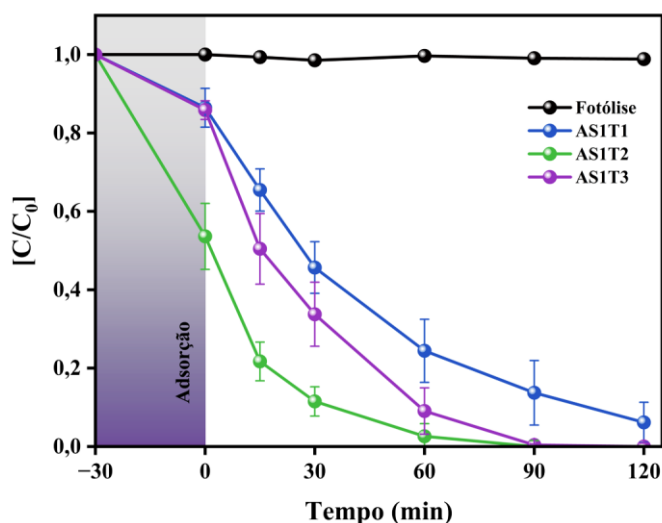
Fonte: elaborado pelo autor (2025).

5.4 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO

5.4.1 Influência da razão molar de Si:Ti na composição dos aerogéis preparados sobre a degradação do azul de metileno (AM)

Os resultados para a concentração de azul de metileno degradada nos ensaios fotocatalíticos conduzidos com os aerogéis híbridos nas diferentes composições molares de Si:Ti são apresentados na Figura 5.13.

Figura 5.13 – Curvas de descoloração normalizadas para o corante azul de metileno ($C_0 = 15$ ppm) usando aerogéis compósitos de sílica-titânia com diferentes proporções molares de Si:Ti e intensidade luminosa de $20 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

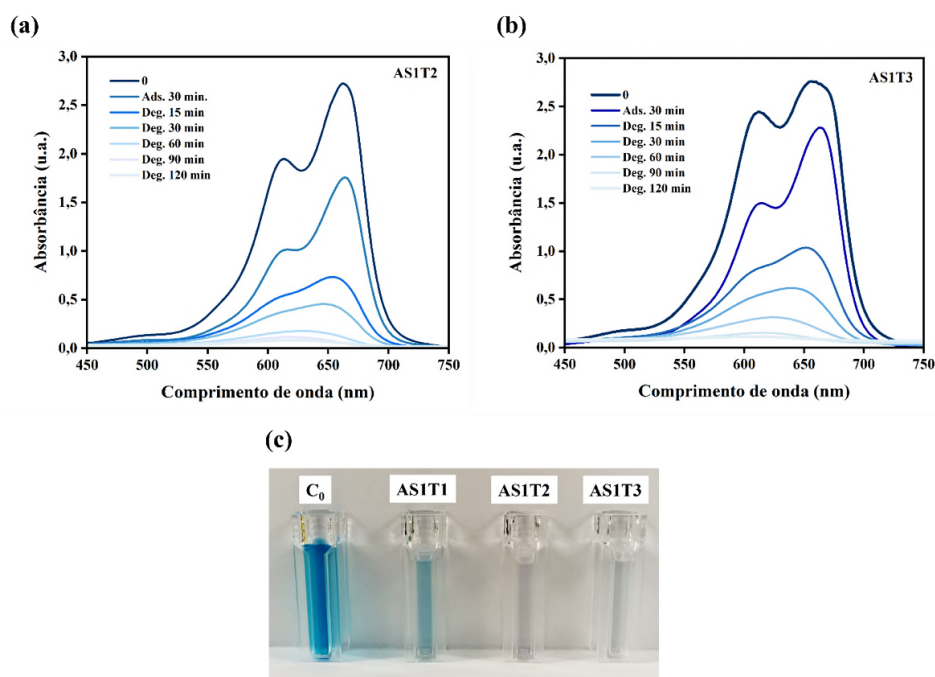
Nota-se que para as três composições de aerogéis testadas, todas apresentaram boa eficiência sobre a descoloração do corante empregado, embora o aerogel com proporção molar de Si:Ti de 1:1 tenha mostrado menor desempenho em relação aos demais. Por conseguinte, quando se avalia o tempo necessário para que a eficiência máxima do processo degradativo fosse alcançada, os aerogéis com proporção molar de Si:Ti de 1:2 (AS1T2) e 1:3 (AS1T3) apresentaram melhorias expressivas, alcançando a descoloração completa do corante (100 %) em cerca de 90 min de reação.

Em relação aos efeitos de evolução da reação fotocatalítica, que pode ser expressa em termos da taxa de degradação/descoloração no tempo, é notório que o aerogel AS1T2 mostrou melhor desempenho ao longo de todo o tempo de reação avaliado, com maiores quedas na concentração do poluente ainda nos primeiros períodos monitorados. Tal fato pode ter relação com a melhoria na capacidade de adsorção apresentada pelo compósito em questão, como pode ser observado na Figura 5.14, onde os espectros de absorbância para cada uma das amostras avaliadas revelam também os efeitos da adsorção.

Isso reforça também que o efeito sinérgico do material híbrido depende da proporção e a forma como estão distribuídos cada um dos compostos no produto final. Deve-se considerar também que os efeitos de adsorção/descoloração aprimorados para o aerogel AS1T2 pode estar

associado à característica de porosidade, logo dentre os materiais compósitos preparados, foi aquele que apresentou maior volume de poros (ver Tabela 5.2), além da composição com maior estabilidade na ligação entre os compostos sílica e titânia, conforme mostraram os dados de análise FTIR.

Figura 5.14 – Curvas de adsorção/descoloração do azul de metileno para os ensaios fotocatalíticos com os aerogéis: (a) AS1T2 e (b) AS1T3 a partir de espectros de absorbância medidos em UV-VIS; (c) imagens de solução de AM antes e após degradação para os três ensaios



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

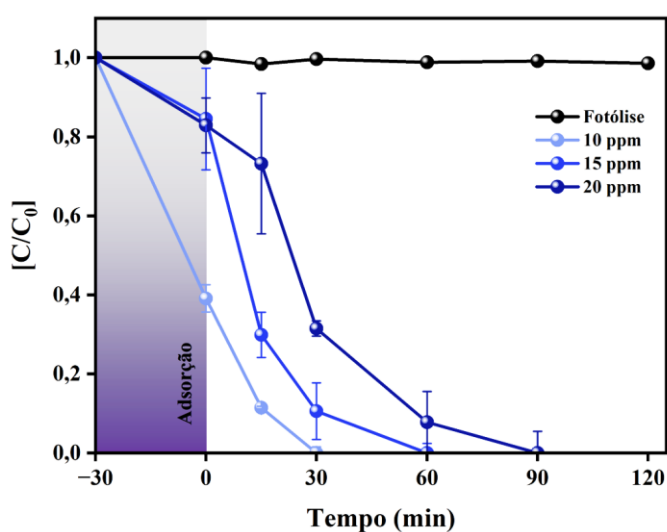
Para os ensaios fotocatalíticos posteriores, optou-se pelo uso do aerogel AS1T3, uma vez tendo demonstrado eficiência considerável durante os ensaios de degradação fotocatalítica avaliados, apesar da capacidade de adsorção ter sido inferior ao aerogel S1T2, que também teve bom desempenho na eficiência de degradação/descoloração. A escolha se justifica pelo fato de o efeito de adsorção expressivo poder contribuir para mascarar os eventos resultantes exclusivos da fotodegradação.

5.4.2 Influência da concentração de azul de metileno nas condições de degradação

A concentração de poluente no meio reacional possui relação direta com a disponibilidade de sítios ativos na superfície do fotocatalisador e a sua concomitante capacidade

de adsorção e fotoativação. Ao avaliar tal propriedade por meio de ensaios fotocatalíticos envolvendo a variação na concentração do corante azul de metileno diluído em solução usada, os resultados provaram existir uma relação de decaimento na eficiência de degradação/descoloração à medida que se aumenta tal parâmetro, como mostra a Figura 5.15.

Figura 5.15 – Curvas de descoloração normalizadas para o corante azul de metileno em ensaios fotocatalíticos com diferentes concentrações do poluente no meio reacional, usando aerogel AS1T3 e intensidade luminosa de $20 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Tanto os efeitos de adsorção (sem luz) quanto a descoloração do corante sob condições de iluminação durante a fotocatalise apresentaram melhora na eficiência em concentrações de poluente mais baixas. À medida que se aumentou a concentração de poluente no meio de reação, os efeitos de adsorção e de descoloração exibiram uma tendência ao decaimento, inclusive sob o efeito temporal. Maiores concentrações de poluente necessitaram de um maior tempo para a descoloração completa, embora para todas as concentrações avaliadas, esse tempo tenha sido relativamente curto, com um máximo de 90 min para a concentração de 20 ppm. O efeito de saturação de sítios ativos tende a ser a principal causa relacionada à redução das condições de eficiência na fotocatalise quando se aumenta a concentração do fotocatalisador.

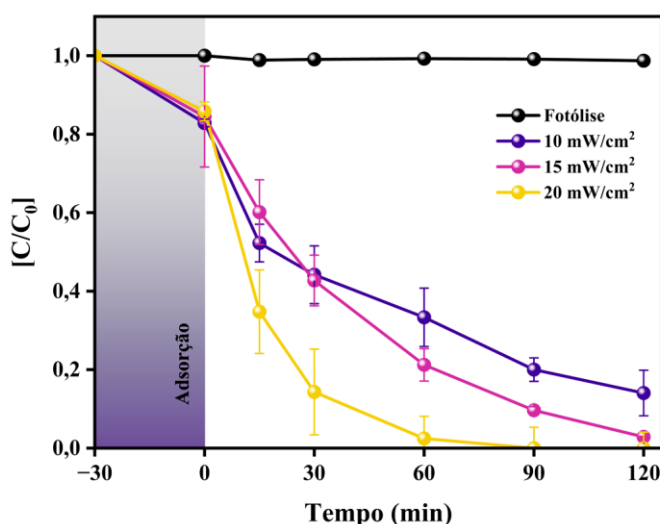
Diante disso, para os ensaios de avaliação dos arranjos de iluminação e geometrias de suportes poliméricos considerou-se utilizar a concentração de poluente intermediária, de 15 ppm, justificando-se pelo fato de os efeitos de adsorção observados terem sido menores em relação à concentração de 10 ppm, além de ter apresentado boa eficiência na completa

descoloração (fragmentação de grupos cromóforos, tal como o grupo auxocromo dimetilamina) do corante em tempos razoáveis de reação (cerca de 60 min).

5.4.3 Influência da intensidade luminosa sobre a degradação do azul de metileno

A Figura 5.16 apresenta os resultados que relacionam a variação da intensidade luminosa sobre a eficiência da descoloração do azul de metileno nos ensaios fotocatalíticos preliminares.

Figura 5.16 – Curvas de descoloração normalizada para o corante azul de metileno ($C_0 = 15$ ppm) em ensaios fotocatalíticos com variação da intensidade luminosa utilizando o aerogel AS1T3



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Observa-se uma tendência no aumento dos efeitos de degradação em função do tempo à medida que se aumenta a intensidade luminosa. Tal condição sugere que nas condições de intensidades luminosas empregadas, o comportamento da degradação/descoloração do corante evoluiu em uma relação diretamente dependente, ou seja, as velocidades da reação fotocatalítica apresentam uma tendência linear (primeira ordem) de aumento conforme a intensidade luminosa foi aumentada de 10 mW/cm² até 20 mW/cm².

Considerando que o aumento da intensidade luminosa até o patamar avaliado neste estudo (20 mW/cm²) permitiu um progresso contínuo no comportamento da reação sobre os

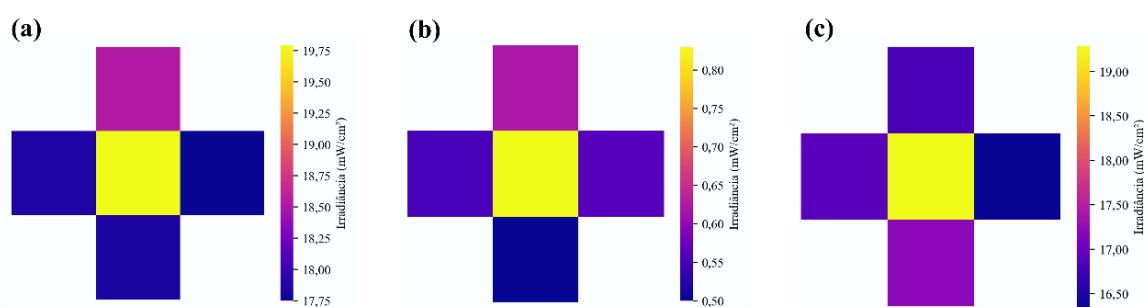
efeitos de eficiência da descoloração do corante, para os ensaios fotocatalíticos posteriores, optou-se por empregar intensidades luminosas com até 20 mW/cm^2 .

5.5 AVALIAÇÃO RADIOMÉTRICA PARA AS GEOMETRIAS DO SUPORTE POLIMÉRICO IMPRESSO E ARRANJOS DE ILUMINAÇÃO

O estudo da distribuição de luz ocorreu pela medida da irradiância que incide sobre o suporte polimérico em sua face superior, comparando-a com a irradiância que deixa a peça na parte inferior, onde não ocorre a incidência de luz. Foram avaliadas três condições: (1) irradiação sem o suporte polimérico; (2) irradiação sobre o suporte polimérico não imobilizado e (3) irradiação sobre o suporte polimérico imobilizado com filme de aerogel de sílica-titânia. Os mapas de intensidade obtidos a partir da leitura radiométrica para os testes sem o suporte são apresentados na Figura 5.17.

A partir da Figura 5.17 observa-se que os mapas de distribuição de intensidade luminosa, expresso em termos da irradiância medida em cada arranjo de iluminação avaliado, apresentam distribuições bastantes similares em todas as regiões analisadas. Logo, a ausência dos suportes poliméricos permite a passagem da luz com maior facilidade. A leitura radiométrica sem os suportes possibilitou, ainda, mensurar os efeitos de contenção na passagem da luz irradiada quando da presença destes. Os resultados para as leituras com suportes não imobilizados e imobilizados para as três geometrias utilizadas, considerando os diferentes arranjos de iluminação avaliados, seguem apresentados nas Figuras 5.18, 5.19 e 5.20.

