

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

JULIA CARLA ZAMBONI GRIZ

**SÍNTESE HIDROTERMAL DE $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE
AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

PATO BRANCO

2025

JULIA CARLA ZAMBONI GRIZ

SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE TiO₂-SiO₂ E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO AQUOSA

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF TiO₂-SiO₂ and ITS APPLICATION IN THE REMOVAL OF METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS SOLUTION

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Prof^ª. Dr^ª. Mariana De Souza Sikora
Coorientador(a): Maria Eduarda Morais

PATO BRANCO

2025



Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Pato Branco



Departamento de Química
Bacharelado em Química

FOLHA DE APROVAÇÃO

SÍNTESE HIDROTERMAL DE $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO AQUOSA

por

JULIA CARLA ZAMBONI GRIZ

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 27 de junho de 2025 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química Industrial. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Mariana de Souza Sikora
Profa. Orientadora

Maria Eduarda Morais
Coorientadora

Professor Dr^o. Márcio Barreto Rodrigues
Membro titular

Professor Dr^o. Marcelo Sandrini
Membro titular

Ricardo da Silva Furlan
Membro titular

Nota: O Documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se no SEI processo 23064.030161/2025-45 e documento 501440.

Dedico este trabalho aos meus pais, cujo amor e renúncia
construíram o caminho que hoje posso seguir em
segurança.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar aqui meus mais sinceros agradecimentos, pois nenhuma conquista é alcançada sozinho.

Em primeiro lugar, agradeço à minha família, em especial aos meus pais, Luiz Carlos e Sônia, pelo apoio incondicional ao longo de toda a minha trajetória. Mesmo à distância, estiveram sempre presentes em todos os momentos da graduação. Aos meus irmãos, Luis Gustavo, Luis Ricardo e Pamela, sou grata pelo incentivo constante, e em especial ao Luis Gustavo, por dividir comigo a experiência de estar longe de casa.

Às amigas de infância, Eduarda e Katiely, por comemorar cada conquista ao meu lado, mesmo distantes. Àquelas que a graduação me trouxe — Deisy, Larissa e Luis Gustavo — por todo o apoio nos momentos desafiadores e pelas memórias que levarei para sempre. Um agradecimento especial à Maria Eduarda, que além de amiga, foi minha coorientadora, com quem compartilhei não apenas o tempo de pesquisa, mas também apoio e aprendizado ao longo do caminho.

E por fim, deixo aqui o meu agradecimento à minha orientadora Mariana, pela orientação dedicada e pelo conhecimento compartilhado durante todo o desenvolvimento da pesquisa.

Agradeço também a toda a equipe dos laboratórios de ensino, à Central de Análises e à UTFPR.

Sem vocês, essa trajetória não teria sido possível.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a síntese de nanopartículas de óxidos mistos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ por meio do método sol-gel hidrotermal, com variações nos parâmetros de tempo e temperatura. Os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopia Raman, difração de raios X (DRX), espectroscopia UV-Vis e fotoacústica, microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV) e análise de potencial zeta. As análises permitiram identificar fases cristalinas da anatase em algumas amostras, enquanto outras apresentaram estrutura amorfa. Os valores de bandgap variaram entre 3,2 e 3,5 eV, indicando fotoatividade sob luz UV. As imagens de MEV mostraram aglomerados esféricos irregulares com partículas nanométricas. Os testes fotocatalíticos demonstraram elevada taxa de adsorção e eficiente degradação do azul de metileno em solução aquosa. A presença da sílica contribuiu para a estabilidade da suspensão e melhoria na dispersão das partículas. Conclui-se que o método empregado resultou em materiais promissores para o tratamento de efluentes.

Palavras-chave: fotocatalise; azul de metileno; dióxido de titânio; dióxido de silício; sol-gel hidrotermal.

ABSTRACT

This study aimed to synthesize TiO₂–SiO₂ mixed oxide nanoparticles using the hydrothermal sol-gel method, with variations in time and temperature parameters. The resulting materials were characterized by Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), UV-Vis and photoacoustic spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (FEG-SEM), and zeta potential analysis. The analyses revealed anatase crystalline phases in some samples, while others exhibited amorphous structures. Bandgap values ranged from 3.2 to 3.5 eV, indicating photoactivity under UV light. SEM images showed irregular spherical agglomerates composed of nanometric particles. Photocatalytic tests showed high adsorption capacity and effective degradation of methylene blue in aqueous solution. The presence of silica improved particle dispersion and suspension stability. It is concluded that the adopted method yielded promising materials for treating dye-contaminated wastewater.

Keywords: photocatalysis; methylene blue; titanium dioxide; silicon dioxide; hydrothermal sol-gel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura química do corante azul de Metileno

Figura 2 - Mecanismo da fotoativação de uma partícula de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ irradiada por luz UV.

Figura 3 – Estrutura cristalina do TiO_2 (a) anatase, (b) rutilo, (c) brookita

Figura 4 - Estruturas cristalina e amorfa do SiO_2

Figura 5 - Tetraedro do SiO_2

Figura 6 - Metodologia da síntese de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Figura 7 - Metodologia da fotocatalise do AM

Figura 8 - Espectroscopia Raman de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Figura 9 - Difratoograma de Raios X das amostras de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Figura 10 - Remoção do azul de metileno por $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Figura 11 - Espectroscopia fotoacústica (*bandgap*) do TiO_2

Figura 12 - Morfologia do Ti_1Si , (a) 25.000x (b) 50.000x (c) 100.000x (d) EDS 20.000x

Figura 13 - Morfologia do Ti_2Si , (a) 25.000x (b) 50.000x (c) 100.000x (d) EDS 20.000x

Figura 14 - Morfologia do Ti_3Si , (a) 25.000x (b) 50.000x (c) 100.000x (d) EDS 20.000x

Figura 15 - Morfologia do Ti_4Si , (a) 25.000x (b) 50.000x (c) 100.000x (d) EDS 20.000x

Figura 16 - Morfologia do Ti_5Si , (a) 25.000x (b) 50.000x (c) 100.000x (d) EDS 20.000x

Figura 17 - Morfologia do Ti_6Si , (a) 25.000x (b) 50.000x (c) 100.000x (d) EDS 20.000x

Figura 18 - Morfologia das amostras em 50.000x

Figura 19 - Efeito das condições síntese no diâmetro das partículas

Figura 20 - Efeito das condições síntese no valor de *bandgap*

Figura 21 - Efeito das condições síntese na taxa de remoção do AM

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----------|
| Tabela 1 - Propriedades do corante Azul de Metileno | 16 |
| Tabela 2 - Propriedades e Estruturas cristalinas do TiO₂ | 24 |
| Tabela 3 - Planejamento Experimental da Síntese de TiO₂-SiO₂ | 28 |
| Tabela 4 - Reagentes utilizados para a síntese de TiO₂-SiO₂ | 28 |
| Tabela 5 - Propriedades estruturais do TiO₂-SiO₂ | 38 |
| Tabela 6 - Peso molecular com relação a EDS das amostras TiO₂-SiO₂ | 38 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---------|-------------------------------------|
| DRX | Difração de Raios X |
| FEG-MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| UV-VIS | Ultravioleta - Visível |
| VB | Banda de valência |
| CB | Banda de Condução |
| AM | Azul de metileno |
| POAs | Processos Oxidativos Avançados |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|-------------|-----------------------------------|
| Ti | Titânio |
| Si | Silício |
| O | Oxigênio |
| OH | Hidroxila |
| N | Nitrogênio |
| C | Carbono |
| S | Enxofre |
| h^+ | Lacunas |
| e^- | Elétrons Livre |
| h_ν | Bandas de valência |
| TiO_2 | Dióxido de Titânio |
| SiO_2 | Dióxido de Silício |
| HCl | Ácido Clorídrico |
| H_2O | Água |
| CO_2 | Dióxido de Carbono |
| e^-/h^+ | elétron/lacuna |
| SO_4^{2-} | íons sulfatos |
| NO_3^- | íons nitratos |
| nm | nanômetro |
| mm | milímetro |
| TTIP | Tetraisopropóxido de titânio (IV) |
| TEOS | tetraetilortossilicato |
| eV | elétron-volt |
| mL | mililitro |
| cm | centímetros |
| mV | milivolts |

SUMÁRIO

| | | |
|-----------|---|---|
| 1 | Erro! Indicador não definido. | 3 |
| 2 | Erro! Indicador não definido. | 5 |
| 2.1 | Erro! Indicador não definido. | 5 |
| 2.2 | | 155 |
| 3 | Erro! Indicador não definido. | 6 |
| 3.1 | Erro! Indicador não definido. | 6 |
| 3.2 | Erro! Indicador não definido. | 8 |
| 3.2.1 | Fotocatálise Heterogênea | 18 |
| 3.2.1.1 | | 169 |
| 3.2.1.2 | Erro! Indicador não definido. | 20 |
| 3.2.1.3 | Erro! Indicador não definido. | 21 |
| 3.2.1.3.1 | Erro! Indicador não definido. | 21 |
| 3.2.1.3.2 | <i>Natureza e concentração do substrato</i> | Erro! Indicador não definido. 21 |
| 3.2.1.3.3 | <i>Natureza e concentração do catalisador</i> | 21 |
| 3.2.1.3.4 | <i>Temperatura</i> | 22 |
| 3.3 | Erro! Indicador não definido. | 3 |
| 3.4 | DIÓXIDO DE TITÂNIO | |
| | | 23 |
| 3.4.1 | ESTRUTURA CRISTALINA | |
| | | 24 |
| 3.4.2 | <i>BANDGAP</i> | |
| | | 25 |
| 3.5 | Dióxido de Silício | 26 |
| 3.6 | Método de síntese sol-gel hidrotermal | 28 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS | 28 |
| 4.1 | Planejamento Experimental | 28 |
| 4.2 | Materiais | 28 |
| 4.3 | Métodos | 29 |
| 4.3.1 | Síntese sol-gel hidrotermal | 29 |
| 4.3.2 | Fotocatálise do corante Azul de Metileno | 30 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 5 | CARACTERIZAÇÕES | 31 |
| 5.1 | Espectroscopia Raman | 31 |
| 5.2 | Difratometria de Raio X | 31 |
| 5.3 | Testes fotocatalíticos | 32 |
| 5.4 | Potencial Zeta | 32 |
| 5.5 | Espectroscopia Fotoacústica | 32 |
| 5.6 | Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-MEV) | 33 |
| 6 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 33 |
| 6.1 | Espectroscopia Raman | 33 |
| 6.2 | Difratometria de Raio X | 35 |
| 6.3 | Testes fotocatalíticos | 36 |
| 6.4 | Potencial Zeta | 37 |
| 6.5 | Espectroscopia Fotoacústica | 38 |
| 6.6 | Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-MEV) | 39 |
| 7 | CONCLUSÃO | 49 |
| | REFERÊNCIAS | 50 |

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a crescente presença de corantes industriais em águas residuais, especialmente de indústrias do setor têxtil, representa uma ameaça séria aos ecossistemas aquáticos e à saúde pública (SAEED et al, 2022). Entre os poluentes, destaca-se o azul de metileno (AM), um corante catiônico altamente solúvel, tóxico, e resistente à degradação biológica. Sua presença em ambientes aquáticos impede a penetração dos raios solares, prejudicando o processo de fotossíntese dos organismos aquáticos e contribuindo para o desequilíbrio ambiental (KHAN et al., 2022; OLADOYE et al., 2022).

Diversos métodos têm sido empregados no tratamento de efluentes contendo corantes, incluindo os processos biológicos e físico-químicos. Embora os métodos biológicos apresentem baixo custo e sejam relativamente simples de operar, sua eficácia pode ser comprometida pela alta sensibilidade às condições operacionais (concentração de poluentes, tempo, temperatura, entre outros) (SAEED et al., 2022). Além disso, os métodos convencionais, biológicos e físico-químicos, nem sempre são eficientes na remoção completa desses contaminantes. Nesse cenário, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) destacam-se como alternativas promissoras, uma vez que promovem a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécies altamente reativas capazes de degradar compostos orgânicos de maneira não seletiva (WANG et al., 2020).

O dióxido de titânio (TiO_2) é amplamente utilizado como fotocatalisador devido à sua estabilidade química, baixo custo e elevada atividade fotocatalítica (HSU et al, 2024). No entanto, suas limitações, como a alta taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna (e^-/h^+), a baixa adsorção de poluentes e a dificuldade de recuperação do catalisador após a aplicação, podem comprometer sua eficiência e limitar sua reutilização em processos contínuos. Uma alternativa eficaz tem sido a modificação do TiO_2 com dióxido de silício (SiO_2), que atua como suporte, favorecendo a dispersão das partículas, contribuindo para a adsorção de moléculas orgânicas. (NEMIWAL et al, 2021).

Além disso, parâmetros como tempo e temperatura de síntese exercem influência direta sobre as características como estrutura cristalina, tamanho das partículas, morfologia da superfície (PAIU et al, 2025). Essas propriedades estruturais e físico-químicas, por sua vez,

são determinantes para a eficiência na geração de radicais reativos e na degradação dos corantes.

Diante desse contexto, este trabalho tem como objetivo sintetizar nanopartículas de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ por meio do método sol-gel seguido de tratamento hidrotermal, com a variação dos parâmetros de tempo e temperatura. Busca-se investigar a influência dessas condições, bem como a influência do dióxido de silício em conjunto com o dióxido de titânio, nas propriedades estruturais, morfológicas e avaliar sua eficiência na degradação do corante azul de metileno em meio aquoso, por meio de caracterizações como FEG-MEV, potencial zeta, espectroscopia raman, DRX, UV-Vis e fotoacústica.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Este trabalho tem como objetivo sintetizar nanopartículas de óxidos mistos por meio de uma rota simplificada do método sol-gel hidrotermal, em comparação com métodos descritos na literatura (LEBEAU et al, 2024; LIU et al., 2024) bem como caracterizá-las e avaliar sua fotoatividade na degradação do corante azul de metileno.

2.2 Específicos

- Sintetizar as nanopartículas de óxidos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ por meio do método sol-gel hidrotermal com variação de temperatura e tempo;
- Determinar o tamanho das nanopartículas obtidas a partir da análise de potencial zeta;
- Determinar as fases cristalinas por espectroscopia raman e difração de raios X (DRX);
- Caracterizar a morfologia das nanopartículas sintetizadas usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV);
- Determinar os valores de *bandgap* das nanopartículas por meio da espectroscopia fotoacústica e UV-VIS;
- Avaliar a eficiência de remoção do corante azul de metileno usando os materiais obtidos.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Corante azul de metileno

Grandes volumes de resíduos contendo corantes são gerados diariamente por diversas atividades industriais, como tingimento têxtil, fabricação de papel, processamento de alimentos, produção de tintas e cosméticos (HAIM et al., 2025). Dentre essas, a indústria têxtil destaca-se como uma das principais responsáveis pela liberação de contaminantes coloridos em corpos d'água, descartando aproximadamente 10–15% do total de corantes utilizados durante seus processos (JOSEPH et al., 2022).

Os corantes são compostos orgânicos aromáticos que absorvem a luz na região visível do espectro, conferindo coloração às substâncias em que são aplicados (KHAN et al., 2022). No entanto, seu uso indiscriminado tem contribuído significativamente para a contaminação dos recursos hídricos, sendo um dos principais poluentes responsáveis por tornar água imprópria para o consumo (KHAN et al., 2022). A presença de corantes no ambiente aquático reduz a penetração de luz solar, dificultando o processo de fotossíntese e provocando desequilíbrios nos ecossistemas aquáticos (UMAR et al., 2025).

Os corantes usados na indústria têxtil são constituídos por dois componentes principais, os grupos cromóforos, que apresentam diferentes grupos funcionais como $O=(C_6H_4)=O$, $-C=O$, $-N=N-$, $-NO_2$, segundo Sharma et al. (2021). Essas estruturas químicas são responsáveis pela coloração do corante, devido à presença de duplas ligações promovendo transições eletrônicas com absorção na região do UV-VIS (ZANONI, 2016). Outro grupo importante são os auxocromos que contêm grupos funcionais como $-SO_3H$, $-NH_3$, $-OH$ e $-COOH$, responsáveis pela afinidade da fibra pela cor diminuindo a solubilidade da água (SHARMA et al., 2021).

Com relação à solubilidade, os corantes são classificados em corantes solúveis e insolúveis (BERRADI et al., 2019). Corantes solúveis são denominados como ácido ou aniônico, corante básico ou catiônico, corante reativo e corante direto. Corantes insolúveis, como enxofre, disperso, cuba e pigmentos (SHARMA et al., 2021).

O azul de metileno (AM) é um dos materiais mais amplamente utilizados na indústria de corantes, sendo comumente empregado na coloração de seda, lã, algodão e papel (KHAN, 2025). É um corante triazínico primário de natureza catiônica. Apresenta alta solubilidade em água, formando soluções estáveis à temperatura ambiente. No entanto, trata-se de um composto tóxico, potencialmente cancerígeno, não biodegradável e de difícil degradação mesmo sob exposição à luz (KHAN, 2025; KHAN et al 2022). Algumas propriedades do Azul de Metileno são apresentadas na Tabela 1.

