

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES DE
TIO₂ E NÍQUEL PREPARADOS NA PRESENÇA DE SOM NA REGIÃO
DO AUDÍVEL**

Autor: Clara Regina Pereira Pinto Bandeira

Orientadores: Prof. Renan Tavares Figueiredo

Prof^ª. Silvia Maria da Silva Egues

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL DE 2016

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES DE TIO₂ E NÍQUEL,
PREPARADOS NA PRESENÇA DE SOM NA REGIÃO DO AUDÍVEL.

Clara Regina Pereira Pinto Bandeira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Renan Tavares Figueiredo, D.Sc.

Silvia Maria da Silva Egues, D.Sc.

Odélsia Leonor Sanchez de Alsina, D.Sc.

Elayne Emília Santos Souza, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL DE 2016

FICHA CATALOGRÁFICA

B214s Bandeira, Clara Regina Pereira Pinto.

Síntese e preparação de fotocatalisadores de TiO_2 e níquel preparados na presença de som na região do audível / Clara Regina Pereira Pinto Bandeira ; orientação [de] Prof. Renan Tavares Figueiredo, Prof^a Silvia Maria da Silva Egues . – Aracaju, SE : UNIT 2016.
82 p.: il.; 30 cm

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, 2016.

1. TiO_2 . 2. Fotocatálise. 3. Som. I. Figueiredo, Renan Tavares (orient.).
II. Egues, Silvia Maria da Silva (orient.). III. Universidade Tiradentes – UNIT. IV.
Título.

CDU 54

“Para ser sábio, é preciso primeiro temer a Deus.”
(Salmos 111:10)

Agradecimentos

Ao meu Deus, toda honra e glória sejam dadas a Ele.

Ao meu marido, Astolfo, não há palavras para expressar minha gratidão.

Aos meus pais, Jasiel e Nilda, amor eterno e incondicional.

Aos meus irmãos, Binho e Marcio, pelo apoio.

Aos meus sogros, Astolfo e Ana Lúcia, e a todos os meus cunhados e sobrinhos.

Aos professores orientadores Dr. Renan Tavares Figueiredo e Dra. Silvia Maria da Silva Egues, pelo auxílio neste projeto.

Aos colegas do Laboratório de Catálise, Energia e Meio Ambiente (LCEM) e do Laboratório de Síntese de Materiais e Cromatografia (LSINCROM), do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (UNIT).

Às professoras convidadas a participar da banca examinadora: Dra. Odelsia Leonor Sanchez de Alsina (PEP/UNIT) e Dra. Elayne Emília Santos Souza (UNIT), pela presença e contribuição.

À professora Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade, coordenadora do Laboratório de Catálise do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA), pelo suporte nas caracterizações.

À UNIT e à FAPITEC, pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES DE TiO_2 E NÍQUEL, PREPARADOS NA PRESENÇA DE SOM NA REGIÃO DO AUDÍVEL.

Clara Regina Pereira Pinto Bandeira

O TiO_2 é um fotocatalisador que tem sido bastante empregado na fotocatalise, na degradação de poluentes, por apresentar baixo custo, fotoestabilidade e baixa toxicidade. A preparação dos catalisadores foi realizada pelo método de coprecipitação, utilizando TiO_2 . Algumas amostras de TiO_2 foram impregnadas com Níquel em 10%. Catalisadores foram preparados sem som e outros com a presença de som na região do audível. Princípios de sonocatálise foram utilizadas nessas amostras, mantendo constantes as demais variáveis durante a etapa de preparação. Neste trabalho, os óxidos foram caracterizados por Análise Termogravimétrica (TGA), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-Visível (DRS), Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) e a Redução Termoprogramada (TPR), e foram testados na degradação fotocatalítica do corante azul de metileno. Os resultados apresentados discutem a influência da composição química e da presença de som sobre as características físico-químicas dos fotocatalisadores, sugerindo que as ondas sonoras aplicadas proporcionaram um maior grau de cristalinidade ao material, exercendo influência no tamanho do cristalito, e na atividade catalítica dos catalisadores.

Palavras-chave: TiO_2 , Fotocatálise e Som.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TiO₂ AND NICKEL
PHOTOCATALYSTS, PREPARED IN SOUND PRESENCE IN THE AUDIBLE REGION.

Clara Regina Pereira Pinto Bandeira

TiO₂ is a kind of photocatalyst that has been widely applied into photocatalysis, in degradation of pollutant, because of its low cost and toxicity, and photostability. Catalysts preparation has been made through coprecipitation method using TiO₂. Some samples of TiO₂ were impregnated with 10% nickel. Catalysts have been prepared without sound and others with the presence of sound in the audible frequencies. Principles of sonocatalysis have also been applied in these samples, keeping on constant the others variables during the preparation stage. In this research, the oxides have been characterized by Thermogravimetric Analysis (TGA), X-Ray Diffraction (DRX), Scanning Electronic Microscopy (SEM), UV-vis Diffuse Reflectance Spectra (DRS), Energy Dispersive X-Ray Detector (EDX) and Termoprogramada Reduction (TPR) and also tested in photocatalytic degradation of the methylene blue dye. Presented results discuss about influence of the chemical composition and sound presence on the physic-chemical characteristics of photocatalysts, which suggest that sound waves applied in this experiment have provided a higher degree of crystallinity to the material, which exert influence on crystallite size and catalytic activity of catalysts.

Keywords: TiO₂, Photocatalysis and Sound.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1 OBJETIVO GERAL.....	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 TiO ₂	5
3.1.1 Fases do TiO ₂	6
3.2 NÍQUEL.....	8
3.3 PREPARAÇÃO DE CATALISADORES	9
3.3.1 Método Geral da Precipitação/ Coprecipitação.....	10
3.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	11
3.5 SONOFOTOCATÁLISE.....	12
3.6 SOM.....	15
3.6.1 Conceito	15
3.6.2 Ondas Sonoras	15
3.6.3 Tipos de ondas sonoras.....	17
3.6.3.1 Infrassom.....	18
3.6.3.2 Sons audíveis	18
3.6.3.3 Ultrassom	19
3.7 ACÚSTICA.....	20
3.7.1 Conceito	20
3.7.1.1 Absorção	21
3.7.1.2 Difusão	22
3.7.2 Isolamento Acústico	23
3.7.2.1 Atenuação acústica de uma parede simples	23
3.7.2.2 Atenuação acústica de uma parede dupla	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	26
4.1 A CÂMARA DE PRECIPITAÇÃO	26
4.2 PREPARAÇÃO DE FOTOCATALISADORES	28
4.2.1 Fotocatalisadores preparados sem som.....	28
4.2.2 Fotocatalisadores preparados com som	29
4.2.3 Impregnação de Níquel.....	30
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES	30
4.3.1 Difração de Raios X.....	30
4.3.2 Análise térmica (TG/DTA).....	31
4.3.3 Análise Elementar por Espectrometria Dispersiva de Energia (EDX).....	32
4.3.4 Redução Termoprogramada (TPR).....	32
4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	32
4.3.6 Espectroscopia de refletância difusa UV-visível (DRS).....	33
4.4 REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS	33
4.4.1 Curva de calibração	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1 CARACTERIZAÇÃO DE TiO ₂	37
5.1.1 Difração de Raios X.....	37
5.1.2 Análise Térmica (TG/DTA).....	40
5.1.3 Análise Elementar por Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	42
5.1.4 Redução Termoprogramada (TPR).....	43
5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
5.1.6 Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-Visível (DRS)	45
5.1 TESTES FOTOCATALÍTICOS	47
6. CONCLUSÃO	55

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
APÊNDICE 1.....	63
PERFIS DE PERDA DE MASSA DOS FOTOCATALISADORES CALCINADOS.....	63
APÊNDICE 2.....	65
MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	65
APÊNDICE 3.....	67
ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO UV-VISÍVEL DA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO	67

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: ESTRUTURAS CRISTALINAS DO TIO₂ (A) RUTILO; (B) ANATASE; (C) BRUQUITA.....	7
FIGURA 2: PADRÕES DE DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS FASES RUTILO, ANATASE E BRUQUITA DO DIÓXIDO DE TITÂNIO.	8
FIGURA 3: PADRÃO DE DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO NIO.	9
FIGURA 4: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DE UM CICLO.	16
FIGURA 5: ESPECTRO SONORO (FONTE: FQ8 – SUSTENTABILIDADE NA TERRA – EDIÇÕES ASA).....	17
FIGURA 6: ESPECTRO DE ÁUDIO DIVIDIDO E SUBDIVIDIDO.	18
FIGURA 7: CÂMARA DE PRECIPITAÇÃO: VISTA FRONTAL E SUPERIOR, RESPECTIVAMENTE.	27
FIGURA 8: ESQUEMA DA CÂMARA DE PRECIPITAÇÃO INTERNAMENTE.	27
FIGURA 9: SISTEMA PARA REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS.....	34
FIGURA 10: CURVA DE CALIBRAÇÃO DO AZUL DE METILENO.	35
FIGURA 11: DIFRATOGRAMAS DOS PRECURSORES DE TIO₂ SECOS A 100 °C.	37
FIGURA 12: DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS CALCINADAS A 500 °C: TIO₂ SEM SOM; TIO₂_174HZ; TIO₂_5KHZ; TIO₂_15KHZ; PADRÃO ANATASE; PADRÃO RUTILO; PADRÃO BRUQUITA.....	38
FIGURA 13: DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS CALCINADAS A 500 °C DOPADAS COM NÍQUEL: TIO₂ SEM SOM; TIO₂ 174HZ; TIO₂ 5KHZ; TIO₂ 15KHZ; PADRÃO ANATASE; PADRÃO RUTILO; PADRÃO BRUQUITA.	39
FIGURA 14: PERFIS DE PERDA DE MASSA DOS FOTOCATALISADORES SECOS A 110 °C: TIO₂_SEMSOM; TIO₂_174HZ; TIO₂_5KHZ; TIO₂_15KHZ, RESPECTIVAMENTE.	41
FIGURA 15: PERFIS DE PERDA DE MASSA DOS FOTOCATALISADORES CALCINADOS: (A) TIO₂_SEMSOM; (B) TIO₂/NI_SEMSOM, RESPECTIVAMENTE.....	42
FIGURA 16: PERFIS DE TPR-H₂ DOS CATALISADORES PREPARADOS COM NÍQUEL: (A) SEM SOM (B) SOM DE 5 KHZ E (C) SOM DE 15 KHZ.	43
FIGURA 17: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS, COM AUMENTO DE 3000 VEZES: (A) TIO₂_SEMSOM; (B) TIO₂_15KHZ; (C) TIO₂/NI_SEMSOM; (D) TIO₂/NI_15KHZ.	44
FIGURA 18: ESPECTROS DRS DOS FOTOCATALISADORES (A) TIO₂ E (B) TIO₂/NI, RESPECTIVAMENTE.	46
FIGURA 19: ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS DA FOTODEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO NAS CONCENTRAÇÕES DE 1 PPM E 10 PPM, UTILIZANDO ÓXIDOS DE TIO₂ PUROS: (A) TIO₂ SEM SOM (1 PPM); (B) TIO₂_15KHZ (1 PPM); (C) TIO₂ SEM SOM (10 PPM); (D) TIO₂_15KHZ (10 PPM).....	48
FIGURA 20: FOTODEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO UTILIZANDO ÓXIDOS DE TIO₂ PUROS NAS CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE (A) 1 E (C) 10 PPM, E TRANSFORMADA LINEAR DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM LN(A₀/A)=F(T) PARA OS MESMOS FOTOCATALISADORES NAS CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE (B) 1 E (D) 10 PPM, CONSIDERANDO 30 MINUTOS DE REAÇÃO.	49

FIGURA 21: FOTODEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO UTILIZANDO ÓXIDOS DE TiO_2/Ni NAS CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE (A) 1 E (C) 10 PPM, E TRANSFORMADA LINEAR DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM $LN(A_0/A)=F(T)$ PARA OS MESMOS FOTOCATALISADORES NAS CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE (B) 1 E (D) 10 PPM, CONSIDERANDO 30 MINUTOS DE REAÇÃO.....	51
FIGURA 22: VARIAÇÃO DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO AZUL DE METILENO COM O TEMPO DE IRRADIAÇÃO ($C_{Catalisador} = 0,5G/L$): (A) 1 PPM; (B) 10 PPM.	53
FIGURA 23: PERFIS DE PERDA DE MASSA DOS FOTOCATALISADORES CALCINADOS A 500 °C: (A) TiO_2_{174HZ} ; (B) TiO_2_{5KHZ} ;	63
FIGURA 24: PERFIS DE PERDA DE MASSA DOS FOTOCATALISADORES CALCINADOS A 500 °C E DOPADOS COM NÍQUEL:	64
FIGURA 25: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS, COM AUMENTO DE 500 VEZES: (A) TiO_2_{SEMSOM} ; (B) TiO_2_{15KHZ} ; (C) TiO_2/Ni_{SEMSOM} ; (D) TiO_2/Ni_{15KHZ}	65
FIGURA 26: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS, COM AUMENTO DE 2000 VEZES: (A) TiO_2_{SEMSOM} ; (B) TiO_2_{15KHZ} ; (C) TiO_2/Ni_{SEMSOM} ; (D) TiO_2/Ni_{15KHZ}	66
FIGURA 27: ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS DA FOTODEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO NUMA CONCENTRAÇÃO DE 1 PPM, UTILIZANDO ÓXIDOS DE TiO_2 PUROS: (A) TiO_2 SEM SOM; (B) TiO_2_{174HZ} ; (C) TiO_2_{5KHZ} ; (D) TiO_2_{15KHZ}	67
FIGURA 28: ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS DA FOTODEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO NUMA CONCENTRAÇÃO DE 1 PPM, UTILIZANDO ÓXIDOS IMPREGNADOS COM NÍQUEL: (A) TiO_2/Ni SEM SOM; (B) TiO_2/Ni_{174HZ} ; (C) TiO_2/Ni_{5KHZ} ; (D) TiO_2/Ni_{15KHZ}	68
FIGURA 29: ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS DA FOTODEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO NUMA CONCENTRAÇÃO DE 10 PPM, UTILIZANDO ÓXIDOS DE TiO_2 : (A) TiO_2 SEM SOM; (B) TiO_2_{174HZ} ; (C) TiO_2_{5KHZ} ; (D) TiO_2_{15KHZ}	69
FIGURA 30: ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS DA FOTODEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO NUMA CONCENTRAÇÃO DE 10 PPM, UTILIZANDO FOTOCATALISADORES IMPREGNADOS COM NÍQUEL: (A) TiO_2/Ni SEM SOM; (B) TiO_2/Ni_{174HZ} ; (C) TiO_2/Ni_{5KHZ} ; (D) TiO_2/Ni_{15KHZ}	70

LISTA DE TABELAS

<i>TABELA 1: NOMENCLATURA PARA OS FOTOCATALISADORES.</i>	<i>28</i>
<i>TABELA 2: RAMPA DE TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DAS AMOSTRAS, EM FLUXO DE AR DE 30 ML.MIN⁻¹.....</i>	<i>29</i>
<i>TABELA 3: RAMPA DE TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DAS AMOSTRAS DOPADAS DE NI.....</i>	<i>30</i>
<i>TABELA 4: TAMANHO DO CRISTALITO DAS AMOSTRAS CALCINADAS.....</i>	<i>39</i>
<i>TABELA 5: TAMANHO DO CRISTALITO DAS AMOSTRAS DOPADAS CALCINADAS.....</i>	<i>40</i>
<i>TABELA 6: PERCENTUAIS DE TIO₂ PRESENTES NAS AMOSTRAS DOPADAS DE NI.....</i>	<i>43</i>
<i>TABELA 7: PERCENTUAIS DE NI PRESENTES NAS AMOSTRAS DOPADAS DE NI.....</i>	<i>43</i>
<i>TABELA 8: TAMANHO DAS PARTÍCULAS NA ANÁLISE MEV.....</i>	<i>45</i>
<i>TABELA 9: CONSTANTES DE VELOCIDADE APARENTE DE PSEUDO-1^A ORDEM, K', E COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO, R², PARA A DESCOLORAÇÃO DE AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO AQUOSA.</i>	<i>50</i>
<i>TABELA 10: CONSTANTES DE VELOCIDADE APARENTE DE PSEUDO-1^A ORDEM, K', E COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO, R², PARA A DESCOLORAÇÃO DE AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO AQUOSA.</i>	<i>52</i>
<i>TABELA 11: DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO APÓS TESTE FOTOCATALÍTICO. ...</i>	<i>54</i>

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso indispensável para o ser humano e para o ecossistema, e a forma como ela vem sendo consumida, sua contaminação e acidentes industriais ambientais vigentes têm gerado preocupação à sociedade. Diante disso, as leis ambientais vêm se tornando cada vez mais exigentes, principalmente devido ao aumento da conscientização em relação à saúde pública e aos riscos ecológicos associados à poluição ambiental (CORDEIRO *et al.*, 2004).

Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA) surgem como uma boa alternativa, pois são requisitados por transformar contaminantes orgânicos, tais como fenol, hidrocarbonetos clorados, inseticidas e corantes, em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, por meio de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, como os radicais hidroxila. Os POA ainda podem ser classificados quanto aos sistemas típicos existentes, podendo ser de caráter homogêneo ou heterogêneo, uma vez que processos que envolvem a presença de catalisadores sólidos são chamados de heterogêneos, enquanto os demais são tidos como homogêneos (OLVEIRA & SARON, 2014).

O princípio básico da fotocatalise heterogênea está intimamente ligado às características do catalisador, à estrutura cristalina do mesmo, bem como à radiação eletromagnética e sua energia de *band gap*. A sua nanoestrutura cristalina tem influência direta na eficiência do contato entre este e as moléculas a serem degradadas, tendo assim uma forte dependência do conhecimento da nanotecnologia (LACEY & SCHIRMER, 2008).

Segundo MARTINES *et al.* (2000), o primeiro químico a reconhecer o efeito anômalo de ondas sonoras intensas propagando-se pelo líquido foi Alfredo Loomis, em 1927, cujo efeito foi denominado efeito sonoquímico. Apenas a partir de 1980, a sonoquímica sofreu grande avanço e muitos trabalhos foram publicados em diferentes sistemas.

Experimentos como os de VALLE *et al.* (2005) mostram um aumento significativo do rendimento do catalisador sólido quando o mesmo foi ativado em ondas ultrassônicas. Tal acréscimo é notado em um estudo comparativo sob ativação sônica e não sônica destes catalisadores, indicando que o som exerce um efeito positivo sobre a atividade do catalisador.

Em geral, os sons apresentam efeitos benéficos sobre a reatividade química, como por exemplo, para acelerar a reação, para reduzir o período de indução e para melhorar a eficiência do catalisador. Dessa forma, o desenvolvimento dos estudos sobre a Sonocatálise tem o intuito de acompanhar as variações provocadas pelo som sobre a estrutura dos catalisadores, e durante a reação química, sobre a atividade, seletividade e estabilidade dos mesmos.

JOSEPH *et al.* (2009) reportaram sobre o efeito sinérgico entre ondas de ultrassom e radiação ultravioleta, aumentando a degradação de poluentes, devido aos radicais livres altamente reativos, chamando-o de processo sonofotoquímico ou sonofotocatálise, ao aplicar essa combinação em semicondutores, como TiO₂ (dióxido de titânio) e ZnO (óxido de zinco).

O TiO₂ ou dióxido de titânio ou titânia é frequentemente o catalisador mais usado, por ser muito eficiente na degradação de compostos orgânicos. O mesmo possui excelente propriedade ótica e eletrônica, estabilidade química, baixa toxicidade e custo pequeno (CORDEIRO *et al.*, 2004). Além disso, tem boas propriedades dielétricas, alta absorção ultravioleta e alta estabilidade, o que permite ser usado em aplicações especiais. Entretanto, apesar de suas inúmeras vantagens, o TiO₂ apresenta energia de *band gap* em torno de 3,2 eV, o que o torna eficaz em radiações de até 385 nm, porém sua utilização é inviabilizada sob a irradiação visível. Objetivando ampliar seu campo de aplicação, tem-se como alternativa utilizá-lo na forma de nanocompostos, associado a outros semicondutores, ou dopado com metais (KOZLOVA & VORONTSOV, 2006; SILVA *et al.*, 2013).

A titânia pode ser encontrada em três formas cristalinas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal), e bruquita (ortorrômbico). Estas formas de TiO₂ podem ser minerais, naturais ou podem ser preparadas sinteticamente. No entanto, somente as formas alotrópicas anatase e rutilo são produzidas comercialmente, e geralmente, a fase bruquita é de baixo interesse. (LANDMANN *et al.*, 2012). Anatase é a estrutura alotrópica mais ativa dentre as disponíveis e é termodinamicamente menos estável que a rutilo, porém é cineticamente favorecida para baixas temperaturas (< 600 °C). Esta temperatura baixa deve explicar maior área superficial e maior quantidade de sítios ativos para adsorção e para a catálise (MOURÃO *et al.*, 2009).

A grande vantagem do processo com este fotocatalisador é que, durante o tratamento, os poluentes são eliminados e não simplesmente transferidos de uma fase para outra, como ocorre em muitos processos convencionais. Apesar de ser comprovado o potencial de

degradação desses processos utilizando luz solar, seu emprego em escala industrial ainda exige maiores estudos para torná-los competitivos em comparação aos processos convencionais estabelecidos no mercado (MERG *et al*, 2010).

Para os experimentos deste trabalho, foi utilizada uma radiação sonora na região do audível, durante a preparação dos fotocatalisadores. Em geral, quase todas as pesquisas desenvolvidas no meio científico com a sonocatálise utilizam uma radiação sonora na região do ultrassom e, comumente, os experimentos são realizados no laboratório em uma bancada tradicional, onde se preparam os sólidos com propriedades catalíticas e fotocatalíticas. Tais experimentos são realizados utilizando uma fonte de radiação eletromagnética na região desejada e está sempre exposto ao ambiente laboratorial e aos sons que são gerados nos laboratórios e adjacências. Dessa forma, a radiação que chega à amostra é a soma de todos os sons e ruídos na atmosfera do laboratório naquele momento, além de diversos fatores ambientais influenciarem a formação da estrutura cristalina do sólido e tais fatores serem negligenciados. Não obstante, fatores químicos e físicos devem ser monitorados, pois também podem influenciar radicalmente a estrutura cristalina em formação.

Diante disto, preparou-se fotocatalisadores de TiO_2 na presença de som na região do audível, utilizando uma câmara de precipitação. Esta foi confeccionada com material adequado, isolada térmica e acusticamente, a fim de otimizar os resultados dos experimentos sonocatalíticos, considerando-se que, com estas medidas, foi proporcionado um ambiente apropriado à execução dos experimentos sonoros durante a preparação dos sólidos proposta.