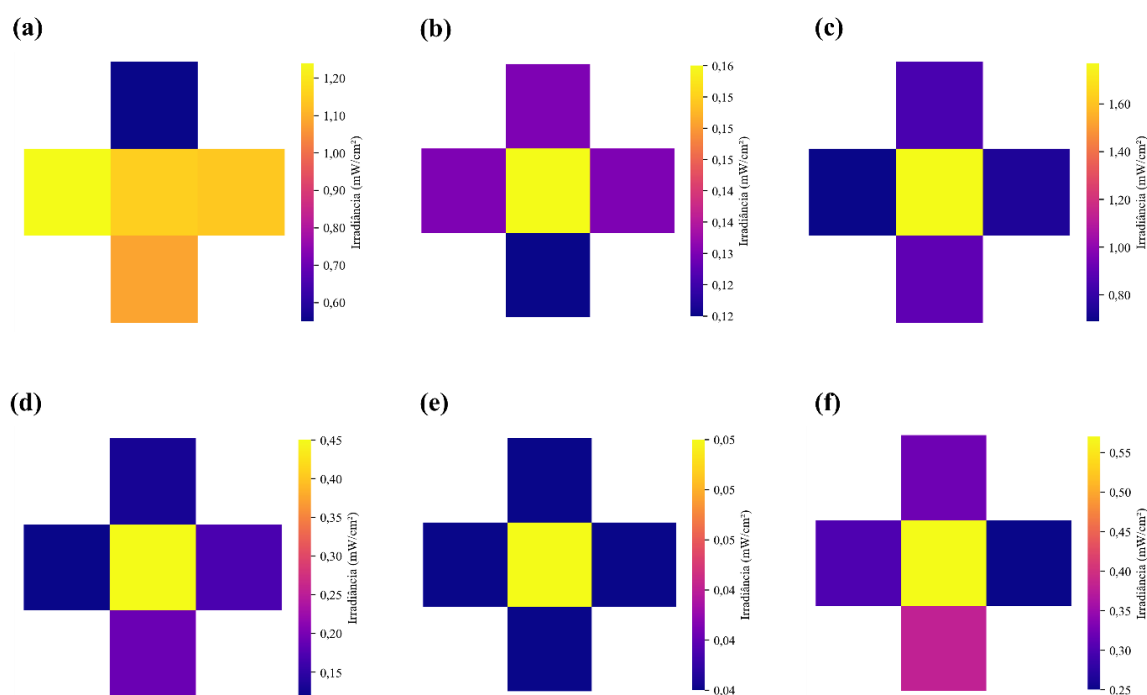
Figura 5.17 – Mapa de intensidade luminosa medida por radiometria para arranjos de iluminação: (a) A1; (b) A2; e, (c) A3 sem suportes poliméricos



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Considerando as distribuições de irradiância medidas para os diferentes arranjos de iluminação combinados com a geometria de suporte polimérico (sem e com revestimento) do tipo Gyroide (Figura 5.18), nota-se, em todos os casos, que a maior intensidade da irradiação atinge a peça na região central. Quando se avalia a proporção de luz irradiada que consegue atravessar os suportes não revestidos em relação aos suportes revestidos com aerogel, as intensidades medidas para os suportes com revestimento diminuem alcançando cerca de 50 % da capacidade de irradiação quando submetidos ao arranjo A1 (*point light lateral*) e de 30 % para os arranjos A2 (*flood light* circunferencial com fita de LED) e A3 (*point light* frontal). Isso pode ocorrer em razão de o revestimento provocar a perda de transparência característica do filamento utilizado para a impressão das peças e que permitia, em algum grau, uma passagem maior da luz nos suportes sem revestimento. Outro fato que corrobora para tal é o aumento de espessura das paredes dos suportes revestidos com o aerogel, o que reduz a capacidade de penetração da luz ao longo do seu comprimento e diâmetro. Os efeitos de sombreamento também são aumentados em espessuras maiores de parede. Isso limita a absorção e, conseqüentemente, o espalhamento da irradiação em toda a superfície do suporte.

Figura 5.18 – Mapa de intensidade luminosa para suporte polimérico com geometria do tipo Gyroide (GYR) para os arranjos de iluminação e condição de suporte: (a) A1 com suporte não revestido; (b) A2 com suporte não revestido; (c) A3 com suporte não revestido; (d) A1 com suporte revestido; (e) A2 com suporte revestido; e, (f) A3 com suporte revestido



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Quanto à irradiação nos suportes imobilizados com o aerogel, os arranjos de iluminação A1 (*point light* lateral) e A3 (*point light* frontal) apresentam uma dinâmica de distribuição da luz menos estável. A forma como a irradiação atinge e consegue atravessar os suportes revestidos muda de acordo com o ângulo de projeção da luz em relação a regiões específicas da peça, e isso é notório pela diversificação nas cores dos gráficos (e) e (f) quando se observa as diferentes regiões avaliadas. Nesse sentido, o arranjo de iluminação A2, com a fita de LED, consegue manter uma distribuição mais uniforme e com intensidades da irradiação medidas muito próximas.

A forma como as camadas encontram-se dispostas na composição do suporte polimérico também é um fator que contribui na maneira com a intensidade luminosa se distribui ao longo de sua superfície. Para o caso da geometria do tipo Gyroide essas camadas tendem a se sobrepor assimetricamente à medida que se aumenta o comprimento da peça impressa. Logo, para a peça utilizada neste estudo, a irradiação pontual lateral do monólito foi ainda mais prejudicada, pois a sobreposição das camadas resultou em canais não linearmente dispostos. Desse modo, a incidência direta da luz nessas regiões não permitiu um bom espalhamento, uma vez que a disposição dos canais formados é do tipo angular. Tais pressupostos podem justificar uma distribuição da irradiação menos estável para esta geometria quando irradiada por arranjos pontuais com incidência lateral.

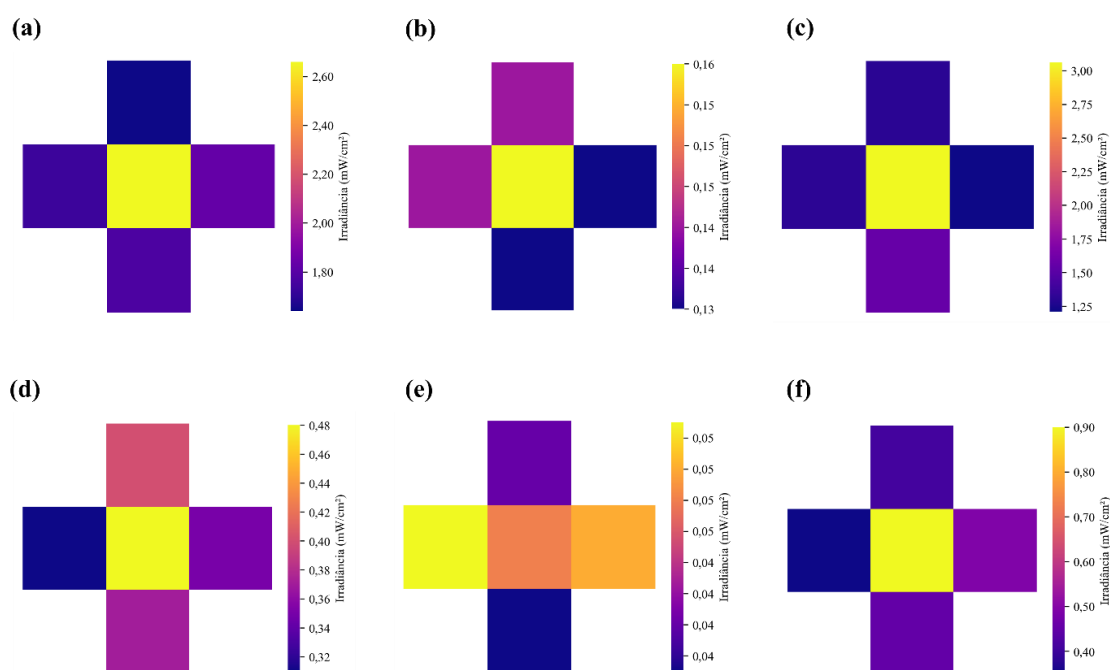
Para a geometria HC-3D (Figura 5.19), os perfis de distribuição da intensidade luminosa a partir da irradiância medida mostraram uma melhora na passagem da luz em comparação com a geometria do tipo Gyroide. Tal melhora foi observada tanto para os suportes sem revestimento quanto para aqueles imobilizados com o aerogel.

A condição de porosidade intrínseca da peça, constituída a partir das unidades celulares que compõem os canais na geometria do tipo HC-3D formam aberturas com maior dimensão ao longo de toda a região circunferencial do suporte, bem como nas regiões superior e inferior. A linearidade dos canais também é uma condição que pode ter corroborado para tal, uma vez que favorece a passagem direta da irradiação.

As distribuições nas intensidades de luz irradiadas nos suportes com geometria HC-3D em todos os arranjos de iluminação mostraram-se propensas a uma maior dinamicidade, apresentando, inclusive, intensidades mais elevadas (áreas mais claras nos gráficos) ao longo

de outras regiões, não apenas na região central. Isso reforça a condição de que canais com composição linear e mais abertos ao longo de todas as faces constituindo a geometria do suporte facilitam a passagem e distribuição da luz. A proporção média de luz irradiada entre os suportes não revestidos e com revestimento, nesse caso, foi reduzida para 18,5 % quando empregado o arranjo A1 e 30 % e 31 % para os arranjos A2 e A3, respectivamente.

Figura 5.19 – Mapa de intensidade luminosa para suporte polimérico com geometria do tipo Honeycomb-3D (HC-3D) para os arranjos de iluminação e condição de suporte: (a) A1 com suporte não revestido; (b) A2 com suporte não revestido; (c) A3 com suporte não revestido; (d) A1 com suporte revestido; (e) A2 com suporte revestido; e, (f) A3 com suporte revestido

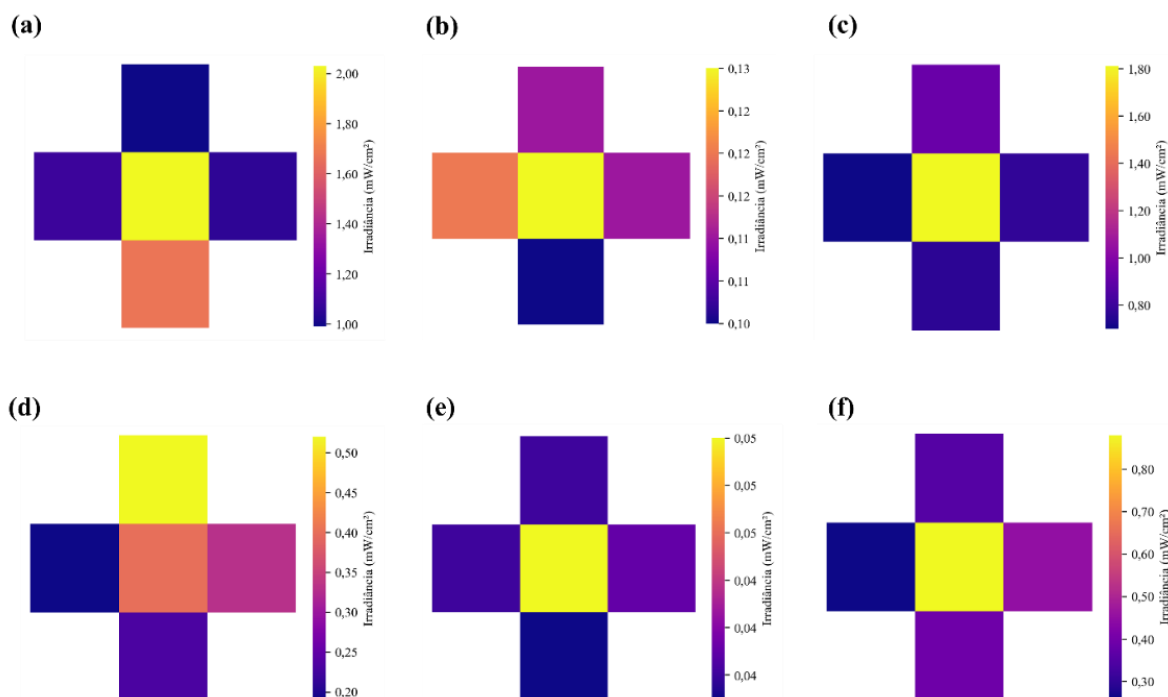


Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Nota-se que a diminuição na proporção de luz irradiada no caso do arranjo A1 foi mais significativa para a geometria do tipo HC-3D do que para as geometrias GYR e PC, por exemplo. No entanto, as maiores intensidades de irradiância medidas nas geometrias GYR e PC apresentam tendências a uma menor distribuição nas diferentes regiões dos suportes em que foram realizadas as medições, com maiores irradiâncias em regiões características (centro da peça). Em termos de eficiência na condição de dispersão da luz irradiada, pode-se inferir que o suporte com a geometria do tipo HC-3D mostrou-se mais efetivo.

Na Figura 5.20, os mapas de distribuição da intensidade luminosa para os suportes poliméricos com geometria do tipo PC são mostrados.

Figura 5.20 – Mapas de intensidade luminosa para suporte polimérico com geometria do tipo Padrão Cruzado (PC) para os arranjos de iluminação e condição do suporte: (a) A1 com suporte não revestido; (b) A2 com suporte não revestido; (c) A3 com suporte não revestido; (d) A1 com suporte revestido; (e) A2 com suporte revestido; e, (f) A3 com suporte revestido



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

A Figura 5.20 permite visualizar novamente uma redução na capacidade de penetração da luz para os suportes com revestimento. As proporções médias entre a quantidade de luz que consegue atravessar o suporte não imobilizado em comparação com o que contém revestimento de aerogel representam redução de 25 %, 38 % e 44 % quando da exposição aos arranjos de iluminação A1, A2, e A3, respectivamente.

Para os suportes imobilizados com aerogel e submetidos aos ensaios de degradação fotocatalítica, foi observado que, para a geometria PC, o arranjo de iluminação A1 mostrou uma distribuição de intensidade mais dispersa entre as regiões medidas, ocorrendo, inclusive, o deslocamento do ponto de irradiação máximo do centro do suporte para a região superior. Os demais arranjos (A2 e A3) mostraram distribuição de intensidades mais estáveis em todas as regiões medidas, com o arranjo A2 apresentando a melhor dentre eles. A geometria PC também dispõe de canais com composição linear em algumas regiões da circunferência do suporte impresso, embora não o contemple por inteiro. Essas regiões fechadas podem provocar uma maior retenção da luz servindo, inclusive, como pontos de sombreamento.

Diante dos resultados obtidos, os ensaios radiométricos se mostraram uma alternativa interessante na intenção de prever o comportamento espacial da distribuição de irradiação em um sistema/reator fotocatalítico, considerando que a eficiência do processo também depende da forma como a luz atinge a superfície do fotocatalisador.

Acerca dos arranjos de iluminação, um fato importante a considerar é que em fontes de irradiação que possuem configuração de emissão pontual, a luz incidente em superfícies curvas, como é o caso dos suportes fotocatalíticos usados neste estudo (devido à sua forma cilíndrica), ocorre a variação na distância entre a fonte de luz e a superfície a ser irradiada. A intensidade, nesse caso, depende tanto da distância quanto do ângulo em que a amostra é atingida pelo feixe de luz. Por isso, em regiões onde os arranjos pontuais incidiram o suporte lateralmente, as intensidades foram maiores no centro da incidência, onde o ângulo da luz em relação à peça é zero. Isso pode justificar as distribuições menos estáveis para o arranjo A1.