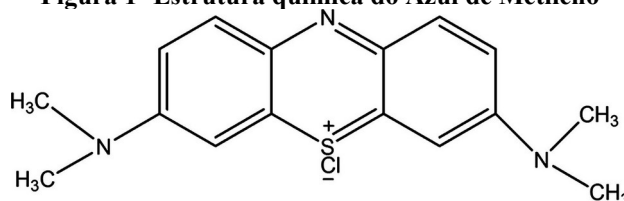
Tabela 1 - Propriedades do corante Azul de Metileno

| Parâmetros | Valores/Nomes |
|--|---|
| Massa Molar | 319,85 g.mol ⁻¹ |
| Fórmula Molecular | C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl |
| Máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) | 664 nm |
| Solubilidade (solventes) | Água, etanol, metanol, 2-propanol, acetona e acetato de etila |
| Solubilidade em água a 25°C | 43,6 g.L ⁻¹ |
| Ponto de Fusão | 100-110 °C |
| pK _a | 3,8 |

Fonte (KHAN et al, 2022; PHAM et al., 2020)

O azul de metileno é um corante aromático heterocíclico de estrutura plana, catiônico e pertencente à classe dos triazínicos (OLADOYE et al., 2022). Possui um sistema conjugado N-S localizado no anel heterocíclico aromático central, enquanto os grupos auxocromos são formados por átomos de nitrogênio com pares de elétrons não ligantes ligados ao anel benzênico (KHAN et al, 2022), conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1- Estrutura química do Azul de Metileno



Fonte: Xiong (2011)

Por apresentarem estruturas moleculares complexas, os corantes possuem alta resistência à biodegradação, o que dificulta significativamente o tratamento da água contaminada por métodos convencionais (HAIM et al., 2025). Dessa forma, os POAs têm sido amplamente empregados na degradação de poluentes orgânicos presentes em efluentes, destacando-se como uma abordagem eficaz na redução de impactos ambientais (ARAÚJO et al., 2016).

3.2 Processos Oxidativos Avançados

Métodos biológicos e físico-químicos são utilizados para tratamento de água contaminadas por corantes. Porém, possuem limitações nos processos operacionais, como o longo tempo necessário para que o processo ocorra (SAEED et al, 2022). Nesse contexto, os processos oxidativos avançados (POAs) surgiram como uma resposta à necessidade de tecnologias que apresentem maior taxa de eficiência no tratamento de poluentes orgânicos (SAEED et al, 2022). Embora os POAs do tipo irradiados possuam alto custo com fontes de energia e matérias primas, sua aplicação continua sendo de grande relevância para o tratamento de águas contaminadas (NASCIMENTO, 2017).

A fotocatalise heterogênea tem se destacado entre os processos oxidativos avançados (POAs), que se fundamentam na adição de agentes oxidantes ou na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécies altamente reativas responsáveis pelas reações oxidativas (FRIEDMANN, 2022). Esse processo vem sendo amplamente estudado e aplicado em diversas áreas de tratamento ambiental (SAEED et al., 2022). Em comparação com outras tecnologias de tratamento, essa técnica apresenta vantagens significativas, como a possibilidade de operar em temperatura e pressão ambiente, além do potencial de aproveitamento da luz solar como fonte de energia para a ativação do fotocatalisador, contribuindo para a sustentabilidade do processo (FRIEDMANN, 2022).

3.2.1 Fotocatalise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea baseia-se na excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução do nanomaterial por luz ultravioleta (UV), resultando na formação de lacunas (h^+) e elétrons livres (e^-), os quais participam de reações redox fundamentais para a degradação de contaminantes (FRIEDMANN, 2022).

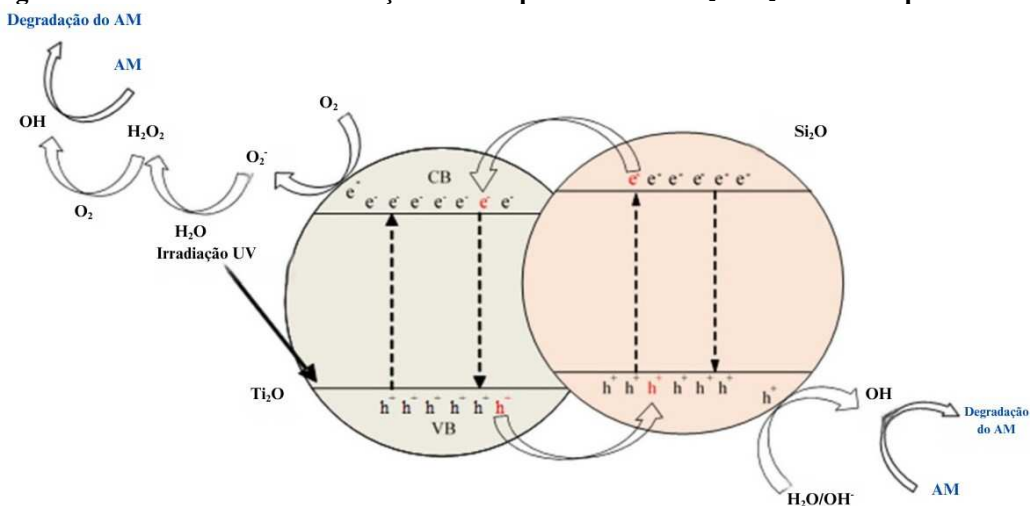
A lacuna gerada pela excitação tem capacidade de produzir radicais de hidroxila ($\bullet\text{OH}$), devido ao caráter oxidante (CHAKRAVORTY, et al., 2024). Os radicais hidroxilas liberados durante a fotocatalise contêm elétrons desemparelhados e possuem forte caráter oxidante, permitindo que reajam facilmente com as moléculas orgânicas, levando a sua degradação. A eficácia da fotocatalise é geralmente determinada pelo processo em que o

elétron é retirado da superfície do semiconductor, bem como o processo de recombinação do par elétron/lacuna (CHAKRAVORTY et al, 2024).

3.2.1.1 Mecanismos de Fotodegradação

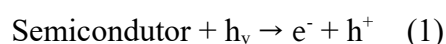
O processo de degradação fotocatalítica ocorre em cinco etapas principais: (i) transporte dos poluentes até a interface catalisador/solução, (ii) adsorção dos poluentes na superfície do semiconductor, (iii) reação fotocatalítica, (iv) desorção dos produtos degradados e (v) remoção dos produtos da interface. Dentre essas, as etapas (ii) a (iv) são geralmente mais lentas e determinam a taxa global do processo, ilustrado na Figura 2 (SUHAN et al, 2023).

Figura 2 - Mecanismo da fotoativação de uma partícula de TiO₂-SiO₂ irradiada por luz UV.



Fonte: Adaptado Babyszko et al. (2022)

Segundo Suhan et al. (2023), inicialmente, parte dos poluentes orgânicos presentes na solução migra para a região de interface, onde são adsorvidos na superfície do semiconductor ativado pela radiação UV-Vis. Quando o semiconductor é irradiado por fótons com energia igual ou superior à sua energia de bandgap, ocorre a excitação de elétrons (e^-) da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB), resultando na geração de lacunas positivas (h^+) na banda de valência, conforme representado na Equação (1) (PAIU et al., 2025).



Os pares elétron-lacuna (e^-/h^+) gerados pela excitação do TiO₂ migram para a superfície do catalisador, onde promovem reações de oxirredução, conforme a Equação (2).

As lacunas (h^+) presentes na banda de valência podem oxidar moléculas de água ou íons hidroxila (OH^-) previamente adsorvidos, resultando na formação de radicais hidroxila ($\bullet OH$) conforme a Equação (3), espécies altamente reativas e fundamentais para a degradação de poluentes orgânicos (PAIU et al., 2025).



Posteriormente, os poluentes adsorvidos são fotodegradados, e os produtos da degradação — como compostos intermediários, dióxido de carbono e água — são desorvidos da superfície do catalisador, conforme representado na Equação (4) (SUHAN et al., 2023).



3.2.1.2 Degradação do azul de metileno

A degradação fotocatalítica do corante azul de metileno (AM) é um processo amplamente estudado devido à sua eficácia na avaliação do desempenho de nanomateriais fotocatalisadores (DIN et al., 2021).

O mecanismo de degradação fotocatalítica do azul de metileno (AM) envolve uma série de etapas oxidativas promovidas por espécies reativas geradas durante a exposição à radiação (KHAN et al., 2022). Inicialmente, esses radicais reativos e não seletivos atacam a molécula de AM, promovendo a desmetilação, ou seja, a quebra da ligação N-CH₃ (DIN et al., 2021). Essa etapa é seguida pela ruptura do anel aromático central, que contém átomos de nitrogênio e enxofre, e posteriormente dos anéis aromáticos laterais. Esses processos conduzem à formação de uma variedade de intermediários reacionais, como fenol, anilina, aminas (R-NH₃⁺), aldeídos e espécies carboxílicas (KHAN et al., 2022).

Com o avanço da reação, esses intermediários são completamente oxidados, resultando em produtos finais menos tóxicos, como água (H₂O), dióxido de carbono (CO₂), íons amônio (NH₄⁺), íons sulfato (SO₄²⁻) e, em alguns casos, íons nitrato (NO₃⁻) (DIN et al., 2021). Além disso, estudos também relatam a formação de espécies hidroperoxila (OOH), obtidas pela protonação dos radicais superóxido ($\bullet O_2^-$), levando à formação de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) no meio reacional (DIN et al., 2021).

Durante todo o processo, as espécies radicais não apenas promovem a degradação do corante, mas também desempenham um papel essencial na inibição da recombinação dos pares elétron/buraco (e^-/h^+) (DIN et al., 2021; KHAN et al., 2022).

1. 3.2.1.3 Fatores que afetam a eficiência da fotocatalise

A eficiência da fotocatalise heterogênea depende de diversos fatores interligados que afetam a geração e utilização dos pares elétron-lacuna nos semicondutores fotocatalíticos.

3.2.1.3.1 Intensidade da luz

Tanto a intensidade quanto o espectro da fonte de luz são essenciais para a ativação fotocatalítica, pois os fótons incidentes devem ter energia igual ou superior à energia da banda proibida do material semiconductor (PAIU et al., 2025). A luz UV-A no comprimento de onda entre 315–400 nm, é amplamente utilizada com fotocatalisadores como o TiO_2 devido à sua forte capacidade de gerar espécies reativas (PAIU, et al., 2025).

A intensidade da luz e o tempo de exposição influenciam diretamente a geração de pares elétron-lacuna. O aumento da intensidade da luz favorece a alta penetração na superfície do catalisador, aumentando a formação de portadores de carga e, conseqüentemente, a produção de radicais hidroxila, acelerando o processo fotocatalítico (SAEED et al, 2022; TAUMA et al, 2024).

3.2.1.3.2 Natureza e concentração do substrato

À medida que a concentração do substrato cresce, mais compostos orgânicos são adsorvidos na superfície do fotocatalisador, o que eleva a demanda por espécies oxidantes e dificulta a penetração dos fótons até a superfície ativa, reduzindo a eficiência do processo (TAUMA, 2024). De acordo com Gaya (2008), a afinidade do substrato pela superfície do catalisador também influencia a reatividade: moléculas que se adsorvem mais eficientemente são mais suscetíveis à oxidação direta. Em concentrações elevadas de substrato, a eficiência fônica diminui, a superfície do TiO_2 se satura e o fotocatalisador pode sofrer desativação, comprometendo ainda mais a fotodegradação (GAYA, 2008).

3.2.1.3.3 Natureza e concentração do catalisador

A taxa da reação, segundo Gaya et al. (2008), é controlada pelo número de fótons que efetivamente atingem o fotocatalisador, o que ressalta a importância da interação entre luz e superfície ativa. A morfologia da superfície, incluindo o tamanho das partículas e dos aglomerados, é outro fator determinante para o desempenho fotocatalítico, influenciando a área superficial disponível para adsorção e reação (GAYA, 2008). Além disso, a concentração do fotocatalisador exerce forte influência na taxa de reação. O excesso de catalisador pode causar dispersão de luz e reduzir a penetração dos fótons na suspensão, comprometendo o processo (GAYA, 2008). Portanto, a otimização da concentração do fotocatalisador é essencial para garantir um desempenho eficiente e sustentável.

Além disso, as propriedades de superfície do fotocatalisador, como área superficial específica, porosidade, grupos funcionais e morfologia, influenciam diretamente a adsorção dos poluentes (PAIU et al., 2025; GAYA et al., 2008).

3.2.1.3.4 Temperatura

Devido à ativação por luz, os processos de fotocatalise heterogênea podem ser realizados em temperatura ambiente e sob pressão atmosférica, eliminando a necessidade de etapas de aquecimento e, conseqüentemente, reduzindo o consumo energético durante o tratamento de águas (TAUMA, 2024). A energia de ativação envolvida é relativamente baixa, sendo que a faixa ideal de temperatura para a reação fotocatalítica varia entre 20 °C e 80 °C. No entanto, o aumento excessivo da temperatura pode favorecer a recombinação dos portadores de carga (elétrons e lacunas) e intensificar o processo de dessorção de espécies reagentes adsorvidas na superfície do catalisador, o que leva à redução da atividade fotocatalítica (GAYA et al., 2008).

3.2.1.3.5 pH

O pH da solução afeta significativamente a fotocatalise heterogênea, pois altera a carga superficial do fotocatalisador e o estado de ionização dos poluentes (PAIU, 2025; FRIEDMANN, 2022). Isso influencia a atração ou repulsão eletrostática entre o TiO₂ e os contaminantes, além de modificar as posições das bandas de condução e valência do semicondutor. Compostos orgânicos se ionizam negativamente quando o pH ultrapassa seu pKa, afetando sua interação com o catalisador (TAUMA et al., 2024).

Segundo Tauma et al. (2024), em pH ácido, as lacunas foto geradas (h^+) são os principais agentes oxidantes, enquanto em pH neutro ou alcalino, predominam os radicais hidroxila ($\bullet OH$). No entanto, em meios muito alcalinos, a alta concentração de íons OH^- pode reduzir a eficiência da degradação ao capturar rapidamente os radicais antes que interajam com os poluentes (TAUMA et al., 2024).

Estudos recentes têm como objetivo o uso de nanomateriais metálicos, semicondutores entre outros, como fotocatalisadores na degradação de poluentes orgânicos (DURODOLA et al., 2023).

3.3 Nanomateriais

A nanotecnologia é um campo de estudo de materiais em escalas atômicas, geralmente entre 1 e 100 nanômetros. Segundo Castro da Cruz (2018), nanopartículas podem ser produzidas em diferentes formas e dimensões, sendo possível modificar suas superfícies, volumes, ou a combinação de ambos, o que lhes confere alta sensibilidade e alta capacidade de adsorção. Isto porque, com o decréscimo do tamanho, a proporção de átomos localizados na superfície aumenta e, consecutivamente, a tendência de interagir com outros átomos e moléculas (CASTRO DA CRUZ, 2018).

Para obtenção de nanomateriais com diferentes propriedades físicas e químicas, o controle do tamanho e da forma das partículas sem perder as novas propriedades e a sua composição química se torna essencial. Nesse contexto, o tamanho e o formato das partículas passam a ser considerados tão importantes quanto a estrutura e a composição (ZARBIN, 2007).

Dentro desse cenário inovador, os nanomateriais têm se consolidado como ferramentas efetivas na catálise devido suas propriedades físico-químicas, como alta razão superfície-volume, maior densidade de sítios ativos entre outros. Nesse contexto, o dióxido de titânio (TiO_2) mostra-se um dos semicondutores mais empregados na degradação de poluentes orgânicos por apresentar melhor absorção de luz, separação de cargas e atividade em diferentes faixas do espectro, tornando-se altamente eficaz na degradação de poluentes (LEBEAU et al, 2024; NEMIWAL et al, 2021; SUHAN et al, 2023).

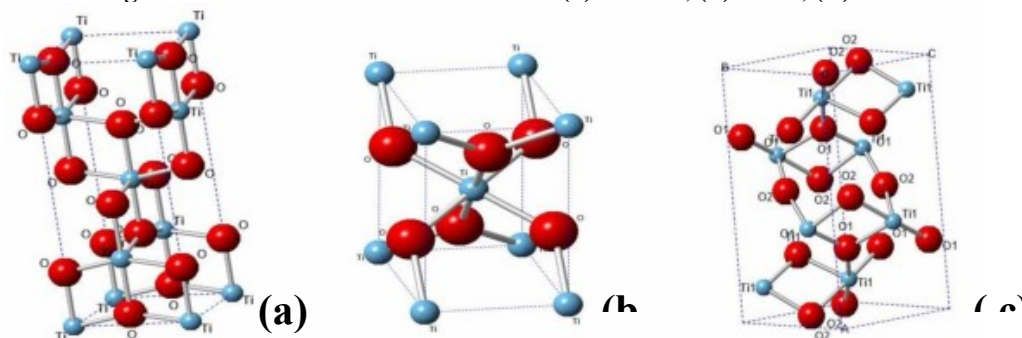
3.4 Dióxido de Titânio (TiO_2)

As nanopartículas do dióxido de titânio (TiO_2) destacam-se como um material semicondutor de grande relevância na nanotecnologia devido à sua ampla aplicabilidade na área industrial (MOSTAFA et al., 2025). Como tintas, cosméticos e alimentos, e nos últimos anos despertou interesse em aplicações ambientais, tais como, em sistemas de controle de poluição, revestimento de vidro, células solares, devido às suas propriedades autolimpante e proteção UV, entre outros (SUHAN et al., 2023; HAIRY et al., 2024). É toxicologicamente inerte, elevada estabilidade química, baixa solubilidade e alto índice de refração. Além disso, sua estrutura cristalina permite que atue como catalisador eficiente na decomposição de poluentes orgânicos e inorgânicos (SUHAN et al., 2023).

3.4.1 Estruturas Cristalinas

O dióxido de titânio apresenta três fases cristalinas principais: anatase, brookita e rutilo. A fase anatase possui estrutura tetragonal e é estável em baixas temperaturas, enquanto a fase rutilo, também tetragonal, é a forma termodinamicamente mais estável em altas temperaturas (HSU et al., 2024). Já a brookita apresenta uma estrutura ortorrômbica e é encontrada naturalmente em certos minerais, como ilustrado na Figura 3 (SUHAN, 2023; HAIDRY, 2024).