Neste trabalho, avaliou-se a influência do som e da composição na preparação dos óxidos de TiO_2 submetidos às frequências de 174 Hz, 5000 Hz e 15000 Hz, sobre as propriedades físico-químicas da titânia. Utilizando os princípios de Sonocatálise, foram preparados fotocatalisadores dióxido de titânio via técnica de coprecipitação, onde algumas amostras foram impregnadas com Níquel, em uma composição de aproximadamente 10 %. Os sólidos foram caracterizados por Análise Termogravimétrica (TGA), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-Visível (DRS), Espectrometria Dispersiva de Energia (EDX) e Redução Termoprogramada (TPR) e testados numa reação modelo, de processo fotocatalítico de oxidação do corante azul de metileno, com uma fonte de irradiação ultravioleta (UV).

Capítulo 2

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência do som na região audível, durante a preparação de fotocatalisadores tipo TiO_2 , sobre as propriedades físico-químicas, utilizando diferentes composições da titânia, e consequentes influências na degradação do corante azul de metileno.

2.2 Objetivos Específicos

- Utilizar e aperfeiçoar uma câmara para preparação dos fotocatalisadores;
- Preparar fotocatalisadores baseados em TiO_2 , utilizando ou não vibrações sonoras na região do audível;
- Impregnar o TiO_2 com NiO ;
- Caracterizar os sólidos quanto a suas propriedades estruturais, texturais e superficiais;
- Testar os óxidos obtidos, na degradação fotocatalítica do corante azul de metileno;
- Contribuir com conhecimento científico na área de fotocatalise e sustentabilidade;
- Publicar artigo científico baseado neste trabalho.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 TiO₂

O TiO₂ ou dióxido de titânio ou titânia, por ser um material atóxico e quimicamente inerte, vem sendo usado em várias aplicações industriais, tais como pigmento branco, sensor de gás, protetores de corrosão e camadas óticas, células solares, purificação de meio ambiente, em dielétricos de elevadas constantes e altas resistências elétricas, na decomposição do gás carbônico e, devido a suas atividades catalíticas, é usado na geração de gás hidrogênio. Suas propriedades tornam-se superiores se apresentar alta área superficial, tamanho de partículas em escala nanométrica, alta homogeneidade e fase com composição química estável (COSTA *et al*, 2006).

TiO₂ tem atraído uma grande quantidade de interesses devido às propriedades óticas e elétricas únicas e suas amplas aplicações potenciais em fotocatalise (DADKHAH *et al*, 2014). Muitos autores, tais como SALEIRO (2010) e CERVANTES *et al* (2009), consideram o dióxido de titânio como um dos fotocatalisadores promissores para a geração de hidrogênio devido à sua excelente resistência à corrosão química e fotoquímica em ambientes aquosos agressivos e devido à sua atividade. Também é menos dispendioso do que muitos outros materiais fotossensíveis.

Dentre os diferentes fabricantes, o TiO₂ fabricado pela Degussa, TiO₂ P25[®] (70 % anatase e 30 % rutilo), é o mais comumente utilizado devido sua alta fotoatividade quando comparada com outras fontes. Isto se deve à sua alta área superficial, em torno de 50 m²/g, e à sua microestrutura cristalina complexa resultante de seu método de preparação, que promove melhor separação de cargas inibindo sua recombinação. A recombinação elétron/lacuna é apontada como o principal limitante para o rendimento total do processo. Algumas tentativas para minimizar tal recombinação têm sido estudadas, tal como a incorporação de metais à sua estrutura cristalina ou à sua superfície (CERVANTES *et al.*, 2009).

Embora o TiO₂ seja apontado como o semicondutor de maior fotoatividade, o rendimento total do processo é restringido pela recombinação elétron/lacuna. Entretanto, este

fato pode ser efetivamente amenizado se aumentar a área superficial, a homogeneidade, partículas de tamanho nanométricos e fase com composição química estável (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; COSTA *et al.*, 2006).

3.1.1 Fases do TiO_2

O dióxido de titânio pode ser encontrado em três formas cristalinas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal), e bruquita (ortorrômbico). Estas formas podem ser minerais, naturais ou podem ser preparadas sinteticamente. No entanto, somente as formas alotrópicas anatase e rutilo são produzidas comercialmente, e geralmente, a fase bruquita é de baixo interesse (LANDMANN *et al.*, 2012). A anatase e bruquita são fases metaestáveis que se transformam exotermicamente e irreversivelmente para o rutilo (fase estável). Em particular a transformação de fase anatase-rutilo não ocorre numa temperatura de transição definida. Isto é decorrente do fato de não existir um equilíbrio de fase envolvido. Dessa forma a transformação de fase anatase-rutilo ocorre sobre uma extensa faixa de temperatura compreendida entre 350 e 1175 °C. Em geral, a transformação de fase anatase-rutilo é influenciada pelo método de preparação da amostra, presença de impurezas ou aditivos e pela atmosfera presente durante a transformação (SALEIRO *et al.*, 2010).

A figura 1 mostra as estruturas cristalinas do dióxido de titânio. O TiO_2 anatase possui íons de Ti^{4+} no centro de um octaedro formado por seis íons O^{2-} . Os íons de oxigênio (O^{2-}) e titânio (Ti^{4+}), presentes neste cristais, têm raio iônico de 0,066 Å. Cada átomo de oxigênio tem três titânios vizinhos, pertencendo a três octaedros diferentes de forma que a simetria local nos sítios de titânio é 2D. Os cristais da forma bruquita possuem forma ortorrômbica e os cristais de anatase e rutilo têm simetria tetragonal. A célula unitária da anatase contém quatro octaedros de TiO_2 , sendo mais alongada, com maior volume que a célula do rutilo e bruquita, levando a uma menor densidade (MOURA, 2013).

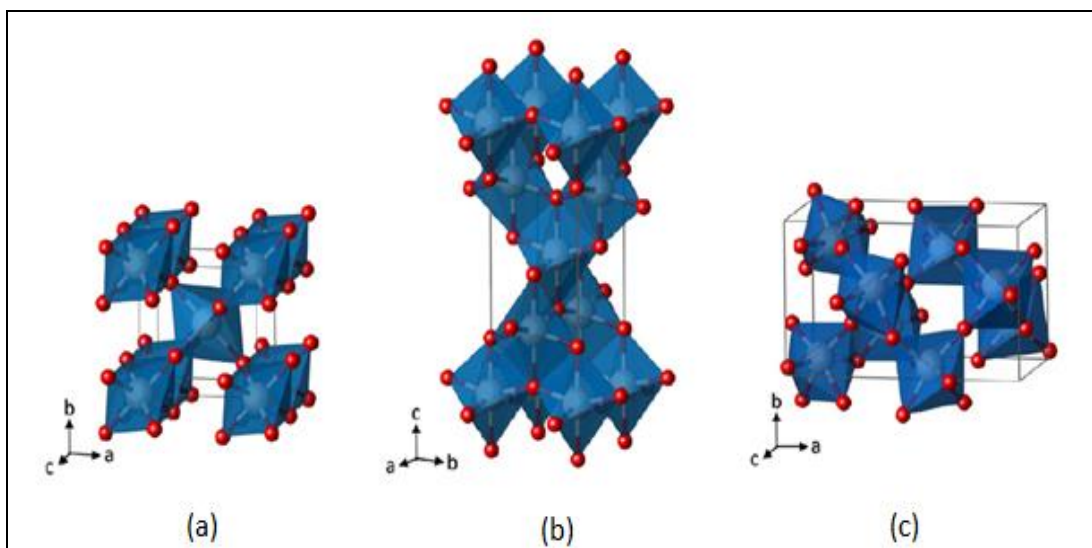


Figura 1: Estruturas cristalinas do TiO_2 (a) rutilo; (b) anatase; (c) bruquita.

Fonte: Adaptado de LANDMANN *et al.* (2012)

Segundo DADKHAH *et al* (2014), a anatase tem sido amplamente investigada devido às suas funções notáveis para fotocatalise e fóton-elétron transferência. Por outro lado, uma fase rutilo é termodinamicamente mais estável, possuindo energia da banda menor (3,0 eV), do que a fase de anatase. A atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do TiO_2 são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, dentre outros fatores. Dependendo das faces cristalinas presentes, as quais vão variar com o pré-tratamento e preparação do TiO_2 , partículas com estruturas anatase ou rutilo são obtidas. Muitos pesquisadores argumentam que a forma rutilo é menos fotoativa que a anatase ou até mesmo que não possui atividade fotocatalítica, enquanto outros atribuem uma atividade seletiva junto a certos substratos. Diante disso, a forma anatase é preferencialmente usada (ZIOILLI&JARDIM, 1998).

Na Figura 2 são apresentados os padrões de difratogramas de raios X do TiO_2 puro nas fases anatase, rutilo e bruquita, encontrados no banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), que possui uma base de dados com composições, fórmulas e disposições de estruturas cristalinas inorgânicas. Como mostra a figura, a estrutura anatase apresenta difratogramas com picos de difração característicos, em um ângulo 2θ , em 25, 38, 48, 54, 55 e 63°, sendo que o ângulo de 25° representa o pico de maior intensidade para esta fase (OLIVEIRA,2013). A forma bruquita possui os picos mais expressivos em 25,34, 25,69, e 30,81°, num ângulo de 2θ . Neste mesmo ângulo, a estrutura rutilo apresenta difratogramas

com picos de difração característicos em 27, 36, e 54°, sendo o primeiro o mais intenso (CARRIEL, 2015).

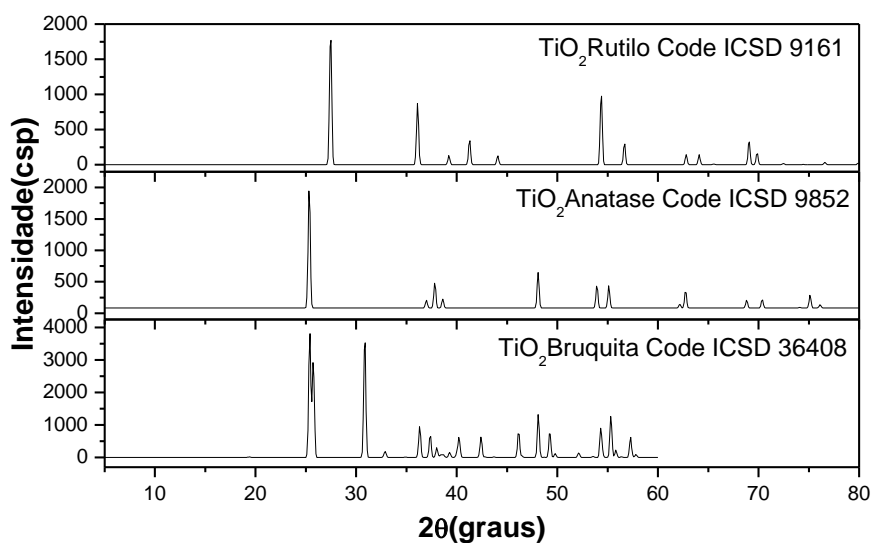


Figura 2: Padrões de difratogramas de raios X das fases rutilo, anatase e bruquita do dióxido de titânio.

Fonte: ICSD (2016).

Alguns parâmetros estudados separadamente, com objetivo de aumentar a eficiência do processo catalítico, têm sido de grande importância: intensidade de radiação ultravioleta, tempo de radiação, TiO₂ dopado com diferentes íons metálicos de transição, natureza e espessura do filme de TiO₂, potencial aplicado e influência do pH (CERVANTES *et al.*, 2009).

3.2 Níquel

Nas reações de catálise heterogênea, um catalisador é considerado altamente ativo se ele tem a capacidade, através da sua superfície interna, para absorver grandes quantidades de gás de reação. Catalisadores à base de níquel atendem a esse critério em toda uma gama de reações químicas e, portanto, são muitas vezes, a escolha preferida. Além da fotocatalise, os catalisadores à base de níquel encontram aplicações em refino de petróleo, incluindo hidrotreatamento, hidro-craqueamento e hidro-processamento, bem como a reforma a vapor. Nestes processos, o níquel ativo é normalmente de metal de níquel, que é finamente disperso ao longo de alumínio poroso ou um transportador à base de sílica, resultando em uma grande superfície cataliticamente ativa. Os catalisadores à base de níquel também são utilizados na hidrogenação e reforma de metano (a produzir reações de hidrogênio) (NICKEL INSTITUTE, 2007).

O níquel é menos dispendioso em relação aos materiais concorrentes do grupo platina. Enquanto os processos químicos exatos envolvidos na síntese do catalisador à base de níquel podem variar, está bem documentado que os compostos de níquel com solubilidades diferentes, tais como o nitrato de níquel, hidróxido de níquel, carbonato de níquel ou acetato de níquel são usados na preparação de catalisadores para diversas aplicações. (NICKEL INSTITUTE, 2007).

Na Figura 3 é apresentado o padrão de difratograma de raios X do NiO, encontrado no banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Observa-se a presença de picos de difração, em um ângulo de 2θ , em 37° , 43° , 63° , 75° e 79° , sendo o segundo pico mais intenso (THYSSEN *et al.*, 2015).

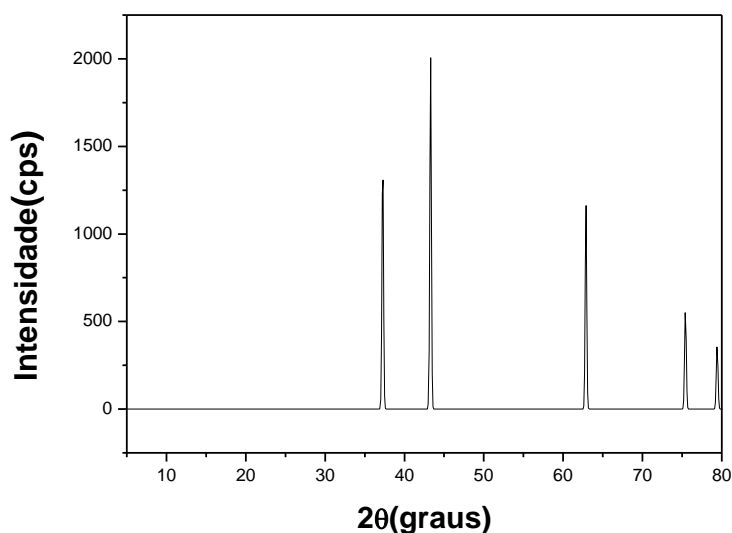


Figura 3: Padrão de difratograma de raios X do NiO.
Fonte: ICSD (2016).

3.3 Preparação de catalisadores

A preparação de catalisador requer um conhecimento básico dos fenômenos químicos, físico-químicos e de engenharia de processos. Há duas etapas para preparar um catalisador, que não são independentes. A primeira etapa envolve os fenômenos químicos, reações e a cinética, e a segunda, os processos de tratamentos térmicos, principalmente conformação e resistência (SCHMAL, 2011).

Para preparar um catalisador, é necessário escolher o melhor método levando-se em conta as principais propriedades dos catalisadores, como atividade, seletividade, estabilidade,

resistência mecânica e boa condutividade térmica. Essas características indicam o tipo de catalisador: mássico ou suportado. Além disso, SCHMAL (2011) ressalta que deve-se levantar os parâmetros de preparação, como sais precursores, metodologia, impregnação ou precipitação, pH, tempo de envelhecimento, tempo de contato, temperatura, agitação, concentrações, dentre outros.

Os catalisadores suportados são os de maior utilização industrial, sendo constituídos por um suporte sobre o qual é dispersa uma substância ativa. O suporte confere ao catalisador porosidade e resistência mecânica, podendo ser inativo do ponto de vista catalítico. O esquema geral de preparação dos catalisadores suportados compreende as seguintes etapas: preparação do suporte, impregnação das espécies ativas, secagem, calcinação e ativação (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989).

Existem também os catalisadores mássicos, que podem ser metais óxidos, óxidos mistos, zeólitas e materiais nanoestruturados. Estes materiais podem ser sintéticos ou naturais. Por exemplo, as zeólitas são usadas em diferentes processos, mas principalmente no craqueamento catalítico, um craqueamento térmico para a produção de gasolina a partir de petróleo. Um terceiro tipo de catalisador é o aglomerado, constituído por uma mistura de suporte e massa ativa. Em geral, é obtido por precipitação por deposição, sendo a fase ativa altamente dispersa em todo o sistema e não só na superfície. Há também os catalisadores constituídos por óxidos ativos, que são finamente depositados sobre um material inerte, constituindo-se em uma fase muito dispersa (SCHMAL, 2011).

3.3.1 Método Geral da Precipitação/ Coprecipitação

O conhecimento básico para uma precipitação é entender as propriedades termodinâmicas ou, particularmente, a constante de solubilidade, além da energia envolvida, para verificar se o processo é termodinamicamente possível. É fundamental conhecer a cinética de precipitação, pois quanto mais longe do equilíbrio, maior é a velocidade de precipitação (SCHMAL, 2011).

Há dois tipos de materiais resultantes da precipitação: amorfo, cristalino ou mistura de ambos, que apresentam características diferentes. Para a obtenção de materiais cristalinos, a precipitação ocorre em duas etapas. A primeira é a nucleação, na qual são formados germes na solução em fase homogênea e onde há interação entre os íons da solução e as moléculas,

formando-se grupos ou cachos, dando início à formação de um cristal. Se a precipitação ocorrer na presença de um suporte, há uma fase heterogênea, e os germes formam-se devido à interação dos íons com a superfície, formando núcleos cristalinos. A segunda etapa é a de crescimento, que é um processo físico-químico e na interface sólida da solução crescem os núcleos cristalinos, cuja taxa de crescimento depende da cinética (SCHMAL, 2011).

3.4 Fotocatálise Heterogênea

Dentre os Processos Oxidativos Avançados (POA), a fotocatálise heterogênea tem se mostrado uma tecnologia promissora na oxidação de contaminantes orgânicos, visando o controle ambiental. O termo fotocatálise foi inserido na literatura científica em 1930. Desde então, representa a divisão da química que estuda as reações catalíticas que acontecem sob o efeito da luz, ou seja, fenômeno que relaciona a fotoquímica e a catálise (SAUER, 2006).

O mecanismo da fotocatálise heterogênea pode ser descrita como sendo um processo que envolve a geração de pares de elétron/lacuna (e^-/h^+) quando um óxido de metal semicondutor é ativado por radiação ultravioleta, com energia maior ou igual à do seu *bandgap*. Essas espécies podem se recombinar ou migrar para a superfície do catalisador, reagindo com espécies adsorvidas. O poder redutor dos elétrons fotogerados permite a redução de alguns metais e do oxigênio dissolvido, formando o íon radical superóxido ($\cdot O_2^-$). O oxigênio apresenta uma importante função como sequestrador de elétrons, impedindo a recombinação do par e^-/h^+ , que é apontada como o principal fator limitante para o rendimento do processo. As lacunas fotogeradas são poderosos agentes oxidantes capazes de gerar radicais hidroxila ($\cdot OH$), oxidando moléculas de água (ou OH^-) previamente adsorvidos na superfície do semicondutor (LIMA, 2002).

Há vários fatores que influenciam a eficiência da reação fotocatalítica, como a área específica e a morfologia do fotocatalisador, a temperatura da solução, da intensidade da radiação e o comprimento de onda da luz, a quantidade de oxigênio dissolvido, a presença de íons (ânions e cátions), a adição de aceptores ou doadores de elétrons, o modelo do reator, modo de utilização do fotocatalisador (em suspensão ou fixado), a concentração do poluente, a quantidade do catalisador e o pH da solução (SOARES SOBRINHO, 2013).

3.5 Sonofotocatálise

Segundo MARTINES *et al* (2000), o primeiro químico a reconhecer o efeito anômalo de ondas sonoras intensas propagando-se pelo líquido foi Alfredo Loomis, em 1927, cujo efeito foi denominado efeito sonoquímico. Apenas a partir de 1980, a sonoquímica sofreu grande avanço e muitos trabalhos foram publicados em diferentes sistemas.

Experimentos como os de VALLE *et al* (2005) mostram um aumento significativo do rendimento do catalisador sólido quando o mesmo foi ativado em ondas ultrassônicas. Tal acréscimo é notado em um estudo comparativo sob ativação sônica e não sônica destes catalisadores, indicando que o som exerce um efeito positivo sobre a atividade do catalisador. Em geral, os sons apresentam efeitos benéficos sobre a reatividade química, como por exemplo, para acelerar a reação, para reduzir o período de indução e para melhorar a eficiência do catalisador. No trabalho de JIMÉNEZ *et al* (2009), antes de iniciar as reações termal e ultrassônica, o catalisador sólido foi mantido no forno durante um período de tempo para a retirada de água, a uma temperatura de 333 K durante 24 h.

No processo sonofotoquímico ou sonofotocatálise, um fotocatalisador (geralmente um pó de semicondutores , tais como TiO_2 ou ZnO) é irradiado com UV , na presença de ondas de ultrassom. Esta combinação proporciona um efeito sinérgico que pode aumentar a degradação de poluentes devido aos radicais livres altamente reativos (JOSEPH *et al*, 2009).

Processos Oxidativos Avançados (POA's) envolvendo fotocatalise, ultrassons ou uma combinação de ambos os processos, podem ser divididos em seis categorias (JOSEPH *et al*, 2009):

- Fotólise: o uso de irradiação UV, sem a presença de qualquer catalisador, para irradiar um poluente aquoso. Este método não decompõe totalmente a molécula do poluente orgânico, mas em vez disso produz intermediários da molécula poluentes, que podem ser mais perigoso do que a molécula poluente de origem;
- Fotocatálise: o uso de um fotocatalisador, na presença de irradiação UV (geralmente de UV-A com um comprimento de onda 315-400 nm);
- Sonólise: o uso de irradiação ultrassônica, sem a presença de qualquer catalisador, a fim de gerar radicais hidroxila (OH^\cdot) num sistema aquoso. Este método sofre das mesmas desvantagens do método de fotólise;

- Sonocatálise: o uso de um fotocatalisador, a exemplo do TiO₂ (pesquisadores têm mostrado que do tipo rutilo demonstra melhor o efeito catalítico comparando-se à do tipo anatase) na presença de irradiação ultrassônicas, mas sem a presença da irradiação UV;
- Sonofotólise: a utilização de ondas sonoras ultrassônicas e irradiação ultravioleta em simultâneo, sem a presença de qualquer tipo de catalisador;
- Sonofotocatálise: o uso de um fotocatalisador TiO₂ na presença de irradiação ultrassônica e UV.