Com isso, é importante ressaltar a necessidade de avaliação dos efeitos de combinação entre a geometria do fotocatalisador e do reator, incluindo o seu sistema de iluminação, para promover melhorias no desempenho de processos fotocatalíticos.

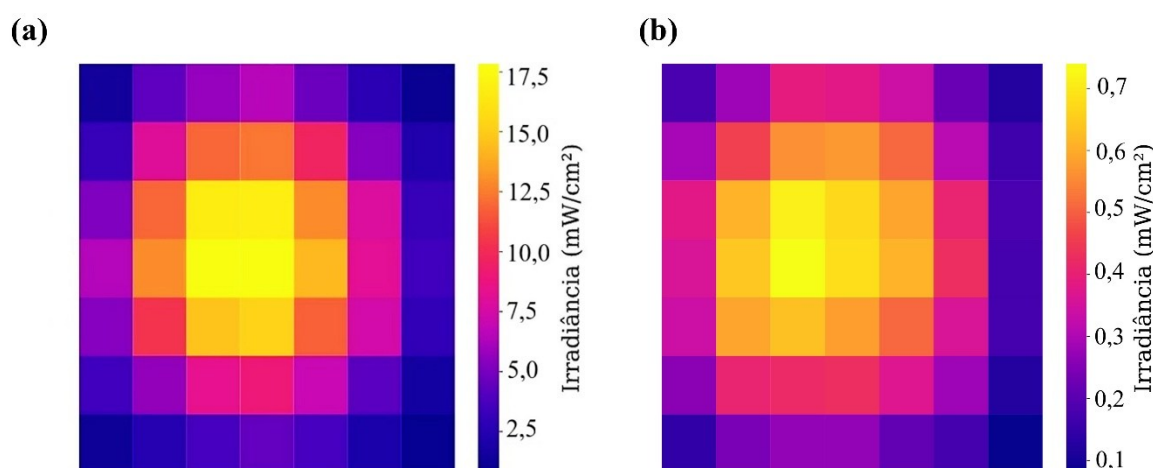
5.6 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS PARA AVALIAR A INFLUÊNCIA DOS ARRANJOS DE ILUMINAÇÃO E GEOMETRIAS DE SUPORTES IMPRESSOS

Um aspecto considerado na análise dos diferentes arranjos de iluminação propostos para o sistema de reação fotocatalítico diz respeito à equiparação das intensidades luminosas empregadas em cada um deles. Sabe-se que as intensidades luminosas não podem ser igualmente atribuídas, pois a potência das lâmpadas e fitas LED empregadas são bastante distintas. Os arranjos foram, por sua vez, compostos por duas lâmpadas de LED nas condições de luz pontual (*point light* lateral e frontal) e uma fita de LED disposta em camadas circunferenciais, conferindo ao sistema um arranjo do tipo luzes de inundação, que irradiaram o monólito em toda a sua circunferência externa (*flood light* circunferencial).

Para efeitos de equiparação entre as capacidades de irradiação entre os diferentes arranjos de iluminação, um mapeamento de uma região contendo 49 pontos com 1,8 cm de diâmetro foi realizado para uma lâmpada de LED e para o arranjo em fita de LED em semicircunferência. A distância de 8 cm do arranjo e da lâmpada foi igualmente estabelecida

em virtude de ser a distância máxima que o equipamento radiômetro realiza a leitura da intensidade da lâmpada usando 100 % de sua potência sem extrapolar a máxima capacidade de leitura (20 mW/cm^2). O mapa de distribuição de intensidade para ambos os arranjos de iluminação é apresentado na Figura 5.21.

Figura 5.21 – Distribuição da intensidade de luz irradiada nas diferentes configurações de arranjos de iluminação utilizados durante os ensaios fotocatalíticos, correspondendo a: (a) arranjo *point light* com lâmpada LED; e, (b) arranjo *flood light* com fita LED



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

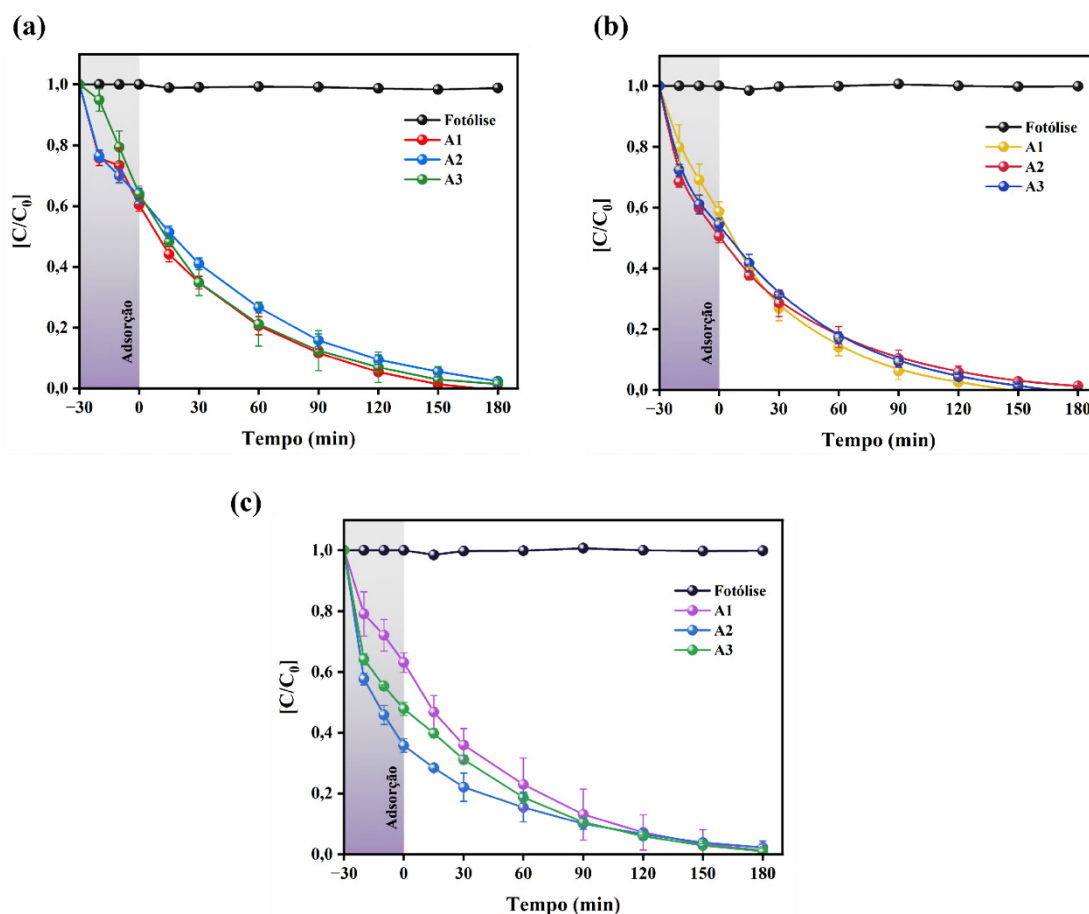
Avaliando as intensidades em cada ponto da região mapeada para ambos os arranjos de iluminação e sistemas de lâmpadas empregados, observou-se que o arranjo *point light* apresentou maiores valores de irradiância em todos os pontos analisados. Na comparação entre ambos os arranjos, o arranjo com a fita de LED apresentou uma eficiência média de cerca de 5,24 % em relação à irradiância média medida para a lâmpada de LED com emissão pontual, ou seja, a capacidade de emissão de irradiância pela fita de LED é cerca de 20 vezes menor que a lâmpada de LED testada.

No entanto, ao avaliar a forma de distribuição da intensidade ao longo da área irradiada, percebe-se que a distribuição da luz emitida pela fita de LED é muito menos instável que aquela emitida pela lâmpada de LED com configuração pontual. Tal fato pode ser visualizado a partir dos mapas de distribuição de irradiância, onde aquele em que constam as medidas de intensidades emitidas pela fita de LED (Figura 5.20 (b)) apresenta maior frequência de regiões mais claras. Isso pode implicar em uma melhor condição de distribuição da

irradiação ao longo de toda a superfície do fotocatalisador quando utilizado arranjos de iluminação composto pela fita de LED, apesar da baixa potência utilizada por unidade de LED.

Os efeitos dessa distribuição foram avaliados de maneira indireta pela capacidade de degradação/descoloração nos ensaios fotocatalíticos usando o azul de metileno como poluente modelo. As curvas de descoloração do azul de metileno em função do tempo são mostrados na Figura 5.22.

Figura 5.22 – Curvas de descoloração normalizadas do azul de metileno (AM) para os ensaios fotocatalíticos conduzidos com diferentes geometrias de suportes poliméricos imobilizados com aerogel de sílica-titânia em combinação com diferentes arranjos de iluminação (a) geometria GYR; (b) geometria HC-3D; e, (c) geometria PC



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Com base nos resultados nota-se que não houve modificação expressiva nas taxas de degradação/descoloração do corante quando se alterou as geometrias dos suportes contendo o fotocatalisador depositado na forma de aerogel. Isso pode estar associado ao fato de as propriedades dimensionais e estruturais das peças serem muito parecidas, em termos de área de

superfície e volumes, e também à boa capacidade de degradação demonstrada pelo material imobilizado. A maior diferença observada foi para a geometria do tipo Padrão Cruzado (PC) nos primeiros 60 min de reação. Depois, para todas as condições de arranjos de iluminação empregados a eficiência da fotocatalise foi bastante similar.

Analisando a relação dos arranjos de iluminação com as geometrias sobre a degradação do corante, nota-se que o arranjo com fita de LED (*flood light*) foi o que demonstrou menor degradação para o azul de metileno, embora tenha permanecido bem próximo dos valores encontrados para os arranjos com luz pontual (lateral e frontal). Isso demonstra a alta capacidade na distribuição da irradiação que o arranjo *flood light* apresenta. Com apenas 5,24 % da capacidade de irradiação quando comparado com os outros arranjos, apresentou taxas de degradação quase semelhantes.

Convém salientar que uma boa opção em termos de economia de processo e eficiência energética é utilizar arranjos com fita de LED que possuam distribuição em toda a circunferência do fotocatalisador em vez de arranjos com iluminação pontual, que não apresentam uma distribuição melhorada da incidência de luz sobre toda a sua superfície.

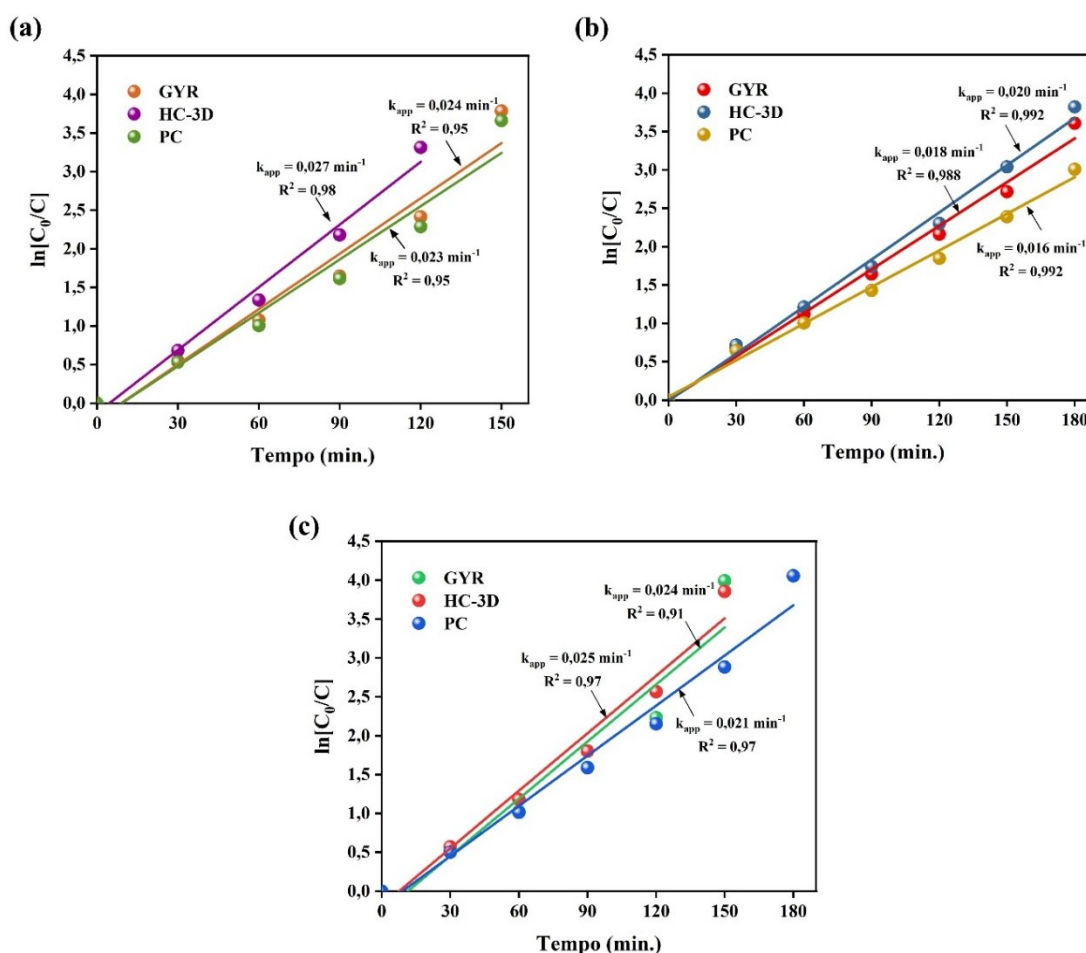
A geometria de suporte do tipo HC-3D foi a que apresentou menores tempos para se alcançar 100 % de eficiência na descoloração do corante azul de metileno, para dois dos arranjos avaliados (A1 e A3). Isso reflete as propriedades do suporte em termos de composição da estrutura de canais que foi discutida na sessão anterior. Em se tratando da geometria de suporte com estruturas celulares mais abertas e canais linearmente distribuídos, a penetração e distribuição da luz foi favorecida, melhorando as taxas de degradação/descoloração.

Comparando as cinéticas de degradação por meio dos valores de k_{app} calculados, considerando uma cinética de pseudo-primeira ordem ($\ln[C_0/C] = k_{app}t$), os resultados são mostrados na Figura 5.23.

As constantes cinéticas (k_{app}) determinadas para as reações fotocatalíticas conduzidas em diferentes condições de iluminação e tipos de suportes empregados corroboram com o fato de não ter havido diferenças significantes entre os tipos de geometrias empregadas como suportes dos fotocatalisadores. Quando se avalia as constantes de taxa aparente considerando os arranjos de iluminação, percebe-se que estes mostraram maior influência na cinética de

degradação, principalmente o arranjo de iluminação A2. Nele, os valores de k_{app} apresentam uma maior variação entre si.