Figura 3- Estruturas cristalinas do TiO_2 (a) anatase, (b) rutilo, (c) brookita



Fonte: Santos (2017)

Tabela 2 - Propriedades e Estruturas cristalinas do TiO₂

| Fase | Estrutura Cristalina | Bandgap (eV) | Parâmetros de Rede (Å) | Índice de Refração | Densidade (g.cm ⁻³) |
|----------|----------------------|--------------|--------------------------------------|--------------------|---------------------------------|
| Anatase | Tetragonal | 3,2 | a = b = 3,785 c = 9,514 | 2,52 | 3,89 |
| Rutilo | Tetragonal | 3,02 | a = b = 4,593 c = 2,958 | 2,72 | 4,25 |
| Brookita | Ortorrômbica | 2,96 | a = 5,502, b = 8,942 c = 5,144 | 2,63 | 4,12 |

Fonte: Adaptado Hsu et al (2024); Hairy et al. (2024).

Os cristais das fases anatase (estável em baixas temperaturas) e rutilo (estável em temperaturas mais altas) são formadas a partir das unidades estruturais formadas a partir do octaedro TiO₆, em que cada íon Ti⁴⁺ está cercado com seis átomos de oxigênio (O²⁻) (HSU et al., 2024; SUHAN et al., 2024). Na fase anatase a distância entre os átomos de titânio (Ti-Ti) é maior do que na fase rutilo, enquanto que a distância entre titânio e oxigênio (Ti-O) é menor (HSU et al., 2024). Assim, a estrutura cristalina do rutilo é resultado de um arranjo mais compacto comparada a anatase (HAIDRY et al., 2024). Entretanto, de acordo com Haidry et al. (2024), a estrutura cristalina da brookita é menos comum entre as três principais fases do titânio. Sua rede cristalina é constituída por octaedros (TiO₆) formando cadeias longas semelhantes às do rutilo (HAIDRY et al., 2024). O arranjo do octaedro (TiO₆) da brookita é mais distorcido, resultando em uma simetria estrutural inferior à observada na fase do rutilo (HAIDRY et al., 2024). Essas diferenças estruturais influenciam diretamente a densidade de empacotamento das fases e as propriedades eletrônicas do material, como a largura da banda de energia (SUHAN, 2023; HAIDRY, 2024).

3.4.2 *bandgap*

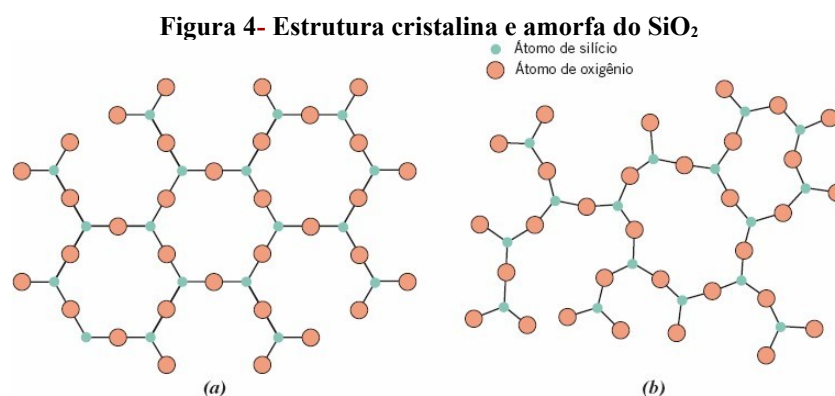
Uma das propriedades fundamentais do material fotocatalisador é o *bandgap*, caracterizado como uma pequena diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução de um semicondutor, determina o intervalo de energia dos fótons que podem ser absorvidos e utilizados no processo fotocatalítico (BACCARO et al., 2019; BUFFON, 2023). A fase anatase do TiO₂ apresenta maior atividade catalítica devido à melhor mobilidade dos portadores de carga. No entanto, a combinação das fases anatase e rutilo tende a ser mais eficiente na fotocatalise, pois o menor *bandgap* do rutilo amplia a absorção de luz visível (MOYA, 2016).

A fase anatase apresenta uma energia de banda proibida de 3,2 eV, o que corresponde a uma borda de absorção em aproximadamente 388 nm (HSU et al., 2024). Entretanto, devido à sua ampla banda proibida, este óxido só pode ser excitado por luz UV, que representa menos de 5% do espectro solar, limitando sua eficiência sob luz natural (AYODHYA et al, 2018). De acordo com Hsu et al. (2024), o rutilo possui banda proibida em 3,02 eV, correspondendo a uma borda de absorção em torno de 410 nm na faixa do visível. E a fase brookita apresenta uma energia de banda proibida de 2,96 eV, ligeiramente inferior às demais fases cristalinas, o que permite a absorção na região do visível (HAIDRY et al., 2024).

Entretanto, a energia de *bandgap* de TiO_2 tem limitado sua aplicação na fotocatalise, devido a sua absorção de luz ocorrer majoritariamente na região ultravioleta, reduzindo a eficiência sob a luz natural (NEMIWAL, et al, 2021). Para melhorar a atividade fotocatalítica do TiO_2 , diversos estudos avaliam a adição de dióxido de silício (SiO_2). Constata-se que a estabilidade térmica e resistência mecânica do dióxido de silício resultaram em uma melhoria significativa na atividade fotocatalítica do TiO_2 .

3.5 Dióxido de Silício

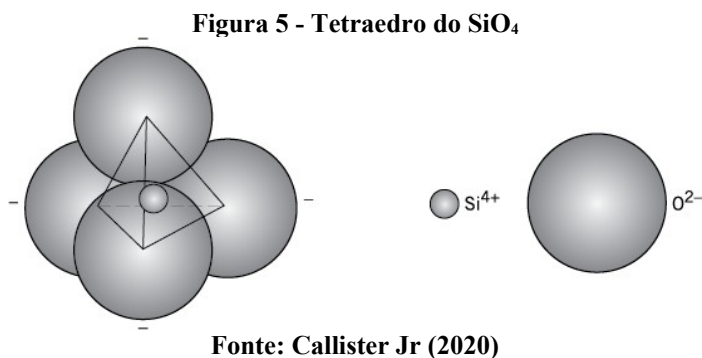
O silício é um dos elementos mais abundantes constituindo a crosta terrestre, com aproximadamente 27%, ficando atrás apenas do oxigênio. Silício é um sólido cinza e duro, cujo nome deriva do latim “silex” ou “silicis” que significa “pedra dura” (PEIXOTO, 2001). A sílica existe nas formas cristalina e amorfa, sendo que ambas possuem a estrutura básica do tetraedro de SiO_4 , conforme a Figura 4.



Fonte: Callister Jr (2020)

O silício, quando combinado com o oxigênio, forma a base estrutural dos materiais conhecidos como sílica (SiO_2), os quais podem existir em duas formas principais: cristalina e amorfa (CALLISTER JR, 2020). Na forma cristalina, os átomos de silício e oxigênio estão

organizados em uma estrutura tridimensional regular, composta por unidades tetraédricas de SiO_4^{4-} conectadas de forma ordenada, ilustrado na Figura 5. Essa organização confere propriedades bem definidas ao material, como padrões característicos em difração de raios X. Os principais polimorfos cristalinos da sílica incluem o quartzo, a tridimita e a cristobalita (CALLISTER JR, 2020).



Na forma amorfa, os tetraedros de SiO_4^{4-} continuam presentes, porém distribuídos de maneira desordenada, sem um arranjo periódico de longo alcance (CALLIESTER JR, 2020). Isso resulta em materiais com estrutura menos definida. Essa distinção entre cristalinidade e amorfismo influencia diretamente as propriedades físicas, químicas e tecnológicas dos materiais à base de silício.

A sílica é um óxido inorgânico quimicamente inerte, amplamente utilizado como material de revestimento para nanomateriais, devido à sua capacidade de preservar as propriedades morfológicas e estruturais mesmo sob altas temperaturas (NEMIWAL et al., 2021). Sua aplicabilidade é essencial em várias áreas, como eletrônicos, cosméticos, entre outros (MUNASIR et al, 2025).

É amplamente utilizado como aditivo ao TiO_2 devido à sua elevada estabilidade térmica, inércia química, transparência à radiação UV, ampla área superficial específica e baixo índice de refração (ZHANG et al., 2020). Além disso, o SiO_2 atua como suporte para o TiO_2 , contribuindo para a formação de uma estrutura porosa e aumentando a área superficial disponível para reações catalíticas, o que também favorece a melhor transmissão de luz e, conseqüentemente, a eficiência fotocatalítica (ZHANG et al., 2019).

3.6 Método de síntese sol-gel hidrotérmal

Segundo Hsu et al (2024), o método sol-gel é comumente utilizado para a síntese de óxidos metálicos, sendo caracterizado por duas etapas fundamentais: hidrólise e condensação.

Essas reações ocorrem de forma simultânea, resultando na formação de um *sol* ou suspensão coloidal em meio líquido. Posteriormente, esse *sol* é submetido a um processo de envelhecimento por tratamento hidrotérmico, etapa que favorece a progressão das reações de condensação e contribui para o desenvolvimento das propriedades desejadas do material. Por fim, o *gel* obtido é seco com o objetivo de remover resíduos orgânicos remanescentes (HAIDRY et al., 2024; CHANG et al., 2023).

A técnica hidrotérmica é empregada para o controle preciso de propriedades como o tamanho das partículas, a composição química da superfície, a morfologia, a composição e a fase cristalina. Esse controle é possível por meio do ajuste da temperatura e da pressão durante o processo, utilizando a água como solvente (HAIDRY et al., 2024; KUMARI et al., 2023). O ajuste da temperatura e do tempo durante a síntese dos óxidos é um fator crucial no tratamento térmico, pois influencia diretamente a estrutura e as propriedades finais dos materiais obtidos (HAIDRY et al., 2024).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Planejamento Experimental

Neste trabalho, foi empregado um planejamento experimental com o objetivo de investigar a relação entre as variáveis do processo de síntese e as propriedades estruturais do $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Essa abordagem permite a obtenção de um volume significativo de informações a partir de um número reduzido de experimentos, além de fornecer estimativas sobre os erros experimentais. As condições avaliadas incluíram tempos de tratamento hidrotérmico entre 4 e 11 horas e temperaturas variando de 150 a 185 °C, conforme a Tabela 3.

Tabela 3 – Planejamento Experimental da síntese de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

| Amostras | Tempo (h) | Temperatura (°C) |
|--------------------|-----------|------------------|
| Ti ₁ Si | 4 | 150 |
| Ti ₂ Si | 4 | 185 |
| Ti ₃ Si | 11 | 150 |
| Ti ₄ Si | 11 | 185 |
| Ti ₅ Si | 7,5 | 167 |
| Ti ₆ Si | 7,5 | 167 |

Fonte: Autoria Própria (2025)

4.2 Materiais

A Tabela 4 apresenta os reagentes utilizados para a síntese dos óxidos mistos TiO₂-SiO₂.

Tabela 4 - Reagentes utilizados para a síntese de TiO₂-SiO₂

| Reagentes | Fórmula Química | Fabricante | Pureza (%) | Massa Molar (g.mol ⁻¹) |
|-------------------------------------|--|---------------|------------|------------------------------------|
| Isopropóxido de titânio (IV) (TTIP) | Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ | Sigma-Aldrich | 97,0 | 284,22 |
| Tetraetilortosilicato (TEOS) | Si(OC ₂ H ₅) ₄ | Sigma-Aldrich | 99,0 | 208,33 |
| Álcool Etílico | CH ₃ CH ₂ OH | Synth | 99,5 | 46,07 |
| Ácido Clorídrico | HCl | Neon | 37 | 36,46 |
| Azul de Metileno | C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl.3H ₂ O | Nuclear | - | 373,92 |

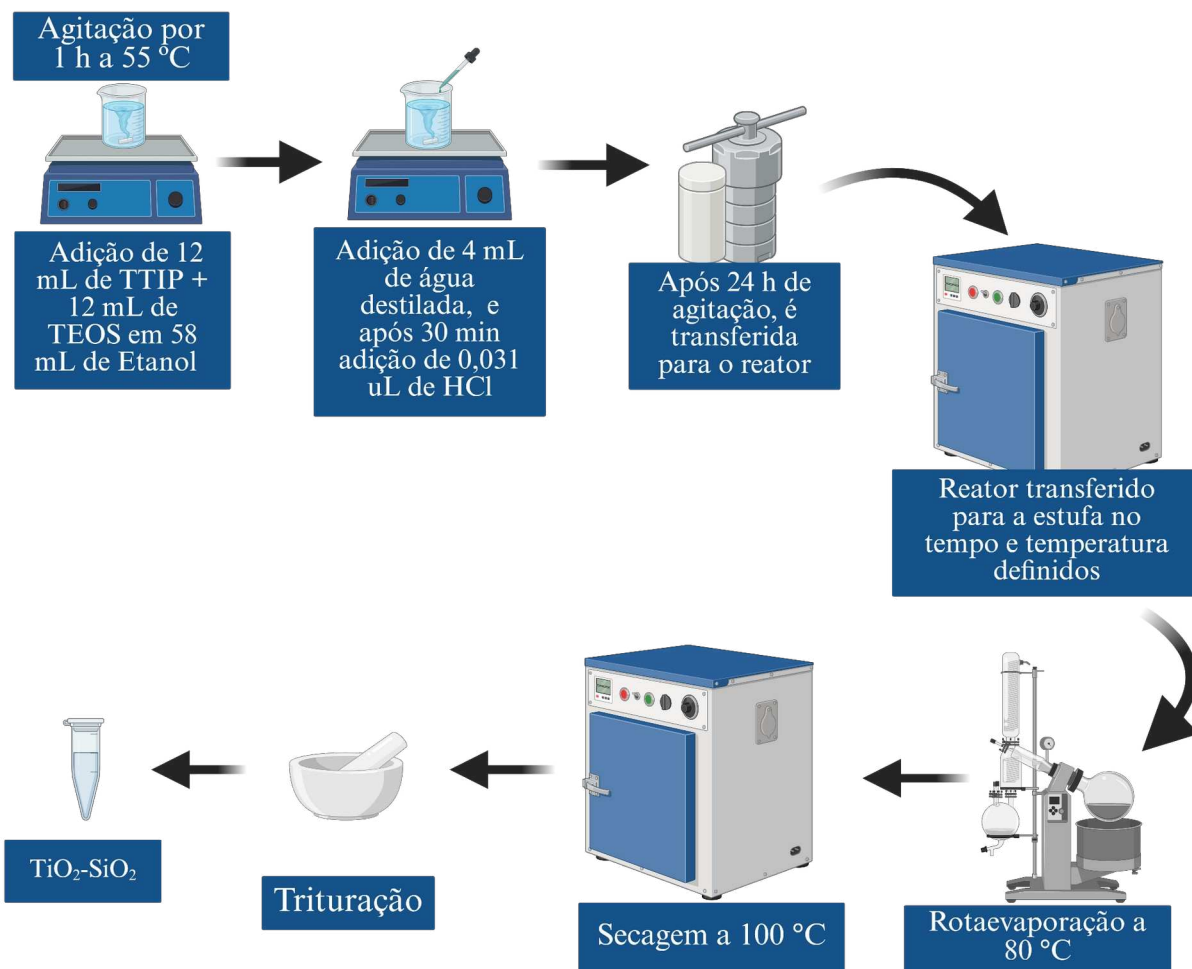
Fonte: Autoria Própria (2025)

4.3 MÉTODOS

4.3.1 Síntese sol-gel hidrotermal

O óxido misto TiO₂-SiO₂ foi obtido por meio do método de síntese sol-gel, seguido do tratamento hidrotermal, por meio da metodologia adaptada de Cano-Casanova et al (2018) (Figura 6).

Figura 6 - Metodologia da síntese de TiO₂-SiO₂



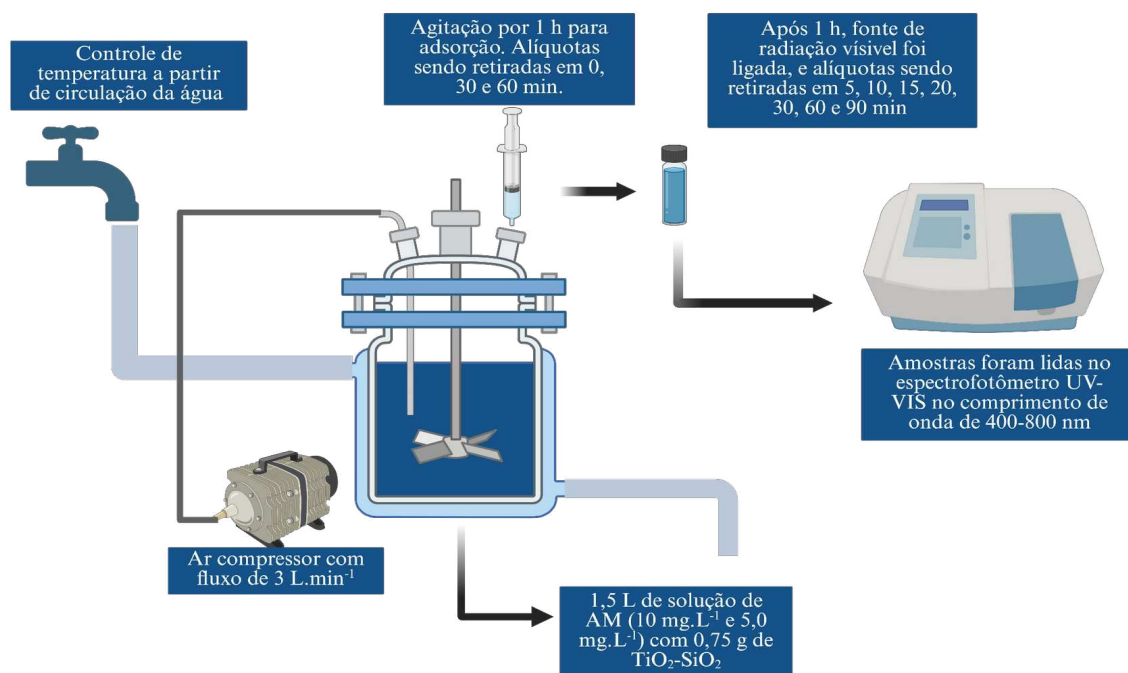
Fonte: Autoria própria (2025)

Sob agitação constante, foram adicionados 12 mL de tetraisopropóxido de titânio (IV) (TTIP) e 12 mL de tetraetilortossilicato (TEOS) a 58 mL de etanol. A mistura foi mantida sob agitação por 1 hora a aproximadamente 55 °C. Após esse período, adicionaram-se 4 mL de água destilada, e, transcorridos mais 30 minutos, foi realizada a adição por gotejamento de 0,031 µL de ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol·L⁻¹, mantendo-se a agitação contínua por 24 horas. Em seguida, a solução foi transferida para um reator de aço inox com revestimento interno de Teflon (300 mL) e submetida a tratamento térmico nas condições de temperatura e tempo definidas pelo planejamento experimental apresentado na Tabela 4, seguido de resfriamento à temperatura ambiente. E por fim, foi rotaveaporada a 80 °C, e o sólido obtido foi seco em estufa a 100 °C. Após a secagem, o material foi triturado em almofariz com pistilo. As amostras foram identificadas conforme indicado na Tabela 4.