JOSEPH *et al* (2009) defende que a sonofotocatálise proporciona uma sinergia benéfica para o tratamento de água por POA, resultando numa taxa de degradação do poluente melhorada. Isso justifica um maior foco, no meio científico, por estudos sobre a combinação de fotocátálise e sonólise. Em seus experimentos, o autor obteve resultados satisfatórios quanto à presença de ondas ultrassônicas, uma vez que tais ondas conseguiam agir em todo o volume do catalisador. Assim, toda a massa do catalisador suportado participou da reação de oxidação, mesmo em situação de elevada concentração de lama na qual apenas uma pequena fração do volume do reator é alcançada pelos raios UV. Concluiu então que a sonofotocatálise permite um aumento da concentração de catalisador no reator acima do limite permitido pela lei da ótica.

A utilização de ultrassom durante a preparação de catalisadores sólidos conduz a uma melhora da atividade catalítica quando comparado com catalisador preparado por métodos quimicamente similares empregando apenas agitação mecânica. Platina negra, preparada a partir de solução aquosa de sais de platina com formaldeído sob ultrassom, possui atividade catalítica 3 vezes maior na hidrogenação de alcenos, decomposição de peróxido de hidrogênio e oxidação de etanol, quando comparada com platina negra preparada sob agitação mecânica (MARTINES, 2000).

TAGHIZADEH & ABDOLLAHI (2011) investigaram a degradação da quitosana por meio de irradiação de ultrassom, e sua combinação com a fotocátálise heterogênea com TiO₂. Verificaram que a extensão da degradação sonolítica aumentou com o aumento da energia de ultrassom (na faixa de 30-90 W), enquanto que a presença de TiO₂ no escuro geralmente teve pouco efeito sobre a degradação. Por outro lado, a sonofotocatálise com TiO₂ levou à degradação completa da quitosana em 60 minutos com o aumento da carga do catalisador. Os autores concluíram que a combinação sinérgica obteve melhores resultados, devido à maior

formação de radicais reativos, e ao possível aumento da área da superfície ativa do catalisador, induzido pelo ultrassom.

A preparação dos catalisadores usados na sonocatálise de acordo com o experimento de TAGHIZADEH & ABDOLLAHI (2011) possui como diferencial que, após a realização da filtragem da solução, esta é imediatamente colocada sob influência de sons. As reações sonocatalíticas, para sua realização na mistura de reagentes líquidos, baseiam-se em um balão suspenso em banho de ultrassons à temperatura de reação. Assim, o catalisador correspondente é adicionado sob condições pré-estabelecidas, dando-se assim início à reação, como mostra o experimento de CASILDA *et al* (2008).

Algumas reações sonocatalíticas são realizadas depois que a solução em tratamento atinge o equilíbrio, como é o caso do experimento de PANG & ABDULLAH (2013), que trata da adsorção seguida por degradação sonocatalítica na presença de TiO_2 dopados com Ferro. Os autores fizeram a adsorção e degradação sonocatalítica das águas residuais num processo onde adicionaram o catalisador ao efluente têxtil real, deixando a suspensão sob agitação durante 24 h para chegar a um equilíbrio de adsorção, e só em seguida a solução foi colocada num banho de ultrassons. Alguns dos efeitos químicos de ultrassom no processo foram: a aceleração da reação, a redução do período de indução e melhoramento da eficiência do catalisador .

PACHECO *et al* (2011) aplicaram a sonocatálise na síntese de ésteres derivados de ácidos graxos alifáticos, por meio de ultrassom. Para esses autores, o uso desta ferramenta leva à diminuição do tempo de reação, aumento do rendimento da reação e também reduz a quantidade de solvente utilizado nas reações. Eles prepararam de forma sistemática uma gama de moléculas orgânicas aplicando ultrassom, a 20 KHz e 25% da potência máxima, monitoradas por Cromatografia Gasosa, e estruturas confirmadas por Espectrometria de Massas. Os experimentos mostraram que o método testado, ao ser comparado com métodos convencionais, apresentou vantagens como reação rápida, reagente de fácil manipulação, fácil isolamento dos produtos, catalisador de baixo custo e alta conversão dos ácidos graxos a ésteres.

3.6 Som

3.6.1 Conceito

O som é toda vibração ou onda mecânica gerada por um corpo vibrante, passível de ser detectada pelo ouvido humano. O som se propaga tridimensionalmente pelo espaço e apenas em meios materiais, como o ar ou a água. Dessa forma, não se propaga no vácuo. (CARVALHO, 2010).

Para COSTA (2003), o som é o resultado das vibrações dos corpos elásticos, quando essas vibrações se verificam em determinados limites de frequências. Tais vibrações são denominadas vibrações sonoras, e se transmitem ao meio que circunda o corpo sonoro (fonte sonora), produzindo compressões e distensões sucessivas, que se propagam com velocidade uniforme em todas as direções, se a propriedade elástica do meio é igual em todos os seus pontos, isto é, se o meio é isótropo.

O som, portanto, se propaga através de impulsos ocasionados ao meio, em torno do corpo sonoro, os quais provocam deformações transitórias que se movimentam longitudinalmente, de acordo com a onda de pressão criada (COSTA, 2003).

3.6.2 Ondas Sonoras

Ondas sonoras são os resultados das oscilações de moléculas do meio de propagação, em torno de suas posições de equilíbrio. A título de fácil compreensão do fenômeno, a água superficial de uma lagoa (meio elástico) quando excitada, gera ondas: espaços de pressão e depressão (energia cinética) passando por uma região de referência (energia potencial) (CARVALHO, 2010).

Segundo VALLE (2009), ondas são fenômenos de repetição cíclica, isto é, onde se varia desde um valor de repouso até chegar a um valor máximo positivo; descendo-se de novo, passando pelo valor de repouso, desce-se até um valor máximo negativo, voltando-se novamente ao ponto de repouso, e iniciando-se outra onda semelhante. A esta ida e volta completa da onda dá-se o nome de ciclo, ilustrada na Figura 4.

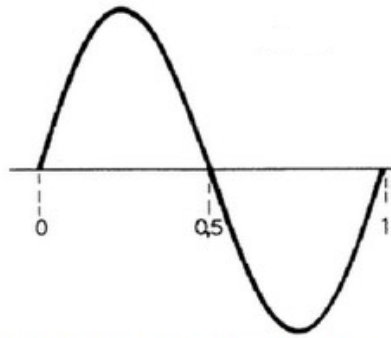


Figura 4: Representação gráfica de um ciclo.

Muito se aborda som e onda sonora como se fossem a mesma coisa. É conveniente esclarecer que todo som é uma onda sonora, mas nem toda onda sonora é som. Denomina-se som apenas as ondas sonoras com frequências entre 20 e 20 000 Hz, que são capazes de sensibilizar o ouvido humano. VALLE (2009) define frequência como o número de ciclos que ocorrem a cada segundo de tempo.

A onda sonora apresenta uma série de qualidades que servem para caracterizá-la completamente. Assim, pode-se distinguir (COSTA, 2003):

- A altura, que se relaciona com a sequência das vibrações sonoras, isto é, com a frequência do som e nos diz se um som é agudo ou grave.
- O timbre, relacionado diretamente com a composição harmônica da onda sonora, isto é, sua forma, e nos permite identificar a procedência do som, seja emitido por uma pessoa ou por um instrumento musical.
- A intensidade do som, que diz respeito à amplitude da onda sonora, que caracteriza a variação de pressão do meio em que se verifica a sua propagação.

HENRIQUE (2002), diz que é comum classificarem as principais características de um som em altura, intensidade e timbre. Cientificamente, esta classificação não é rigorosa, porque mistura características psicológicas, como a altura e o timbre, com características físicas, a exemplo da intensidade. Além disso, há outras características do som das quais se destaca a duração, que pode ser física ou psicológica. O tempo como duração física é medido rigorosamente por aparelhos como cronômetros. O tempo psicológico é a sensação que o tempo físico provoca em nós, e é muito subjetivo, pois varia de pessoa para pessoa.

3.6.3 Tipos de ondas sonoras

Há uma classificação das ondas quanto à frequência. Exercida uma pressão em um meio elástico ocorrem oscilações cíclicas de pressão/ depressão, em intervalos de tempo (período) maiores ou menores. A frequência é então o número de oscilações (ou ciclos) por unidade de tempo (CARVALHO, 2010).

A banda das frequências audíveis (designadas frequências áudio) varia entre 16 e 20000 Hz. Alguns autores consideram os limites 20 e 20000 Hz, e outros, 20 a 16000 Hz. As frequências acima de 20000 Hz designam-se ultrassons, e abaixo de 16 Hz, infrassons. Os infrassons correspondem a frequências tão baixas que não chegam a produzir uma sensação de altura. (HENRIQUE, 2002). A Figura 5 demonstra o espectro com as frequências e classificações.

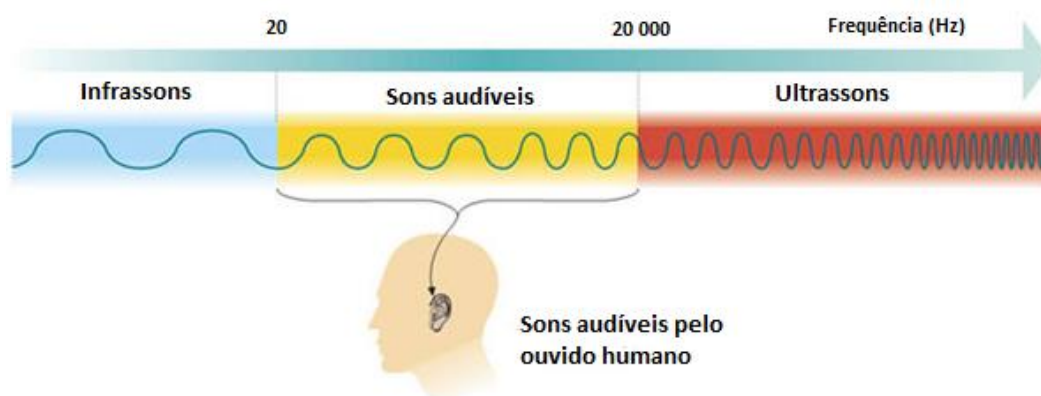


Figura 5: Espectro Sonoro (Fonte: FQ8 – Sustentabilidade na Terra – Edições ASA).

A velocidade do som na água é aproximadamente igual a 1450 m/s e no ar, a 20 °C é 343 m/s. A propagação do som em meios gasosos depende fortemente da temperatura do gás, é possível inclusive demonstrar experimentalmente que a velocidade do som em gases é dada pela equação 1:

$$v = \sqrt{k \cdot T} \quad (\text{equação 1})$$

Onde:

- K é uma constante que depende da natureza do gás;
- T é a temperatura absoluta do gás (em kelvin).

3.6.3.1 *Infrassom*

Ondas infrassônicas podem se propagar por longas distâncias, pois são menos sujeitas às perturbações ou interferências que as de frequências mais altas. Fontes de infrassons estão na faixa de flutuações atmosféricas até as frequências de áudio mais baixas. Estas fontes incluem ocorrências naturais, instalações industriais, máquinas de baixa velocidade, dentre outros (LEVENTHALL, 2007).

Definições de infrassons e ruídos de baixa frequência são discutidos. Infrassom, em sua definição mais popular como som abaixo de uma frequência de 20 Hz, é claramente audível, o limiar de audição tendo sido medido até 1,5 Hz. O conceito popular de que o som abaixo de 20 Hz é inaudível tem sido questionado pelos pesquisadores (LEVENTHALL, 2007).

3.6.3.2 *Sons audíveis*

Segundo VALLE (2009), a audição humana é limitada, na frequência, por um mínimo de 20 Hz e por um máximo de 20 KHz. Essas frequências dividem-se em graves, médios e agudos. Mas essa classificação pode ser expandida, dividindo-se cada região em partes menores.

A Figura 6 detalha as regiões do espectro, conforme estas definições.

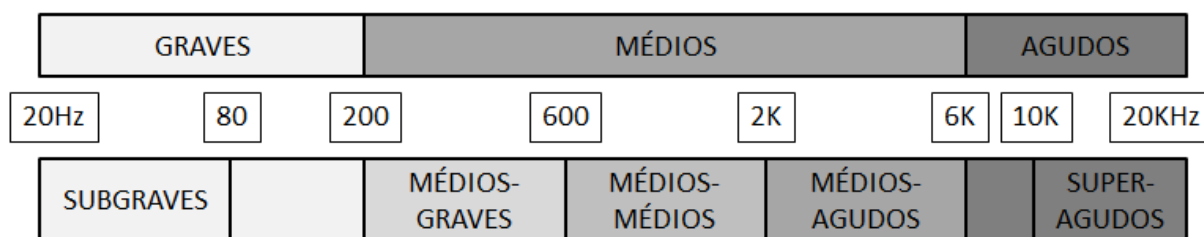


Figura 6: Espectro de áudio dividido e subdividido.

Os graves, de 20 Hz a 200 Hz, incluem o subgrupo dos subgraves, de 20 Hz a 80 Hz, que são as frequências mais baixas. O restante, de 80 Hz a 200 Hz, ainda tem características de graves, mas não o “peso” e a “profundidade” dos subgraves (VALLE, 2009).

Os médios dividem-se em três: médios-graves, de 200 a 600 Hz, que possuem as frequências fundamentais das vozes e da maioria dos instrumentos musicais; médios-médios, entre 600 Hz e 2 KHz, incluindo regiões importantes para caracterizar os timbres dos sons e a

clareza da voz masculina; e médios-agudos, indo de 2 KHz até 6 KHz, compreendendo a região onde o ouvido é mais sensível, e portanto têm grande responsabilidade no volume aparente do som (VALLE, 2009).

A 6 KHz começa a região dos agudos. Nesta faixa, torna-se muito difícil identificar notas musicais. Os agudos trazem o “brilho” e a “transparência” do som, mas não acrescentam muito volume ao conjunto. A oitava mais alta dos agudos, de 10 KHz até 20 KHz, é chamada de região de super-agudos, e responde pelos detalhes mais sutis do som. Várias pessoas não percebem bem estas frequências, e muitos sistemas de reprodução não respondem fielmente a elas (VALLE, 2009).

3.6.3.3 Ultrassom

Segundo MARTINES *et al* (2000), a descoberta do ultrassom ocorreu em 1880 por Curie, estudando o efeito piezolétrico. O autor relata que Thornycroft e Barnaby, em 1894, observaram que, na propulsão de mísseis lançados pelo destróier, uma fonte de vibração era gerada causando implosão de bolhas e/ou cavidades na água. Essa vibração ficou conhecida como cavitação.

Na literatura, a maior parte dos estudos com aplicação de som é utilizada na faixa de ultrassom. Atualmente, o ultrassom é utilizado em limpeza de materiais, solda de plásticos, processos químicos, preparação de emulsão e suspensão, degaseificação de solventes e avaliação não destrutiva em materiais, dentre outros. Para que haja propagação das ondas ultrassônicas é necessário que o meio tenha propriedades elásticas, assim o movimento de um corpo vibrando é transmitido às moléculas adjacentes, as quais, antes de retornarem à posição de equilíbrio, transmitem esse movimento para as moléculas que estão ao redor (MARTINES *et al*, 2000), tal interação ocorre através do fenômeno intermediário de cavitação acústica; três fatores têm de ser considerados quando a reação é realizada com ultrassons induzidos: o campo acústico, o campo de bolhas e do sistema químico (RONDÓN *et al*, 2006).

TORRES *et al* (2007) combinou a ação do ultrassom com a fotocatalise, e observou seus efeitos na degradação do bisfenol A (BPA), um poluente orgânico modelo. Percebeu um melhor desempenho na sinergia dos dois processos, ao comparar a aplicação de cada processo individualmente, concluindo que um sistema o qual combina ambos constitui uma alternativa promissora para a eliminação completa de um produto químico orgânico, tal como BPA.

O método ultrassônico tem elevada eficiência, a capacidade de lidar com grandes quantidades de amostra, fácil obtenção de equipamento, não tem quase nenhum efeito sobre o grau de desacetilação da quitosana tratada, sem subprodutos (TAGHIZADEH & ABDOLLAHI, 2011). O ultrassom é uma fonte de ativação alternativa que oferece menor tempo de reação, o que é particularmente interessante para a indústria farmacêutica. Em geral, a sonicação apresenta efeitos benéficos sobre a reatividade química, como para acelerar a reação, para reduzir o período de indução e para melhorar a eficiência do catalisador (JIMÉNEZ *et al*, 2009).

3.7 Acústica

3.7.1 Conceito

Acústica é o comportamento de um espaço ao som produzido em seu interior (VALLE, 2009).

Tratar acusticamente um ambiente consiste basicamente em observar os seguintes quesitos (CARVALHO, 2010):

- Dar-lhe boas condições de audibilidade, seja através das absorções acústicas dos revestimentos internos (pisos, paredes, tetos e outros componentes) e/ou em função da geometria interna (direcionamento das reflexões internas);
- Bloquear os ruídos externos que porventura possam vir a perturbar a boa audibilidade do recinto;
- Bloquear os possíveis ruídos produzidos no recinto de tal sorte que não perturbem o entorno.

Em geral, existem duas formas de amenizar reflexões indesejadas em um recinto. A primeira delas é a absorção, mediante a qual se usa matérias que reduzem a energia das reflexões, tornando-as menos dativas. O segundo método é a difusão, consistente em romper as ondas para que se reflita em diferentes direções e evitar assim focalizações do som. Cada uma delas resolve problemas específicos, e geralmente são usados em combinação para lograr um campo sonoro homogêneo (CARVALHO, 2010).

3.7.1.1 Absorção

A onda é absorvida pela superfície, e não retorna energia sonora para o ambiente. Para que haja absorção, a superfície deve ser de material relativamente espesso e poroso, ou então que possa vibrar de forma amortecida com as ondas sonoras. (VALLE, 2009).

A absorção reduz a energia das reflexões ao transformar algumas ondas em outras formas de energia, geralmente calor em movimento. Cada vez que uma onda sonora incide sobre uma superfície, parte da onda é refletida e outra parte é absorvida. Ao coeficiente entre a quantidade de energia absorvida e a incidente se denomina coeficiente de absorção do material, habitualmente representado com a letra alfa (α). Devido à grande diferença de tamanhos que apresentam as longitudes de onda audíveis, desde os 17 mm até os 17 m aproximadamente, os materiais não costumam absorver por igual todas as frequências. Por isto, o coeficiente de absorção se expressa em função da frequência (CARVALHO, 2010).

Materiais porosos: as altas e médias frequências são tratadas com estes tipos de elementos. Também denominados Frictional Absorbers, nelas, as ondas penetram nos orifícios e o atrito das partículas do ar contra as paredes internas do material provoca uma redução em seu movimento, transformando a energia acústica em calor. Os materiais acústicos profissionais costumam construir-se a partir de espumas com esqueleto rígido. Os poros da espuma provocam a absorção por fricção, e o fato de contar com um esqueleto rígido aumenta este efeito: quanto menor é o movimento das partículas do material, maior é o movimento relativo do ar contra elas, e portanto, maior é a absorção. Sem embargo, este tipo de material tem pouco ou nenhum efeito nas frequências mais baixas. Para comprimentos de ondas elevadas os pequenos poros são virtualmente invisíveis, as ondas se refletem como se incidissem sobre uma parede lisa (CARVALHO, 2010).

Espessura e distância: A espessura do material e a distância entre este e a parede afetam a sua capacidade de absorção. Nas paredes do recinto existem máximos de pressão. Isto quer dizer que nestes mesmos pontos se produzem um mínimo na velocidade das partículas de ar, já que no momento em que estas alcançam a máxima excursão desde seu ponto de partida, sua velocidade é zero para iniciar o caminho de volta. Portanto, se o material situa-se a uma distância da parede de um quarto do comprimento de onda ($1/4$), estará localizado no ponto onde maior é a velocidade das partículas, aumentando o atrito e com isto a absorção. Em resumo, a largura da banda e a capacidade de absorção dos materiais porosos

aumentam proporcionalmente à espessura do material e conforme exista um espaço de ar entre o material e a parede (CARVALHO, 2010).

Atenuação dos sons graves: São os dispositivos utilizados para amenizar as baixas frequências. Estas ondas são grandes, com muita energia e, portanto, são as mais difíceis de lidar. Existem dois métodos de absorção: (i) as armadilhas ativas e, (ii) as armadilhas passivas. As primeiras baseiam seu funcionamento em utilizar certos elementos (geralmente painéis rígidos e flexíveis) que entram em ressonância ao incidir sobre os painéis a onda sonora, transformando a energia acústica em movimento. As segundas geralmente estão construídas com espumas muito densas que atuam em função do tamanho do artefato e sua localização (geralmente nas esquinas), impedindo que as ondas cresçam nas esquinas amortizando sua energia (CARVALHO, 2010).

3.7.1.2 *Difusão*

O segundo método de amenizar as reflexões indesejáveis é a difusão, seu objetivo consiste em evitar as focalizações do som, dispersando os raios sonoros em múltiplas direções. Para tanto, os difusores geralmente contém formas geométricas de variados tamanhos e disposições, com o objetivo de que a onda seja refletida de maneira distinta em cada uma das formas e assim obter um campo sonoro mais homogêneo. Quanto mais variado os tamanhos, maior será a faixa de frequências que ela será efetiva (CARVALHO, 2010).

Na difusão, a superfície funciona, para o som, da mesma maneira que uma parede branca fosca age para a luz: as ondas não são absorvidas, e sim espalhadas para todas as direções (VALLE, 2009).

Não se tratam acusticamente somente recintos fechados, mas também, na medida do possível, espaços abertos, ao ar livre.

De acordo com VALLE (2009), quase nunca é encontrado um desses comportamentos (absorção e difusão) puro. Uma parede nunca é 100 % preta ou absorvedora, nem 100 % branca ou difusora. Também não existe isolamento perfeita. Uma parte do som sempre atravessa uma parede, seja fazendo-a vibrar, seja penetrando no material e emergindo do outro lado. Além disso, o comportamento pode variar sensivelmente com a frequência do som. Por exemplo, certa espuma acústica pode chegar facilmente a 100 % de absorção nas frequências médias e altas, mas não passar de 10 % de absorção no extremo grave.

3.7.2 Isolamento Acústico

Isolar acusticamente um recinto fechado consiste em bloquear os ruídos externos ao mesmo a patamares compatíveis com a atividade a ser desenvolvida no seu interior. Nestes termos, a recíproca é verdadeira: se for um recinto de produção de altos níveis de ruído interno, que esses ruídos sejam bloqueados para o exterior a patamares compatíveis com as normas pertinentes. (CARVALHO, 2010).

A transmissão da energia sonora de um ambiente para outro, sejam os dois fechados ou mesmo um fechado e outro aberto, se dá por meio de três caminhos diferentes (COSTA, 2003):

1. Por meio do ar, pelas aberturas situadas nas portas, nas janelas, nas grades de ventilação etc;
2. Por meio da estrutura da própria construção ou canalizações diversas, onde vibrações se transmitem e podem assumir valores que inviabilizam a utilização de um ambiente para certos tipos de atividades mais acuradas;
3. Através das superfícies limítrofes do meio fechado, com tetos, forros, pisos, paredes, portas e janelas fechadas, etc.