Figura 5.23 – Cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação do azul de metileno considerando as diferentes geometrias de suportes impressas revestidas com aerogel de Si:Ti submetidas aos arranjos de iluminação (a) A1, (b) A2 e (c) A3



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

No tocante à influência que os arranjos de iluminação exercem sobre as reações de degradação quando consideradas cada umas das geometrias de fotocatalisador empregadas, nota-se que para todos os casos a geometria do tipo HC-3D apresentou as maiores taxas de velocidade para a descoloração do azul de metileno. Quando submetida ao arranjo A1, a constante de taxa aparente foi de $0,027 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,98$). Para os arranjos A2 e A3, as constantes de taxas foram de $0,020 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,992$) e $0,025 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,97$), respectivamente. Tal comportamento pode estar associado ao fato de as condições de incidência e propagação da irradiação sobre o suporte fotocatalítico com geometria do tipo HC-3D terem apresentado melhor desempenho, em concordância com os testes radiométricos.

Esses resultados apontam para a necessidade de se avaliar com mais atenção os padrões geométricos de fotocatalisadores tridimensionais em combinação com as condições de iluminação pretendidas para aplicação em sistemas de reações fotocatalíticas. A combinação entre ambos os fatores é de fundamental importância no desempenho das taxas de degradação.

As constantes de velocidade para cada um dos ensaios fotocatalíticos também foram avaliadas considerando uma cinética de pseudo-segunda ordem ($[1/C] = k_2t$) (Ver Figura B.1 do Apêndice B). No entanto, os valores de R^2 calculados foram muito baixos (0,46 a 0,78), sugerindo que o ajuste para os dados, nesse caso, não apresenta uma relação linear.

Portanto, para todos os casos avaliados, em termos da influência combinada entre diferentes arranjos de iluminação e geometrias de suporte fotocatalítico, a reação de descoloração do azul de metileno via fotocatalise apresenta uma cinética que mais se aproxima de um modelo de pseudo-primeira ordem.

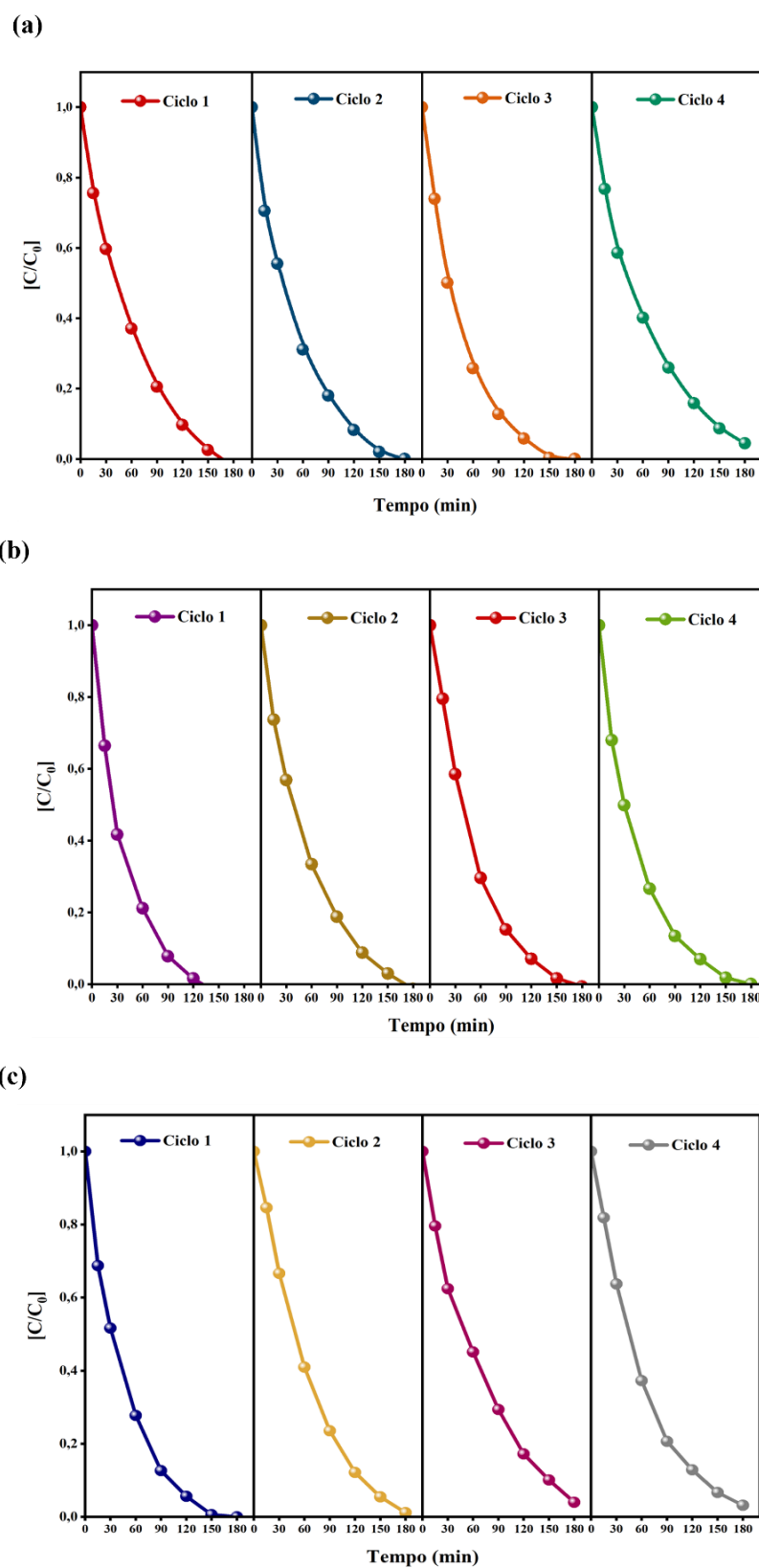
5.7 AVALIAÇÃO DE REUSABILIDADE DO SUPORTE FOTOCATALÍTICO

A reutilização ou reciclabilidade do fotocatalisador constitui-se parâmetro fundamental para efeitos de aplicação prática na fotocatalise. Espera-se que um bom fotocatalisador consiga ser utilizado por um tempo relativamente longo e que possibilite a sua recuperação (após etapa de regeneração quando aplicável) para uso em múltiplos ciclos reacionais.

Nesse sentido, os suportes poliméricos revestidos com aerogel de sílica-titânia foram avaliados, considerando cada uma das geometrias impressas e condições de iluminação aplicadas, quanto às suas capacidades de reusabilidade.

Cada monólito foi utilizado 4 vezes em reações fotocatalíticas com condições de iluminação diferentes. A duração da reação foi de 180 min e antes de serem submetidas a novos ensaios as peças foram lavadas em solução de H_2O_2 sob irradiação UV durante 8h e, em seguida, com água destilada. Os suportes após a reação são mostrados na Figura B.2 do apêndice B. Os resultados para os ensaios de reciclo são mostrados na Figura 5.24.

Figura 5.24 – Reusabilidade de suportes fotocatalíticos imobilizados com aerogel de sílica-titânia em ensaios de descoloração do azul de metileno para as geometrias (a) GYR; (b) HC-3D; e, (c) PC



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Os resultados mostram boa estabilidade das estruturas dos suportes poliméricos ao longo de quatro ciclos de reação. Um pequeno decaimento da atividade fotocatalítica foi observado a partir do 3º ciclo para o suporte com geometria do tipo PC.

A peça com geometria do tipo Gyroide mostrou um leve decaimento somente no 4º ciclo de reação. A geometria do tipo HC-3D, no entanto, manteve a boa estabilidade ao longo de todos os 4 ciclos avaliados, com aumento apenas no tempo para se alcançar a completa descoloração do corante azul de metileno.

Tais comportamentos demonstram a boa capacidade de reciclo do fotocatalisador, além de não ter sido notado perdas expressivas do material imobilizado por ocasião da lixiviação provocada pelo atrito entre o fluido e a peça. Nem tampouco nas etapas de lavagem dos suportes isso foi percebido.

O uso de irradiação UV durante a limpeza e lavagem das peças favoreceu a completa remoção do corante ainda adsorvido na sua superfície, devolvendo seu aspecto de cor mais esbranquiçada (Figura B.3 do apêndice B), após lavagem com a água destilada sobre luz UV.

6 CONCLUSÃO

O trabalho proposto a partir da síntese de aerogéis compósitos de sílica-titânia e a sua aplicação no revestimento de suportes poliméricos impressos para propósitos fotocatalíticos possibilitou explorar as excelentes propriedades morfológicas e estruturais desses nanomateriais, como a alta área de superfície e porosidade, para reações em meio aquoso sob fluxo contínuo.

A preparação do material por secagem em condições de pressão ambiente (APD) foi possível sem grandes prejuízos de suas propriedades estruturais finais. Área de superfície específica, porosidade e propriedades morfológicas foram condizentes com muitos estudos relatados acerca do preparo de aerogéis.

Além disso, a aplicabilidade dos aerogéis como material de revestimento em suportes poliméricos impressos, considerando a fluidização do pó em um leito, foi realizada com êxito. As propriedades de fixação da resina acrílica empregada conferiram boa aderência das nanopartículas na superfície polimérica dos suportes, não ocorrendo perdas consideráveis destas quando sujeitas ao fluxo de solução poluente nos ensaios de fotocatalise. A cobertura dos suportes, embora não uniforme, mostrou que a técnica pode ser considerada na imobilização de fotocatalisadores.

No que se refere ao uso dos suportes poliméricos revestidos para propósitos fotocatalíticos, sob condições de fluxo contínuo em meio aquoso, o estudo demonstrou a obtenção de altas taxas de degradação de poluente modelo, com eficiências excelentes em tempos de reação relativamente baixos.

Os efeitos da combinação entre os diferentes arranjos de iluminação e as geometrias de suportes impressos foram avaliados por meio da eficiência de degradação nas reações fotocatalíticas empregadas e das constantes de taxas aparentes calculadas. Embora a eficiência resultante não se caracterize medida direta da relação de efeitos da intensidade de irradiação absorvida pela superfície do fotocatalisador, ela pode sugerir uma tendência da influência desse fator na reação. Os ensaios radiométricos puderam complementar tais aspectos, ao avaliarem as medidas de distribuição de intensidade em diferentes regiões dos suportes impressos não revestidos e com revestimento.

O uso da tecnologia de impressão 3D permitiu projetar e obter um reator multimodal com vistas a facilitar a disposição dos diferentes arranjos de iluminação em relação ao monólito fotocatalítico, bem como a investigação dessa relação com o modo como os suportes fotocatalíticos são irradiados.

Ainda, as medidas de distribuição de intensidades luminosas em relação à disposição dos arranjos e a combinação destes com as geometrias dos suportes fotocatalíticos foram mensuradas em diferentes regiões por ocasião de testes radiométricos aplicados. Os ensaios conduzidos permitiram visualizar os efeitos combinados entre geometria de suporte e arranjo de iluminação, possibilitando avaliar o modo como as condições de iluminação empregadas em sistemas fotocatalíticos se associam com as configurações geométricas de suportes para fotocatalisadores.

No mais, reafirma-se, por meio deste estudo, que projetos de fotocatalisadores imobilizados para aplicações em processos fotocatalíticos intensificados são, via de regra, complexos, e demandam a avaliação conjunta de fatores que vão desde a melhoria nas propriedades intrínsecas do material empregado, a sua estrutura e geometria e as condições de iluminação a que são expostos. Nesse propósito, agrega-se a engenharia de reatores, capaz de promover melhorias nas referidas combinações, resultando em reações fotocatalíticas com maior eficiência.

REFERÊNCIAS

- ADHIKARI, S. P.; LACHGAR, A. Effect of particle size on the photocatalytic activity of BiNbO_4 under visible light irradiation. **Journal of Physics: Conference Series, Institute of Physics Publishing**, v. 758, 2016.
- ADHIKARI, S.; MANDAL, S.; KIM, D-H. Z-scheme 2D/1D MoS_2 nanosheet-decorated $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ microrods for efficient catalytic oxidation of levofloxacin. **Chemical Engineering Journal**, v. 373, p. 31-43, 2019.
- AHMED, S. Impact of operating conditions and recent developments in heterogeneous photocatalytic water purification process. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 6, p. 601-675, 2011.
- AINALI, N. M.; KALARONIS, D.; EVGENIDOU, E.; BIKIARIS, D. N.; LAMBROPOULOU, D. A. Insights into biodegradable polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation. **Macromol**, v. 1, p. 20-233, 2021.
- ÁLVAREZ, M.A.; ORELLANA-GARCÍA, F.; LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. Influence of operational parameters on photocatalytic amitrole degradation using nickel organic xerogel under UV irradiation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 11, n. 4, p. 564-572, 2018.
- AMONETTE, J. E.; MATYAS, J. Functionalized Silica Aerogels for Gas-Phase Purification, Sensing, and Catalysis: A Review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 250, p. 100-119, 2017.
- ANGULO-IBÁÑEZ, A.; GOITANDIA, A. M.; ALBO, J.; ARANZABE, E.; BEOBIDE, G.; CASTILLO, O.; PÉREZ-YÁÑEZ, S. Porous TiO_2 thin film-based photocatalytic windows for an enhanced operation of optofluidic microreactors in CO_2 conversion. **iScience**, v. 24, n. 102654, 2021.
- ANUCHA, C. B.; ALTIN, I.; BACAKSIZ, E.; STATHOPOULOS, V. N. Titanium Dioxide (TiO_2)-Based Photocatalyst Materials Activity Enhancement for Contaminants of Emerging Concern (CECs) Degradation: In the Light of Modification Strategies. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 10, n. 100262, 2022.
- ANURADHA; SINGH, A.; SETH, R.K.; KUMAR, P.; KUMAR, S. Optimizing operational parameters for improved photocatalytic activity of hematite-rGO nanocomposites in methylene blue dye degradation. **The European Physical Journal B**, v. 98, n. 4, 2025.
- ARQUES, A.; GARCÍA-RIPOLL, A.; SANCHÍS, R.; SANTOS-JUANES, L.; AMAT, A. M.; LÓPEZ, M. F.; MIRANDA, M. A. Detoxification of Aqueous Solutions Containing the Commercial Pesticide Metasystox by TiO_2 -Mediated Solar Photocatalysis. **Journal of Solar Energy Engineering**, v. 129, n. 1, p. 74-79, 2007.
- AYDINALP, C.; PORCA, M. M. The effects of pesticides in water resources. **Journal of Central Europe Agriculture**, v. 5, n. 1, p. 5-12, 2004.

AWAN, T. I.; AFSHEEN, S.; MARYAM, I. Introduction to Photocatalysis: Fundamentals and Applications. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2024.