4.3.2 Fotocatálise do corante Azul de Metileno

Os testes fotocatalíticos foram realizados nas amostras sintetizadas de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Os experimentos foram realizados em um reator de bancada encamisado (Figura 7), com tubo interno de vidro borossilicato contendo 1,5 L de solução de azul de metileno a (10 mg L^{-1} e $5,0 \text{ mg L}^{-1}$) com 0,75 g da amostra de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. O sistema conta com agitação mecânica constante, um compressor de ar eletromagnético Resun Aco-002 para oxigenação do sistema reacional, e um medidor de vazão de ar (rotâmetro) MKB para ajuste da vazão a 3 L min^{-1} . A solução foi mantida em agitação por 1 h para adsorção, sendo retiradas alíquotas de 3 mL nos tempos 0, 30 e 60 min. Após esse período, a fonte de radiação visível (lâmpada halógena Osram HQI-T 250 W/D PRO). Para a manutenção da temperatura reacional, foi circulação de água entre os tubos de PVC (tubo externo) e de borossilicato. Alíquotas de 3 mL foram coletadas do meio reacional, filtradas em membranas Durapore® de 13 mm e tamanho de poro de $0,22 \mu\text{m}$ (Millipore®) de PVDF (fluoreto de polivinilideno), e retiradas em tempos de 5,10, 15, 20, 30,60 e 90 min.

Figura 7 - Metodologia da fotocatalise do AM



Fonte: Autoria própria (2025).

5 CARACTERIZAÇÕES

5.1 Espectroscopia Raman

A análise estrutural do óxido misto TiO₂-SiO₂ foi realizada por meio da técnica de Espectroscopia Raman, com objetivo de identificar as fases cristalinas presentes e avaliar as interações entre as estruturas de TiO₂ e SiO₂. A caracterização foi realizada utilizando um microscópio Raman confocal (modelo alpha300 R) equipado com laser de comprimento de onda de 532 nm, operando com potência de 7 mW, equipamento pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná - Campus Curitiba. Medidas foram obtidas com ampliação de 100x, em uma taxa de acumulação de 60 varreduras e com tempo de exposição de 1 segundo cada.

5.2 Difractometria de Raio - X

Para determinar as fases cristalinas e o tamanho dos cristalitos do material sintetizado, utilizou-se a técnica de Difractometria de Raio-X. As estruturas cristalinas das amostras

sintetizadas foram analisadas e os difratogramas obtidos foram comparados com o banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

As amostras foram analisadas em um difratômetro Rigaku Mini Flex 600, operando a 40 kV e 15 mA, utilizando radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram obtidos no intervalo de varredura de $2\theta = 3-90^\circ$, no modo step scan, com passo de $0,02^\circ$ e 1 segundo por passo, em equipamento pertencente à Central de Análises da UTFPR Campus Pato Branco.

5.3 Testes fotocatalíticos

A quantificação do corante azul de metileno foi realizada por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), utilizando o espectrofotômetro Thermo Scientific Evolution 60s, equipamento pertencente ao laboratório N009 UTFPR - Campus Pato Branco. As medições foram efetuadas na faixa de comprimento de onda entre 400 e 800 nm, abrangendo a região de máxima absorção do corante. As análises foram conduzidas em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm, e os espectros de absorbância foram registrados após os ensaios fotocatalíticos, a fim de monitorar a degradação do azul de metileno ao longo do tempo.

5.5 Potencial Zeta

A análise do potencial zeta das amostras TiO₂-SiO₂ foi realizada no Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologia da Universidade Estadual do Centro Oeste - Campus Guarapuava, com o objetivo de avaliar a estabilidade coloidal e o tamanho das partículas em suspensão. As medições foram conduzidas utilizando o equipamento Zetasizer Nano S90 (Malvern Instruments). As amostras foram preparadas na concentração de $0,1 \text{ g. L}^{-1}$ em água destilada. As medições foram realizadas à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, em triplicata.

5.4 Espectroscopia Fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica (PAS) foi empregada para a investigação do dióxido de titânio (TiO₂), com foco na determinação de sua energia de gap de banda (*bandgap*). As análises foram realizadas no Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus

Ponta Grossa, com um conjunto de equipamentos compostos por fontes de luz e monocromadores das marcas Newport/Oriel, detectores lock-in da Stanford Research Systems, microfones de alta sensibilidade da Brüel & Kjær, laser de excitação Kimmon Koha e plataforma isolante de vibrações TMC. As amostras foram analisadas na faixa espectral de 225 a 700 nm, abrangendo as regiões do ultravioleta ao visível (UV-Vis).

5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-MEV)

A morfologia das amostras $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FEG-MEV), utilizando o equipamento FEI Quanta 450 FEG, equipamento pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná. Essa técnica fornece imagens de alta resolução, adequadas para materiais nanométricos, devido ao uso de um canhão de emissão de campo, que garante maior corrente eletrônica e melhor definição. As análises foram realizadas sob alto vácuo, com tensão de aceleração entre 15 e 20 kV, também utilizada para aquisição dos espectros de EDS. As imagens foram obtidas em ampliações de 25.000x, 50.000x e 100.000x.

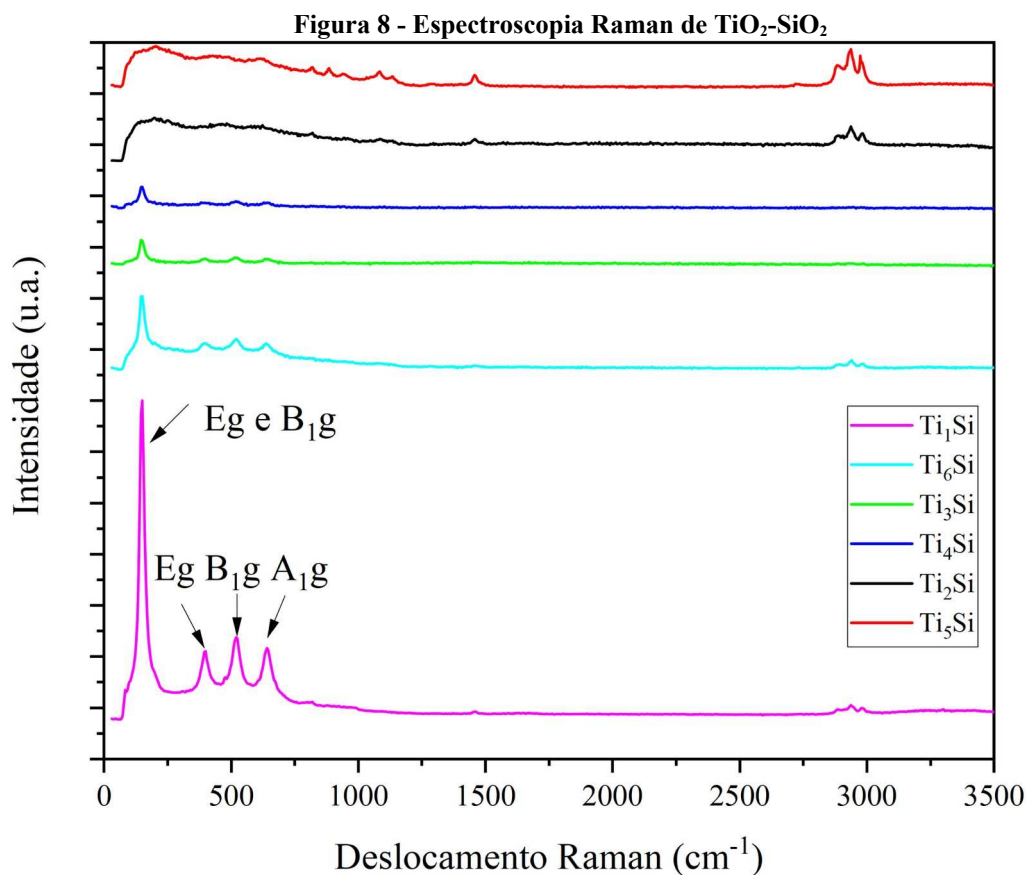
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Espectroscopia Raman

As fases cristalinas do dióxido de titânio (TiO_2) geralmente apresentam atividade Raman nos números de onda de 100 a 900 cm^{-1} , com diversos picos de baixa, média e alta intensidade (EKOI et al., 2019). A fase anatase possui seis modos ativos, sendo eles: A_{1g} , duas B_{1g} e três E_g . Na fase rutilo há quatro modos ativos, associados às simetrias B_{1g} , E_g , A_{1g} , e B_{2g} . Já na fase brookita, possui 36 modos ativos distribuídos entre as simetrias A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} e B_{3g} (EKOI et al, 2019; NIMALA et al, 2025).

Nas amostras Ti_1Si , Ti_3Si , Ti_4Si , Ti_6Si apresentaram picos de alta e baixa intensidade nas bandas de 150 cm^{-1} , correspondente aos modos vibracionais E_g e B_{1g} característicos da fase anatase, conforme a Figura 8 (GRAJEDA et al, 2023). Além disso, as amostras Ti_1Si e Ti_6Si , foram observados picos de baixa e média intensidade nas bandas em torno de 393 cm^{-1} , 517 cm^{-1} e 640 cm^{-1} , os quais são atribuídas, respectivamente, aos modos E_g , B_{1g} , A_{1g} ou

B_{1g} e E_g do anatase, modos que estão relacionados com a vibração do alongamento simétrico, flexão simétrico, e flexão antissimétrica de O-Ti-O (LEBEAU et al, 2024; EKOI et al, 2019).



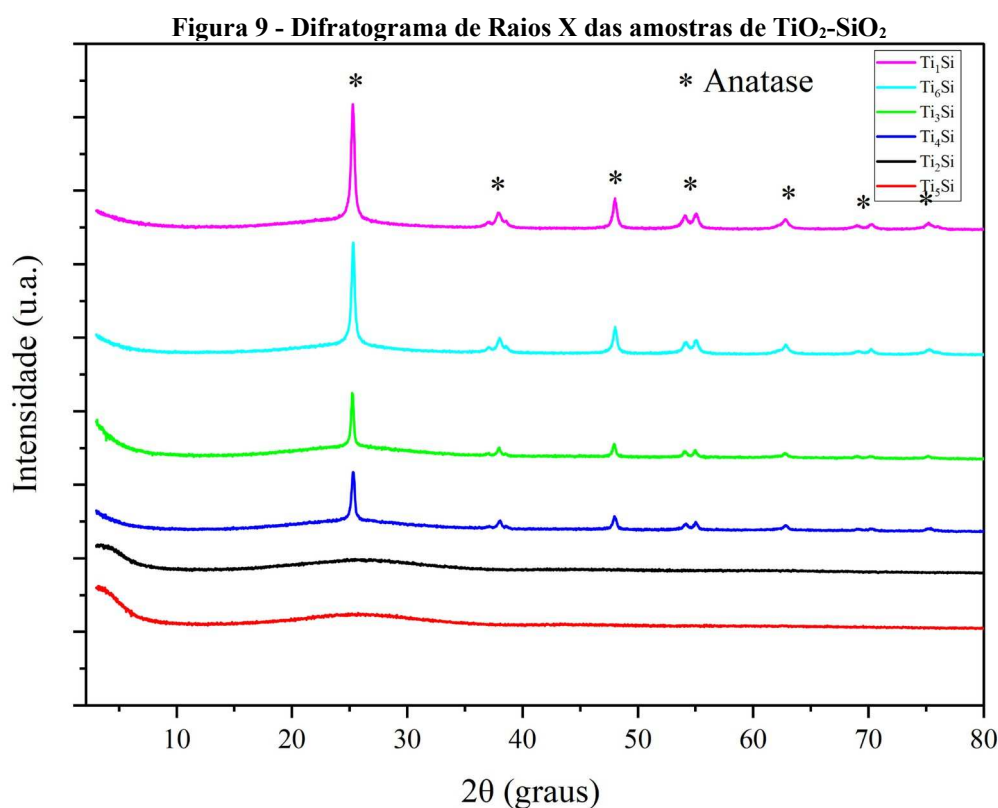
Com relação às Ti_2Si e Ti_5Si não foram observados picos característicos nos espectros comparados às demais amostras, o que sugere que essas amostras apresentam predominantemente uma estrutura amorfa. De acordo com Lebreau et al (2024), a presença da sílica amorfa exerce um papel de agente estabilizador na estrutura da titânia por meio do “efeito vidro”. Durante o processo de aquecimento, a titânia tende a formar a fase anatase, enquanto a sílica permanece amorfa, aglomerando-se na estrutura da titânia, impedindo o crescimento dos cristais de TiO_2 . (LEBREAU et al, 2024).

Segundo Kadri et al. (2023), o pico de baixa intensidade observado em $1087,7\text{ cm}^{-1}$ na amostra Ti_5Si indica a predominância de uma estrutura amorfa. Além disso, picos com baixa intensidade na faixa de $800\text{ a }1150\text{ cm}^{-1}$ estão associados aos modos ópticos transversais dos grupos Si-O-Si característicos da sílica amorfa, conforme relatado por Gulino et al. (2021). As bandas observadas na região de $1200\text{ -}1500\text{ cm}^{-1}$ nas amostras Ti_2Si e Ti_5Si , está relacionada aos modos de alongamento dos tetraedros de SiO_4 , sendo atribuída

aos movimentos vibracionais do silício em diferentes unidades estruturais Q^n , onde n representa o número de oxigênios ponte ligados a um átomo de silício com coordenação tetraédrica (KHEMIS et al., 2021). Os picos fracos observados nas amostras Ti_1Si , Ti_2Si , Ti_5Si e Ti_6Si em torno de 2900 cm^{-1} está relacionado às vibrações de estiramento das ligações C–H, sendo característico da presença de etanol residual no material (ZIEBA et al., 2021).

6.2 Difratometria de Raio X

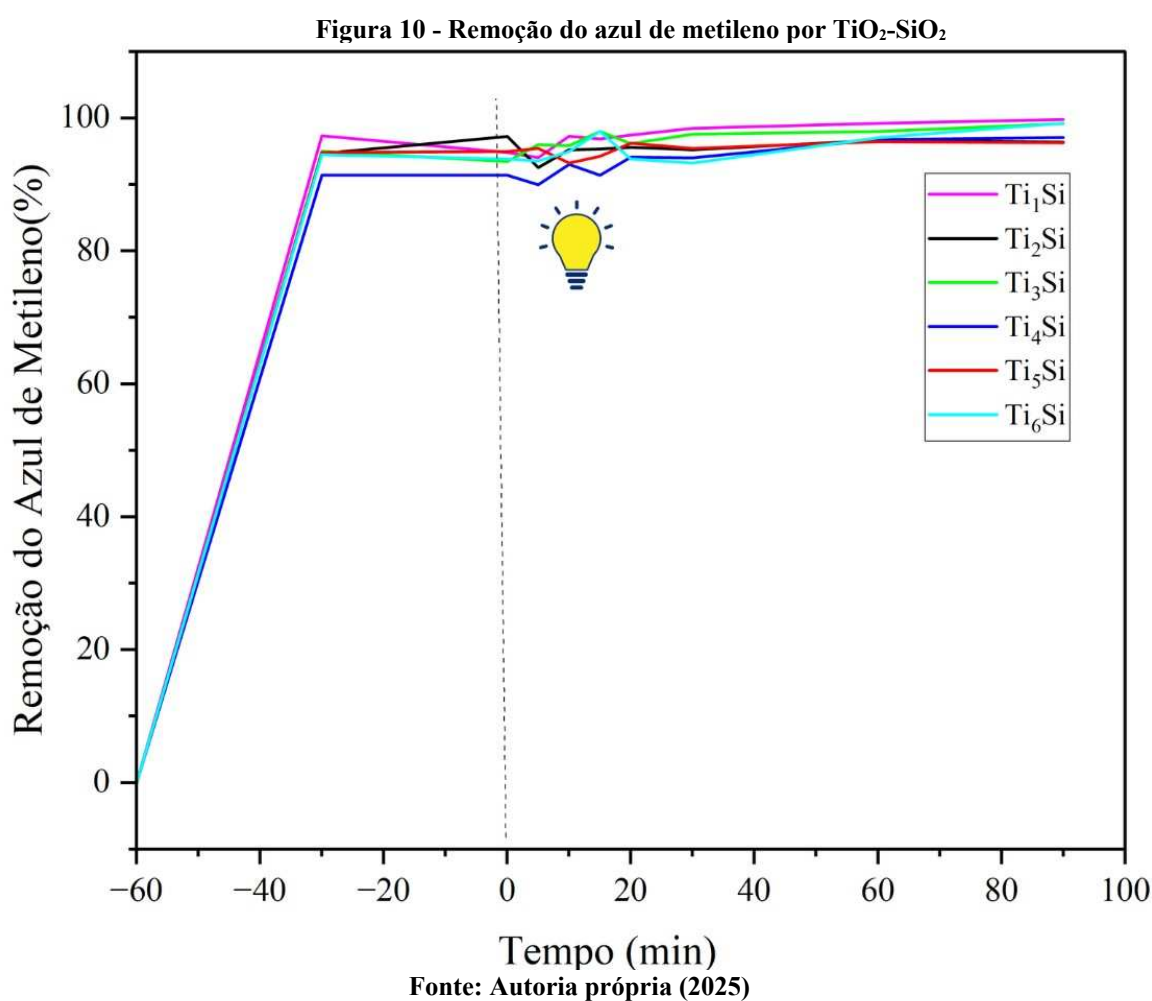
Os difratogramas de raios X das amostras de TiO_2 - SiO_2 sintetizadas, conforme a Figura 9 apresentam a predominância da fase cristalina anatase do TiO_2 . Os difratogramas das amostras Ti_1Si , Ti_3Si e Ti_4Si , Ti_6Si apresentaram picos de média a baixa intensidade em $2\theta = 25,2^\circ$, $38,0^\circ$, $48,0^\circ$, $54,2^\circ$, $55,1^\circ$, $62,7^\circ$ e $75,5^\circ$, correspondentes aos planos cristalográficos (101), (004), (200), (105), (211), (204) e (215), característicos da fase anatase, embora com baixa cristalinidade dos cristalitos, conforme descrito por Deng et al. (2014).