Para o mesmo autor, o isolamento acústico propiciado pelas superfícies de fechamento dos ambientes e mesmo pelas suas indispensáveis aberturas pode ser caracterizado pela chamada atenuação do ruído R, que nada mais é do que a redução da sensação auditiva de um lado para o outro do obstáculo (COSTA, 2003).

VALLE (2009) divide o tratamento acústico em duas partes. Além do isolamento acústico, este autor considera importante o condicionamento acústico, que define como o estabelecimento de uma sonoridade agradável dentro do ambiente, de acordo com seu tamanho e tipo de uso.

3.7.2.1 Atenuação acústica de uma parede simples

O fenômeno da transmissão do som pelas superfícies divisórias, como aquelas que delimitam os ambientes nas construções civis e industriais, tanto no sentido vertical como horizontal, é bastante complexo, pois é devido a três causas diversas (COSTA, 2003):

- Refração da onda sonora, fenômeno que segue as leis análogas à refração da luz e que depende da impedância acústica específica dos meios de propagação (ar-parede-ar);
- Absorção de parte da energia sonora através dos poros do material que constitui a parede;
- Irradiação por vibração da parede.

Na prática, entretanto, limita-se apenas à última causa, pois a energia transmitida pela mesma é muitas vezes superior às ocasionadas pelas causas anteriores, ao menos para as estruturas divisórias usadas normalmente.

3.7.2.2 Atenuação acústica de uma parede dupla

O uso de paredes duplas ou até triplas separadas simplesmente por uma camada de ar constitui-se numa solução econômica para obtenção de grandes atenuações. As duas paredes sujeitas às múltiplas reflexões de suas superfícies internas entrarão em ressonância com o ar entre elas enclausurado, e a atenuação global do sistema passa a funcionar como se o conjunto fosse uma só massa (COSTA, 2003).

Para evitar o comprometimento do isolamento, COSTA (2003), sugere algumas soluções, tais como restringir as múltiplas reflexões entre as duas paredes, capeando-as internamente com material absorvente, adotando-se uma cortina intermediária de material absorvente, ou mesmo preenchendo o espaço entre as paredes com material absorvente de baixa rigidez para evitar o acoplamento mecânico entre as mesmas. Este proceder é comumente adotado em paredes duplas opacas e com espaço suficientemente grande. Uma segunda solução que o autor sugere, é evitar que as frequências naturais de vibração das paredes sejam idênticas, de modo a reduzir o acoplamento vibratório das mesmas, adotando-se paredes de espessuras diferentes, ou mesmo de materiais diferentes. Este proceder é comumente adotado em janelas ou visores com dois ou mais vidros para aumentar o isolamento acústico.

Como terceira solução, evitar o paralelismo das duas ou mais paredes, no caso de janelas e visores de vidro duplos ou mesmo triplos. No caso de paredes de vidro, a absorção de energia sonora pode ser aumentada no intervalo entre as lâminas, colocando-se material

absorvente na periferia e diminuindo-se a rigidez das lâminas por meio da montagem das mesmas em material resiliente como borracha ou feltro (COSTA, 2003).

4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Os experimentos deste trabalho foram realizados no Laboratório de Catálise, Energia e Meio Ambiente (LCEM), do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP) da Universidade Tiradentes (UNIT), tendo como parceiro o Laboratório de Catálise (LABCAT) do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA). A utilização da câmara de precipitação durante as preparações das amostras de catalisadores e as caracterizações Termogravimetria (TG/DTA) e Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-Visível (DRS) foram realizadas no LCEM/ITP-UNIT e LSICROM/ITP-UNIT, respectivamente. As caracterizações Difractometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDX), e Redução Termoprogramada (TPR) foram realizadas no LABCAT-UFBA.

4.1 A câmara de precipitação

Neste trabalho, foi adotado um modelo de câmara de precipitação, conforme a Figura 7, com o objetivo de preparar fotocatalisadores na presença de som, os quais foram comparados com os catalisadores sintetizados em um ambiente aberto em laboratório, sem aplicação de som. Tal proposta foi baseada no modelo de câmara utilizado por PETRAGLIA (2008), que a desenvolveu para testar a influência das vibrações acústicas no desenvolvimento de organismos vegetais.

A câmara de precipitação foi utilizada com o intuito de uniformizar a distribuição das vibrações sonoras, possuindo corpo duplo de material plástico PVC, entre os quais foi preenchido com espuma, para maximizar o isolamento. Possui um volume de 300 L, forma de tronco de cone, medindo 90 cm de altura, base superior de 65 cm de diâmetro, e base inferior cujo diâmetro possui 50 cm. Além disso, é vedada e possui tampa dupla de vidro, isolando assim os ruídos internos e permitindo a visualização dos experimentos, quando necessário.



Figura 7: Câmara de precipitação: vista frontal e superior, respectivamente.

A câmara de precipitação foi equipada com dois alto-falantes BRAVOX, modelo B3X50, de potência máxima 80 W, alocados estrategicamente, de maneira que favoreça a uniformidade sonora no interior do recipiente. Tais alto-falantes são conectados a um amplificador de 40 W da marca NCA, modelo AB-100R4, o qual recebe as frequências sonoras através de um MP3 da marca Sony. A Figura 8 mostra um esquema da parte interna da câmara.

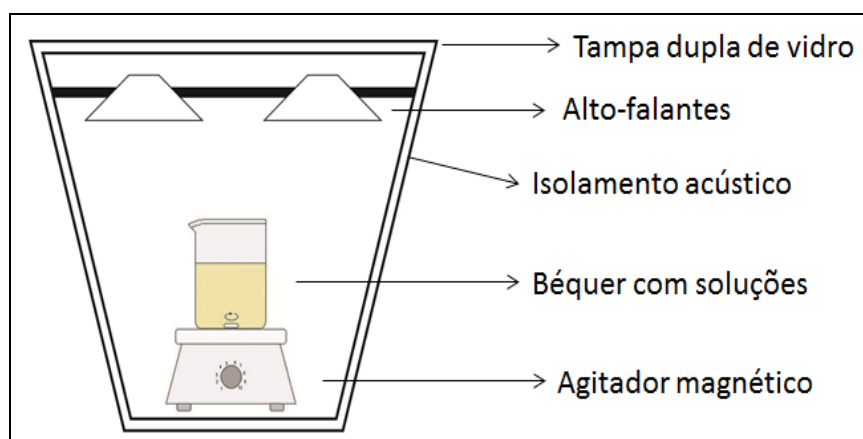


Figura 8: Esquema da câmara de precipitação internamente.

As frequências sonoras foram geradas no estúdio de som do Centro de Comunicação Social (CCS) da Universidade Tiradentes (UNIT), e todos os arquivos obtidos foram convertidos para MP3.

Dentro da câmara, além dos alto-falantes, foi colocado um agitador magnético Fisatom 752A, para a agitação constante da solução preparada. Esta solução foi alimentada com reagentes, através de mangueiras de silicone, por uma bomba peristáltica ISMATEC ISM830. O pH da solução foi monitorado por um pHmetro Micronal modelo B474.

4.2 Preparação de Fotocatalisadores

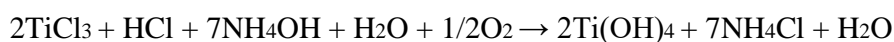
Foram preparados óxidos de TiO₂, sem som e com aplicação de som na região do audível. Uma parte destas amostras de TiO₂, preparadas com e sem som, foram impregnadas com 10 % de Níquel. Para uma melhor compreensão, a Tabela 1 contém a nomenclatura das amostras utilizadas neste trabalho.

Tabela 1: Nomenclatura para os fotocatalisadores.

Amostras	Descrição
TiO ₂ _semsom	TiO ₂ preparado sem som;
TiO ₂ _174Hz	TiO ₂ preparado com 174Hz;
TiO ₂ _5KHz	TiO ₂ preparado com 5KHz;
TiO ₂ _15KHz	TiO ₂ preparado com 15KHz;
TiO ₂ /Ni_semsom	TiO ₂ preparado sem som, impregnado com Níquel;
TiO ₂ /Ni_174Hz	TiO ₂ preparado com 174Hz, impregnado com Níquel;
TiO ₂ /Ni_5KHz	TiO ₂ preparado com 5KHz, impregnado com Níquel;
TiO ₂ /Ni_15KHz	TiO ₂ preparado com 15KHz, impregnado com Níquel;

4.2.1 Fotocatalisadores preparados sem som

A metodologia utilizada para obtenção dos pós foi proposta por ZHANG *et al.* (2007), mediante a Reação 1.



Para o preparo das amostras de TiO_2 , sem a influência do som, em um béquer, foi colocado 300 mL de água deionizada, em seguida adicionado Ácido Clorídrico (HCl) na proporção 1:1 para reduzir o pH até 1,0, o qual foi monitorado por um pHmetro marca Micronal modelo B474. A solução foi preparada sob agitação constante, através de um agitador magnético Fisatom, modelo 752A. Então, acrescentou-se uma alíquota de 54 mL de Tricloreto de Titânio (TiCl_3) P.A. a 15 %. Em seguida, utilizando uma bomba peristáltica, acrescentou-se a solução de Hidróxido de Amônio (NH_4OH) 0,5 M, iniciando assim o processo de precipitação, sendo interrompido quando o pH atingiu o valor 8,0, mantendo a agitação por mais 10 minutos.

O precipitado descansou por 24 horas e então foi filtrado por uma bomba de vácuo Fisatom, modelo 820, lavado com 3 L de água deionizada. Após esse procedimento, o precipitado foi levado à estufa, de marca Nova Ética, para a secagem a 110 °C, por 48 horas.

A calcinação das amostras foi realizada utilizando um reator de quartzo e um calcinador da marca THERMA, modelo TH 2031P-201, onde foi programada a rampa de temperatura detalhada na Tabela 2.

Tabela 2: Rampa de Temperatura de Calcinação das amostras, em fluxo de ar de 30 mL.min⁻¹.

Temperatura de Calcinação (°C)	Rampa de Temperatura (°C)	Tempo (h)
500	30- 200	1
	200 – 450	1/2
	450 - 500	1/2
	500	4

4.2.2 Fotocatalisadores preparados com som

Os fotocatalisadores preparados com aplicação de som seguiram os mesmos procedimentos da preparação sem som, sendo que a síntese daqueles foi realizada dentro da câmara de precipitação, cuja estrutura foi detalhada anteriormente.

Foram aplicadas três frequências de som sobre as amostras: 174 Hz, 5000 Hz e 15000 Hz, a fim de avaliar diferentes faixas de som na região do audível.

O estudo dos efeitos do som sobre os organismos orgânicos e inorgânicos ainda é pouco discutido no meio científico. O objetivo deste trabalho é averiguar os mecanismos de ação e

estabelecer uma relação de ressonância e de causa e efeito, lineares ou não, entre processos vibratórios acústicos e a química inorgânica, especificamente no processo de formação de um precipitado e como este influencia nas propriedades estruturais, texturais e superficiais de sólidos com propriedades fotocatalíticas.

4.2.3 Impregnação de Níquel

Para a impregnação de Níquel, separou-se uma parte de cada amostra de titânia obtida nas preparações sem o som e utilizando a radiação sonora. Uma quantidade de Nitrato de Níquel foi dissolvida em água deionizada em volume suficiente apenas para saturar o precursor em pó de TiO₂. Calculou-se de forma que, fosse impregnado 10 % de Ni para a quantidade de Ti.

Após a impregnação, cada amostra dopada com Níquel foi levada à estufa por 24 horas a 110 °C e novamente calcinada a 500 °C, seguindo a rampa de temperatura apresentada na Tabela 3.

Tabela 3: Rampa de Temperatura de Calcinação das amostras dopadas de Ni.

Temperatura de Calcinação (°C)	Rampa de Temperatura (°C)	Tempo (h)
500	30 - 200	1
	200 - 450	1/2
	450 - 500	1/2
	500	2

4.3 Caracterização dos Fotocatalisadores

4.3.1 Difração de Raios X

O Difratoograma de Raios X é um equipamento importante na caracterização de um catalisador, pois descreve características da estrutura do composto estudado. Além disso, é utilizada frequentemente para a identificação de fases em amostra de material desconhecido, para análise quantitativa de fases, para a determinação do tamanho de cristalitos e da cristalinidade de um material. Pode ser aplicada ainda para medir a microdeformação e a tensão em peças de aço, para caracterizar substratos e depósitos metálicos em microeletrônica

e para estudar a variação de propriedade dos materiais com temperatura, pressão e atmosfera (SCHMAL, 2011).

A difração de Raios X possibilita uma análise qualitativa das estruturas químicas presentes nos materiais, determinando o arranjo dos átomos, comprimentos e ângulos de ligação das estruturas cristalinas dos sólidos. Neste trabalho, os difratogramas de Raios X das amostras dos catalisadores foram obtidos através do método de pó, em um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000 do Laboratório de Catálise, do Instituto de Química da UFBA. Tal equipamento utiliza filtro de Níquel e radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$, submetida a uma tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, varredura 2θ de 5° a 80°C , a uma taxa de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em escala de 10.000 cps.

O tamanho do cristalito das amostras obtidas foi calculado pelo alargamento da linha de difração de raios-X de acordo com a Equação de Scherrer (Equação 2).

$$D = 0,9 \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta_B \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

- D é o tamanho de cristalito;
- λ é o comprimento de onda da radiação utilizada ($1,5418 \text{ \AA}$);
- θ_B é o ângulo de Bragg;
- β é a largura a meia altura do pico.

4.3.2 Análise térmica (TG/DTA)

Com o emprego dessas técnicas, estuda-se a decomposição dos precursores e a estabilidade térmica dos catalisadores. Em um equipamento Shimadzu (DTA/DTG/DSC) modelo DTG – 60H, colocou-se uma massa de aproximadamente 10mg da amostra do pó precursor, em cadinho de alumina, entre as temperaturas 26°C e 800°C , numa velocidade de varredura de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em fluxo de N_2 de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.3.3 *Análise Elementar por Espectrometria Dispersiva de Energia (EDX)*

Esta técnica identifica e quantifica o teor de metais nos catalisadores e tem sido empregada por não ser destrutiva e por permitir que vários elementos sejam analisados simultaneamente e com rapidez (FIUZA JÚNIOR, 2012). Esta análise foi realizada sobre as amostras impregnadas e foi utilizado um equipamento Shimadzu, modelo EDX – 720, com fonte de radiação de ródio, operando a 15 KV (Na a Sc) ou 50 KV (Ti a U), e fenda colimadora de 10 mm.

As amostras dopadas com Níquel foram analisadas na forma de pó em suportes de polipropileno com diâmetro de 5 mm, vedados com filme de polipropileno de 5 μm de espessura. Os espectros de fluorescência de raios-X foram coletados sob vácuo.

4.3.4 *Redução Termoprogramada (TPR)*

Esta análise permite determinar o número de espécies redutíveis presentes em um catalisador e a temperatura em que cada redução ocorre; consiste na redução de um sólido por uma mistura de H_2 em Ar ou He, á medida que a temperatura do sistema aumenta linearmente com o tempo. A posição do pico de máxima redução no perfil térmico é determinada pela natureza química e do ambiente dos componentes químicos, e a área reflete a concentração do componente reduzido no sólido (FIUZA JÚNIOR, 2012).

Utilizou-se um equipamento Micromeritics modelo Chemisorb 2720, disponibilizado pelo Instituto de Química (UFBA), equipado com um detector de condutividade térmica, reator de quartzo e sistema de alimentação de gases. Para a análise, houve um pré-tratamento oxidativo inicial de cerca de 10 mg da amostra, a 350 °C sob vazão de ar sintético (28 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) por 1 hora, com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Em seguida, a amostra é resfriada e submetida a uma mistura redutora de gases (H_2/Ar), numa vazão de 25 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, e aquecida até 1000 °C, numa taxa de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.3.5 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

Durante a fase de produção ou análise de materiais, torna-se necessário analisar sua morfologia, pois permite (REBOUÇAS, 2015):

- Entender as correlações microestrutura – defeitos – propriedades;

- Predizer as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas.

A morfologia, identificação dos elementos químicos e tamanhos das partículas dos fotocatalisadores em forma de pó foram analisadas com o uso de um equipamento Bruker, modelo S – 3400N, utilizando-se uma tensão de aceleração de 15 KV e detectores de elétrons secundários e retroespalhados.

4.3.6 Espectroscopia de refletância difusa UV-visível (DRS)

A técnica de caracterização ótica de absorção da radiação na região do ultravioleta (190-380 nm) e do visível (380-800 nm) é amplamente usada para caracterizar os catalisadores, em que a absorção de luz está diretamente relacionada com mudança no estado energético dos elétrons de valência que são promovidos de seu estado fundamental a estados de energia elevada. Uma vez que a absorção da radiação resulta da excitação dos elétrons participantes da ligação química, os comprimentos de onda λ dos picos de absorção podem ser relacionados com os tipos de ligações das espécies em estudo (SCHMAL, 2011).

A espectroscopia de refletância difusa na região do UV-visível, na faixa de 200 a 800nm, foi realizada com espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV 2600, de duplo feixe, tendo como referência a amostra BaSO₄.

4.4 Reações fotocatalíticas

Os testes fotocatalíticos foram realizados na degradação do corante azul de metileno, como reação modelo. A Figura 9 representa o reator fotocatalítico utilizado para o estudo. As reações ocorreram num reator cilíndrico encamisado de vidro, com capacidade para tratar até 300 mL de solução, utilizando os fotocatalisadores em suspensão na solução. Foi utilizada uma lâmpada ultravioleta UVA 365 nm (Philips® PL-S de 9W/01/2P), a qual foi imersa na solução, no reator de vidro. SOARES SOBRINHO (2014) fez experimentos semelhantes, com um reator com capacidade para 100 mL, onde também utilizou uma lâmpada ultravioleta.

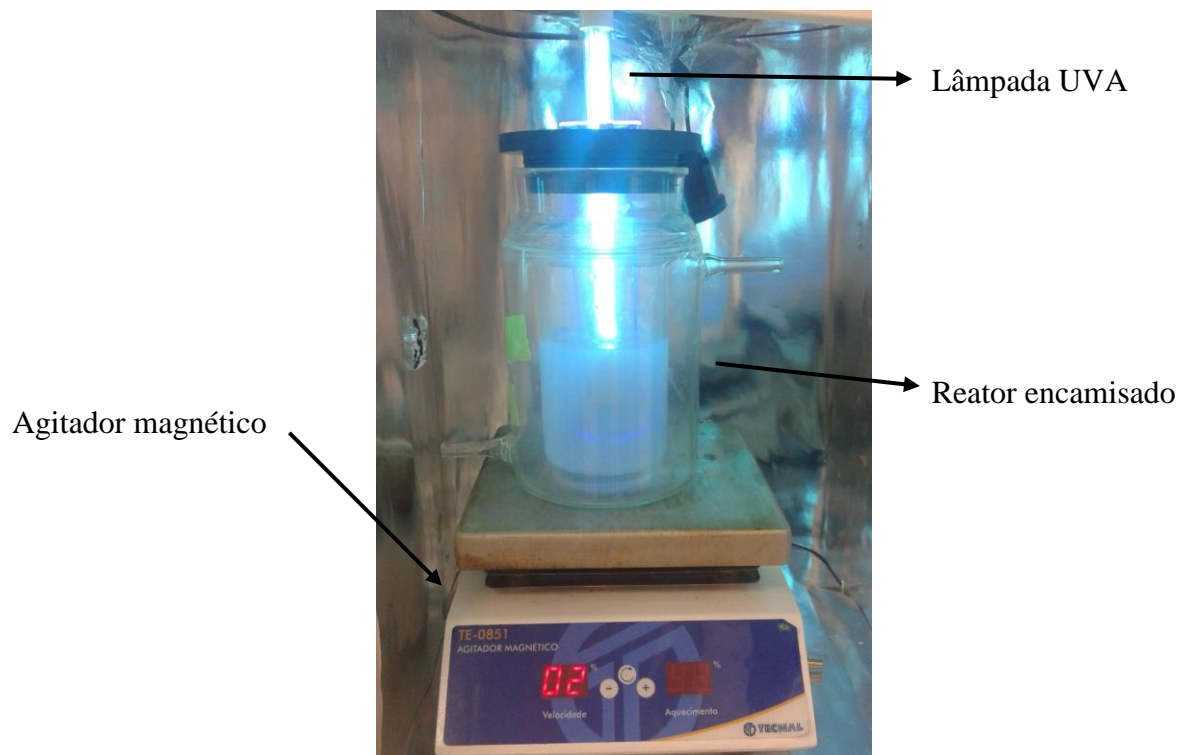


Figura 9: Sistema para reações fotocatalíticas

Assim, os testes de descoloração do azul de metileno com luz ultravioleta foram realizados, nas condições descritas anteriormente, comparativamente entre as amostras, variando-se a concentração inicial de corante, em 1 mg.L^{-1} e 10 mg.L^{-1} . A dosagem de catalisador utilizada nos experimentos foi de $0,5 \text{ g/L}$ em um volume de solução de 300 mL .

Antes de iniciar a reação, o sistema ficou sob agitação por 30 minutos, para atingir o equilíbrio de adsorção. Em seguida, as reações foram conduzidas por 120 minutos e alíquotas de $3,5 \text{ mL}$ foram retiradas nos tempos 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60 e 120 minutos, para a análise da degradação do corante.

A eficiência do processo de descoloração foi medida utilizando o mesmo espectrofotômetro no UV/Vis digital (HITACHI UV-2600) adotado para as medidas da caracterização DRS, com leitura no comprimento de onda de máxima absorbância do corante, $\lambda = 665 \text{ nm}$, da mesma forma que HONÓRIO *et al.* (2014) fez em seu trabalho. Para isso, cada alíquota retirada da reação fotocatalítica foi colocada em uma cubeta, dentro do espectrofotômetro, onde foi comparada com uma outra cubeta com água deionizada.

A porcentagem de descoloração foi obtida através da Equação 3:

$$\% \text{Descoloração} = \frac{\text{Absorbância inicial} - \text{Absorbância final}}{\text{Absorbância inicial}} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

A atividade fotocatalítica foi avaliada pelo percentual total de degradação do corante após 120 minutos de reação, e também comparando a velocidade específica de reação (k') obtida na degradação do mesmo, que foi calculada assumindo-se que a reação seja de pseudo-1ª ordem, considerando os primeiros 30 minutos de reação (MORO *et al.*, 2012).