AZEEZ, F.; AL-HETLANI, E.; ARAFA, M.; ABDELMONEM, Y.; NAZEER, A. A.; AMIN, M. O.; MADKOUR, M. The effect of surface charge on photocatalytic degradation of methylene blue dye using chargeable titania nanoparticles. **Scientific Reports**, v. 8, n. 7104, 2018.

BAHNEMANN, D.; BOCKELMANN, D.; GOSLICH, R. Mechanistic Studies of Water Detoxification on Illuminated TiO₂ Suspension. **Solar Energy Materials**, v. 24, p.564-583, 1991.

BANO, K., KAUSHAL, S.; SINGH, P. P. A review on photocatalytic degradation of hazardous pesticides using heterojunctions. **Polyhedron**, v. 209, 2021.

BARESCHINO, P.; PEPE, F.; SALATINO, P. Shear-assisted fluidized bed powder-coating. **Powder Technology**, v. 215–216, p. 151–155, 2012.

BASTERRECHEA, G.F. B.; MONTESINOS, V.N.; QUICI, N. Photocatalytic NO_x removal with TiO₂-impregnated 3D-printed PET supports. **Helyion**, v. 9, e22635, 2023.

BEDILO, A. F.; SHUVARAKOVA, E. I.; VOLODIN, A. M. Silica-coated nanocrystalline TiO₂ with improved thermal stability. *Ceramics International*, v. 45, p. 3547–3553, 2019.

BELOUSOV, A. S.; PARKHACHEVA, A. A.; SULEIMANOV, E. V.; FUKINA, D. G. KORYAGIN, A. V.; SHAFIQ, I.; KRASHENINNIKOVA, O. V.; KUZMICHEV, V. V. Doping vs. heterojunction: A comparative study of the approaches for improving the photocatalytic activity of flower-like Bi₂WO₆ for water treatment with domestic LED light. **Catalysis Communications**, v. 180, 2023.

BENELMEKKI, M. Nanomaterials - the Original Product of Nanotechnology. Morgan & Claypool Publisher. Swansea, UK, 2019, 94 p.

BENZ, D.; BUI, H. V.; HINTZEN, H. T.; KREUTZER, M. T.; OMMEN, J. R. V. Mechanistic insight into the improved photocatalytic degradation of dyes for an ultrathin coating of SiO₂ on TiO₂ (P25) nanoparticles. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 10, Article 100288, 2022.

BEYDOUN, D.; AMAL; R., LOW, G.; MCEVOY, S. Role of nanoparticles in photocatalysis. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 1, p. 439-458, 1999.

BINJHADE, R.; MONDAL, R.; MONDAL, S. Photocatalyst immobilization on cylindrical surface: Scale-up potential of continuous photocatalytic reactor. **Materials Chemistry and Physics**, v. 328, n. 130018, 2024.

BINJHADE, R.; MONDAL, R.; MONDAL, S. Doped photocatalyst immobilization on tubular surface: continuous photocatalysis of pharma drugs under visible light. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 15, p. 25372-25383, 2025.

BLANCHARD, V.; ASBAI, Z.; COTTET, K.; BOISSONNAT, G.; PORT, M.; AMARA, Z. Continuous Flow Photo-oxidations Using Supported Photocatalysts on Silica. **Organic Process Research & Development**, v. 24, n. 5, p. 822-826, 2020.

BLOH, J. Z. Intensification of Heterogeneous Photocatalytic Reactions Without Efficiency Losses: The Importance of Surface Catalysis. **Catalysis Letters**, v. 151, n. 11, p. 3105-3113, 2021.

BOARINI, P.; CARASSITI, V.; MALDOTTI, A.; AMADELLI, R. Photocatalytic oxygenation of cyclohexane on titanium dioxide suspensions: effect of the solvent and of oxygen. **Langmuir**, v. 14, n. 8, p. 2080-2085, 1998.

BORUAH, P.K.; BORTHAKUR, P.; DARABDHARA, G.; KAMAJA, C.K.; KARBHAL, I.; SHELKE, M.V.; PHUKAN, P.; SAIKIAD, D.; DAS, M.R. Sunlight assisted degradation of dye molecules and reduction of toxic Cr(vi) in aqueous medium using magnetically recoverable Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposite. **RSC Advances**, v. 6, p. 11049-11063, 2016.

BOTTECCHIA, C.; LÉVESQUE, F.; MCMULLEN, J. P.; JI, Y.; REIBARKH, M.; PENG, F.; TAN, L.; SPENCER, G.; NAPPI, J.; LEHNHERR, D.; NARSIMHAN, K.; WISMER, M. K.; CHEN, L.; LIN, Y.; DALBY, S. M. Manufacturing Process Development for Belzutifan, Part 2: A Continuous Flow Visible-Light-Induced Benzylic Bromination. **Organic Process Research & Development**, v. 26, n. 3, p. 516-524, 2022.

BUCHMEISER, M.R. Polymeric materials in organic synthesis and catalysis. John Wiley & Sons, 2006.

BUTTS, D. M.; McNEIL, P. E.; MARSZEWSKI, M.; LAN, E.; GALY, T.; LI, M.; KANG, J. S.; ASHBY, D.; KING, S.; TOLBERT, S. H.; HU, Y.; PILON, L.; DUNN, B. S. Engineering mesoporous silica for superior optical and thermal properties. **MRS Energy & Sustainability**, v. 7, 2020.

CARROLL, M. K.; ANDERSON, A. M. Aerogels as Platforms for Chemical Sensors. *In*: AEGERTER, M. A.; LEVENTIS, N.; KOEBEL, M. M. (Eds.) *Aerogels Handbook*. Springer: Dordrecht, p. 637-650, 2011.

CARP, O.; HUISMAN, C.L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p. 33-177, 2004.

CASADO, C.; TIMMERS, R.; SERGEJEVS, A.; CLARKE, C.T.; ALLSOPP, D.W.E.; BOWEN, C.R.; VAN GRIEKEN, R.; MARUGÁN, J. Design and validation of a LED-based high intensity photocatalytic reactor for quantifying activity measurements. **Chemical Engineering Journal**, v. 327, p. 1043-1055, 2017.

CHANG, M.; SONG, Y.; CHEN, J.; CUI, L.; SHI, Z.; SHENG, Y.; ZOU, H. Photocatalytic and Photoluminescence Properties of Core-Shell SiO₂@TiO₂:Eu³⁺, Sm³⁺ and Its Etching Products. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering Journal**, v. 6, n. 1, p. 223-236, 2018.

CHAUDHURI, A.; ZONDAG, S. D. A.; SCHUURMANS, J. H. A.; SCHAAF, J. van der; NOËL, T. Scale-Up of a Heterogeneous Photocatalytic Degradation Using a Photochemical

Rotor–Stator Spinning Disk Reactor. **Organic Process Research & Development**, v. 26, n. 4, p. 1279-1288, 2022.

CHELBI, S.; DJOUADI, D.; CHELOUCHE, A.; TOUAM, T. Structural and morphological properties of titanium dioxide-based sol-derived materials synthesized in different supercritical organic solvents. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 93, p. 527-534, 2020.

CHELBI, S.; DJOUADI, D.; CHELOUCHE, A.; HAMMICHE, L.; TOUAM, T.; DOGHMANE, A. Effects of Ti-precursor concentration and annealing temperature on structural and morphological properties of TiO₂ nano-aerogels synthesized in supercritical ethanol. **Springer Nature Applied Science**, v. 2, article 872, 2020.

CHEN, C.-H.; WANG, S.-C.; CHEN, H.-W.; CHOU, T.-Y.; CHANG, C.-S. High-Efficiency Photocatalytic Reactors Fabricated via Rapid DLP 3D Printing: Enhanced Dye Photodegradation with Optimized TiO₂ Loading and Structural Design. **American Chemical Society EST Water**, v. 4, p. 1883–1893, 2024.

CHEN, D.; CHENG, Y.; ZHOU, N.; CHEN, P.; WANG, Y.; LI, K.; HUO, S.; CHENG, P.; PENG, P.; ZHANG, R.; WANG, L.; LIU, Y.; RUAN, R. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 268, p. 121725, 2020.

CHEN, S.; ZHANG, L.; DAI, L.; YU, W.; GUAN, J.; LI, S. 3D monolithic composites TiO₂/HKUST-1/RGO@melamine foam with improved surface mass transfer for efficient photocatalytic degradation of toluene gas. **Separation and Purification Technology**, v. 347, n. 127638, 2024.

CHENG, S.; LIU, X.; YUN, S.; LUO, H.; GAO, Y. SiO₂/TiO₂ composite aerogels: Preparation via ambient pressure drying and photocatalytic performance. **Ceramics International**, v. 40, p.13781–13786, 2014.

DAGAN, G.; TOMKIEWICZ, M. TiO₂ aerogels for photocatalytic decontamination of aquatic environments. **The Journal Physical Chemistry**, v. 97, n. 49, p. 12651- 12655, 1993.

DEBA, S. A. H.; WOLS, B. A.; YNTEMA, D. R.; LAMMERTINK, R. G.H. Transport and surface reaction model of a photocatalytic membrane during the radical filtration of methylene blue. **Chemical Engineering Science**, v. 254, n. 117617, 2022.

DEBA, S. A. H.; WOLS, B. A.; YNTEMA, D. R.; LAMMERTINK, R. G. H. Photocatalytic ceramic membrane: Effect of the illumination intensity and distribution. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 437, n. 114469, 2023.

DENG, Yang; ZHAO, Renzun. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. **Current Pollution Reports**, v. 1, n. 3, p. 167-176, set. 2015.

DESIPIOA, M. M.; BRAMERB, S. E. V.; THORPEC, R.; SAHAA, DIPENDU. Photocatalytic and photo-Fenton activity of iron oxide-doped carbon nitride in 3D printed and LED driven photon concentrator. **Journal of Hazardous Materials**, v. 376, p. 178-187, 2019.

DICKINSON, E. Structure and rheology of colloidal particle gels: Insight from computer simulation. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 199-200, p. 114-127, 2013.

DONG, H.; ZENG, G.; TANG, L.; FAN, C.; ZHANG, C.; HE, X.; HE, Y. An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. **Water Research**, v. 79, p. 128-146, 2015.

EKKA, B.; SAHU, M. K.; PATEL, R. K.; DASH, P. Titania coated silica nanocomposite prepared via encapsulation method for the degradation of Safranin-O dye from aqueous solution: Optimization using statistical design. **Water Resources and Industry**, v. 22, n. 100071, 2016.

ESFANDIAN, H.; MIRZAEI, S.; CHARI, A. S.; GHADI, R. A.; MOQADAM, I. H. Photocatalytic degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solution using Cu-doped TiO₂/GO photocatalysis vicinity of UV and visible light. **Materials Science and Engineering: B**, v. 305, 2024.

FERNANDES, C. M. P. Aerogéis fotocatalíticos termoestáveis de SiO₂/TiO₂: Influência de diferentes estruturas de sílica nas propriedades estruturais e na atividade fotocatalítica. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina: Programa de Pós-Graduação em Química. Florianópolis, 2025. 107 p.

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

FOX, M. A.; DULAY, M.T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Reviews Journal**, v. 93, p. 341-357, 1993.

FRIEDMANN, D.; LEE, A. F.; WILSON, K.; JALILI AB, R.; CARUSO, R. A. Printing approaches to inorganic semiconductor photocatalyst fabrication. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, p.10858-10878, 2019.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K.; Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.

FURMAN, M.; CORBEL, S.; GALL, H. L.; ZAHRAA, O.; BOUCHY, M. Influence of the geometry of a monolithic support on the efficiency of photocatalyst for air cleaning. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 5312 – 5316, 2007.

GAO, B.; YAP, P.S.; LIM, T.M.; LIM, T.T. Adsorption photocatalytic degradation of Acid Red 88 by supported TiO₂: effect of activated carbon support and aqueous anions. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 1098-1107, 2011.

GARCIA, J. C.; TAKASHIMA, K. Photocatalytic degradation of imazaquin in an aqueous suspension of titanium dioxide. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 155, p. 215-222, 2003.

GERVEN, T. V.; MUL, G.; MOULIJN, J.; STANKIEWICZ, A. A review of intensification of photocatalytic processes. **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, p. 781-789, 2007.

GIESRIEGL, A.; BLASCHKE, J.; NAGHDI, S.; EDER, D. Rate-limiting steps of dye degradation over titania-silica core-shell photocatalysts. **Catalysts**, v. 9, n. 7, p. 583-594, 2019.

GIESRIEGL, A. Mechanistic studies on TiO₂-SiO₂ core-shell nanoparticles for photocatalytic hydrogen production and degradation of organics. Thesis (Doctorate rerum naturalium) - Technische Universität Wien. 203 p., 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.34726/hss.2021.59163>

GNANAPRAKASAM, A.; SIVAKUMAR, V.M.; THIRUMARIMURUGAN, M. Influencing Parameters in the Photocatalytic Degradation of Organic Effluent via Nanometal Oxide Catalyst: A Review. **Indian Journal of Material Science**, p. 1-16, 2015.

GOBARA, H.; EL-SALAMONY, R.; MOHAMED, D.; MISHRIF, M.; MOUSTAFA, Y.; GENDY, T. Use of SiO₂-TiO₂ nanocomposite as photocatalyst for the removal of trichlorophenol: a kinetic study and numerical evaluation. **Chemistry and Materials Research**, v. 6, p. 63-81, 2014.

GOLBARG, S.; GARCIA, A. G.; VELAZQUEZ-PALENZUELA, A.; DAM-JOHANSEN, K.; CHRISTENSEN, J. M. The superiority of TiO₂ hollow microspheres over nanoparticles upon integration into a coating formulation for VOC removal. **ChemCatChem**, v. 16, n. 4, 2024.

GONCEARENCO, E.; MORJAN, I. P.; FLEACA, C. T.; DUMITRACHE, F.; DUTU, E.; SCARISOREANU, M.; TEODORESCU, V. S.; SANDULESCU, A.; ANASTASESCU, C.; BALINT, I. Titania nanoparticles for photocatalytic degradation of ethanol under simulated solar light. **Beilstein J. Nanotechnology**, v. 14, p. 616-630, 2023.

GONZALEZ-OLIVER, C.; JAMES, P.F.; RAWSON, H. Silica and silica-titania glasses prepared by the sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 48, p.129-152, 1982.

GRANDCOLAS, M.; LIND, A. 3D-printed polyamide structures coated with TiO₂ nanoparticles, towards a 360-degree rotating photocatalytic reactor. **Materials Letters**, v. 307, n. 131044, 2022.

GRÜTZNER, T.; ZIEGENBALG, D.; GÜTTEL, R. Process Intensification – An Unbroken Trend in Chemical Engineering. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 90, n. 11, p. 1823-1831, 2018.

GUO, Q.; ZHOU, C.; MA, Z.; YANG, X. Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. **Advanced Materials**, v. 31, 2019.

HADI, P.; TO, M.H.; HUI, C.W.; LIN, C.S.; MCKAY, G. Aqueous mercury adsorption by activated carbons. **Water Resources**, v. 73, p. 37-55, 2015.