Por outro lado, as amostras Ti_2Si e Ti_5Si não apresentaram picos definidos característicos da anatase, sugerindo uma predominância de sílica amorfa (Li et al, 2024).

6.3 Testes fotocatalíticos

Os resultados da atividade de degradação do $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sobre o azul de metileno (AM) estão apresentados na Figura 10. Observa-se que nos primeiros 60 minutos, ocorre a adsorção do corante sobre a superfície do material, etapa fundamental da fotocatalise heterogênea.



A partir da análise dos resultados apresentados na Figura 10, observa-se que todas as amostras $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ apresentaram elevada capacidade de adsorção do corante azul de metileno (AM) durante o período de equilíbrio escuro (antes da irradiação com luz, até o tempo zero). Em todos os casos, a remoção do AM por adsorção foi superior a 90%, indicando forte interação entre as superfícies dos materiais e as moléculas do corante. Após a fotocatalise, observou-se um aumento da remoção, entretanto a análise estatística mostrou que não há

significância estatística entre as condições estudadas. Apesar dos bons resultados, a alta taxa de adsorção inicial dificulta a distinção entre os processos de adsorção e de fotodegradação. Assim, não se pode afirmar que a remoção ocorreu por fotocatalise. Dessa forma, são necessárias análises com tempos de irradiação mais longos para avaliar com maior precisão a atividade fotocatalítica dos materiais.

6.4 Potencial Zeta

O potencial zeta desempenha um papel fundamental no controle da estabilidade de nanopartículas em suspensão, além de influenciar diretamente as propriedades de adsorção em suas superfícies (LIAO et al, 2009). Observa - se na Tabela 5 que os valores de potencial zeta apresentam valores altos e negativos, comprovando a estabilidade das partículas, apenas a amostra Ti₁Si com um menor valor comparado às demais, apresentando uma instabilidade menor. Além disso, o tamanho das partículas também apresenta valores elevados, o que pode estar associado aos altos valores de potencial zeta observados.

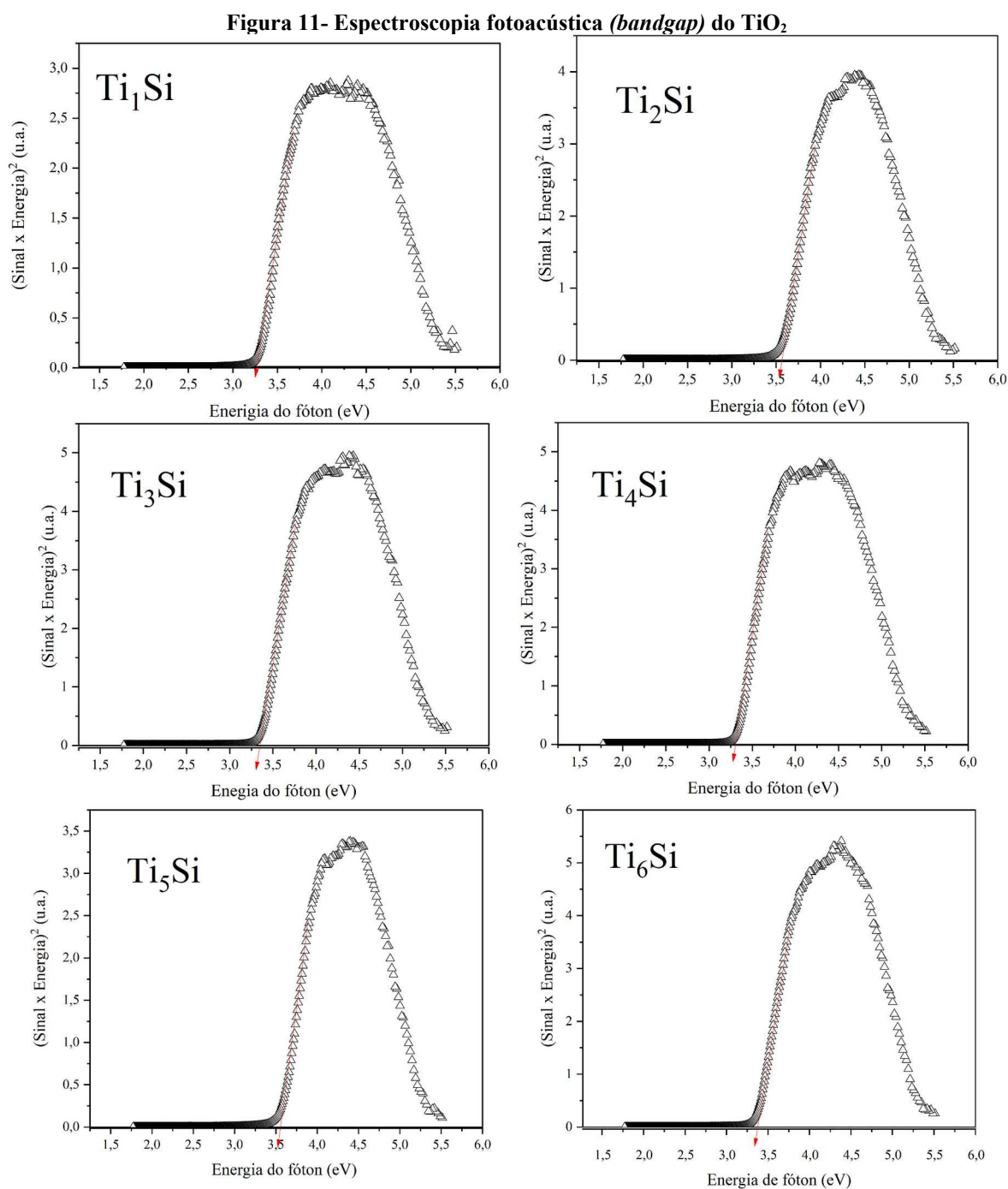
Tabela 5 - Propriedades Estruturais do TiO₂-SiO₂

| Amostras | Gap (eV) | Potencial Zeta (mV) | Tamanho das partículas (nm) | Diâmetro médio das partículas (µm) | Taxa Final de Remoção do AM (%) |
|--------------------|----------|---------------------|-----------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| Ti ₁ Si | 3,26 | -25,2 | 384 | 0,13 | 99,7 |
| Ti ₂ Si | 3,57 | -48,2 | 664 | 0,31 | 96,3 |
| Ti ₃ Si | 3,34 | -46,4 | 374 | 0,17 | 99,1 |
| Ti ₄ Si | 3,30 | -43,1 | 523 | 0,34 | 97,0 |
| Ti ₅ Si | 3,54 | -45,2 | 471 | 0,24 | 96,2 |
| Ti ₆ Si | 3,36 | -41,2 | 436 | 0,20 | 99,2 |

Fonte: Autoria Própria (2025)

6.5 Espectroscopia Fotoacústica

Conforme a revisão bibliográfica mencionada, o dióxido de titânio na fase cristalina anatase possui uma energia de banda proibida (*bandgap*) em torno de 3,2 eV. Os valores obtidos por espectroscopia fotoacústica para a determinação do *bandgap* mostraram-se próximos a esse valor, conforme apresentado na Tabela 5, o que confirma a presença da fase anatase nos materiais analisados.



6.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-MEV)

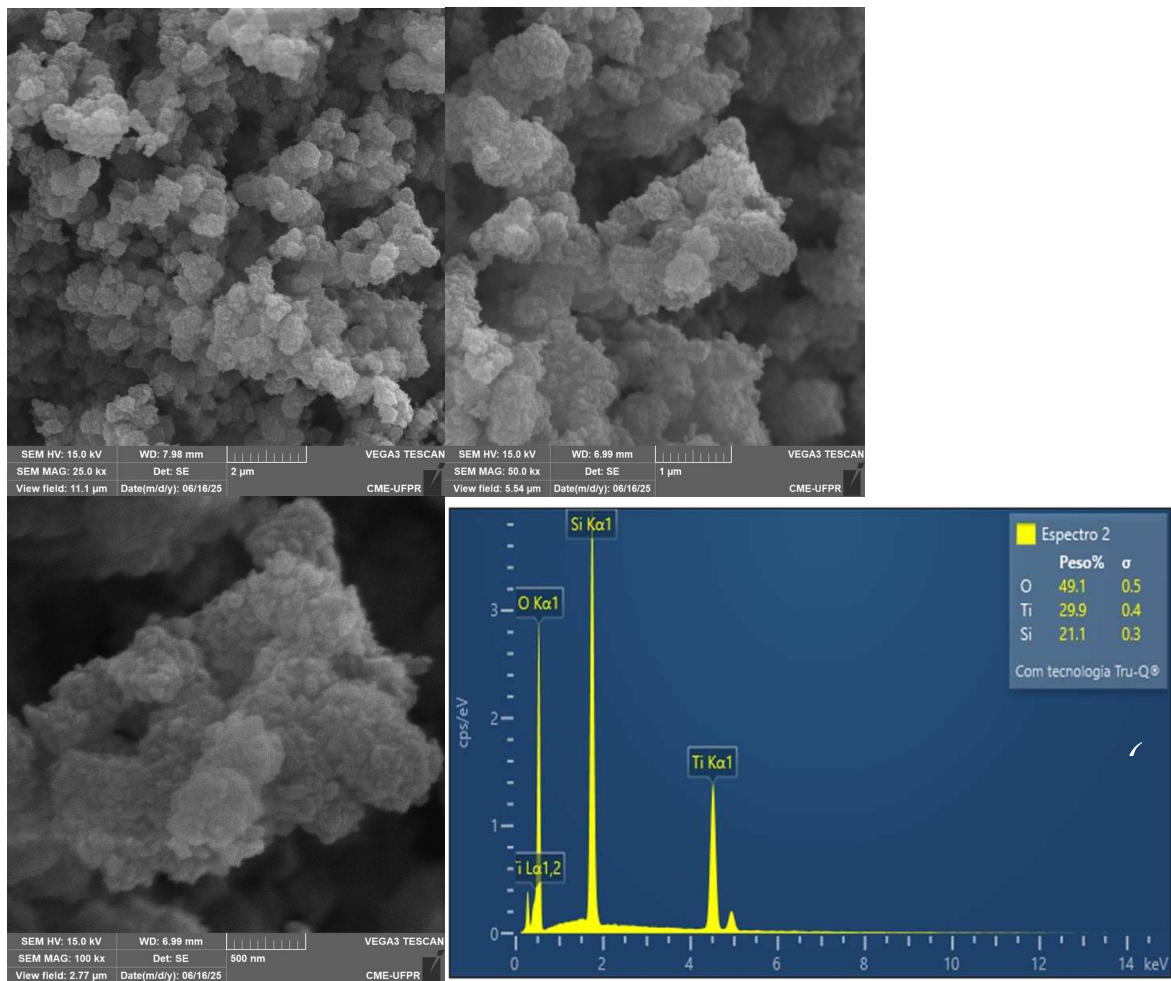
De acordo com as micrografias obtidas, observa-se que as amostras de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ apresentam estruturas formadas por aglomerados de partículas com morfologia predominante esférica e, em muitos casos, irregular. Entre as amostras analisadas, destacam-se Ti_3Si , Ti_4Si e Ti_6Si que exibem morfologias mais irregulares e heterogêneas. Em contraste, as demais amostras apresentam partículas com formas mais uniformes e distribuição morfológica aparentemente mais homogênea. Na ampliação 25.000x (Figura 14a, 15a, 17a), observa-se as partículas formando alto aglomerado com baixa uniformidade de tamanhos. Já na imagem com aumento de 100.000x (Figura 14c, 15c, 17c), é possível visualizar com mais clareza os aglomerados constituídos por esferas menores. A morfologia observada sugere que o tamanho das partículas obtidas por Potencial Zeta variou entre 370 e 665 nm, enquanto o diâmetro médio medido a partir do MEV situou-se na faixa de 100 a 300 nm (0,10 a 0,30 μm). Uma observação importante a ser destacada é de que essas medidas representam observações pontuais, baseada na análise direta das micrografias. Enquanto MEV fornece informações pontuais e morfológicas das partículas secas sobre uma superfície condutora, o Potencial Zeta avalia o comportamento das partículas em meio aquoso, fornecendo informações sobre o tamanho hidrodinâmico das partículas e os aglomerados formados em suspensão.

Tabela 6 – Peso molecular com relação a EDS das amostras $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

| Amostras | Ti peso (%) | Si peso (%) | O (%) |
|------------------------|--------------------|--------------------|--------------|
| Ti_1Si | 29,9 | 21,1 | 48,1 |
| Ti_2Si | 20,2 | 22,3 | 57,6 |
| Ti_3Si | 20,7 | 20,4 | 58,9 |
| Ti_4Si | 21,9 | 20,1 | 58,0 |
| Ti_5Si | 25,1 | 20,5 | 54,4 |
| Ti_6Si | 51,5 | 29,6 | 18,9 |

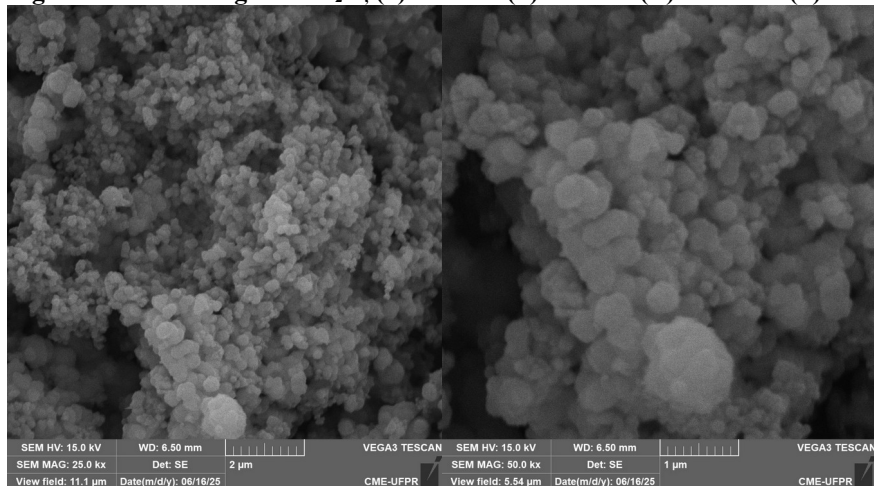
Fonte: Autoria própria (2025)

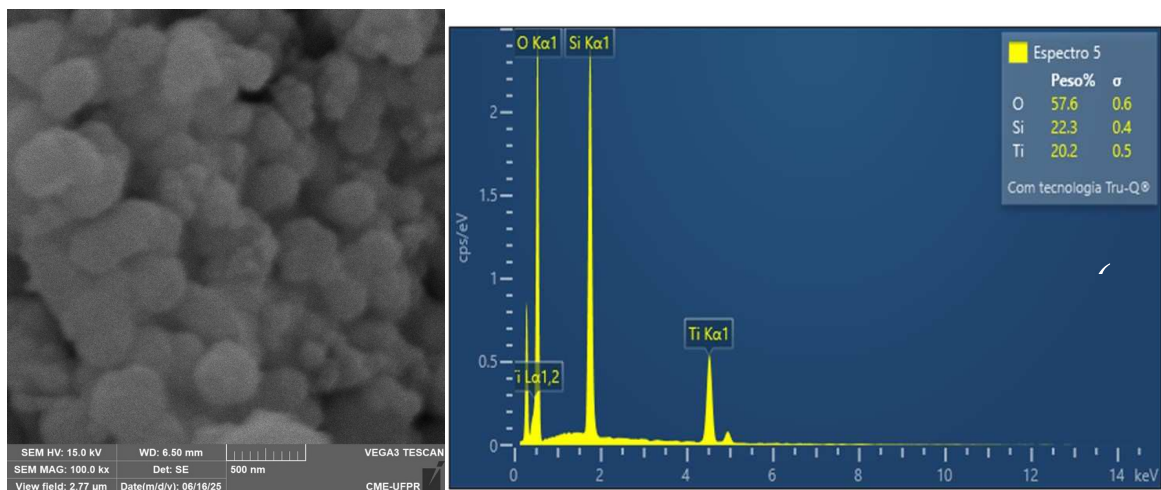
Figura 12- Morfologia do Ti_1Si , (a) 25.000x (b) 50.000x (c) 100.000x (d) EDS 20.000x