4.4.1 Curva de calibração

Foi construída a curva de calibração, mostrada na Figura 15, para o corante azul de metileno, baseada na Lei de Beer-Lambert, que relaciona a absorbância à concentração do corante no comprimento de onda 665 nm, onde há a maior intensidade de absorbância. Foram realizadas réplicas de algumas condições experimentais e o erro experimental não ultrapassou 10 % (coeficiente de variação).

Para a construção da curva analítica, foram preparadas soluções do corante azul de metileno com as concentrações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12 mg.L⁻¹, seguindo de posteriores análises no espectrofotômetro digital HITACHI U-1800, onde iniciou-se os experimentos, com varredura de 200 a 700 nm.

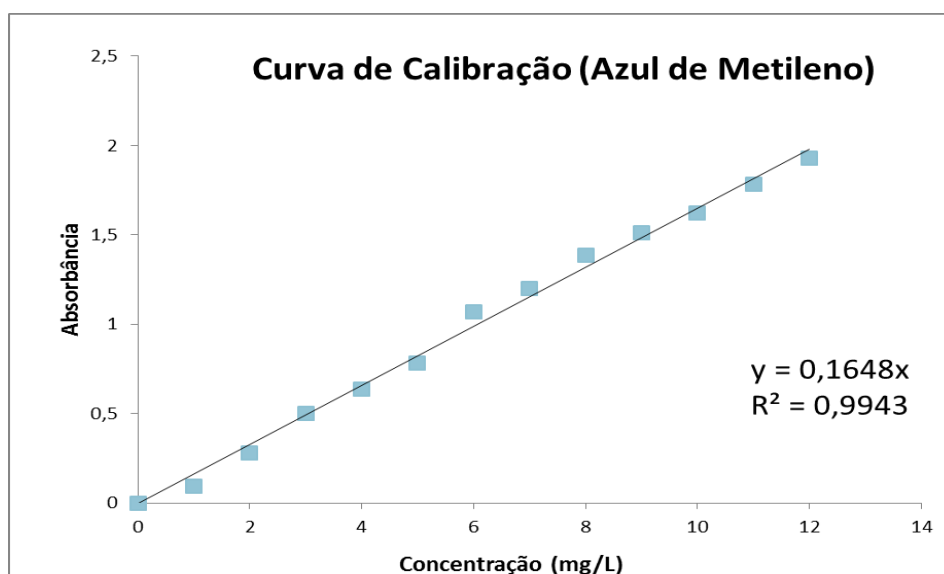


Figura 10: Curva de Calibração do Azul de Metileno

Com base na Figura 10, pôde-se observar que a curva de calibração apresenta uma forma linear com os pontos obtidos das concentrações das soluções analisadas, e que a margem de erro foi pequena, tendo em vista que o coeficiente linear (R) apresentou um valor muito próximo de 1, aproximadamente 0,9943, indicando uma boa precisão dos dados experimentais.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização de TiO₂

5.1.1 Difração de Raios X

O conhecimento da estrutura de um catalisador é de suma importância, assim como a dimensão dos seus cristalitões. A técnica de difratometria de Raios X foi utilizada como ferramenta para verificar as fases cristalinas presentes nos sólidos. A Figura 11 apresenta os perfis de Raios X dos precursores de TiO₂ secos a 100 °C, não calcinados.

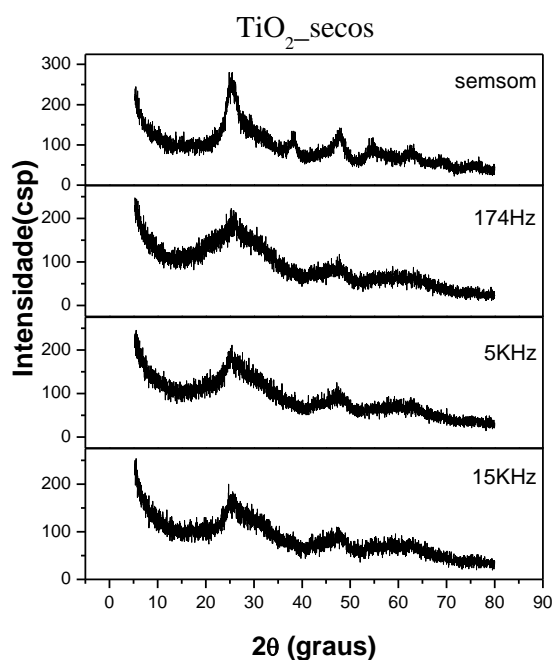


Figura 11: Difratogramas dos precursores de TiO₂ secos a 100 °C.

Os difratogramas dos precursores de TiO₂ não calcinados são típicos para materiais amorfos, o que prova a necessidade da calcinação para ordenação dos átomos no cristal e obtenção de uma fase cristalina (SILVA *et al.*, 2013). Os perfis mostram picos mais expressivos em 25° e 48°, em um ângulo de 2θ, referentes à fase cristalina anatase, porém percebe-se que são picos de pouca intensidade e bases largas, indicando pobre cristalização do catalisador. Observa-se também que os óxidos preparados na presença de som apresentaram

menor intensidade em seus picos, indicando uma influência das ondas sonoras aplicadas sobre a forma do material não calcinado.

A Figura 12 mostra os difratogramas das amostras de TiO_2 sem som e com aplicação de som de 174, 5000 e 15000 Hz, calcinadas a 500 °C.

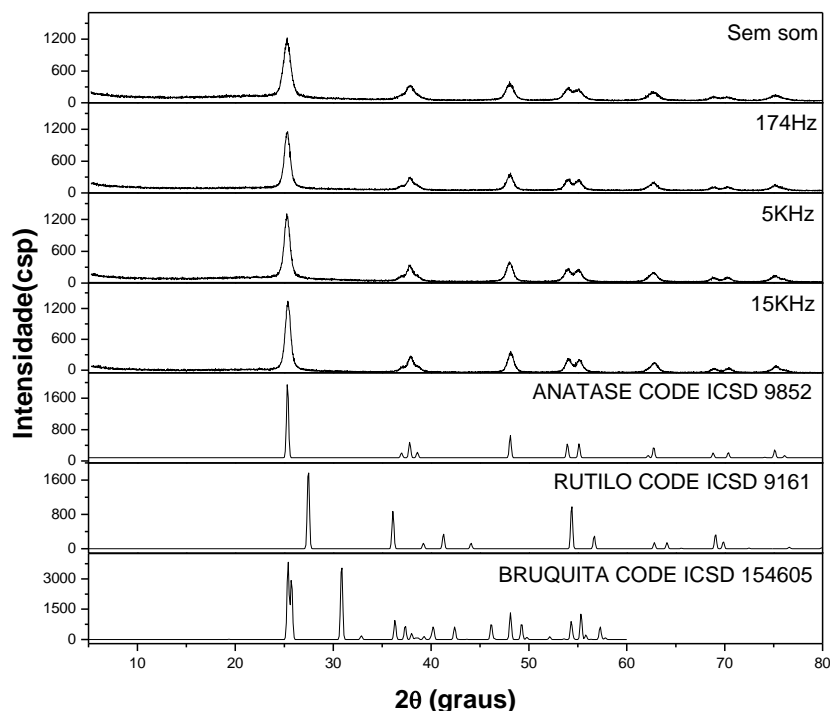


Figura 12: Difratogramas das amostras calcinadas a 500 °C: TiO_2 sem som; TiO_2 _174Hz; TiO_2 _5KHz; TiO_2 _15KHz; Padrão Anatase; Padrão Rutilo; Padrão Bruquita.

Observa-se que todos os picos de difração mostraram a formação da fase cristalina anatase que estão perfeitamente indexados conforme o código de referência da ficha padrão ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) 9852. A estrutura anatase é confirmada pela presença dos picos de difração, cujos picos característicos, em um ângulo 2θ , são de 25, 38, 48, 54, 55 e 63°, sendo que o ângulo de 25° representa o pico de maior intensidade para esta fase. As amostras submetidas a 5 KHz e 15 KHz apresentaram o pico do ângulo de 25° mais intenso que nos difratogramas das amostras sem som e TiO_2 _174Hz, e a base deste pico um pouco mais estreita, o que pode ser atribuído à influência da onda sonora ao qual o óxido foi submetido, proporcionando um maior grau de cristalinidade ao pó.

A Tabela 4 mostra o tamanho do cristalito de cada amostra analisada, obtida a partir da Equação de Scherrer. O tamanho do cristalito formado é maior à medida que a frequência de som aplicada na preparação dos óxidos aumenta.

Tabela 4: Tamanho do cristalito das amostras calcinadas.

Amostras	D _{DRX} (nm)
TiO ₂ _semsom	8,745736
TiO ₂ _174Hz	10,48224
TiO ₂ _5KHz	10,85046
TiO ₂ _15KHz	12,11962

A Figura 13 apresenta os difratogramas das amostras de TiO₂ preparadas com e sem som, dopadas com Níquel, calcinadas a 500 °C, que também exibiram perfis de picos de formação de fase cristalina anatase. Observa-se que os óxidos preparados com som de 174, 5K e 15 KHz, impregnados com Níquel, apresentaram pico do ângulo de 25° mais intenso que no difratograma da amostra dopada sem som, e a base deste pico um pouco mais estreita, seguindo o mesmo perfil das amostras puras, onde houve influência das ondas sonoras aplicadas aos óxidos, deixando o material mais cristalino.

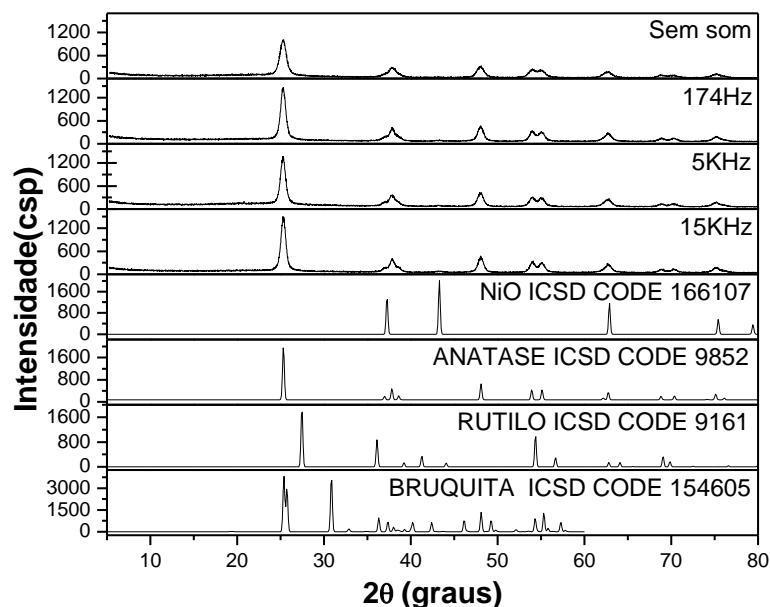


Figura 13: Difratogramas das amostras calcinadas a 500 °C dopadas com Níquel: TiO₂ sem som; TiO₂ 174Hz; TiO₂ 5KHz; TiO₂ 15KHz; Padrão Anatase; Padrão Rutilo; Padrão Bruquita.

A Tabela 5 mostra o tamanho do cristalito de cada amostra analisada, obtida a partir da Equação de Scherrer. O tamanho do cristalito formado é maior à medida que a frequência de som aplicada aumenta.

Tabela 5: Tamanho do cristalito das amostras dopadas calcinadas.

Amostras	D_{DRX} (nm)
TiO ₂ /Ni_som	8,589762
TiO ₂ /Ni_174Hz	10,62584
TiO ₂ /Ni_5KHz	10,62792
TiO ₂ /Ni_15KHz	12,71816

Em todas as amostras estudadas, puras e impregnadas, não foi observada a formação da fase rutilo nos difratogramas.

5.1.2 Análise Térmica (TG/DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica em que a temperatura de uma amostra é comparada com a temperatura de um material inerte termicamente. As variações de temperatura na amostra são devidas às transições entálpicas ou reações endotérmicas ou exotérmicas representadas em forma de picos, os quais podem ser atribuídos à mudança de fase, desidratação, inversão da estrutura cristalina e outras reações químicas (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

Os materiais não calcinados de TiO₂ obtidos foram submetidos à técnica TG/DTA para avaliar a temperatura mínima em que toda a matéria orgânica é eliminada nas amostras (NOGUEIRA, 2014). As curvas de TG e DTA dos precursores do dióxido de titânio secos a 110 °C, não calcinados, estão ilustradas na Figura 14.

Observa-se nas quatro composições analisadas, que há uma perda de massa exibida desde a temperatura ambiente até por volta de 350 °C, sendo que o fotocatalisador preparado sem som apresentou uma perda maior, em torno de 20%, em comparação aos preparados na presença de som, estes em torno de 12 % do seu valor inicial.

Os resultados da DTA dos precursores de catalisadores secos apresentaram um evento térmico representado por um pico endotérmico, entre 30 e 120 °C, característico da desidratação da amostra. Além disso, com excessão do precursor de TiO₂ preparado sem som, os óxidos secos exibiram em sua curva de DTA um pico exotérmico, entre as temperaturas 400 °C e 450 °C, indicando a presença de som na preparação destas amostras. A continuidade da perda de massa pode estar relacionada a reações de decomposição de intermediários, obtendo um produto mais estável com temperaturas acima de 500 °C.

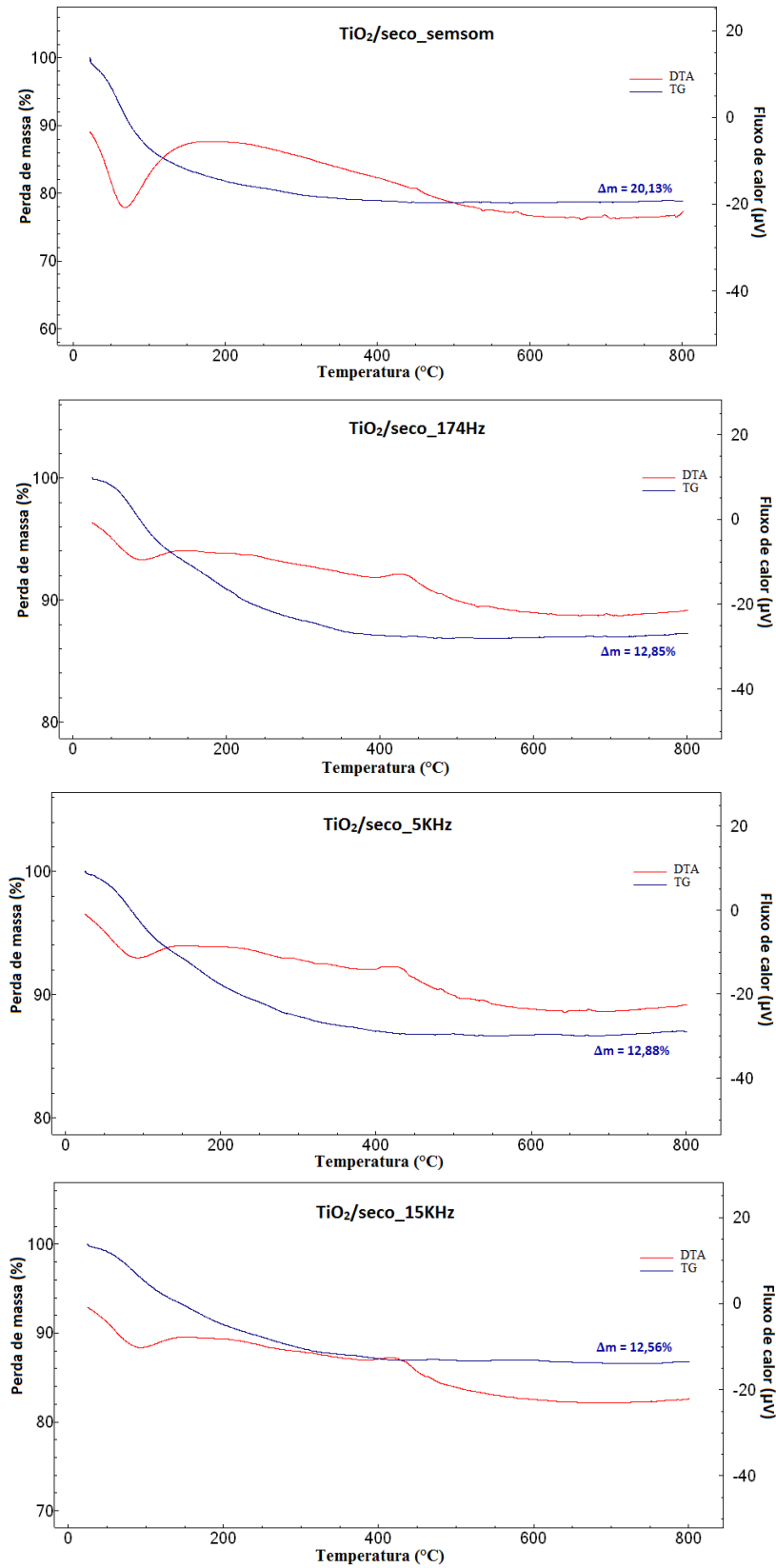
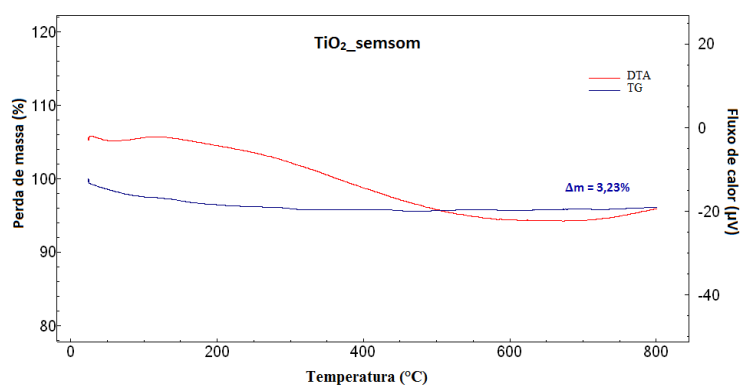
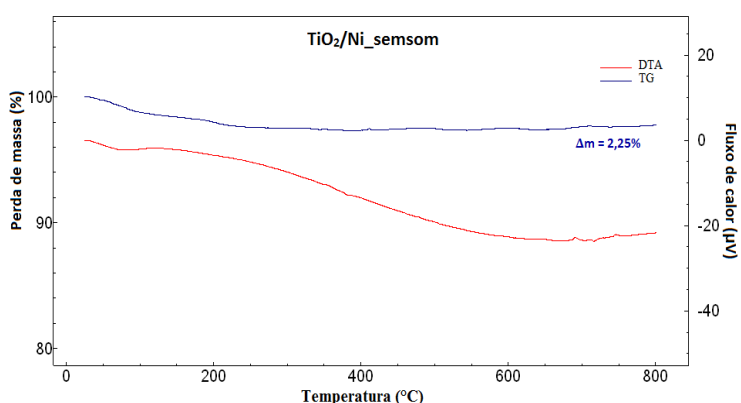


Figura 14: Perfis de perda de massa dos fotocatalisadores secos a 110 °C: TiO₂_semsom; TiO₂_174Hz; TiO₂_5KHz; TiO₂_15KHz, respectivamente.

Através dos resultados obtidos pela análise térmica dos precursores secos, foi possível determinar as temperaturas definitivas da rampa de calcinação a serem aplicadas. Assim, depois de calcinados, os fotocatalisadores foram novamente submetidos ao TG/DTA para verificar se ainda ocorreria perda expressiva de massa. A Figura 15 mostra a curvas de TG e DTA obtida para o TiO_2 _semsom, Figura 15(a), e do TiO_2/Ni _semsom, Figura 15(b), após a calcinação. Os outros sólidos, preparados na presença de som, também apresentaram perfis TG/DTA semelhantes, e estão apresentados no Apêndice 1.



(a)



(b)

Figura 15: Perfis de perda de massa dos fotocatalisadores calcinados: (a) TiO_2 _semsom; (b) TiO_2/Ni _semsom, respectivamente.

Observa-se que as amostras de TiO_2 calcinadas, apresentaram perda de massa total não expressiva, o que pode ser atribuída à calcinação prévia destes óxidos.

5.1.3 Análise Elementar por Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

As amostras dopadas com Níquel foram submetidas à Análise Elementar por Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X. Os resultados da análise mostrados nas

Tabelas 6 e 7 confirmam que o TiO_2 e o Ni estão em maior presença nas amostras, e que os percentuais obtidos experimentalmente são semelhantes aos valores nominais (EDX) de TiO_2 e Ni apresentados, com erro dentro do esperado para a técnica, abaixo de 8,0%.

Tabela 6: Percentuais de TiO_2 presentes nas amostras dopadas de Ni.

Amostras	% TiO_2 (experimental)	% TiO_2 (EDX)	%erro
$\text{TiO}_2/\text{Ni_semsom}$	90,5	92,9	2,7
$\text{TiO}_2/\text{Ni_174Hz}$	85,1	89,7	5,3
$\text{TiO}_2/\text{Ni_5KHz}$	90,3	92,1	1,9
$\text{TiO}_2/\text{Ni_15KHz}$	88,3	91,1	3,1

Tabela 7: Percentuais de Ni presentes nas amostras dopadas de Ni.

Amostras	%Ni (experimental)	%Ni (EDX)	%erro
$\text{TiO}_2/\text{Ni_semsom}$	8,0	8,4	4,9
$\text{TiO}_2/\text{Ni_174Hz}$	7,2	7,7	7,0
$\text{TiO}_2/\text{Ni_5KHz}$	5,3	5,5	3,8
$\text{TiO}_2/\text{Ni_15KHz}$	4,3	4,6	7,6

5.1.4 Redução Termoprogramada (TPR)

Amostras impregnadas com níquel foram submetidas à Redução Termoprogramada e os perfis de TPR- H_2 são apresentados na Figura 16.

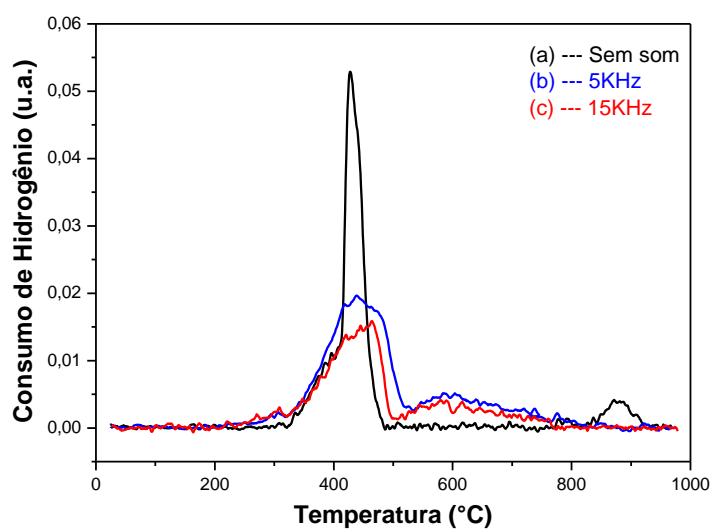


Figura 16: Perfis de TPR- H_2 dos catalisadores preparados com níquel: (a) Sem som (b) Som de 5 KHz e (c) Som de 15 KHz.