HAKKI, H. K.; ALLAHYARI, S. Intensification of photocatalytic wastewater treatment using a novel continuous microcapillary photoreactor irradiated by visible LED lights. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v. 175, n. 108937, 2022.

HAMID, S.; IVANOVA, I.; JEON, T.H.; DILLERT, R.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W. Photocatalytic conversion of acetate into molecular hydrogen and hydrocarbons over Pt/TiO₂: pH dependent formation of Kolbe and Hofer-Moest products. **Journal of Catalysis**, v. 349, 2017.

HARPER, K. C.; ZHANG, E.-X.; LIU, Z.-Q.; GRIEME, T.; TOWNE, T. B.; MACK, D. J.; GRIFFIN, J.; ZHENG, S.-Y.; ZHANG, N.-N.; GANGULA, S.; YUAN, J.-L.; MILLER, R.; HUANG, P.-Z.; GAGE, J.; DIWAN, M.; KU, Y.-Y. Commercial-Scale Visible Light Trifluoromethylation of 2-Chlorothiophenol Using CF₃I Gas. **Organic Process Research & Development**, v. 26, p. 404-412, 2022.

HASANPOUR, M.; HATAMI, M. Photocatalytic performance of aerogels for organic dyes removal from wastewaters: Review study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 309, n. 113094, 2020.

HASHEMZADEH, F.; RAHIMI, R.; GAFFARINEJAD, A. Influence of operational key parameters on the photocatalytic decolorization of Rhodamine B dye using Fe²⁺/H₂O₂/Nb₂O₅/UV system. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 5121-5131, 2014.

HASSAAN, M. A.; EL-NEMR, M. A.; ELKATORY, M. R.; RAGAB, S.; NICULESCU, V.-C.; EL NEMR, A. Principles of Photocatalysts and Their Different Applications: A Review. **Topics in Current Chemistry (Z)**, v. 381, n. 31, 2023.

HE, S.; YANG, Z.; CUI, X.; ZHANG, X.; NIU, X. Fabrication of the novel Ag-doped SnS₂@InVO₄ composite with high adsorption-photocatalysis for the removal of uranium (VI). **Chemosphere**, v. 260, 2020.

HEILIGTAG, F. J.; KRÄNZLIN, N.; SÜESS, M. J., NIEDERBERGER, M. Anatase–silica composite aerogels: a nanoparticle-based approach. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 70, p. 300-306, 2014.

HERRMANN, J.-M.; GUILLARD, C.; PICHAT, P. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. **Catalysis Today**, v. 17, p. 7-20, 1993.

HESEL, V.; RENKEN, A.; SCHOUTEN, J.C.; YOSHIDA, J. Micro process engineering: a comprehensive handbook. Wiley-VCH Verlag, 2009. 1424 p.

HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S.T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews Journal**, v. 95, p. 69-96, 1995.

HOMOCIANU, M.; PASCARIU, P. High-performance photocatalytic membranes for water purification in relation to environmental and operational parameters. **Journal of Environmental Management**, v. 311, 2022.

HU, S.; LI, F.; FAN, Z. Preparation of SiO₂-Coated TiO₂ Composite Materials with Enhanced Photocatalytic Activity Under UV Light. *Bull. Korean Chemical Society*, v. 33, n. 6, p.1895-1899, 2012.

HUANG, YU; XU, X.; FAN, G.; ZHU, X.; ZHU, L.; CHEN, X. Effect of TiO₂ crystal phase on the construction of TiO₂/g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst for efficient sunlight photodegradation of naphthalene. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 694, 2024.

HOSSAIN, M.M.; RAUPP, G.B.; HAY, S.O.; OBEE, T.N. Three-dimensional developing flow model for photocatalytic monolith reactors. *AIChE Journal*, v. 45, p. 1309-1321, 1999.

HUSSAIN M. M.; RUSSO, N.; SARACCO, G. Photocatalytic abatement of VOCs by novel optimized TiO₂ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, v. 166, n. 1, p.138-149, 2011.

INGALE, S.V.; SASTRY, P.U.; WAGH, P.B.; TRIPATHI, A.K.; RAO, R.; TEWARI, R.; RAO, P.T.; PATEL, R.P.; TYAGI, A.K.; GUPTA, S. C. Synthesis and micro structural investigations of titania-silica nano composite aerogels. *Materials Chemistry and Physics*, v. 135, p. 497-502, 2012.

INNOCENZI, P. Overview of the Sol–Gel Process. *In: AEGERTER ET AL, M. A. (eds.), Springer Handbook of Aerogels. Springer Handbooks: Springer Nature, Switzerland, AG, 2023.*

JAIN, R.; MATHUR, M.; SIKARWAR, S.; MITTAL, A. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments, *Journal of Environmental Management*, v. 85, Issue 4, p. 956-964, 2007.

JIMÉNEZ-ORDÓÑEZ, D.C.; MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, A.L.; MARTÍNEZ-BARRERA, G.; VELASCO-SANTOS, C. Design and 3D printing manufacturing of complex structures for airflow evaluation. *Materials and Manufacturing Processes*, v. 38, n. 8, p. 980–988, 2023.

JUANMIN HU, JIE DING, AND QIN ZHONG. In situ fabrication of amorphous TiO₂/NH₂-MIL-125(Ti) for enhanced photocatalytic CO₂ into CH₄ with H₂O under visible-light irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 560, p. 857-865, 2020.

JUNG, H.-N.-R.; PARALE, V. G.; CHOI, H.; KIM, J.; LEE, W.; KIM, S.-H.; JUNG, W. K.; PARK, H.-H. Investigation of compound state of SiO₂-TiO₂ aerogel synthesized through controlled sol-gel reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 980, article 173561, 2024.

KANAKARAJU, D.; RUSYDAH BT MOHAMAD SHAHDAD, N.; LIM, Y.-C.; PACE, A. Concurrent removal of Cr (III), Cu (II), and Pb (II) ions from water by multifunctional TiO₂/Alg/Fe NPs beads. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 14, 2019.

KANAKARAJU, D.; ANAK KUTIAN, F.D.; LIM, Y.C.; GOH, P.S. Recent progress of Ag/TiO₂ photocatalyst for wastewater treatment: doping, co-doping, and green materials functionalization. *Applied Materials Today*, v. 27, 2022.

KANAMORI, K.; UEOKA, R.; KAKEGAWA, T.; SHIMIZU, T.; NAKANISHI, K. Hybrid silicone aerogels toward unusual flexibility, functionality, and extended applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 89, p. 166-175, 2019.

KARUPPIAH, K.; RAJU, A.; NATARAJAN, A.; MOHAN, S.; SUBRAMANI, D.; RAJENDRAN, K.; MAHALINGAM, V.; ARUMUGAM, G.; PRABU, S.; CHIANG, K.-Y.; RAJARAMAN, V. Dye sensitized photocatalytic degradation of congo red and rhodamine B by 1,3,5-Benzenetricarboxylic acid based metal organic frameworks $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ under visible light. **Results in Chemistry**, v. 14, 2025.

KHADER, E. H.; MUSLIM, S. A.; SAADY, N. M. C.; ALI, N. S.; SALIH, I. K.; MOHAMMED, T. J.; ALBAYATI, T. M.; ZENDEHBOUDI, S. Recent advances in photocatalytic advanced oxidation processes for organic compound degradation: A review. **Desalination and Water Treatment**, v. 318, 2024.

KHAN, M. M. Theoretical concepts of photocatalysis. Cambridge, MA, United States: Elsevier, 2023.

KHAN, S.; NOOR, T.; IQBAL, N.; YAQOOB, L. Photocatalytic Dye Degradation from Textile Wastewater: A Review. **ACS Omega**, v. 9, n. 20, p. 21751-21767, 2024.

KIM, Y. N.; SHAO, G. N.; JEON, S. J.; IMRAN, S. M.; SARAWADE, P. B.; KIM, H. T. Sol-gel synthesis of sodium silicate and titanium oxychloride based TiO_2 - SiO_2 aerogels and their photocatalytic property under UV irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 231, p. 502-511, 2013.

KITSIOU, V.; FILIPPIDIS, N.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I. Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 86, n. 1-2, p. 27-35, fev. 2009.

KITSOU, I.; PANAGOPOULOS, P.; MAGGOS, Th.; ARKAS, M.; TSETSEKOU, A. Development of $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ core-shell nanospheres for catalytic applications. **Applied Surface Science**, v. 441, p. 223-231, 2018.

KIYOSHI MIYASHITA, SHIN-ICHI KURODA, SO TAJIMA, KAZUYUKI TAKEHIRA, SEIJI TOBITA, AND HITOSHI KUBOTA. Photoluminescence study of electron-hole recombination dynamics in the vacuum-deposited $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ multilayer film with photocatalytic activity. **Chemical Physics Letters**, v. 369, n. 1, p. 225-231, 2003.

KUMAR, A. A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials. **Material Science & Engineering International Journal**, v. 1, p. 106-114, 2017.

KUMAR, N.; KUMBHAT, S. Essentials in Nanoscience and Nanotechnology. John Wiley & Sons Inc., 2016.

KURNIAWAN, T.A.; YANYAN, L.; OUYANG, T.; ALBADARIN, A.B.; WALKER, G. $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ composite-assisted photocatalytic degradation for removal of acetaminophen from synthetic wastewater under UV-vis irradiation, **Materials Science in Semiconductor Processing**, vol. 73, p. 42-50, 2018.

KWON, J.; CHOI, K.; SCHRECK, M.; LIU, T.; TERVOORT, E.; NIEDERBERGER, M. Gas-Phase Nitrogen Doping of Monolithic TiO₂ Nanoparticle-Based Aerogels for Efficient Visible Light-Driven Photocatalytic H₂ Production. **Applied Materials & Interfaces – ACS**, v. 13, n. 45, p. 53691-53701, 2021.

LI, W.; ZHAO, W.; ZHU, H.; LI, Z.-J.; WANG, W. State of the art in the photochemical degradation of (micro)plastics: from fundamental principles to catalysts and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 11, n. 6, p. 2503-2527, 2023.

LIN, H.F.; VALSARAJ, K.T. Development of an optical fiber monolith reactor for photocatalytic wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, p. 699-708, 2005.

LING, H.; KIM, K.; LIU, Z.; SHI, J.; ZHU, X.; HUANG, J. Photocatalytic degradation of phenol in water on as-prepared and surface modified TiO₂ nanoparticles. **Catalysis Today**, v. 258, p. 96-102, dez. 2015.

LIU, W.; HERRMANN, A.-K.; BIGALL, N. C.; RODRIGUEZ, P.; WEN, D.; OEZASLAN, M.; SCHMIDT, T. J.; GAPONIK, N.; EYCHMÜLLER, A. Noble Metal Aerogels - Synthesis, Characterization, and Application as Electrocatalysts. **Accounts of Chemical Research Journal**, v. 48, p. 154-162, 2015.

LIU, X.; ZHU, L.; WANG, X.; MENG, X. Photocatalytic Degradation of Wastewater by Molecularly Imprinted Ag₂S-TiO₂ with High-selectively. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1192, 2020.

LODDO, V.; BELLARDITA, M.; CAMERA-RODA, G.; PARRINO, F.; PALMISANO, L. Chapter 1 - Heterogeneous Photocatalysis: A Promising Advanced Oxidation Process. *In*: BASILE, A.; MOZIA, S.; MOLINARI, R. (Eds.) Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes. Elsevier, p. 1-43, 2018.

LONG, X.; WEI, X.; QIU, Y.; SONG, Y.; BI, L.; TANG, P.; YAN, X.; WANG, S.; LIAO, J. TiO₂ aerogel composite high efficiency photocatalysts for environmental treatment and hydrogen energy production. **Nanotechnology Reviews**, v. 12, n. 1, 2023.

LOOSLI, F.; LE COUSTUMER, P.; STOLL, S. TiO₂ nanoparticles aggregation and disaggregation in presence of alginate and Suwannee River humic acids – pH and concentration effects on nanoparticle stability. **Water Resources**, v. 47, 2013.

LU, C.; CHEN, C.; MAI, F.; LI, H. Identification of the degradation pathways of alkanolamines with TiO₂ photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 306-316, 2009.

LUNA, A. L.; PAPADOPOULOS, S.; KYBURZ, T.; TERVOORT, E. NOVOTNY, L.; NIEDERBERGER, M. Insights into light and mass transport in nanoparticle-based aerogels: the advantages of monolithic 3D photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, p. 22380-22391, 2021.

LUO, L.; COOPER, A. T.; FAN, M. Preparation and application of nanoglued binary titania-silica aerogel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 175-182, 2009.

LUO, S.; ZENG, Z.; ZENG, G.; LIU, Z.; XIAO, R.; XU, P.; WANG, H.; HUANG, D.; LIU, Y.; SHAO, B.; LIANG, Q.; WANG, D.; HE, Q.; QIN, L.; FU, Y. Recent advances in conjugated microporous polymers for photocatalysis: designs, applications, and prospects. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, p. 6434-6470, 2020.

MADDILA, S.; LAVANYA, P.; JONNALAGADDA, S. B. Degradation, mineralization of bromoxynil pesticide by heterogeneous photocatalytic ozonation. **Journal of industrial and Engineering Chemistry**, v. 24, p. 333-341, 2015.

MALAKOOTIAN, M.; NASIRI, A.; AMIRI GHARAGHANI, M. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin antibiotic by TiO₂ nanoparticles immobilized on a glass plate. **Chemical Engineering Communications**, v. 207, n. 1, p. 56-72. 2019.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M.I; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1-59, 2009.

MALLAKPOUR, S.; NIKKHOO, E. Surface modification of nanoTiO₂ with trimellitylimido-amino acid-based diacids for preventing aggregation of nanoparticles. **Advanced Powder Technology**, v. 25, p. 348-353, 2014.

MATTER, F.; NIEDERBERGER, M. Optimization of Mass and Light Transport in Nanoparticle-Based Titania Aerogels. **Chemistry of Materials Journal**, v. 35, p. 7995-8008, 2023.

MATTER, F.; LUNA, A. L.; NIEDERBERGER, M. From colloidal dispersions to aerogels: How to master nanoparticle gelation. **Nano Today**, v. 30, article 100827, 2020.

MATUSSIN, S. N.; KHAN, F. M.; HARUNSANI, H.; KIM, Y.-M.; KHAN, M. M. Impact of Co-Doping on the Visible Light-Driven Photocatalytic and Photoelectrochemical Activities of Eu(OH)₃. **ACS Omega**, v. 9, n. 14, p. 16420-16428, 2024.

MEI, H.; HUANG, W.; LIU, H.; PAN, L.; CHENG, L. 3D printed carbon-ceramic structures for enhancing photocatalytic properties. **Ceramics International**, v. 45, p.15223-15229, 2019.