Fonte: Autoria própria (2025)

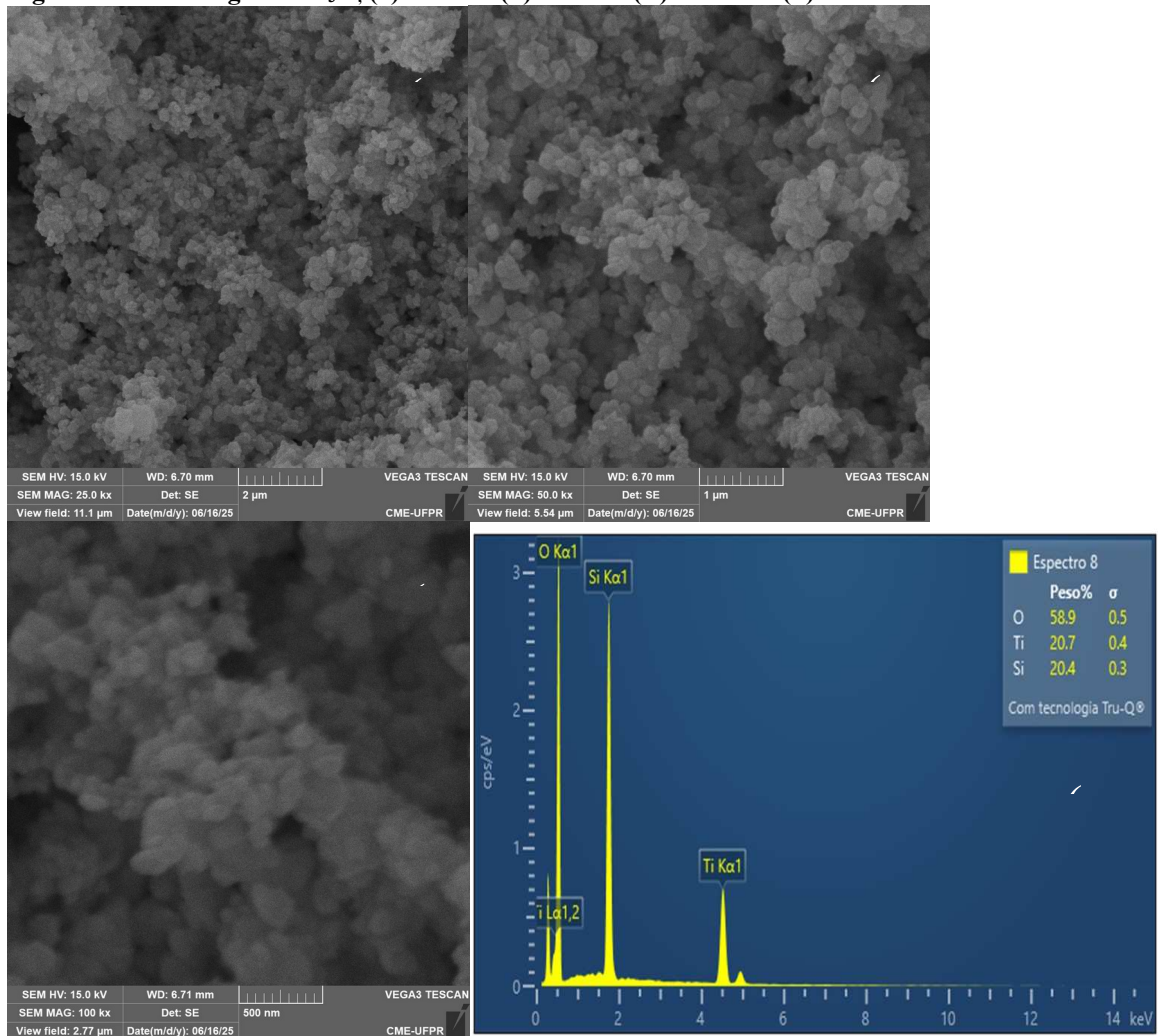
Figura 13 - Morfologia do Ti_2Si (a) 25.000x (b) 50.000x (c) 100.000x (d) EDS 20.000x





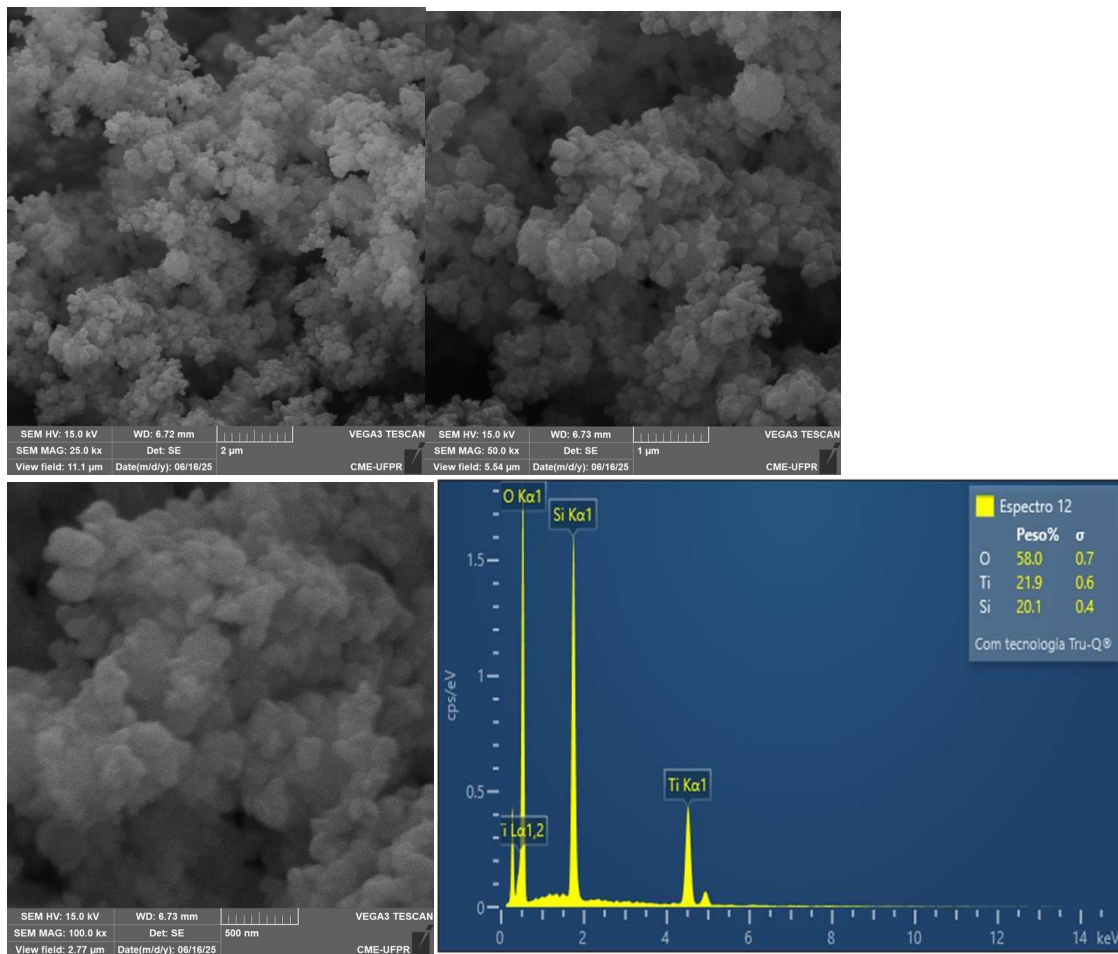
FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2025)

Figura 14- Morfologia do Ti_3Si (a) 25.000x (b) 50.000x (c) 100.000x (d) EDS 20.000x



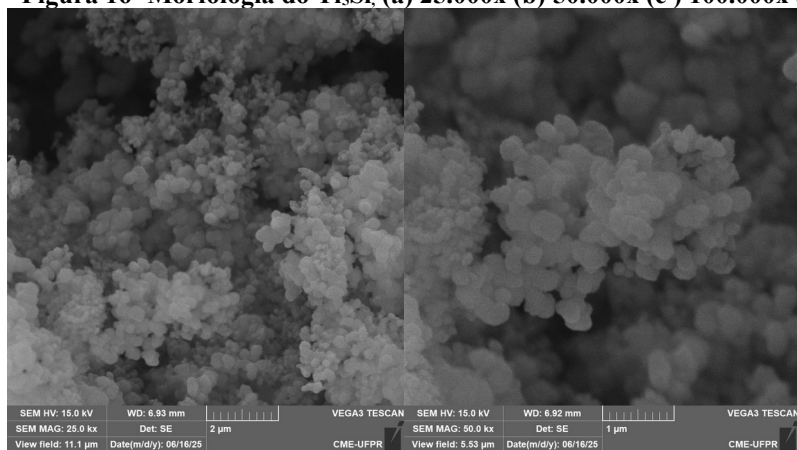
FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2025).

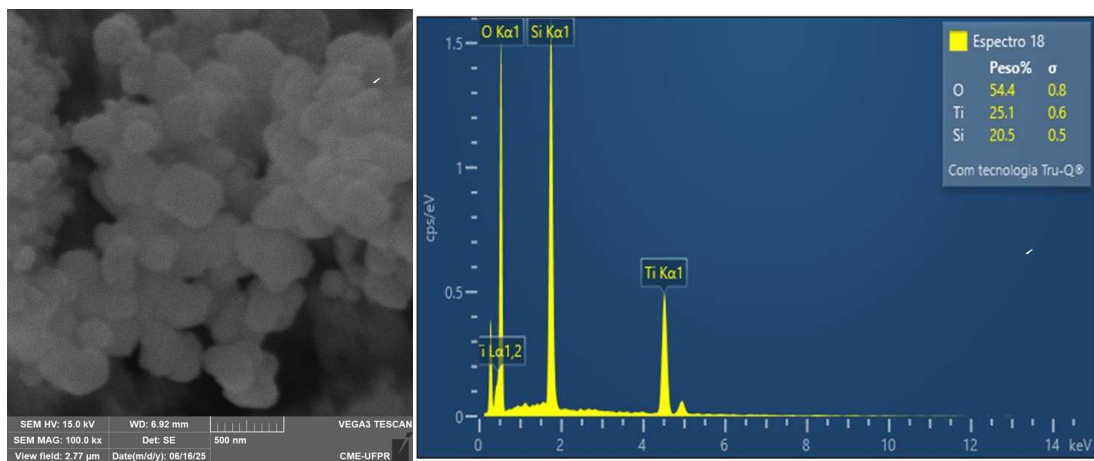
Figura 15 - Morfologia do Ti_4Si (a) 25.000x (b) 50.000x (c) 100.000x (d) EDS 20.000x



FORTE: AUTORIA PRÓPRIA (2025)

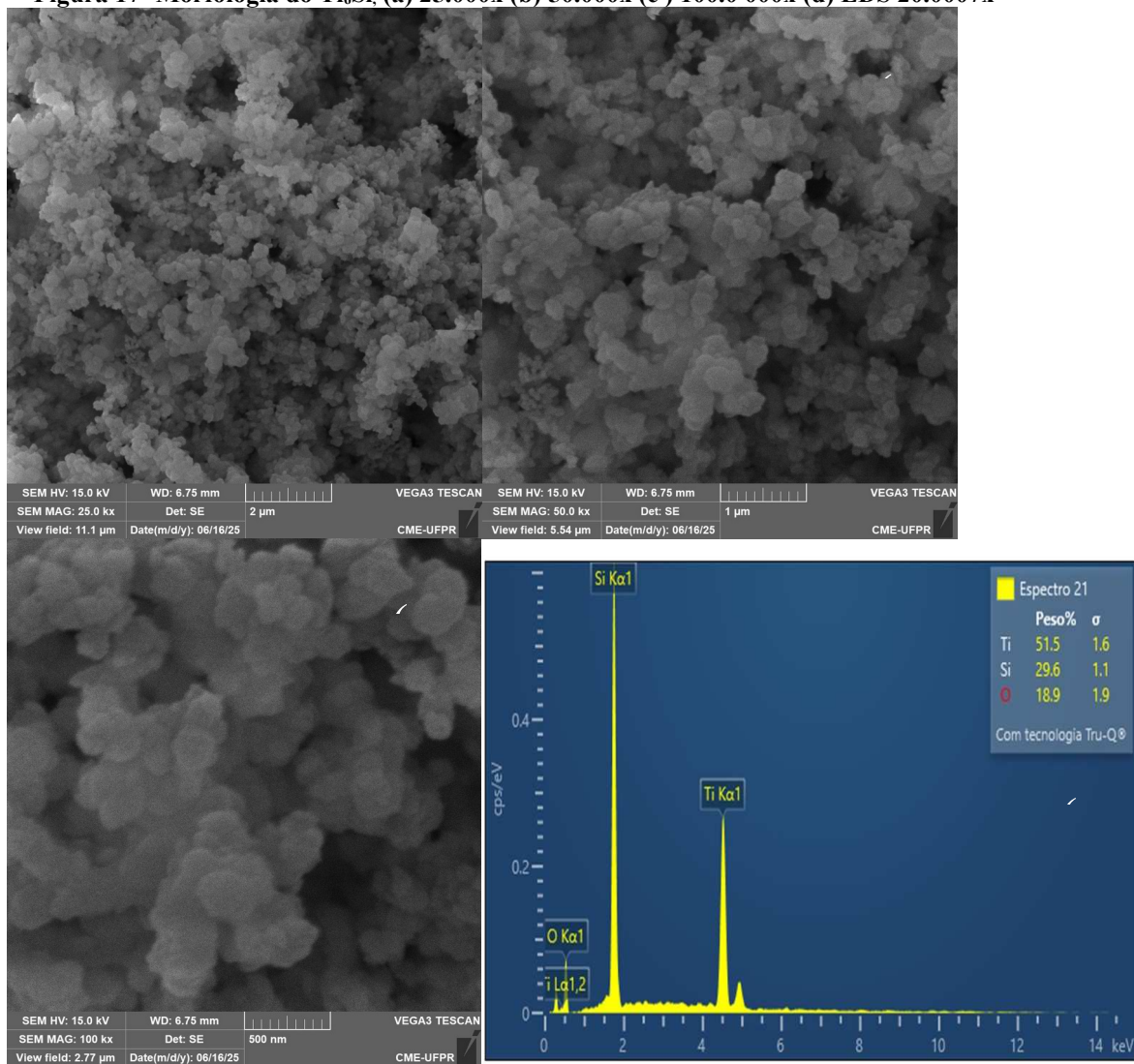
Figura 16- Morfologia do Ti_5Si_3 (a) 25.000x (b) 50.000x (c) 100.000x (d) EDS 20.000x





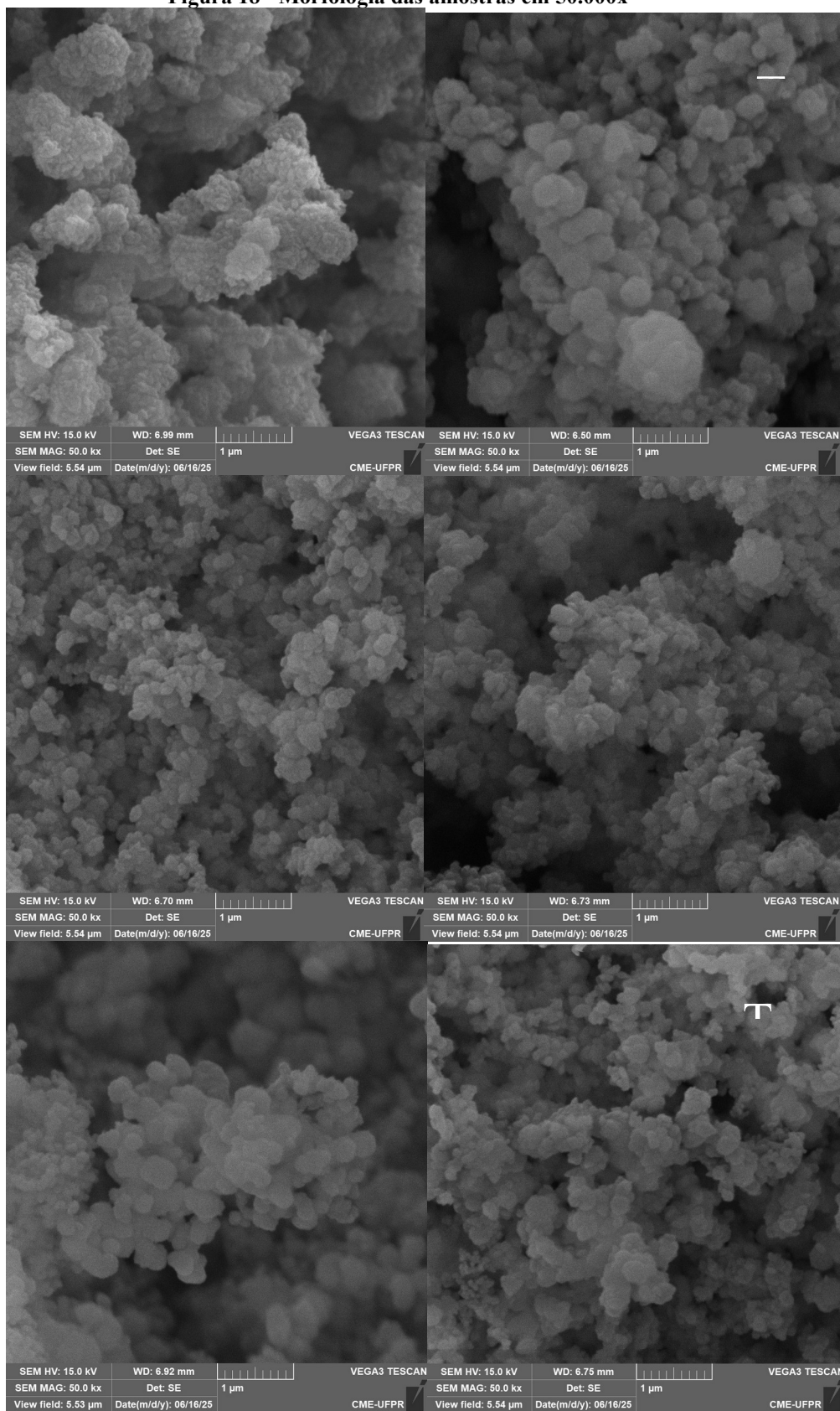
FORTE: AUTORIA PRÓPRIA (2025)