Observa-se que a amostra dopada com Níquel preparada sem som apresentou um maior consumo de Hidrogênio, comparando-a às amostras que foram sintetizadas na presença de frequências sonoras. O óxido preparado com som de 15 KHz apresentou menor redução que o submetido ao som de 5 KHz. Estes resultados podem ser explicados pela força de impregnação de níquel, sugerindo que no fotocatalisador obtido sem som, houve maior aderência do níquel à amostra, estando de acordo com os resultados obtidos na análise EDX, onde os óxidos sem som, com som de 5 KHz e com 15 KHz apresentaram teores de níquel de 8,4 %, 5,5 % e 4,6 %, respectivamente.

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o intuito de analisar a morfologia do material sintetizado. As imagens da Figura 17 apresentam as diferenças morfológicas entre as amostras, através das micrografias. O diâmetro médio e a faixa de tamanho destas partículas estão representados na Tabela 8, e foram obtidos através do programa Image Tool, que permite a medição das partículas nas imagens, onde foram medidas um total de 200 partículas por amostra.

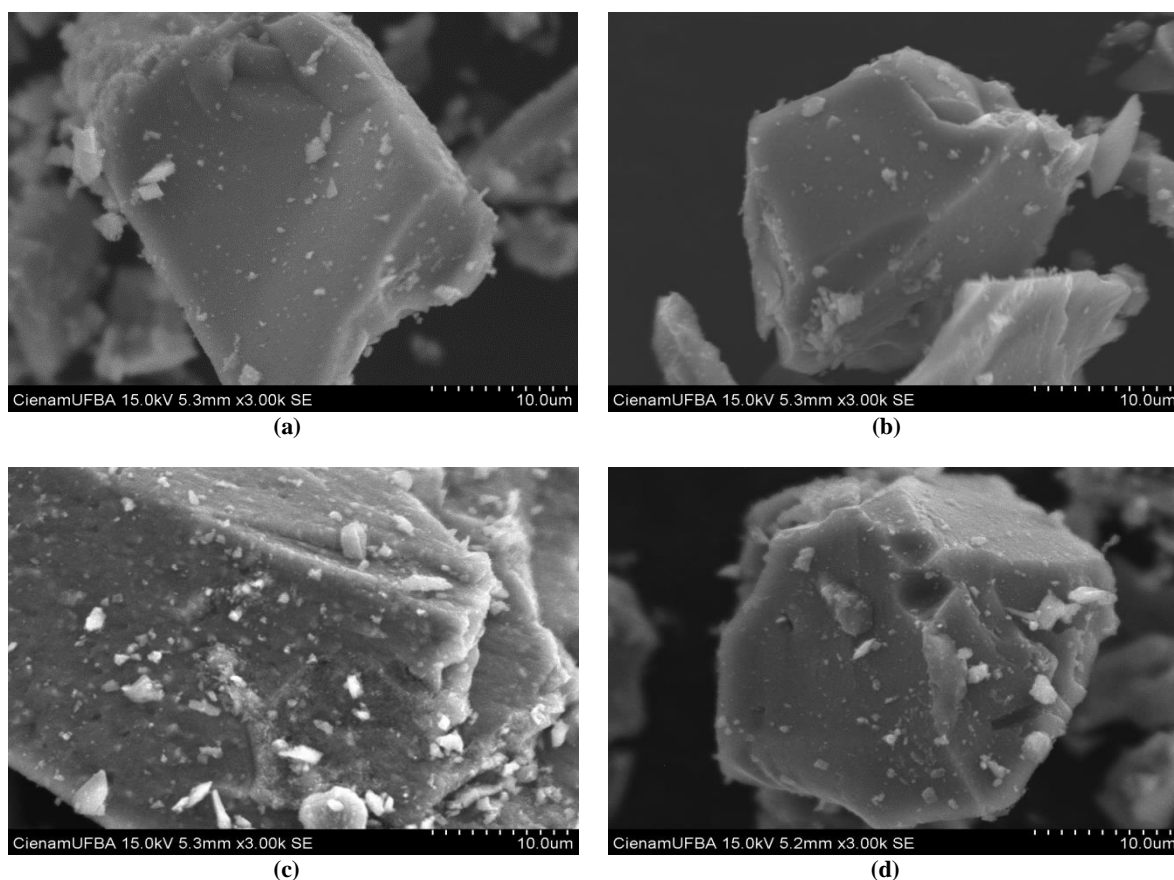


Figura 17: Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras, com aumento de 3000 vezes: (a) TiO_2 _Semson; (b) TiO_2 _15KHz; (c) TiO_2/Ni _Semson; (d) TiO_2/Ni _15KHz.

As micrografias obtidas com outros graus de aproximação são apresentadas no Apêndice 2.

Diante dos dados obtidos, observou-se o efeito da presença de som e da composição do catalisador. Analisando a Tabela 8, a presença de ondas sonoras em sua preparação promoveu uma redução do tamanho da partícula dos óxidos, tanto para o TiO₂ puro, quanto para o TiO₂ impregnado, cujos tamanhos médios foram 13,05 μm da amostra TiO₂_15KHz e 7,87 μm da amostra TiO₂/Ni_15KHz, quando comparados com as amostras preparadas sem o som, onde a amostra TiO₂_semsom obteve um tamanho médio de partícula de 16,94 μm e a TiO₂/Ni_semsom, 13,83 μm. Além disso, os fotocatalisadores impregnados apresentaram partículas menores que as dos óxidos puros, o que sugere uma influência do Níquel na morfologia das amostras.

Tabela 8: Tamanho das partículas na análise MEV.

Amostras	Intervalo do tamanho da partículas (μm)	Tamanho médio da partícula (μm)
TiO ₂ _semsom	0,20 - 85,52	16,94
TiO ₂ _15KHz	1,06 - 78,46	13,05
TiO ₂ /Ni_semsom	0,66 - 93,14	13,83
TiO ₂ /Ni_15KHz	0,37 - 66,92	7,87

5.1.6 Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-Visível (DRS)

Estudos de técnicas que possibilitem a redução da energia de *band gap* (E_g) são realizados desde a década de 70, quando pesquisadores introduziram elementos como metais de transição na estrutura cristalina da titânia, obtendo um estado eletrônico intermediário, permitindo a absorção de comprimentos de onda na região do visível (400 a 800 nm). (MARUSKA e GHOSH 1979; CLAVERIE *et al.* 1981; MALATI e WONG, 1984)

Através dos espectros de DRS da Figura 18, observou-se que todas as curvas de DRS das amostras de TiO₂ puro exibiram perfis parecidos, estando dentro do comportamento esperado, tendendo a absorver na região do ultravioleta do espectro (200 a 400 nm), conforme estudos já existentes na literatura, como por exemplo o trabalho de MAHONEY *et al.* (2015), que prepararam fases mistas de TiO₂ através de uma técnica envolvendo sílica como disco-molde. Observa-se que, neste trabalho, diferentes preparações na presença de som não influenciaram significativamente o comportamento destas amostras para essa caracterização.

De acordo com estudos com titânia dopada com metais, a exemplo do trabalho de LUO *et al.* (2015), que utilizaram Ferro e TiO₂ na degradação do Nitrogênio de águas residuais, e

SANTHOSH & NATARAJAN (2015), que doparam o mesmo óxido com prata, obtendo espectros com comportamentos semelhantes, verifica-se que as amostras impregnadas com níquel apresentaram espectros com absorvância ligeiramente maior na região do visível, indicando a presença do metal, como mostram os triângulos nos espectros. Esses resultados sugerem a obtenção de óxidos com uma porcentagem maior de níquel, uma vez que os fotocatalisadores obtidos neste trabalho foram impregnados com apenas 10 % deste metal. Entretanto alguns pesquisadores indicam que somente a variável composição praticamente não exerce efeito sobre a redução do valor de *band gap* dos catalisadores (OLIVEIRA, 2013).

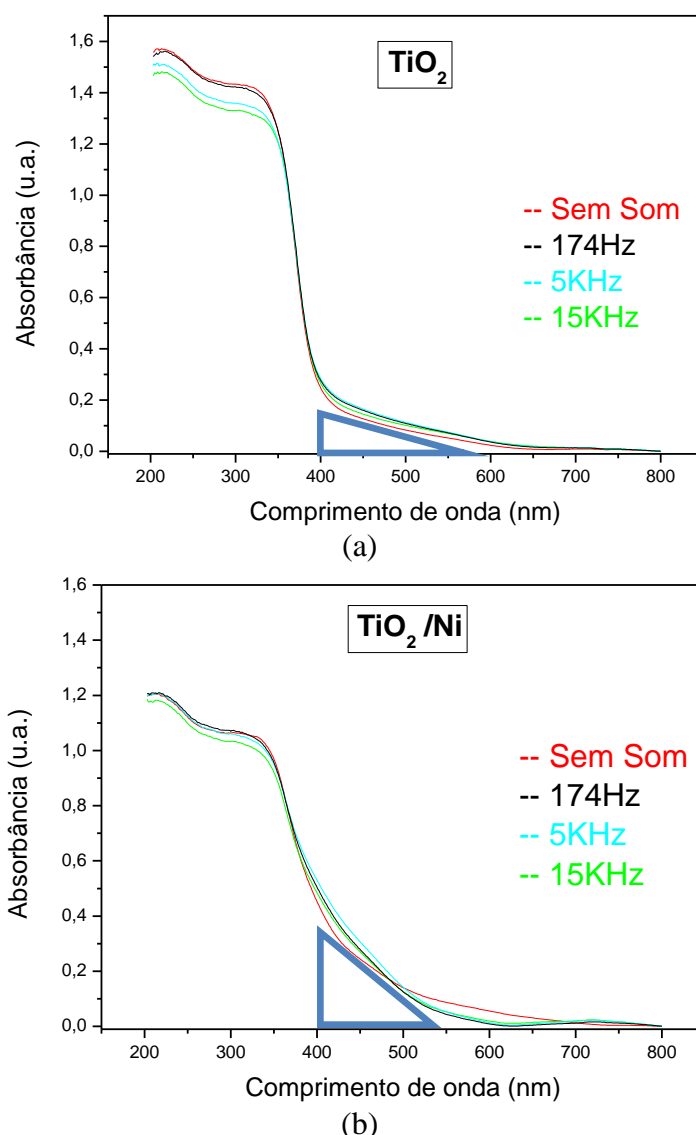


Figura 18: Espectros DRS dos fotocatalisadores (a) TiO_2 e (b) TiO_2/Ni , respectivamente.

É desejável que haja uma redução da energia de *band gap* para promover um aumento da atividade fotocatalítica dos catalisadores sob radiação da luz visível (400-800 nm),

entretanto é importante salientar que a absorção na região do visível, por si só, não garante que o catalisador terá uma boa atividade catalítica (IN *et. al.*, 2006).

A redução da energia de band gap pode ser obtida com o uso de espécies metálicas e não metálicas, porém LIN *et al.* (2009), em suas pesquisas relataram que o melhor mecanismo para a redução da Eg é a dopagem com espécies não metálicas, tais como C, N e S, como também há autores que trabalham com a dopagem de espécies metálicas e não metálicas, como por exemplo Pt/N e Gd/N (HUANG *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2011).

5.1 Testes Fotocatalíticos

Os fotocatalisadores preparados neste trabalho foram aplicados nos experimentos de oxidação fotocatalítica do corante azul de metileno sob radiação ultravioleta, conforme descrito no item 4.4. De acordo com a literatura, podendo citar os trabalhos de MORO *et al.*(2012), ZUNIC *et al.* (2013) e LJUBAS *et al.* (2015), a degradação do corante azul de metileno segue um mecanismo de reação de pseudo-1ª ordem, considerando os primeiros 30 minutos de reação, através da qual é possível avaliar a atividade fotocatalítica, comparando-se a velocidade específica de reação (k') obtida na degradação do mesmo.

A Figura 19 mostra os espectros de absorção no UV-Visível da fotodegradação do corante azul de metileno utilizando óxidos de TiO₂ puros, preparados com som de 15KHz e sem som, nas concentrações iniciais de corante de 1 e 10 ppm, em reações de 120 minutos. Para os demais fotocatalisadores, os gráficos apresentaram perfis semelhantes e portanto serão apresentados no Apêndice 3.

Observou-se que os espectros de absorção do corante azul de metileno mostraram expressiva redução de intensidade durante os 120 minutos de reação, indicando uma descoloração quase completa das soluções, em alguns casos. A concentração inicial do corante influenciou no desempenho dos fotocatalisadores e o aumento da concentração inicial levou a um decaimento mais lento das intensidades dos perfis de absorção. Os fotocatalisadores de TiO₂ puros mostraram-se mais eficientes na descoloração das soluções de azul de metileno do que os fotocatalisadores dopados com níquel.

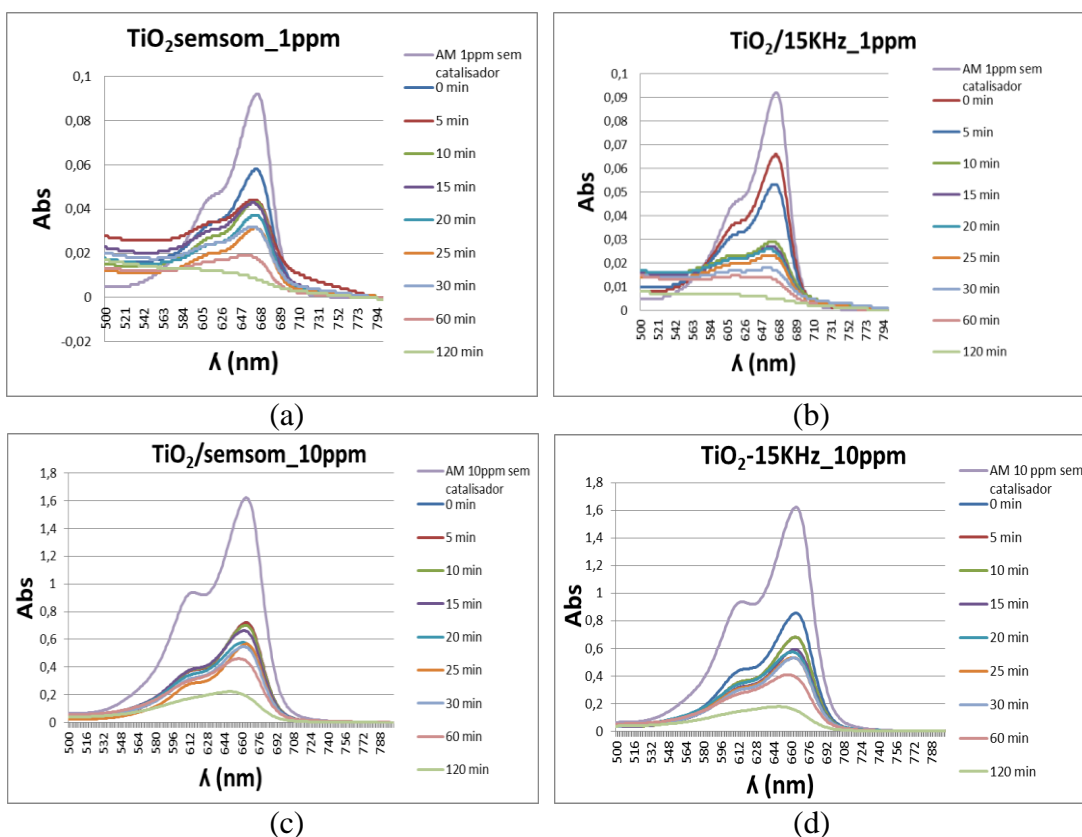


Figura 19: Espectros de absorção UV-Vis da fotodegradação do Azul de Metileno nas concentrações de 1 ppm e 10 ppm, utilizando óxidos de TiO_2 puros: (a) TiO_2 sem som (1 ppm); (b) TiO_2 _15KHz (1 ppm); (c) TiO_2 sem som (10 ppm); (d) TiO_2 _15KHz (10 ppm).

Para uma melhor avaliação dos efeitos das variáveis em estudo, foram utilizados os gráficos de degradação do corante com o tempo, construídos com os valores de absorbância máxima no comprimento de onda de 665 nm, como mostra a Figura 20.

Observa-se que a degradação do corante foi bem expressiva nos primeiros 30 minutos, evidenciando uma rápida cinética para todos os fotocatalisadores, e esta degradação foi maior para a concentração inicial de 1 ppm de corante, Figura 19(a). Nesta concentração, destacam-se os óxidos TiO_2 _5KHz e TiO_2 _15KHz, que exibiram aproximadamente 50 % e 60 % de descoloração, respectivamente, já nos primeiros 15 minutos de reação. Ao final de 120 minutos, considerando todos os fotocatalisadores, obteve-se entre 86 e 92 % de descoloração, na seguinte ordem crescente de atividade : TiO_2 sem som < TiO_2 _174Hz < TiO_2 _5KHz < TiO_2 _15KHz.

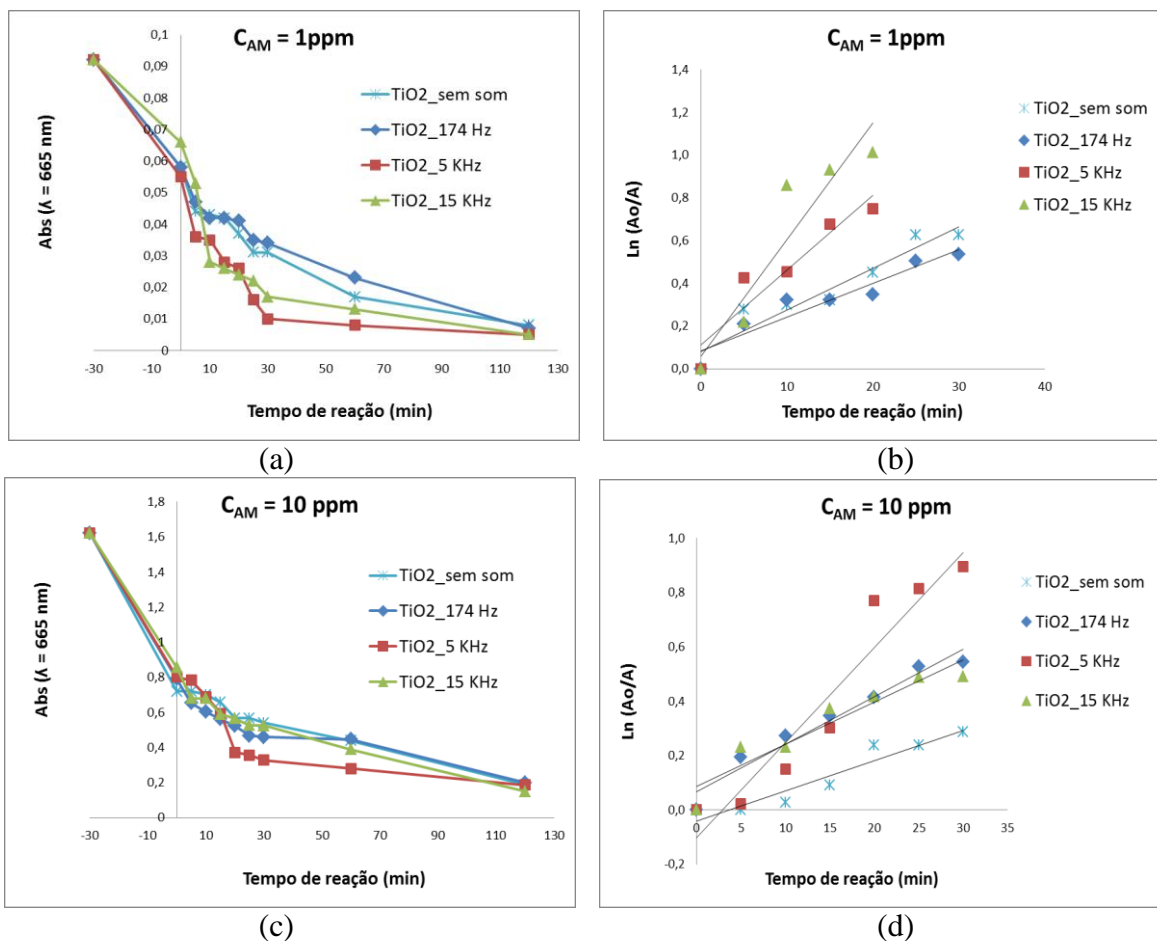


Figura 20: Fotodegradação do Azul de Metileno utilizando óxidos de TiO₂ puros nas concentrações iniciais de (a) 1 e (c) 10 ppm, e transformada linear de pseudo-primeira ordem $\ln(A_0/A)=f(t)$ para os mesmos fotocatalisadores nas concentrações iniciais de (b) 1 e (d) 10 ppm, considerando 30 minutos de reação.

Com o aumento da concentração inicial para 10 ppm, Figura 20(c), observou-se uma redução na descoloração final, bem como na velocidade de reação, para todos os materiais. Os percentuais de descoloração após os 120 minutos de reação ficaram entre 74 e 83%, na mesma ordem de atividade vista anteriormente. Isto mostra um efeito positivo das ondas sonoras no preparo dos fotocatalisadores.

Considerou-se o modelo de reação de pseudo-1^a ordem para descrever as velocidades de reação fotocatalítica nos primeiros 30 minutos de reação, segundo o método das velocidades iniciais. Os valores de R^2 obtidos em todas as reações deste trabalho foram similares aos encontrados por ZUNIC *et al.* (2013), que também estudou a degradação do azul de metileno. Nas Figuras 20(b) e 20(d), as inclinações das retas forneceram os valores da constante de velocidade aparente k' , apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9: Constantes de velocidade aparente de pseudo-1ª ordem, k' , e coeficientes de determinação, R^2 , para a descoloração de azul de metileno em solução aquosa.

Concentração Inicial AM	Fotocatalisador	Pseudo-1ª ordem	
		k' , min^{-1}	R^2
1 ppm	TiO ₂ sem som	0,0195	0,915
	TiO ₂ _174Hz	0,0158	0,898
	TiO ₂ _5KHz	0,0502	0,925
	TiO ₂ _15KHz	0,0547	0,880
10 ppm	TiO ₂ sem som	0,0111	0,914
	TiO ₂ _174Hz	0,0174	0,955
	TiO ₂ _5KHz	0,0349	0,923
	TiO ₂ _15KHz	0,0155	0,898

Observa-se que os fotocatalisadores apresentaram maiores constantes de velocidade de reação na menor concentração inicial, com os óxidos TiO₂_5KHz e TiO₂_15KHz exibindo as maiores taxas de descoloração, 0,0502 e 0,0547 min^{-1} , respectivamente. Os fotocatalisadores TiO₂_sem som e TiO₂_174Hz mostraram as menores taxas, cerca de 2,5 vezes menores do que os catalisadores mais ativos. Pode-se afirmar que a melhor atividade dos óxidos está relacionada com o grau de cristalinidade do fotocatalisador, salientando que as amostras TiO₂_5KHz e TiO₂_15KHz apresentaram em seus difratogramas de Raios-X picos mais intensos e bases mais estreitas, indicando uma maior cristalinidade do material.