MÉNDEZ-ARRIAGA, F.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, M.; ALMANZA, R. 3D-hexagonalhelical TiO₂-monoliths: Design, printing process and solar photoactivity. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 167, Article 107764, 2023.

MENGYUE, Z.; SHIFU, C.; YAOWU, T. Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using thin films of TiO₂. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 64, p. 339-344, 1995.

MERABET, S.; BOUZAZA, A; WOLBERT, D. Photocatalytic degradation of indole in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process - Influence of some operating parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, Issues 2-3, p. 1244-1249, 2009.

MIZUNO, K.; NISHIYAMA, Y.; OGAKI, T.; TERAOKA, K.; IKEDA, H.; KAKIUCHI, K. Utilization of microflow reactors to carry out synthetically useful organic photochemical reactions. **Journal of Photochemistry and Photobiology C**, v. 29, p. 107-147, 2016.

MOHAMADPOUR, F.; AMANI, A. M. Photocatalytic systems: reactions, mechanism, and Applications. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 14, p. 20609–20645, 2024.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, p. 169-189, 2012.

NAVIDPOUR, A. H.; XU, B.; AHMED, M. B.; ZHOU, J. L. Immobilization of TiO₂ and ZnO by facile surface engineering methods to improve semiconductor performance in photocatalytic wastewater treatment: A review. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 179, n. 108518, 2024.

NGO, T.D.; KASHANI, A.; IMBALZANO, G.; NGUYEN, K.T.Q.; HUI, D. Additive Manufacturing (3D Printing): A Review of Materials, Methods, Applications and Challenges. **Composites Part B: Engineering**, v. 143, p. 172-196, 2018.

NGUYEN, C.H.; TRAN, M.L.; VAN TRAN, T.T.; JUANG, R.-S. Enhanced removal of various dyes from aqueous solutions by UV and simulated solar photocatalysis over TiO₂/ZnO/rGO composites. **Separation and Purification Technology**, v. 232, 2020.

NILCHI, A.; JANITABAR-DARZI, S.; RASOULI-GARMARODI, S. Sol-gel preparation of nanoscale TiO₂/SiO₂ composite for eliminating of Congo Red azo dye. **Materials Sciences and Applications**, v. 2, p. 476-80, 2011.

NOËL, T. Heterogeneous Photoreactions in Continuous Flow. *In*: NOËL, Timothy (Ed.). **Photochemical Processes in Continuous-Flow Reactors**. WORLD SCIENTIFIC (EUROPE), p. 199-212, 2017.

OELGEMÖLLER, M.; GOODINE, T.; MALAKAR, P. Flow Photochemistry – a Green Technology with a Bright Future. *In*: VACCARO, L. (Ed.) **Sustainable Flow Chemistry: Methods and Applications**. Wiley-VCH: Weinheim, 2017. 336 p.

ÖZBAKIR, Y.; JONÁŠ, A.; KIRAZ, A.; ERKEY, C. An aerogel-based photocatalytic microreactor driven by light guiding for degradation of toxic pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 409, n. 128108, 2021.

PARALE, V. G.; KIM, T.; LEE, K.-Y.; PHADTARE, V. D.; DHAVALE, R. P.; JUNG, H.-N.-R.; PARK, H.-H. Hydrophobic TiO₂-SiO₂ composite aerogels synthesized via in situ epoxyring opening polymerization and sol-gel process for enhanced degradation activity. **Ceramics International**, v. 46, p. 4939-4946, 2020.

PARVULESCU, V.; CIOBANU, M.; PETCU, G. Immobilization of semiconductor photocatalysts. *In*: HUSSAIN, C. M.; MISHRA, A. K. (Eds.) **Handbook of Smart Photocatalytic Materials**. Elsevier, p. 103-140, 2020.

PETURAI, P.; SANGUANPAK, S.; CHIEMCHASRI, C.; CHIEMCHASRI, W.; LU, M. C. Photocatalytic removals of imidacloprid insecticide in TiO₂- and Fe₂O₃-immobilized porous geopolymer granules. **Chemosphere**, v. 362, n. 142940, 2024.

PIZARRO, R. A. S.; BARROS, A. P. H. Cypermethrin elimination using Fe-TiO₂ nanoparticles supported on coconut palm spathe in a solar flat plate photoreactor. **Advanced Composites Letters**, v. 29, p. 1-13, 2020.

PLUTSCHACK, M. B.; PIEBER, B.; GILMORE, K.; SEEBERGER, P. H. The Hitchhiker's Guide to Flow Chemistry. **Chemical Reviews Journal**, v. 117, p. 11796-11893, 2017.

POURETEDAL, H. R.; NOROZI, A.; KESHAVARZ, M. H.; SEMNANI, A. Nanoparticles of zinc sulfide doped with manganese, nickel and copper as nanophotocatalyst in the degradation of organic dyes. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 162, no. 2-3, p. 674-681, 2009.

RADWAN, A. A-R. Water Treatment by Heterogeneous Photocatalysis: an Overview. *In*: Proceedings of the 4th SWCC Acquired Experience Symposium, Jeddah, Saudi Arabia, 2005.

REBBER, M.; SANNEMÜLLER, H.; JARUSZEWSKI, M.; PFANNKUCHE, D.; URAKAWA, A.; KOZIEJ, D. Light and Mass Transport Computations Guide the Fabrication of 3D-Structured TiO₂ and Au/TiO₂ Aerogel Photocatalysts for Efficient Hydrogen Production in the Gas Phase. **Chemistry of Materials**, v. 35, n. 10, p. 3849-3858, 2023.

REHM, T. H. Continuous-flow photochemistry in microstructured environment. *In*: DARVAS, F.; DORMAN, G.; HESSEL, V. (Eds.) Flow Chemistry: Volume 2: Applications. (De Gruyter Textbooks). Walter de Gruyter GmbH, Berlin, 2014.

REHM, T. H. Flow Photochemistry as a Tool in Organic Synthesis. **Chemistry - A European Journal**, v. 26, p. 16952-16974, 2020.

REICHENAUER, G. Structural characterization of aerogels. *Aerogels Handbook*: Springer, p. 449-498, 2011.

REZA, K. M.; KURNY, A.; GULSHAN, F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. **Applied Water Science**, v. 7, n. 4, p. 1569-1578, 2017.

RIBEIRO, L. N.; FONSECA, A. C. S.; SILVA, E. F. M. D.; OLIVEIRA, E. D. C.; RIBEIRO, A. T. S.; MARANHÃO, L. C. A.; PACHECO, J. G. A.; MACHADO, G.; ALMEIDA, L. C. Residue-based TiO₂/PET photocatalytic films for the degradation of textile dyes: A step in the development of green monolith reactors. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 147, n. 107792, 2020.

ROBERT, D.; KELLER, V.; KELLER, N. Immobilization of a Semiconductor Photocatalyst on Solid Supports: Methods, Materials, and Applications. *In*: PICHAT, P. (Ed.). Photocatalysis and Water Purification - From Fundamentals to Recent Applications. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2013.

ROUSHENAS, P.; ONG, Z. C.; ISMAIL, Z.; MAJIDNIA, Z.; ANG, B. C.; ASADSANGABIFARD, M.; ONN, C. C.; TAM, J. H. Operational parameters effects on photocatalytic reactors of wastewater pollutant: A review. **Desalination and Water Treatment**, v. 120, p. 109-118, 2018.

SAIDULU, D.; SRIVASTAVA, A.; GUPT, A. K. Enhancement of wastewater treatment performance using 3D printed structures: A major focus on material composition, performance, challenges, and sustainable assessment. **Journal of Environmental Management**, v. 306, Article 114461, 2022.

SANCHEZ, B.; CORONADO, J.M.; CANDAL, R.; PORTELA, R.; TEJEDOR, I.; ANDERSON, M.A.; TOMPKINS, D.; LEE, T. Preparation of TiO₂ coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, p. 295, 2006.

SATHISHA, H.C.; ANITHA; KRISHNAMURTHY, G.; LUBNA AFROZ; HARINI, R.; NAGARAJU, G. Facile synthesis of Cu₂S-NiS₂ nanocomposite with highly active visible light photocatalyst for dye removal and biological evaluation. **Polyhedron**, v. 255, 2024.

SATO, T.; TAYA, M. Enhancement of phage inactivation using photocatalytic titanium dioxide particles with different crystalline structures. **Biochemical Engineering Journal**, v. 28, p. 303-308, 2006.

SCANLON, D.O.; DUNNILL, C.W.; BUCKERIDGE, J.; SHEVLIN, S.A.; LOGSDAIL, A.J.; WOODLEY, S.M.; CATLOW, C.R.; POWELL, M.J.; PALGRAVE, R.G.; PARKIN, I.P.; WATSON, G.W.; KEAL, T.W.; SHERWOOD, P.; WALSH, A.; SOKOL, A.A. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. **Nature Materials**, v. 12, n. 9, p. 798-801, 2013.

SCHIEL, F.; PEINSIPP, C.; KORNIGG, S.; BÖSE, D. A 3D-Printed Open Access Photoreactor Designed for Versatile Applications in Photoredox-and Photoelectrochemical Synthesis. **ChemPhotoChem**, v. 5, p. 431-437, 2021.

SCHNEIDER, J.; MATSUOKA, M.; TAKEUCHI, M.; ZHANG, J.; HORIUCHI, Y.; ANPO, D.; BAHNEMANN, M. W. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9919-9986, 2014.

SCHRECK, M.; KLEGER, N.; MATTER, F.; KWON, J.; TERVOORT, E.; MASANIA, K.; STUDART, A. R.; NIEDERBERGER, M. 3D Printed Scaffolds for Monolithic Aerogel Photocatalysts with Complex Geometries. **Small Journal**, v. 17, n. 2104089, 12 p., 2021.

SCHUBERT, U. Chemistry and fundamentals of the sol–gel process. *In*: LEVY, D; ZAYAT, M. (Ed.). The sol-gel handbook. Weinheim: Wiley-VCH, 2015. p. 1-28.

SILVA, E. P.; WINKLER, M. E. G.; GIUFRIDA, W. M.; CARDOZO-FILHO, L.; ALONSO, C. G.; LOPES, J. B.O.; RUBIRA, A. F.; SILVA, R. Effect of phase composition on the photocatalytic activity of titanium dioxide obtained from supercritical antisolvent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 535, p. 245-254, 2019.

SILVA, D. B.; BUTTIGLIERI, G.; BABIĆ, T.; ĆURKOVIĆ, L.; BABIĆ, S. Impact of UV-LED photoreactor design on the degradation of contaminants of emerging concern. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 153, p. 94-106, 2021.

SILVA, T. C. A.; MARCHIORI, L.; MATTOS, B. O.; ULLAH, S.; BARUD, H. S.; DOMENEGUETTI, R. R.; ROJAS-MANTILLA, H. D.; ZANONI, M. V. B.; RODRIGUES-FILHO, U. P.; FERREIRA-NETO, E. P. S.; RIBEIRO, J. L. Designing Highly Photoactive Hybrid Aerogels for In-Flow Photocatalytic Contaminant Removal Using Silica-Coated Bacterial Nanocellulose Supports. **ACS Applied Materials & Interfaces Journal**, v.15, p. 23146-23159, 2023.

SOHRABI, H.; MOZAFARI, A.; SAJJADNEJAD, M.; TABAIAN, S.H.; OMIDVAR, H. Influence of operational parameters on the TiO₂ photocatalytic degradation of Methylene blue. **Materials Science and Technology**, v. 32, n. 12, p. 1282-1288, 2016.

SOHRABNEZHAD, S.; POURAHMAD, A.; RADAEE, E. Photocatalytic degradation of basic blue 9 by CoS nanoparticles supported on AlMCM-41 material as a catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 184-190, 2009.

SOTOMAYOR, F. J.; CYCHOSZ, K. A.; THOMMES, M. Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies. **Accounts of Materials & Surface Research**, vol. 3, n. 2, p. 34-50, 2018.

SU, Y.; STRAATHOF, N. J. W.; HESSEL, V.; NOËL, T. Photochemical Transformations Accelerated in Continuous-Flow Reactors: Basic Concepts and Applications. **Chem. Eur. J.**, v. 20, p. 10562-10589, 2014.

SUÁREZ, S. Immobilised Photocatalysts. *In*: CORONADO, J. M.; FRESNO, F.; HERNÁNDEZ-ALONSO, M. D.; PORTELA, R. (eds.), Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications, Green Energy and Technology. **Springer Nature**, London, 2013.

TARANTO, J.; FROCHOT, D.; PICHAT, P. Photocatalytic air purification: comparative efficacy and pressure drop of a TiO₂-coated thin mesh and a honeycomb monolith at high air velocities using a 0.4 m³ close-loop reactor. **Separation and Purification Technology**, v. 67, n. 2, p. 187-193, 2009.

TERMTANUN, M. Photocatalytic degradation of pesticides using TiO₂ nanoparticles. Thesis (Philosophy Doctorate in Chemistry) - School of Chemical and Environmental Engineering: University of Nottingham, UK, 2013.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051-1069, 2015.

THOMSON, C. G. Heterogeneous Photocatalysis in Flow: Technologies for Accelerating Sustainable Synthesis. Thesis (Philosophy Doctorate) - School of Engineering and Physical Sciences: Heriot-Watt University, Edinburgh, UK, 2023.

TIAN, G.; PAN, K.; FU, H.; JING, L.; ZHOU, W. Enhanced photocatalytic activity of S-doped TiO₂–ZrO₂ nanoparticles under visible-light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, Issues 2-3, p. 939-944, 2009.

TOUNTAS, A. A.; DREHER, A.; ZHOU, W.; MOHAN, A.; KHERANI, N. P.; OZIN, G. A.; SAIN, M. M. Light-harvesting properties of photocatalyst supports – no photon left behind. **npj Computational Materials**, v. 10, n. 239, 2024.

TUROVA, N.Y.; TUREVSKAYA, E.P.; KESSLER, V.G.; YANOVSKAYA, M.I. The Chemistry of Metal Alkoxides. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2002. 574 p.

ULLAH, S.; FERREIRA-NETO, E. P.; KHAN, A. A.; MEDEIROS, I. P. M.; WENDER, H. Supported nanostructured photocatalysts: the role of support-photocatalyst interactions. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 22, p. 219-240, 2023.

VAIANO, V.; IERVOLINO, G.; SANNINO, D. Photocatalytic Removal of Tartrazine Dye from Aqueous Samples on LaFeO₃/ZnO Photocatalysts. **Chemical Engineering Transactions**, v. 52, p. 847-852, 2016.

VERBRUGGEN, S. W. TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 64-82, 2015.

VILÉ, G.; NG, D.; XIE, Z.; MARTINEZ-BOTELLA, I.; TSANAKTSIDIS, J.; HORNUNG, C. H. 3D-Printed Structured Reactor with Integrated Single-Atom Catalyst Film for Hydrogenation. **ChemCatChem**, v. 14, e202101941, 2022.