Figura 17- Morfologia do Ti_6Si (a) 25.000x (b) 50.000x (c) 100.000x (d) EDS 20.0007x



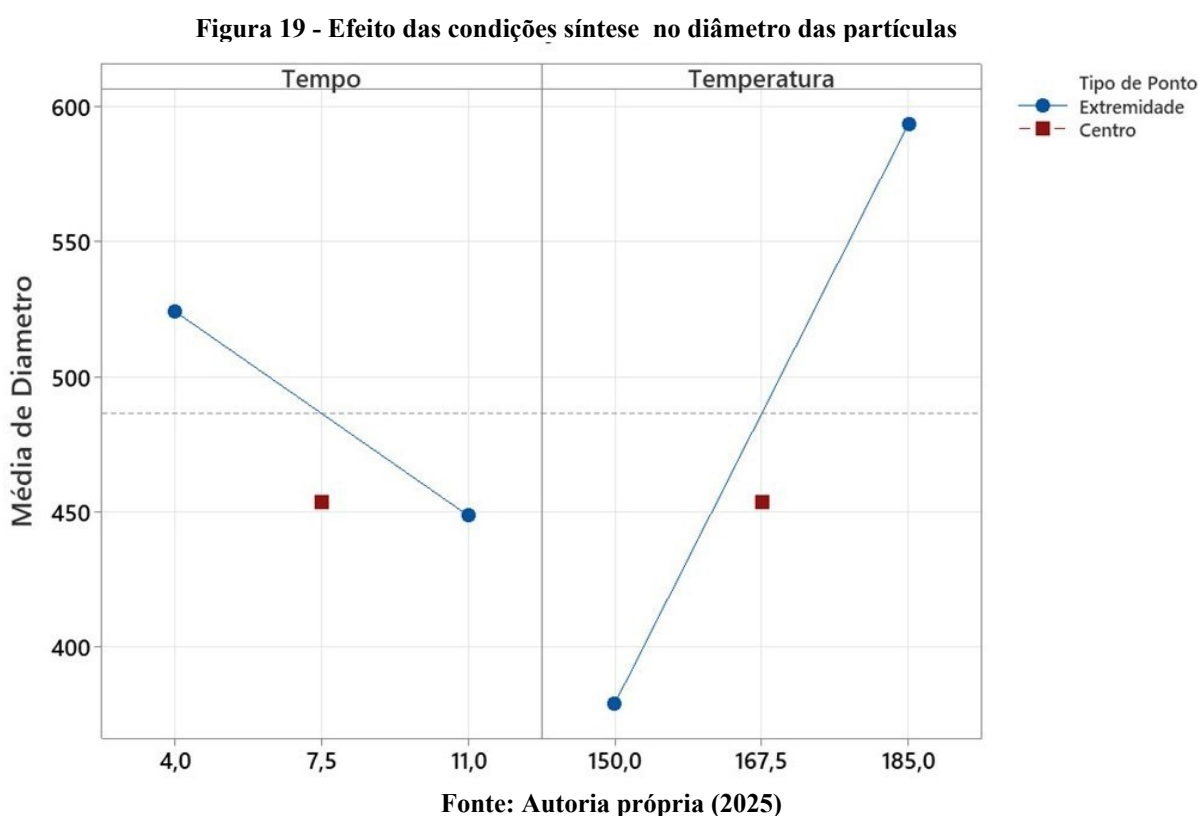
FORTE: AUTORIA PRÓPRIA (2025)

Figura 18 - Morfologia das amostras em 50.000x



Fonte: Autoria própria (2025)

As imagens de FEG-MEV das amostras $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ na ampliação de 50.000x mostram as partículas com morfologia esférica e com alta aglomeração. Ao relacionar com os valores de potencial zeta (Tabela 5), observa-se que os valores mais negativos apresentam partículas com maior tamanho e maior aglomeração. Esse resultado pode estar relacionado com o maior valor de Potencial Zeta, maior estabilidade coloidal, como relatado anteriormente. Outros fatores como as condições de síntese e interações específicas podem ter contribuído para a formação de agregados. Segundo Ceballos-Chuc et al (2022), a formação de grandes agregados pode estar atribuída ao equilíbrio entre a repulsão eletrostática e as forças de van der Waals atuando sobre as partículas. Quando o Potencial Zeta aproxima-se de zero, a repulsão eletrostática é insignificante, resultando em uma dispersão instável. Em contrapartida, a presença de uma carga superficial (positiva ou negativa), como potenciais apresentados na Tabela 5, promove repulsão eletrostática entre as partículas, favorecendo a estabilidade coloidal e inibindo o agrupamento das partículas.

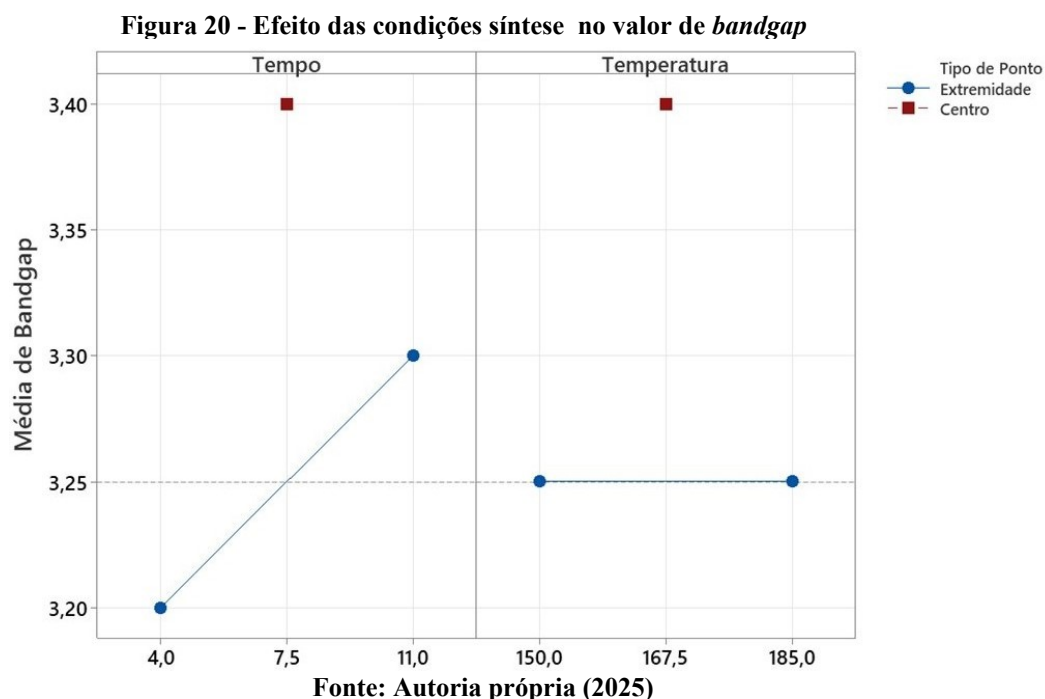


O efeito do método hidrotermal pode ser observado na Figura 19, o tempo de envelhecimento à medida que aumenta de 4 para 11 h, há uma redução na média do diâmetro das partículas. Por outro lado, conforme a temperatura aumenta de 150 para 185 °C, o diâmetro médio cresce significativamente, indicando que temperaturas mais elevadas

favorecem o crescimento cristalino. No entanto, a presença da sílica desempenha um controle desse crescimento e também, na estabilização da fase anatase (LI et al, 2005).

A adição de sílica ao titânio resulta em partículas menores, menor a partícula maior será a interação da superfície com as moléculas (TAUMA et al., 2024). Além disso, segundo Li et al (2005), a sílica pode retardar a transformação da anatase para rutilo a partir da formação de ligações químicas Ti–O–Si na interface. Alguns átomos de titânio substituem átomos de silício na estrutura tetraédrica de sílica, formando espécies de Ti em coordenação tetraédrica, que interagem com os sítios octaédricos típicos da fase anatase. Essa interação atua como uma barreira, impedindo a reorganização para a formação da fase anatase (LI et al, 2005). Esse efeito de estabilização da sílica é confirmado nas amostras que, mesmo após o envelhecimento térmico em temperaturas mais altas, mantiveram-se predominantemente a fase anatase.

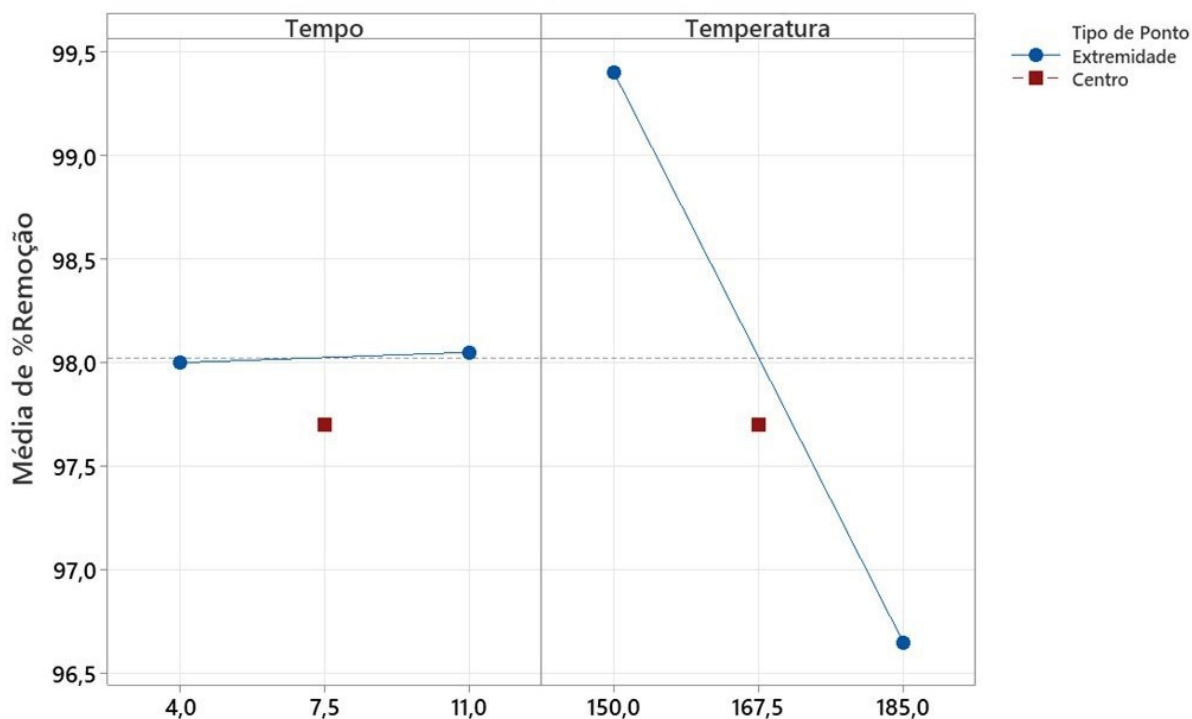
O tamanho reduzido das partículas favorece a fase cristalina anatase, sendo mais estável termodinamicamente em escala nanométrica (LI et al., 2005). Podendo ser observado na Figura 19, as amostras tratadas por mais tempo ou a temperatura apresentam decréscimo no diâmetro.



As condições de temperatura e tempo também influenciam diretamente os valores de bandgap, conforme ilustrado na Figura 20. Observou-se um leve aumento de bandgap (Tabela

5) com a redução do diâmetro médio das partículas, de acordo com Palhares (2019), é compatível com o efeito quântico de semicondutores, à medida que o cristalino se torna menor, ocorre um aumento da energia de bandgap, além do efeito quântico associado ao tamanho, a presença da interface Ti–O–Si também contribui para o aumento da banda proibida.

Figura 21 - Efeito das condições síntese na taxa de remoção do AM



Fonte: Autoria própria (2025)

Por fim, de acordo com a Figura 21, a remoção do AM, a eficiência diminui com o aumento de temperatura, devido ao crescimento das partículas. Assim, a eficiência está diretamente relacionada com o equilíbrio entre cristalinidade, tamanho de partícula e todos os fatores modulados pela interação entre TiO_2 e SiO_2 .

Foi demonstrado que a incorporação de SiO_2 no fotocatalisador contribui para a adsorção de poluentes. Esse aumento na capacidade de adsorção de contaminantes pela superfície da sílica, por sua vez, promove uma melhora significativa na atividade fotocatalítica dos óxidos mistos de SiO_2 – TiO_2 (BABYSZKO et al., 2022). Além disso, sua adição favorece o aumento da quantidade de água e de grupos hidroxila adsorvidos na superfície, o que contribui para a melhoria das propriedades hidrofílicas e fotocatalíticas do material (BABYSZKO et al, 2022). Assim, de acordo com os resultados apresentados anteriormente, a elevada concentração de silício no óxido misto contribuiu para um aumento

significativo na adsorção do azul de metileno. Complementarmente, segundo Tauma et al. (2024), as estruturas dos cristais de TiO_2 na fase anatase combinadas com as estruturas amorfas de SiO_2 , favorecem tanto a adsorção quanto, potencialmente, a oxidação da fotocatalise.

De acordo com a morfologia obtidas por FEG-MEV como citado anteriormente, apresenta aglomerados em todas as amostras, é possível observar variações na morfologia e na distribuição das partículas, com algumas amostras apresentando aglomerados menos densos e mais distribuídos, como nas amostras Ti_1Si e Ti_2Si . De acordo com Babyszko et al (2022), a dispersão dos aglomerados pode estar relacionada com a presença de sílica, que atua como suporte estrutural e ajuda estabilizar as partículas de TiO_2 , evitando o crescimento dos seus cristais. A sílica também contribui para a capacidade de adsorção, uma vez que a interação entre o azul de metileno e os grupos Si-OH da superfície do SiO_2 é favorecida pela afinidade com os grupos amina do corante (ULFA et al, 2022). Isso é coerente com os resultados experimentais, nos quais todas as amostras apresentaram alta taxa de adsorção inicial (>90%). A adsorção eficaz do azul de metileno é uma etapa essencial na fotocatalise heterogênea, pois facilita o contato entre o poluente e os radicais reativos formados (ULFA et al, 2022). Ainda de acordo com Ulfa et al (2022), os radicais hidroxila gerados pelo TiO_2 são responsáveis pela degradação de AM, promovendo reações oxidativas que levam à quebra das estruturas moleculares. Entretanto, uma alto teor de adsorção do AM nas superfícies pode desacelerar a degradação, ao bloquear sítios ativos do material. A degradação do azul de metileno ocorre principalmente via N-desmetilação dos grupos dimetilamina, seguida pela ruptura dos anéis aromáticos e formação de subprodutos, como CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (ULFA et al, 2022).

O potencial zeta é relevante no controle da dispersão de nanopartículas de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ pois influencia tanto a estabilidade da suspensão quanto às propriedades de adsorção das superfícies (LIAO, 2009). Nos resultados de potencial zeta, as amostras apresentaram valores de potencial zeta negativos. Esses valores elevados, segundo Gomes et al (2023), valores elevados, variando de -25,2 mV a -48,2 mV, indicando uma boa estabilidade coloidal. A boa dispersão das partículas, garantiu maior disponibilidade de sítios ativos para a adsorção do corante e facilitou a ação dos radicais oxidantes gerados sob irradiação UV.

7 CONCLUSÃO

Os resultados indicaram que a adição de SiO₂ contribuiu para a maior estabilidade de suspensão das nanopartículas do óxido misto TiO₂-SiO₂, evidenciados pelos altos valores negativos de potencial zeta. As análises estruturais - Raman e DRX - confirmaram a presença da fase cristalina anatase nas amostras Ti₁Si, Ti₃Si, Ti₄Si, Ti₆Si, enquanto que Ti₂Si e Ti₅Si apresentaram estrutura majoritariamente amorfa, em razão da interferência da sílica amorfa na cristalização do TiO₂.

Os valores de *bandgap* determinados variaram entre 3,2 e 3,5 eV, indicando que as amostras são fotoativas sob radiação UV. As imagens de MEV revelaram aglomerados esféricos irregulares, com tamanhos das partículas entre 370 e 665 nm. Na aplicação de fotodegradação, todas as amostras apresentaram alta capacidade de adsorção do corante azul de metileno (>90%) e com bom desempenho na degradação, com destaque para Ti₃Si e Ti₆Si.