Entretanto, ao aumentar a concentração inicial para 10 ppm, as constantes de velocidade diminuíram para todos os materiais, destacando-se apenas o óxido TiO₂_5KHz, que apresentou uma constante de 0,0349 min^{-1} . Resultados semelhantes foram obtidos por SOARES SOBRINHO (2014) em seu trabalho sobre o emprego de óxidos de zinco e titânio na oxidação do corante azul de metileno.

A Figura 21 exibe os gráficos de degradação do corante com o tempo, construídos com os valores de absorbância máxima no comprimento de onda de 665 nm e transformada linear de pseudo-primeira ordem $\ln(A_0/A)=f(t)$ para os fotocatalisadores impregnados com níquel nas concentrações iniciais de 1 e 10 ppm, considerando 30 minutos de reação.

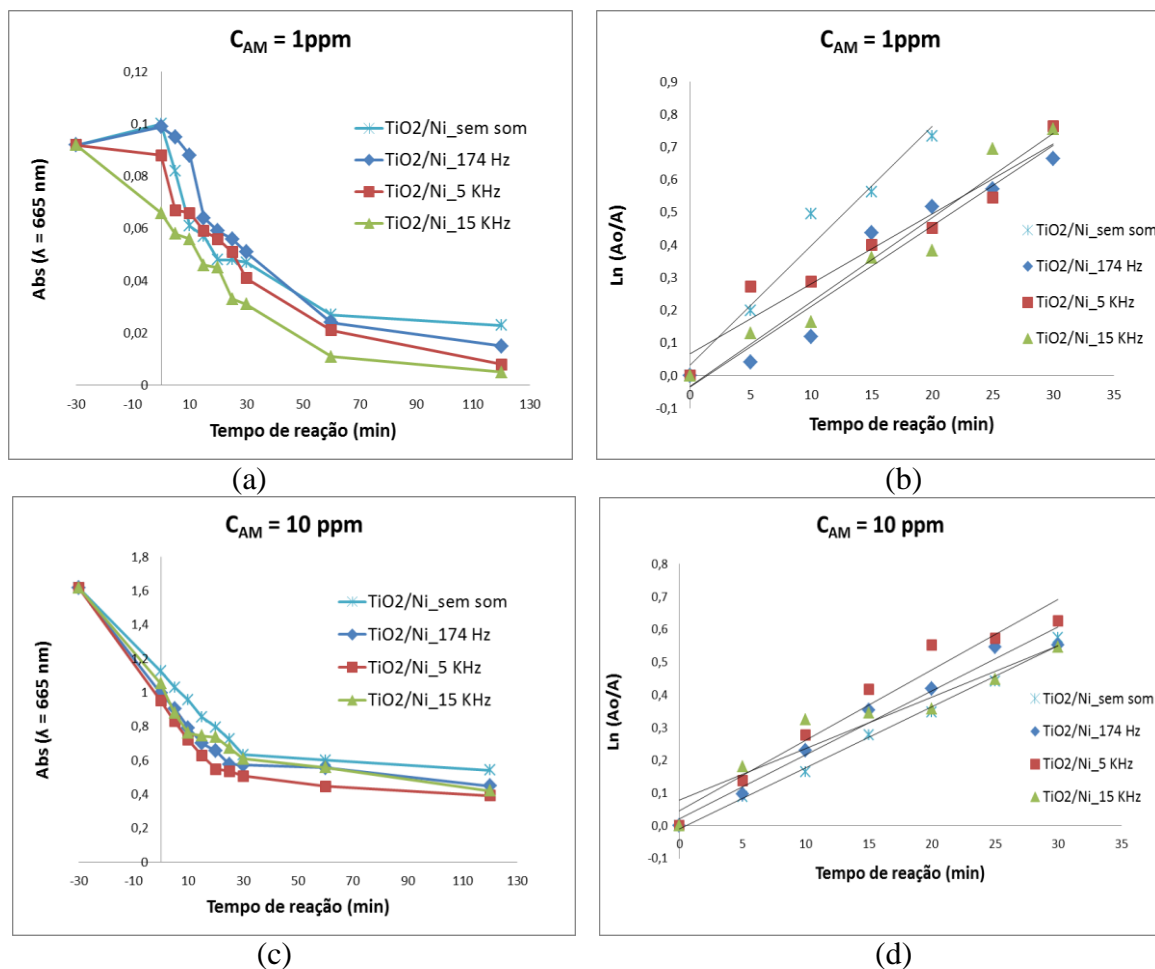


Figura 21: Fotodegradação do Azul de Metileno utilizando óxidos de TiO_2/Ni nas concentrações iniciais de (a) 1 e (c) 10 ppm, e transformada linear de pseudo-primeira ordem $\ln(A_0/A)=f(t)$ para os mesmos fotocatalisadores nas concentrações iniciais de (b) 1 e (d) 10 ppm, considerando 30 minutos de reação.

Observa-se que, ao utilizar óxidos dopados com Níquel, a degradação do corante foi mais lenta comparando com os fotocatalisadores não impregnados. Para a concentração inicial de 1 ppm, Figura 21(a), destaca-se o óxido $\text{TiO}_2/\text{Ni}_{15\text{KHz}}$, que exibiu 50% de descoloração do azul de metileno nos primeiros 15 minutos de reação. Ao final de 120 minutos de reação, considerando todos os fotocatalisadores, obteve-se entre 77 e 92 % de descoloração, na mesma ordem crescente de atividade dos catalisadores de TiO_2 puros.

Com o aumento da concentração inicial para 10 ppm, Figura 21(c), os materiais impregnados apresentaram uma redução na descoloração final, bem como na velocidade de reação, para todos os materiais. Os percentuais de descoloração ficaram entre 52 e 60 %, na mesma ordem de atividade vista anteriormente, ratificando um efeito positivo das ondas sonoras no preparo dos fotocatalisadores.

A Tabela 10 apresenta os valores das constantes de velocidade k obtidas pelas inclinações das retas, considerando o modelo de reação de pseudo-1ª ordem nos primeiros 30 minutos de reação, conforme o método das velocidades iniciais.

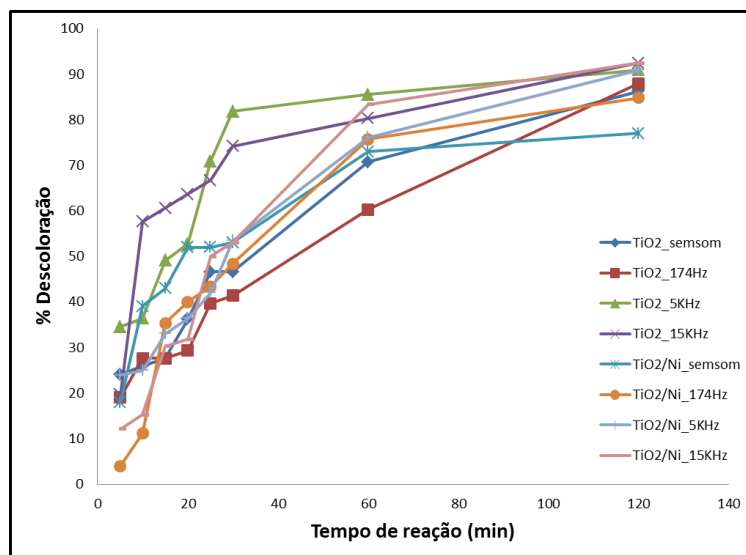
Tabela 10: Constantes de velocidade aparente de pseudo-1ª ordem, k' , e coeficientes de determinação, R^2 , para a descoloração de azul de metileno em solução aquosa.

Concentração Inicial AM	Fotocatalisador	Pseudo-1ª ordem	
		k', min^{-1}	R^2
1 ppm	TiO ₂ /Ni sem som	0,0366	0,966
	TiO ₂ /Ni_174Hz	0,0246	0,938
	TiO ₂ /Ni_5KHz	0,0214	0,935
	TiO ₂ /Ni_15KHz	0,0258	0,953
10 ppm	TiO ₂ /Ni sem som	0,0187	0,994
	TiO ₂ /Ni_174Hz	0,0196	0,975
	TiO ₂ /Ni_5KHz	0,0216	0,956
	TiO ₂ /Ni_15KHz	0,0158	0,909

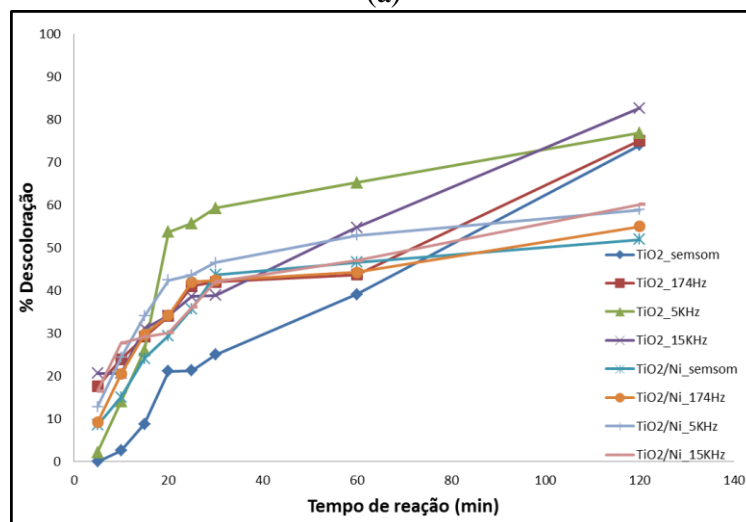
Ao utilizar fotocatalisadores impregnados, a degradação do corante apresentou maiores constantes de velocidade na concentração de 1 ppm, onde a maior taxa de descoloração foi com o óxido TiO₂/Ni_som, 0,0366 min⁻¹. Ao utilizar a concentração inicial de 10 ppm, as constantes de velocidade diminuíram para todos os materiais, e o maior valor foi obtido por TiO₂_5KHz, que apresentou uma constante de 0,0216 min⁻¹, valor bastante próximo do obtido na menor concentração de corante para o mesmo fotocatalisador.

Os resultados das atividades dos fotocatalisadores impregnados foram fora do esperado, pois os espectros de DRS destes apresentaram uma maior absorção na região do visível, ao comparar com os óxidos puros. Além disso, os perfis de DRX dos catalisadores submetidos a som e impregnados com níquel apresentaram picos tipicamente de materiais cristalinos. Isso mostra que a absorção na região do visível, por si só, não garante que o catalisador terá uma boa atividade catalítica (IN *et. al*, 2006), e indica que a composição de TiO₂ com níquel deve ter um estudo mais aprofundado.

A porcentagem de degradação de azul de metileno, em função do tempo de reação, na presença dos fotocatalisadores é apresentada na Figura 22. LJUBAS *et al*. (2015) apresentou resultados semelhantes ao estudar a degradação dos corantes laranja de metila e vermelho congo, utilizando TiO₂.



(a)



(b)

Figura 22: Variação de degradação fotocatalítica do Azul de Metileno com o tempo de irradiação ($C_{\text{catalisador}} = 0,5\text{g/L}$): (a) 1 ppm; (b) 10 ppm.

Os gráficos mostram que os fotocatalisadores apresentaram uma maior eficiência na oxidação do corante azul de metileno, quando este estava numa concentração de 1 ppm. O corante em 10 ppm, na presença dos óxidos impregnados com níquel, demonstrou uma degradação significativamente menor, comparando com a fotodegradação na presença dos outros sólidos. A Tabela 11 mostra quantitativamente esses resultados, onde é observado que a degradação do corante de menor concentração inicial obteve em média 88 % de descoloração, e o de concentração 10 ppm apresentou uma média de 67 % de degradação, destacando a degradação do azul de metileno em 1 ppm na presença de TiO_2 sem níquel, que obteve uma média de 89 % de descoloração, após os 120 minutos de irradiação UV.

Tabela 11: Descoloração do corante Azul de Metileno após teste fotocatalítico.

Concentração (Azul de Metileno)	% Descoloração								
	Tempo (min)	TiO2_somson	TiO2_174Hz	TiO2_5KHz	TiO2_15KHz	TiO2/Ni_somson	TiO2/Ni_174Hz	TiO2/Ni_5KHz	TiO2/Ni_15KHz
1ppm	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	5	24	19	35	20	18	4	24	12
	10	26	28	36	58	39	11	25	15
	15	28	28	49	61	43	35	33	30
	20	36	29	53	64	52	40	36	32
	25	47	40	71	67	52	43	42	50
	30	47	41	82	74	53	48	53	53
	60	71	60	86	80	73	76	76	83
	120	86	88	91	92	77	85	91	92
10ppm	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	5	0	18	2	21	9	9	13	17
	10	3	24	14	21	15	21	24	28
	15	9	29	26	31	24	30	34	29
	20	21	34	54	34	29	34	42	30
	25	21	41	56	39	36	42	44	36
	30	25	42	59	39	44	42	47	42
	60	39	44	65	55	47	44	53	47
	120	74	75	77	83	52	55	59	60

A menor descoloração de corante na concentração de 10 ppm pode ser explicada pela mesma quantidade de fotocatalisador (0,5 g/L) empregado na degradação do corante nas duas concentrações iniciais. Assim, uma mesma concentração de fotocatalisador para uma concentração 10 vezes maior de corante pode justificar o menor desempenho da atividade fotocatalítica do óxido. Segundo TEIXEIRA & JARDIM (2004), a taxa de reação fotocatalítica varia com a concentração inicial do substrato em questão. Inicialmente, ela aumenta com o aumento da concentração inicial de substrato; entretanto, após atingir um certo valor crítico da concentração, a taxa de oxidação não mais se altera. A concentração inicial do substrato na qual não se observa mudança na taxa de oxidação fotocatalítica depende do tipo de substância presente e dos parâmetros operacionais.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a composição e a presença de som empregada na preparação dos fotocatalisadores, e sua influência na atividade fotocatalítica dos mesmos. Tendo uma reação de oxidação do corante azul de metileno como modelo, em seus resultados observou-se uma relação da intensidade da frequência sonora aplicada na preparação dos óxidos com a eficiência de descoloração do corante, demonstrado pelo aumento, mesmo que sutil em alguns casos, da porcentagem de descoloração do corante estudado.

6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foram preparados, na presença de som, fotocatalisadores à base de TiO_2 , e fotocatalisadores de TiO_2 impregnados com 10 % de níquel. As frequências utilizadas foram 174 Hz, 5 KHz e 15 KHz, numa câmara de precipitação. Os materiais foram caracterizados por TG/DTA, DRS, DRX, MEV, EDX E TPR, e foram testados na descoloração do corante azul de metileno.

A análise termogravimétrica mostrou que os precursores de TiO_2 secos apresentaram uma perda de massa inicial referente à perda de água, e a continuidade de perda de massa devida a reações de decomposição de intermediários. As amostras não calcinadas preparadas com som apresentaram menor perda de massa que a amostra seca sintetizada sem som. Os óxidos calcinados apresentaram perda de massa muito pequena e similar entre si.

Os difratogramas DRX das amostras secas sugerem alguns picos característicos da fase Anatase, porém com pouca intensidade e base larga, indicando pobre cristalização. Os dióxidos calcinados puros e os impregnados com níquel apresentaram gráficos com todos os picos tipicamente da forma Anatase. Observou-se que as amostras submetidas a frequências sonoras exibiram gráficos com pico do ângulo de 25° mais intenso, e a base mais estreita, sugerindo influência das ondas sonoras aplicadas em sua preparação e proporcionando um maior grau de cristalinidade ao material, fatos ratificados pela equação de Scherrer.

A análise EDX das amostras impregnadas apresentou teores experimentais semelhantes aos valores nominais de TiO_2 e Ni, com erro dentro do esperado pela técnica.

A TPR sugeriu que, no fotocatalisador obtido sem som, houve maior aderência do níquel à amostra, estando de acordo com os resultados obtidos na análise EDX. Além disso, pode-se sugerir que o som aplicado favorece o menor consumo de Hidrogênio durante a análise, havendo menor redução de Níquel.

Através das análises da MEV, foi possível perceber o efeito da radiação sonora reduzindo o tamanho da partícula do TiO_2 . Também foi possível observar que os óxidos impregnados com níquel apresentaram partículas menores que os puros, sugerindo também um outro fator, a influência do níquel na morfologia das amostras.

Os espectros de DRS de todas as amostras de TiO_2 puro exibiram perfis parecidos, estando dentro do comportamento esperado, tendendo a absorver na região do ultravioleta do

espectro, mostrando que as diferentes preparações na presença de som não influenciaram significativamente o comportamento destas amostras para essa caracterização. Entretanto, as amostras impregnadas com níquel apresentaram espectros com absorvância ligeiramente maior na região do visível, indicando a presença do metal. Portanto, com os testes fotocatalíticos, observou-se que a absorção na região do visível, por si só, não garante que o catalisador terá uma boa atividade fotocatalítica, podendo estar atribuído a outros fatores, tais como taxa de recombinação do par (elétron-lacuna), impossibilitando assim que estas espécies ativas cheguem à superfície do catalisador, onde ocorrem as reações com as moléculas adsorvidas.

A degradação do corante azul de metileno foi mais expressiva nos primeiros 30 minutos, chegando a mais de 80 % de descoloração de corante, em alguns casos. Os fotocatalisadores apresentaram uma maior eficiência na oxidação do corante azul de metileno quando este estava numa concentração de 1 ppm, destacando os óxidos puros preparados nas frequências de 5 KHz e 15 KHz, que apresentaram maiores constantes de velocidade. O corante em 10 ppm, na presença dos óxidos impregnados com Níquel, demonstrou uma degradação significativamente menor, comparando com a fotodegradação na presença dos outros sólidos, e todos os fotocatalisadores dopados apresentaram constantes de velocidades numa mesma faixa.

Os testes fotocatalíticos mostraram que o som influenciou na formação dos catalisadores, aumentando sua atividade fotocatalítica. Entretanto, as amostras que possuem níquel apresentaram menor eficiência catalítica na degradação do corante azul de metileno.

Para fins de trabalhos futuros, propõe-se a otimização da câmara de precipitação utilizada, através de um estudo aprofundado sobre materiais de acústica e equipamentos de som mais precisos. Além disso, sugere-se a preparação de fotocatalisadores de TiO_2 com maior quantidade de níquel e na presença de outras frequências sonoras, com o objetivo de estudar o comportamento da titânia e do níquel, e aprofundar as pesquisas sobre a influência do som na química.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CASILDA, V. C.; ARANDA, R. M. M.; PEINADO, A. J. L.; BEJBLOVÁ, M.; CEJKA, J. Sonocatalysis and zeolites: An efficient route to prepare N-alkylimidazoles Kinetic aspects. *Applied Catalysis. Science Direct, Elsevier*, 2008.
- CARRIEL, R. C.; Caracterização de filmes finos de TiO₂ obtidos por deposição química em fase vapor. Dissertação de mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2015.
- CARVALHO, R. P. Acústica Arquitetônica. 2ª Edição. Brasília: Thesaurus, 2010.
- CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. A heterogeneous photocatalysis study of decolorization of synthetic on Ti/ TiO₂. Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR, Brasil, 2009.
- CLAVERIE, J.; VERNIOLLE, J.; CAMPET, G.; DOURMEC, J. P.; HAGENMULLER, P. *Materials Research Bulletin. Science Direct*. 1981.
- CORDEIRO, A. C. S.; LEITE, S. G. F.; DEZOTTI, M. Inativação por oxidação fotocatalítica de *Escherichia coli* e *Pseudomonas sp.* Química Nova, Vol. 27, No. 5, 689-694, 2004.
- COSTA, E. C. Acústica Técnica. 1ª Edição – 2003. 2ª reimpressão – 2011. São Paulo: Blucher, 2003.
- COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. Cerâmica, Volume 52, São Paulo, 2006.
- DADKHAH, M.; SALAVATI-NIASARI, M.; MIR, N. Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles by using new shape controllers and its application in dye sensitized solar cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Volume 20, Novembro/2014.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. Catálise Heterogênea. Edição da Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 352 p., 1989.

- FIUZA JÚNIOR, R. A. Hidrogenólise do glicerol sobre catalisadores de cobre e cromo. Dissertação de mestrado, UFBA, Salvador-BA, 2012.
- HENRIQUE, L. L. Acústica Musical. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, Portugal, 2002.
- HONÓRIO, M. O., MENDES, A., ANDRADE, L., MOREIRA, R. F. P. M. Atividade fotocatalítica de nanofios de TiO₂ na degradação do corante azul de metileno sob luz UV. Florianópolis/SC, COBEQ, 2014.
- HUANG, L., XIE, J., CHEN, R., CHU, D., CHU, W., HSU, A. T. Effect of iron on durability of nickel-based catalysts in auto-thermal reforming of ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008.
- ICSD – Inorganic Crystal Structure Database, disponível em <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/search/>, acessado em 25/10/2015.
- IN, S.; ORLOV, A.; GARCIA, F.; TIKHOV, M.; WRIGHT, D. S.; LAMBERT, R. M. Efficient visible light-active N-doped TiO₂ photocatalysts by a reproducible and controllable synthetic route. *Chemical Communications*, página 4236, 2006.
- JIMÉNEZ, D. B.; PEINADO, A. J. L.; ARANDA, R. M. M.; ZIOLEK, M.; SOBCZAK, I. Sonocatalysis in solvent-free conditions: An efficient eco-friendly methodology to prepare N-alkyl imidazoles using amino-grafted NbMCM-41. *Catalysis Today*, Science Direct, Elsevier, 2009
- JOSEPH, C. G.; PUMA, G. L.; BONO, A.; KRISHNAIAH, D. Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review. *Ultrasonics Sonochemistry*, Science Direct, Elsevier, 2009.
- KOZLOVA, E. A.; VORONTSOV, A. V. Noble metal and sulfuric acid modified TiO₂ photocatalysts: Mineralization of organophosphorous compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 63, Science Direct, Elsevier, 2006.
- LACEY, M. E. Q.; SCHIRMER, W. N. O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno. *Ambiência – Revista do Setor de Ciências Agrárias Ambientais*, V. 4 N. 2 Maio/Ago. Guarapuava - PR, 2008.
- LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G.; The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookiteTiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*, nº 24; 2012.