WANG, H. L.; LIANG, W. Z.; JIANG, W. F. Solar photocatalytic degradation of 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol (DNBP) using TiO₂/SiO₂ aerogel composite photocatalysts. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, p. 1372-1379, 2011.

WANG, W.K.; CHEN, J.J.; ZHANG, X.; HUANG, Y.X.; LI, W.W.; YU, H.Q. Self-induced synthesis of phase-junction TiO₂ with a tailored rutile to anatase ratio below phase transition temperature. **Scientific Reports**, v. 6, n. 20491, 2016.

WANG, X.; JIANG, M.; ZHOU, Z.; GOU, J.; HUI, D. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. **Composites Part B: Engineering**, v. 110, p. 442-458, 2017.

WEI, Q.; LI, H.; LIU, G.; HE, Y.; WANG, Y.; TAN, Y.E.; WANG, D.; PENG, X.; YANG, G.; TSUBAKI, N. Metal 3D printing technology for functional integration of catalytic system. **Nature Communications**, v. 11, n. 4098, 2020.

WEI, W.; LÜ, X.; JIANG, D.; YAN, Z.; CHEN, M.; XIE, J. A novel route for synthesis of UV-resistant hydrophobic titania-containing silica aerogels by using potassium titanate as precursor. **Dalton Transactions**, v. 43, p. 9456-9467, 2014.

WU, G.; YU, Y.; CHENG, X.; ZHANG, Y. Preparation and surface modification mechanism of silica aerogels via ambient pressure drying. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, p. 308-314, 2011.

WU, R.-J.; CHEN, C.-C.; LU, C.-S.; HSU, P.-Y.; CHEN, M.-H. Phorate degradation by TiO₂ photocatalysis: Parameter and reaction pathway investigations. **Desalination**, v. 250, n. 3, p. 869-875, 2010.

XIE, H.; SONG, Y.; JIAO, Y.; GAO, L.; SHI, S.; WANG, C.; HOU, J. Engineering Surface Passivation and Hole Transport Layer on Hematite Photoanodes Enabling Robust Photoelectrocatalytic Water Oxidation. **ACS Nano**, v. 18, n. 7, p. 5712-5722, 2024.

XIE, Y.; YU, Y.; XIE, H.; HUANG, F.; HUGHES, T. C. 3D-printed heterogeneous Cu₂O monoliths: Reusable supports for antibiotic treatment of wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 436, Article 129170, 2022.

YANG, L.; LAI, Y.; CHEN, J.; TSAI, P.; CHEN, C.; CHANG, C.J. Compositional tailored sol-gel SiO₂-TiO₂ thin films: Crystallization, chemical bonding configuration, and optical properties. **Journal of Materials Research**, v. 20, p. 3141-3149, 2005.

YANG, T.; PENG, J.; ZHENG, Y.; HE, X.; HOU, Y.; WU, L.; FU, X. Enhanced photocatalytic ozonation degradation of organic pollutants by ZnO modified TiO₂ nanocomposites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 221, p. 223-234, 2018.

YANG, X.; WU, Z.; CHEN, H.; DU, Q.; YU, L.; ZHANG, R.; ZHOU, Y. A Facile Preparation of Ambient Pressure-Dried Hydrophilic Silica Aerogels and Their Application in Aqueous Dye Removal. **Frontiers in Materials**, v. 7, Article 152, 2020.

YOUSEFI, A.; ALLAHVERDI, A.; HEJAZI, P. Effective dispersion of nano-TiO₂ powder for enhancement of photocatalytic properties in cement mixes. **Construction and Building Materials**, v. 41, p. 224-230, 2013.

YUAN, L.; HAN, C. PAGLIARO, M.; XU, Y.-J. Origin of enhancing the photocatalytic performance of TiO₂ for artificial photoreduction of CO₂ through a SiO₂ coating strategy. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 1, p. 265-273, 2016.

YUSUF, A.O.; JITAN, S.A.; SAKKAF, R.A.; JARUSHEH, H.S.; GARLISI, C.; DUM, L. F.; PALMISANO, G. 3D Printing to enable photocatalytic process engineering: A critical assessment and perspective. **Applied Materials Today**, v. 35, n. 101940, 2023.

ZAKRIA, H. S.; OTHMAN, M. H. D.; KAMALUDIN, R.; SHEIKH ABDUL KADIR, S. H.; KURNIAWAN, T. A.; JILANI, A. Immobilization techniques of a photocatalyst into and onto a polymer membrane for photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 11, p. 6985-7014, 2021.

ZHAKEYEV, A.; JONES, M. C.; THOMSON, C. G.; TOBIN, J. M.; WANG, H.; VILELA, F.; XUAN, J. Additive manufacturing of intricate and inherently photocatalytic flow reactor components. **Additive Manufacturing**, v. 38, n. 101828, 2021.

ZHANG, J.; TIAN, B.; WANG, L.; XING, M.; LEI, J. Photocatalysis: Fundamentals, Materials and Applications, 1st ed., **Springer**, 2018.

ZHAO, X.; ZHANG, G.; ZHANG, Z. TiO₂-based catalysts for photocatalytic reduction of aqueous oxyanions: State-of-the-art and future prospects. **Environment International**, v. 136, 2020.

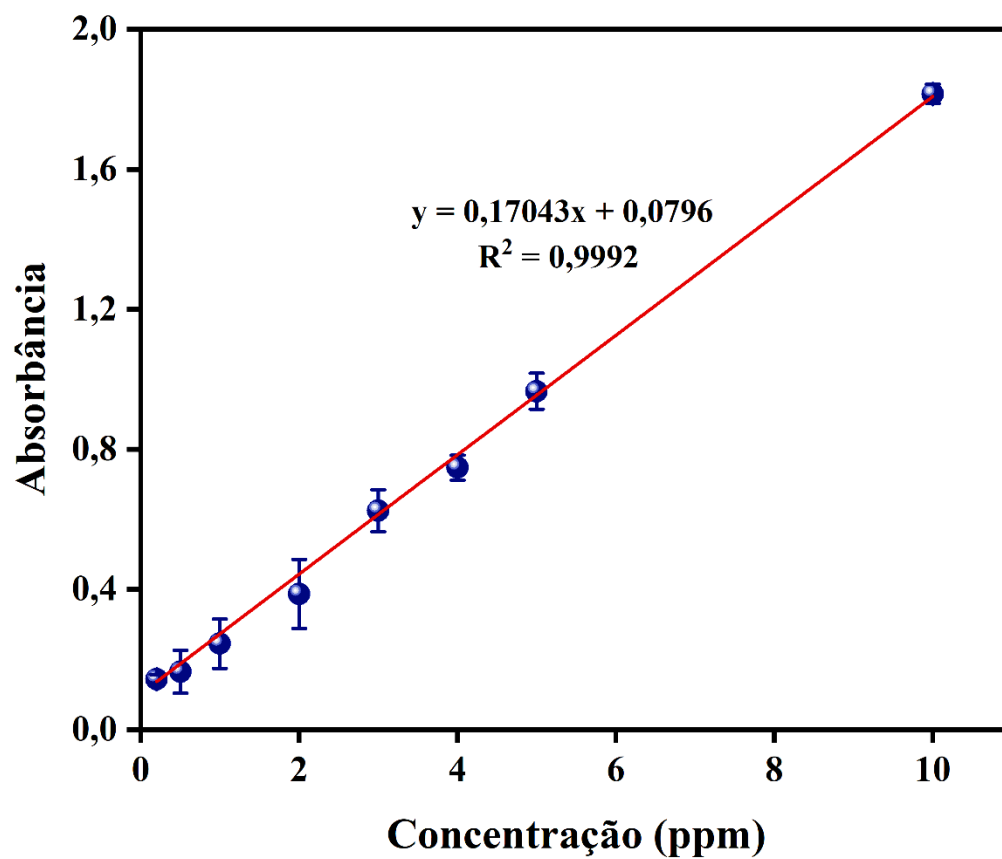
ZHOU, X.; LIU, C.-J. Three-dimensional Printing for Catalytic Applications: Current Status and Perspectives. **Advanced Functional Materials**, v. 27, n. 1701134, 2017.

ZHU, C.; LI, Y.; YANG, Y.; CHEN, Y.; YANG, Z.; WANG, P.; FENG, W. Influence of operational parameters on photocatalytic decolorization of a cationic azo dye under visible light in aqueous Ag₃PO₄. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, 2020.

ZU, G.; SHEN, J.; WANG, W.; ZOU, L.; LIAN, Y.; ZHANG, Z. Silica-Titania Composite Aerogel Photocatalysts by Chemical Liquid Deposition of Titania onto Nanoporous Silica Scaffolds. **ACS Applied Materials Interfaces**, v. 7, p. 5400-5409, 2015.

APÊNDICE A – Material Suplementar da Seção de Metodologia

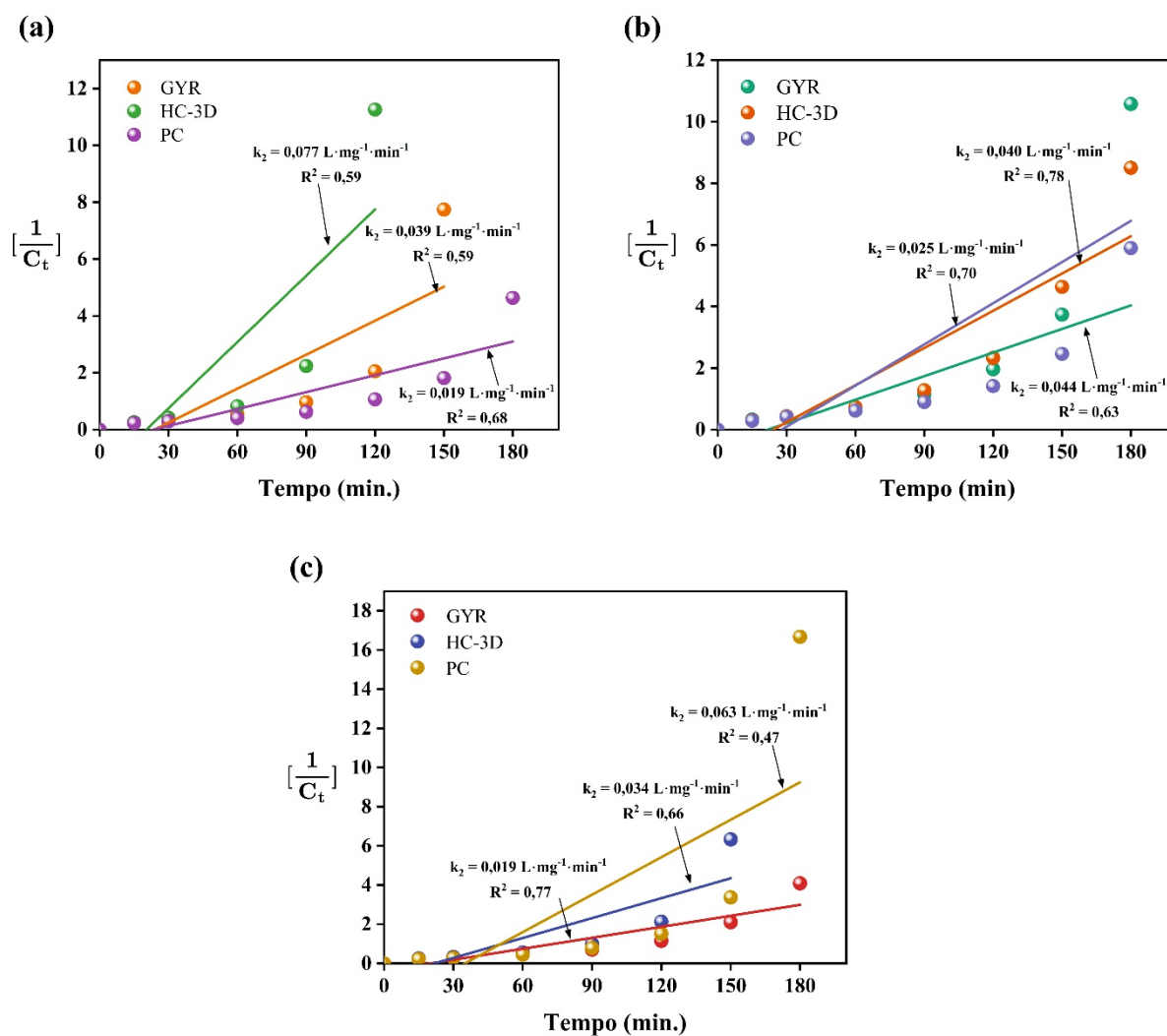
Figura A.1– Curva de calibração construída a partir das medidas de absorbância para diferentes concentrações de corante azul de metileno



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

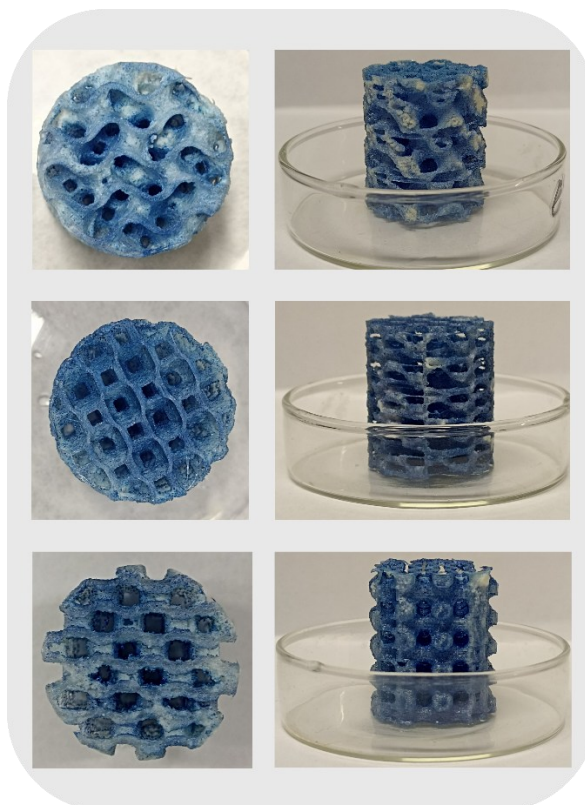
APÊNDICE B – Material Suplementar da Seção de Resultados e Discussão

Figura B.1 – Cinética de pseudo-segunda ordem para a degradação do azul de metileno considerando as diferentes geometrias de suportes impressas revestidas com aerogel de Si:Ti submetidas aos arranjos de iluminação (a) A1, (b) A2 e (c) A3



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Figura B.2 – Fotocatalisadores monolíticos com geometrias do tipo (a) GYR; (b) HC-3D; e (c) PC após as reações de descoloração do azul de metileno



Fonte: elaborado pelo autor (2025).

Figura B.3 – Fotocatalisadores monolíticos imobilizados após etapa de limpeza em solução de H_2O_2 0,1 % (à esquerda) e em água destilada (à direita), depois de terem sido expostos à irradiação UV em ambos os tratamentos



Fonte: elaborado pelo autor (2025).