Entretanto, devido à elevada taxa de adsorção inicial do AM, não foi possível avaliar com precisão a atividade fotocatalítica e, também não houve diferenças significativas entre as amostras, assim os materiais apresentam grande potencial como adsorventes, demandando investigações futuras para analisar sua atividade fotocatalítica.

Assim conclui-se que a metodologia empregada foi eficaz na obtenção de nanomateriais com potencial para aplicação ambiental, e que os parâmetros de síntese, como tempo e temperatura e a proporção de sílica, exercem influência direta sobre as propriedades e desempenho fotocatalítico.

REFERÊNCIAS

AYODHYA, D.; VEERABHADRAM, G. Hydrothermally generated and highly efficient sunlight responsive SiO₂ and TiO₂ capped Ag₂S nanocomposites for photocatalytic degradation of organic dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 1, p. 311–324, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.071>.

BABYSZKO, A.; WANAG, A.; SADŁOWSKI, M.; KUSIAK-NEJMAN, E.; MORAWSKI, A. W. Synthesis and characterization of SiO₂/TiO₂ as photocatalyst on methylene blue degradation. *Catalysts*, Basel, v. 12, n. 11, art. 1372, nov. 2022. DOI: 10.3390/catal12111372.

BAO, N.; WEI, Z.; MA, Z.; LIU, F.; YIN, G. Si-doped mesoporous TiO₂ continuous fibers: Preparation by centrifugal spinning and photocatalytic properties. *Journal of Hazardous Materials*, Kidlington, v. 174, n. 1–3, p. 129–136, 15 fev. 2010. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.026.

BACCARO, A. L. B. et al. PHOTOELECTROCATALYSIS ON SEMICONDUCTORS: FROM THE FUNDAMENTALS TO ITS CONFORMATION AT THE NANOSCALE LEVEL. *Química Nova*, v. 41, n. 3, p. 326–339, 2018.

Síntese, caracterização e aplicação de fotocatalisadores derivados de dióxido de titânio e óxido de ferro III para degradação do 2,4 - Diclorofenol ® DHENIFFER SANDRA DE OLIVEIRA BUFFON UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <https://tede.unioeste.br/bitstream/tede/6758/2/Dheniffer_Buffon_2023.pdf>.

CALLISTER JR., W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. Rio de Janeiro: Grupo GEN, 2020. E-book. ISBN 9788521637325. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521637325/>.

CANO-CASANOVA, L. *et al.* One step hydrothermal synthesis of TiO₂ with variable HCl concentration: Detailed characterization and photocatalytic activity in propene oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 220, p. 645–653, 2018.

CHAKRAVORTY, A.; ROY, S. A review of photocatalysis: basic principles, processes, and materials. *Sustainable Chemistry for the Environment*, v. 8, n. 11, art. 100155, 2024. DOI: 10.1016/j.scenv.2024.100155.

CHANG, C. *et al.* Review of the sol–gel method in preparing nano TiO₂ for advanced oxidation process. *Nanotechnology Reviews*, v. 12, n. 1, 2023.

CRUZ, J.C SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS APLICADOS NA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS. Dissertação (Pós Graduação – Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2018. Disponível em: <https://www.locus.ufv.br/bitstream/123456789/27618/1/texto%20completo.pdf>.

DENG, F. *et al.* Sol–hydrothermal synthesis of inorganic–framework molecularly imprinted TiO₂/SiO₂ nanocomposite and its preferential photocatalytic degradation towards target contaminant. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 278, p. 108–115, 15 ago. 2014. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.05.088.

DIN, M. I.; KHALID, R.; NAJEEB, J.; HUSSAIN, Z. Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies – a critical review. *Journal of Cleaner Production*, Amsterdam, v. 298, art. 126567, 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126567.

DURODOLA, S. S. *et al.* A Review on Nanomaterial as Photocatalysts for Degradation of Organic Pollutants. *Journal of fluorescence*, v. 34, n. 2, p. 501–514, 11 jul. 2023.

FRIEDMANN, Donia. A general overview of heterogeneous photocatalysis as a remediation technology for wastewaters containing pharmaceutical compounds. *Water*, Basel, v. 14, n. 21, art. 3588, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/w14213588>.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>.

GOMES, B. R. *et al.* Development and upscaling of SiO₂@TiO₂ core–shell nanoparticles for methylene blue removal. *Nanomaterials*, Basel, v. 13, n. 16, art. 2276, 8 ago. 2023. DOI: 10.3390/nano13162276.

GULINO, A. *et al.* Synthesis, Characterization and Photocatalytic Behavior of SiO₂@nitrided-TiO₂ Nanocomposites Obtained by a Straightforward Novel Approach. *ChemistryOpen*, v. 10, n. 10, p. 1033–1040, out. 2021.

HAILY, A. A. *et al.* Synthesis and characterization of TiO₂ nanomaterials for sensing environmental volatile compounds (VOCs): A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 170, p. 117454, 1 jan. 2024.

HSU, C.-Y. *et al.* Nano titanium oxide (nano-TiO₂): A review of synthesis methods, properties, and applications. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, v. 9, art. 100626, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100626>.

ISMAIL, G. A.; SAKAI, H. Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal. *Chemosphere*, v. 291, art. 132906, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132906>.

JOSEPH, C. G. *et al.* Heterogeneous Photocatalytic Chlorination of Methylene Blue Using a Newly Synthesized TiO₂-SiO₂ Photocatalyst. *Catalysts*, v. 12, n. 2, p. 156, 27 jan. 2022.

KADRI, L. *et al.* Optical and structural analysis of TiO₂-SiO₂ nanocomposite thin films fabricated via pulsed laser deposition technique. *Nanomaterials*, v. 13, n. 10, art. 1632, 2023. DOI: 10.3390/nano13101632.

KHAN, I.; SAEED, K.; ZEKKER, I.; ZHANG, B.; HENDI, A. H.; AHMAD, A.; AHMAD, S.; ZADA, N.; AHMAD, H.; SHAH, L. A.; SHAH, T.; KHAN, I. Review on methylene blue: Its properties, uses, toxicity and photodegradation. *Water*, Basel, v. 14, n. 2, art. 242, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/w14020242>.

KHAN, N. A.; SULAIMAN, S.; ABDULLAH, S.; ALI, M. E.; KAMARUDDIN, S. K. Recent advancements in visible-light-driven TiO₂ nanostructured catalysts for environmental applications. *Catalysts*, Basel, v. 12, n. 2, art. 156, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal12020156>.

KHAN, H. Sol-Gel Synthesis of TiO₂ from TiOSO₄ (Part 2): Kinetics and Photocatalytic Efficiency of Methylene Blue Degradation Under UV Irradiation. *Catalysts*, v. 15, n. 1, p. 64, 13 jan. 2025.

KUMARI, S. et al. A comprehensive review on various techniques used for synthesizing nanoparticles. *Journal of materials research and technology*, v. 27, p. 1739–1763, 2023.

LEBEAU, B.; JONAS, F.; MICHELIN, L.; BLIN, J.-L. Soft-templated mesostructured TiO₂–SiO₂ composites with high thermal stability. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 234, art. 112851, 2024. DOI: 10.1016/j.micromeso.2023.112851.

LI, Y.; XU, S.; MA, R.; SUN, S.; ZHANG, J.; ZHANG, H.; DING, H. Preparation of TiO₂ composite photocatalyst using amorphous SiO₂ microspheres loaded with spent SCR catalysts. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 179, art. 108393, 2024. DOI: 10.1016/j.mssp.2024.108393.

LIU, W.; MEI, J.; REN, L.; WU, J.; ZHANG, C.; LI, Z. Comparison of SiO₂/TiO₂ photocatalysts with different thicknesses synthesized by fluidized bed atomic layer deposition. *Powder Technology*, v. 438, art. 119613, abr. 2024. DOI: 10.1016/j.powtec.2024.119613.

MOYA, J. R. G. Nanotubos de TiO₂ sensibilizados com Quantum Dots de CdS e suas aplicações para a Geração de Hidrogênio mediante Fotocatálise e Fotoeletrocatalise. Dissertação (Doutorado – Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/17768/1/Tese%20Doutorado%20Joh>.

NEMIWAL, M.; KUMAR, D. TiO₂ and SiO₂ encapsulated metal nanoparticles: Synthetic strategies, properties, and photocatalytic applications. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 128, art. 108602, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108602>.

S. NIRMALA; JOSE, M. Enhanced electrochemical performance and photocatalytic activity of mixed-phase anatase/rutile TiO₂ @ SiO₂ core-shell nanoparticles. *Electrochimica Acta*, p. 146407–146407. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.146407>

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do (org.); ABDALA NETO, Eliezer Fares; RIBEIRO, Jefferson Pereira; OLIVEIRA, André Gadelha de; BARROS, Allen Lopes; BARROS, Francisco Cláudio de Freitas. *Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais*. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária da UFC, 2017. 282 p. (Coleção de Estudos da Pós-graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/32127>.

OLADOYE, P. O.; AJIBOYE, T. O.; OMOTOLA, E. O.; OYEWOLA, O. J. Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from (waste)water. *Results in Engineering*, v. 16, art. 100678, 2022. DOI: 10.1016/j.rineng.2022.100678.

PEIXOTO, E. A. M. Silício. *Química Nova na Escola*, n. 14, São Paulo, 2001. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc14/v14a12.pdf>.

SHARMA, J.; SHARMA, S.; SONI, V. Classification and impact of synthetic textile dyes on aquatic flora: A review. *Regional Studies in Marine Science*, v. 45, art. 101802, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.101802>.

SOLARIO-GRAJEDA, D.; TORRES-PÉREZ, J.; MEDELLÍN-CASTILLO, N. A.; REYES-LÓPEZ, S. Y. Surface enhanced Raman spectroscopy effect and acicular growth of copper structures on Titania-Silica fibers. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 150, art. 110484, 2023. DOI: 10.1016/j.inoche.2023.110484.

ULFA, M.; AL AFIF, H.; SARASWATI, T. E.; BAHRUJI, H. Fast removal of methylene blue via adsorption-photodegradation on TiO₂/SBA-15 synthesized by slow calcination. *Materials*, Basel, v. 15, n. 16, art. 5471, 2022. DOI: 10.3390/ma15165471.

UMAR, A.; CLAUDIA, C.; KHALIL, M.; BAKRI, R.; BAE, H. B.; KIM, T.-H.; APRIANDANU, D. O. B. Photocatalytic activity of CuBi₂O₄/CuO heterojunction for methylene blue degradation under visible light irradiation. *Vacuum*, v. 238, art. 114246, 2025. DOI: 10.1016/j.vacuum.2025.114246.

WANG, J.; WANG, S. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. *Chemical Engineering Journal*, v. 401, art. 126158, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126158>.

WOLF, G. S. *et al.* Fotocatálise heterogênea: uma revisão sobre os métodos promissores de imobilização de dióxido de titânio. *Revista Técnico-Científica da IFSC*, v. 1, n. 12, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.35700/2316-8382.2022.v1n12.3324>.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. (org.). *Corantes: caracterização química toxicológica, métodos de detecção e tratamento*. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016. E-book. Disponível em: <https://wordpress.ft.unicamp.br/laeg/wp-content/uploads/sites/33/2017/10/Corantes.pdf>.

ZHANG, Y.; WANG, S.; WANG, J.; WANG, Y.; LI, H.; ZHANG, S.; ZHANG, Y. Recent advances in synthesis and modification of TiO₂-based photocatalysts: A review. *Catalysts*, Basel, v. 15, n. 1, art. 64, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal15010064>.

PUC-RIO. NANOTECNOLOGIA: CONCEITUAÇÃO E EMERGÊNCIA DO PARADIGMA TECNOCIENTÍFICO. 2010. DISPONÍVEL EM: HTTPS://WWW.MAXWELL.VRAC.PUC-RIO.BR/17540/17540_3.PDF.

CRUZ, J.C SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS APLICADOS NA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS. DISSERTAÇÃO (PÓS GRADUAÇÃO – AGROQUÍMICA) – UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA, VIÇOÇA, 2018. DISPONÍVEL EM: <HTTPS://WWW.LOCUS.UFV.BR/BITSTREAM/123456789/27618/1/TEXT0%20COMPLETO.PDF>.

SAEED, MUNEER, M., HAQ, AU *ET AL.* FOTOCATÁLISE: UMA FERRAMENTA EFICAZ PARA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES — UMA REVISÃO . *ENVIRON SCI POLLUT RES* 29 , 293–311 (2022). <HTTPS://DOI.ORG/10.1007/s11356-021-16389-7>

TUAMA, A. N. *et al.* A critical review of the evaluation of Sio₂-incorporated Tio₂ nanocomposite for photocatalytic activity. *Silicon*, v. 16, n. 6, p. 2323–2340, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12633-024-02870-8>.

SUHAN, M. B. K. *et al.* Sustainable pollutant removal and wastewater remediation using TiO₂-based nanocomposites: A critical review. *Nano-structures & nano-objects*, v. 36, n. 101050, p. 101050, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2023.101050>.

ZHANG, M. et al. The effect of SiO₂ on TiO₂-SiO₂ composite film for self-cleaning application. *Surfaces and Interfaces*, v. 16, p. 194–198, set. 2019. doi.org/10.1016/j.surfin.2018.10.005

SOLORIO-GRAJEDA, D. et al. Surface enhanced Raman spectroscopy effect and acicular growth of copper structures on Titania-Silica fibers. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 150, p. 110484–110484, 11 fev. 2023.

EKOI, E. J. et al. Characterisation of titanium oxide layers using Raman spectroscopy and optical profilometry: Influence of oxide properties. *Results in Physics*, v. 12, p. 1574–1585, 1 mar. 2019.

PHAM, V. L.; KIM, D.-G.; KO, S.-O. Mechanisms of Methylene Blue Degradation by Nano-Sized β -MnO₂ Particles. *KSCE Journal of Civil Engineering*, v. 24, n. 5, p. 1385–1394, 7 abr. 2020.

XIONG, L. et al. Heterogeneous photocatalysis of methylene blue over titanate nanotubes: Effect of adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 356, n. 1, p. 211–216, 23 dez. 2010.

HALIM, A. et al. A review on modified ZnO for the effective degradation of Methylene Blue and Rhodamine B. *Results in Surfaces and Interfaces*, p. 100408–100408, 1 dez. 2024.

BERRADI, M. et al. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon*, v. 5, n. 11, p. e02711, nov. 2019.

DE ARAÚJO, K. S. et al. Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. *Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v. 11, n. 2, p. 387, 15 abr. 2016.

MOSTAFA, M. et al. Physicochemical and thermoluminescence characterizations of TiO₂ nanoparticles. *Journal of Luminescence*, v. 284, p. 121280, set. 2025.

PERIYAT, P. et al. High temperature stable mesoporous anatase TiO₂ photocatalyst achieved by silica addition. *Applied Catalysis A: General*, v. 349, n. 1-2, p. 13–19, out. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.022>

ZHANG, X. et al. Recent advances in photocatalytic nanomaterials for environmental remediation: Strategies, mechanisms, and future directions. *Chemosphere*, v. 364, p. 143142, set. 2024.

LIAO, D. L.; WU, G. S.; LIAO, B. Q. Zeta potential of shape-controlled TiO₂ nanoparticles with surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 348, n. 1-3, p. 270–275, set. 2009.

ANDRAŽ ŠULIGOJ et al. Transparent vanadium doped titania-silica films: structural characterization and self-cleaning properties. *Journal of environmental chemical engineering*, v. 12, n. 5, p. 113904–113904, 23 ago. 2024.

DIAS, D. T. et al. Photoacoustic Spectroscopy of Titanium Dioxide, Niobium Pentoxide, Titanium:Niobium, and Ruthenium-Modified Oxides Synthesized Using Sol–Gel Methodology. *Applied Spectroscopy*, v. 78, n. 10, p. 1028–1042, 2 ago. 2024.

M. MUNASIR et al. Facile-Route Synthesis of SiO₂ Nanoparticles (NPs) from Natural Sands: Quartz and Cristobalite Crystalline Phases. *Journal of Alloys and Compounds*, p. 180865–180865, 1 maio 2025.

PAIU, M. et al. Heterogeneous Photocatalysis for Advanced Water Treatment: Materials, Mechanisms, Reactor Configurations, and Emerging Applications. *Applied Sciences*, v. 15, n. 10, p. 5681, 19 maio 2025.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. *Química Nova*, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 1 dez. 2007.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA Instituto de Química Programa de Pós-Graduação em Química LIDIAINE MARIA DOS SANTOS. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/19192/1/SinteseCaracterizacaoTiO2.pdf>>.

LI, Guozhong; GRAY, Kimberly A. The solid–solid interface: Explaining the high and unique photocatalytic reactivity of TiO₂–SiO₂ composite materials. *The Journal of Chemical Physics*, v. 121, n. 19, p. 9321–9329, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1809605>.

PALHARES, R. Avaliação do efeito do tamanho de cristalito e da dopagem com metais de transição nas propriedades ópticas de nanopartículas de TiO₂. Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade Federal de Uberlândia, 2019.

MARÍA CONCEPCIÓN CEBALLOS-CHUC et al. Synergistic Correlation in the Colloidal Properties of TiO₂ Nanoparticles and Its Impact on the Photocatalytic Activity. *Inorganics*, v. 10, n. 9, p. 125–125, 26 ago. 2022

ZIĘBA, M. et al. High Refractive Index Silica-Titania Films Fabricated via the Sol–Gel Method and Dip-Coating Technique—Physical and Chemical Characterization. *Materials*, v. 14, n. 23, p. 7125, 23 nov. 2021.

BEN KHEMIS, S. et al. Structural analysis of sputtered amorphous silica thin films: A Raman spectroscopy investigation. *Thin Solid Films*, v. 733, p. 138811, set. 2021.