- LEVENTHALL, G. What is infrasound? *Biology*, Volume 93, pág. 130, 2007.
- LIMA, G. G. C. Análise de fotorreatores através da técnica da transformada integral generalizada. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB, 2002.
- LIU, H.; LIU, G.; XIE, G.; ZHANG, M.; HOU, Z.; HE, Z. Gd³⁺, N-codoped trititanate nanotubes: Preparation, characterization and photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, página 3728, 2011.
- LJUBAS, D., SMOLJANIC, G., JURETIC, H. Degradation of Methyl Orange and Congo Red dyes by using TiO₂ nanoparticles activated by the solar and the solar-like radiation. *Journal of Environmental Management*, Science Direct, Elsevier, 2015.
- LUO, X.; CHEN, C.; YANG, J.; WANG, J.; YAN, Q.; SHI, H.; WANG, C.; Characterization of La/Fe/TiO₂ and its photocatalytic performance in ammonia nitrogen wastewater. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, Volume 12, página 14626, 2015.
- MAHONEY, L.; RASALINGAM, S.; WU, C.; KOODALI, R. T.; Nanocasting of periodic mesoporous materials as an effective strategy to prepare mixed phases of titânia. *Molecules*, Volume 20, página 21881, 2015.
- MALATI, M. A.; WONG, W. K. Doping TiO₂ for solar energy applications. *Surface Technology*, pág 305, 1984.
- MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JÚNIOR, M. J. O efeito do ultrassom em reações químicas. Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Química Nova, Vol. 23. Araraquara- SP, 2000.
- MARUSKA, H. P.; GHOSH, A. K. Transition-metal dopants for extending the response of titanate photoelectrolysis anodes. *Solar Energy Materials*, página 237, 1979.
- MERG, J. C.; FRANCIELE, R.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D, I.; SANTOS, J. H. Z. Titanium oxide incorporation on zeolites for heterogeneous photocatalysis. *Química Nova*, 2010.
- MORO, C. C; LANSARIN, M. A.; BAGNARA, M.; Nanotubos de TiO₂ dopados com Nitrogênio: comparação das atividades fotocatalíticas de materiais obtidos através de diferentes técnicas. *Química Nova*, Vol 35, São Paulo, 2012
- MOTHÉ, C. G; AZEVEDO, A. D. Análise térmica de materiais. São Paulo: Editora, 2002.

- MOURA, K. F; TiO₂ obtido pelo método solvotermal de micro-ondas aplicado na fotodegradação de um azo-corante. Dissertação de mestrado. Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB, 2013.
- MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C.; Nanoestruturas em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala manométrica. *Química Nova*, Vol. XY, 2009.
- NICKEL INSTITUTE. The importance of Nickel compounds: catalysts. European Nickel Institute, 2007. Disponível em <https://www.nickelinstitute.org/>, acessado em 03/02/2016.
- NOGUEIRA, M. V. Fotocatalisadores à base de dióxido de titânio modificados com nióbio para redução de gás carbônico a metanol. Dissertação de mestrado. Instituto de Química / UNESP / Araraquara – SP, 2014.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W.F. A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 21, p. 69-72, 1998.
- OLIVEIRA, A. C. M. Influência das variáveis de preparação do TiO₂-Quitosana sobre o desempenho fotocatalítico na produção de hidrogênio a partir de Etanol-Água. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes. Março/2013.
- OLIVEIRA, A. P. M., SARON, A. Fotocatálise Heterogênea com a utilização de luz solar na degradação do Azul de Metileno. *Revista de Iniciação Científica, Tecnologia e Artística*, SENAC, Vol. 4 n° 2, Agosto / 2014.
- PACHECO, B. S.; HOBUSS, C. B.; SOUZA, A. O.; SANTOS, M. A. Z.; QUINA, F. H.; PEREIRA, C. M. P. Aplicação de sonocatálise na preparação de ésteres alifáticos. 34a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Florianópolis – SC, 2011.
- PANG, Y. L.; ABDULLAH, A. Z. Fe³⁺ doped TiO₂ nanotubes for combined adsorption-sonocatalytic degradation of real textile wastewater. *Applied Catalysis B: Environmental. Science Direct*, Elsevier, 2013.
- PETRAGLIA, M.S. Estudos sobre a ação de vibrações acústicas e música em organismos vegetais. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista. Instituto de Biociências. Botucatu – SP, 2008.

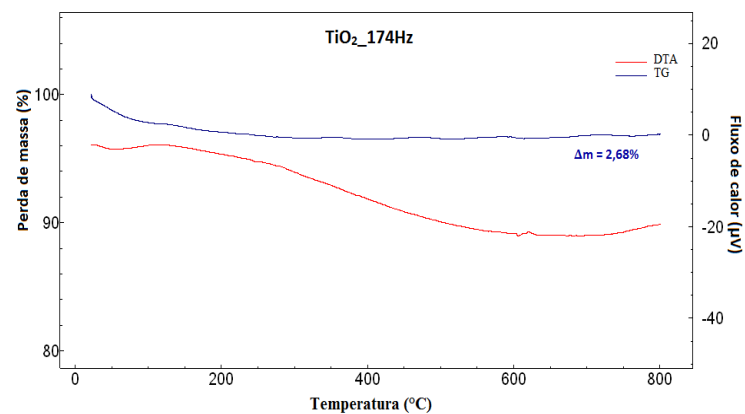
- REBOUÇAS, E. F. A. Ferritas de magnésio dopadas com cobre e alumínio para a reação de DeSOx. Tese de Doutorado. Instituto de Química. Universidade Federal da Bahia. Salvador- BA, 2015.
- RONDÓN, E. P.; ARANDA, R. M. M.; CASAL, B.; VALLE, C. J. D.; LAU, W. N.; ZHANG, X. F.; YEUNG, K. L. Sonocatalysis in solvent free conditions: An efficient eco-friendly methodology to prepare chalcones using a new type of amino grafted zeolites. *Catalysis Today*, Science Direct, Elsevier, 2006.
- SALEIRO, G. T; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. Evaluation of the crystalline phases of supported titanium dioxide in red ceramic. *Cerâmica*, 2010.
- SANTHOSH, S. M.; NATARAJAN, K.; Antibiofilm activity of Epoxy/Ag-TiO₂ polymer nanocomposite coatings against *Staphylococcus Aureus* and *Escherichia Coli*. *Coatings*, Volume 5, página 95, 2015.
- SAUER, T; Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC, 2006.
- SCHMAL, M. Catálise Heterogênea. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.
- SILVA, W. L.; LANSARIN, M. A.; MORO, C. C.; Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. *Química Nova*, Vol. 36, São Paulo, 2013.
- SOARES SOBRINHO, J. F. A. Emprego de óxidos de zinco e titânio na oxidação fotocatalítica do azul de metileno. Dissertação de Mestrado. UNIT, Aracaju-SE, 2014.
- TAGHIZADEH, M. T.; ABDOLLAHI, R. Sonolytic, sonocatalytic and sonophotocatalytic degradation of chitosan in the presence of TiO₂ nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry*, Science Direct, Elsevier, 2011.
- TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W.F. Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Instituto de Química. Laboratório de Química Ambiental. Caderno Temático, volume 3. Campinas – SP, 2004.

- THYSSEN, V. V.; MAIA, T. A.; ASSAF, E. M. Cu and Ni catalysts supported on γ -Al₂O₃ and SiO₂ assessed in glycerol steam reforming reaction. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Science Direct, Elsevier. São Paulo, 2015.
- TORRES, R. A.; NIETO, J. I.; COMBET, E.; PÉTRIÉRIER, C.; PYLGARIN, C. Influence of TiO₂ concentration on the synergistic effect between photocatalysis and high-frequency ultrasound for organic pollutant mineralization in water. *Applied Catalysis, Science Direct, Elsevier*, 2007.
- VALLE, C. J. D.; Fonseca, I. M.; CASILDA, V. C.; PICALLO, M.; PEINADO, A. J. L.; ARANDA, R. M. M. Sonocatalysis and alkaline-doped carbons: An efficient method for the synthesis of chalcones in heterogeneous media. *Catalysis Today*, Science Direct, Elsevier, 2005.
- VALLE, S. *Manual Prático de Acústica*. 3. Edição, Rio de Janeiro. Editora Música & Tecnologia, 2009.
- ZHANG, Y. B., FENG, X. J., JIANG, L. Synthesize TiO₂ microspheres self-assembled from nanorods via hydrothermal treatment. *Science in China Series B-Chemistry*, Volume 50, página 175, 2007.
- ZIOLLI, R. L., JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, Volume 21. São Paulo, 1998.
- ZUNIC, V., VUKOMANOVIC, M., SKAPIN, S. D., SUVOROV, D., KOVAC, J. Photocatalytic properties of TiO₂ and TiO₂/Pt: A sol-precipitation, sonochemical and hydrothermal approach. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013.

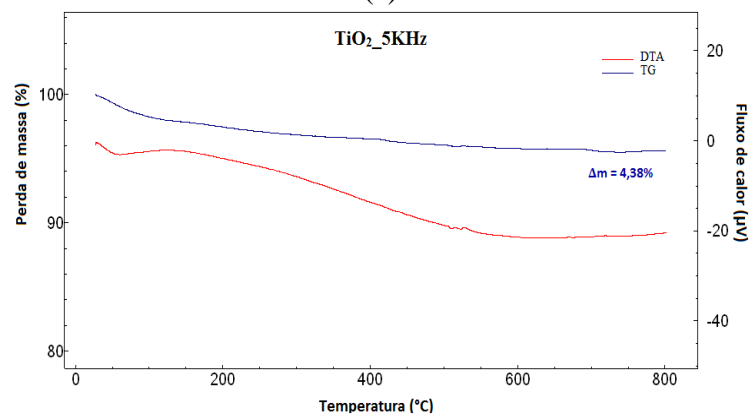
APÊNDICE 1

Perfis de perda de massa dos fotocatalisadores calcinados

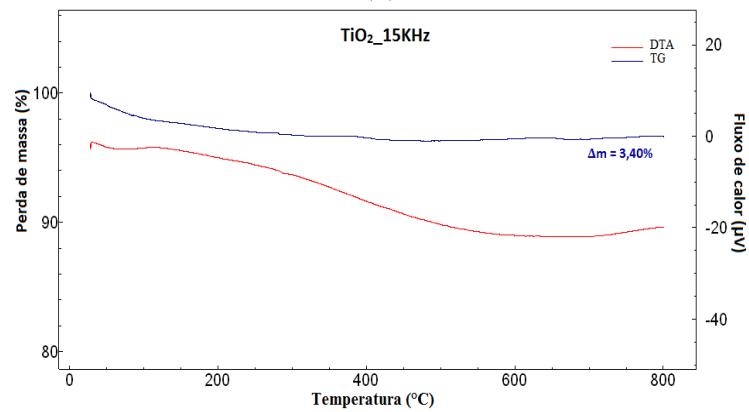
A Figura 23 mostra as curvas de TG e DTA obtidas para os sólidos de TiO_2 calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$, preparados na presença de som.



(a)



(b)



(c)

Figura 23: Perfis de perda de massa dos fotocatalisadores calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$: (a) TiO_2 _174Hz; (b) TiO_2 _5KHz; (c) TiO_2 _15KHz, respectivamente.

A Figura 24 mostra as curvas de TG e DTA obtidas para os sólidos de TiO_2 calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$, preparados na presença de som, impregnados com níquel.

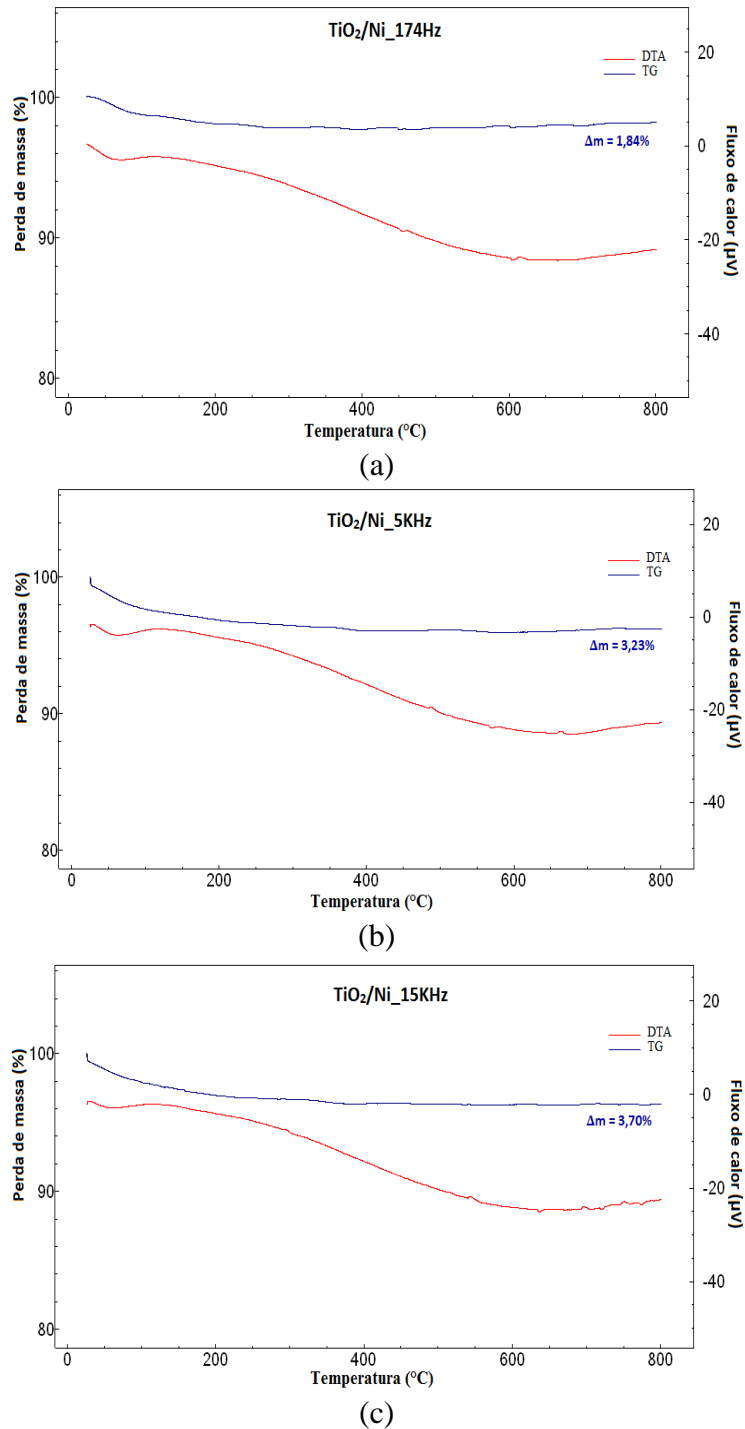


Figura 24: Perfis de perda de massa dos fotocatalisadores calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ e dopados com níquel: (a) $\text{TiO}_2/\text{Ni}_{174\text{Hz}}$; (b) $\text{TiO}_2/\text{Ni}_{5\text{KHz}}$; (c) $\text{TiO}_2/\text{Ni}_{15\text{KHz}}$, respectivamente.

APÊNDICE 2

Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 25 mostra as micrografias dos fotocatalisadores, obtidas por MEV, com aproximação de 500 vezes.

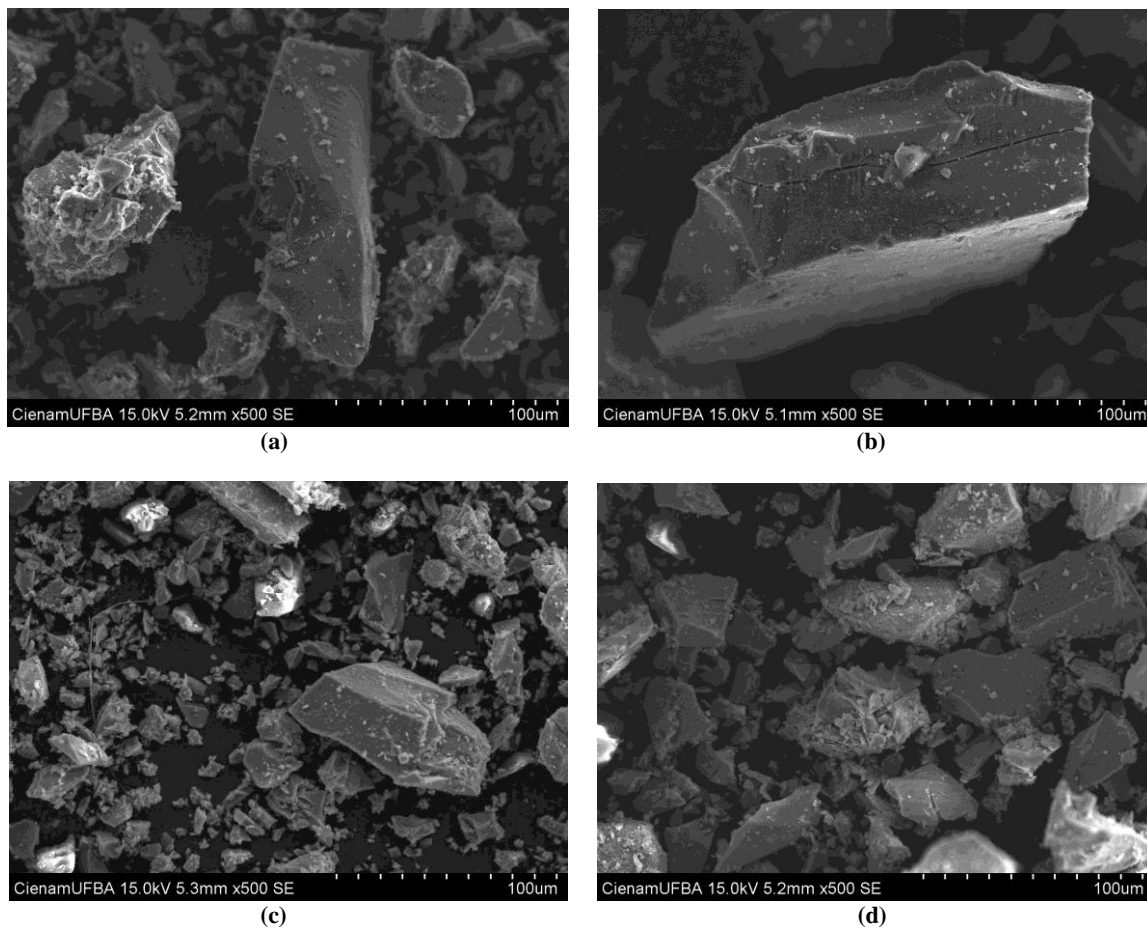


Figura 25: Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras, com aumento de 500 vezes: (a) TiO₂_Semsom; (b) TiO₂_15KHz; (c) TiO₂/Ni_Semsom; (d) TiO₂/Ni_15KHz.

A Figura 26 mostra as micrografias de fotocatalisadores, obtidas por MEV, com aproximação de 2000 vezes.

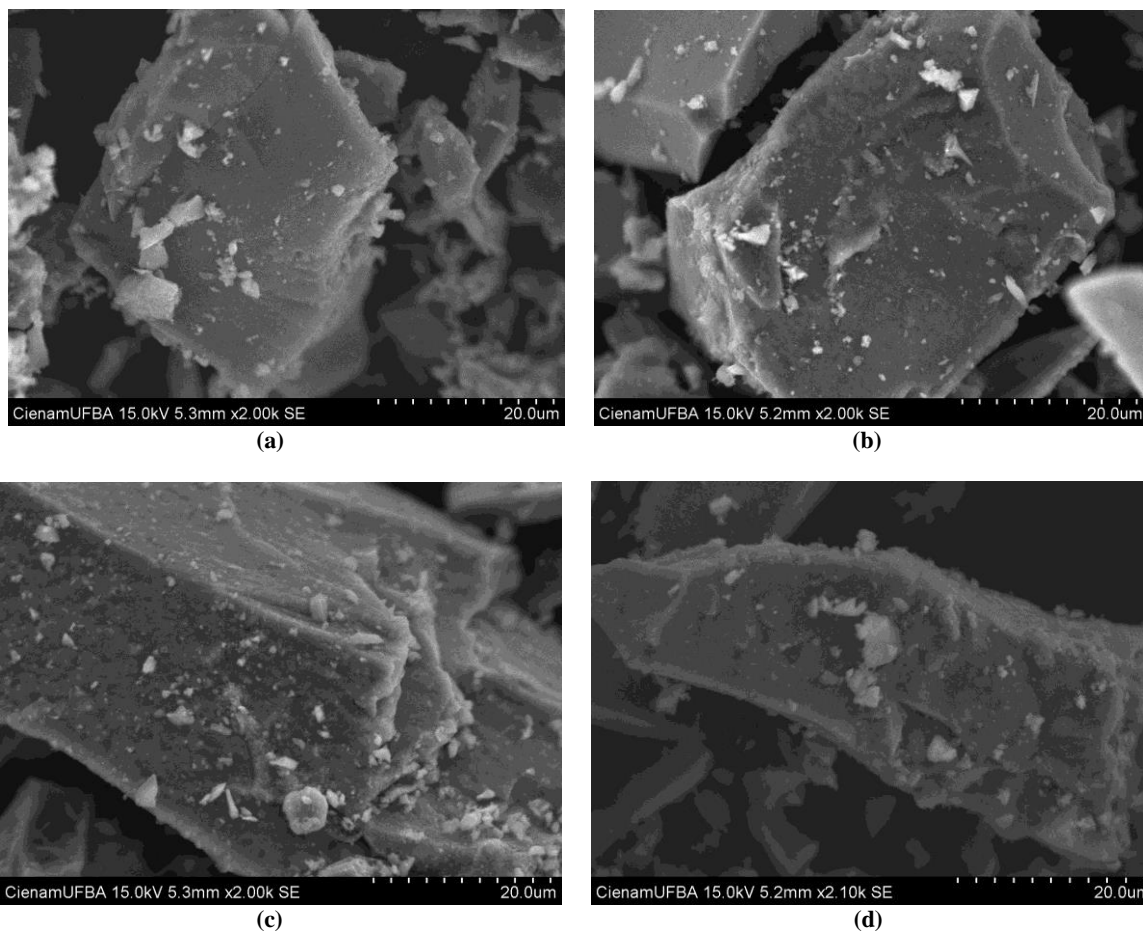


Figura 26: Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras, com aumento de 2000 vezes: (a) TiO_2 _Semsom; (b) TiO_2 _15KHz; (c) TiO_2/Ni _Semsom; (d) TiO_2/Ni _15KHz.

APÊNDICE 3

Espectros de absorção no UV-Visível da fotodegradação do corante azul de metileno

A Figura 27 mostra os espectros de absorção no UV-Visível da fotodegradação do corante azul de metileno utilizando óxidos de TiO_2 puros, preparados com e sem som, nas concentrações iniciais de corante de 1 ppm.

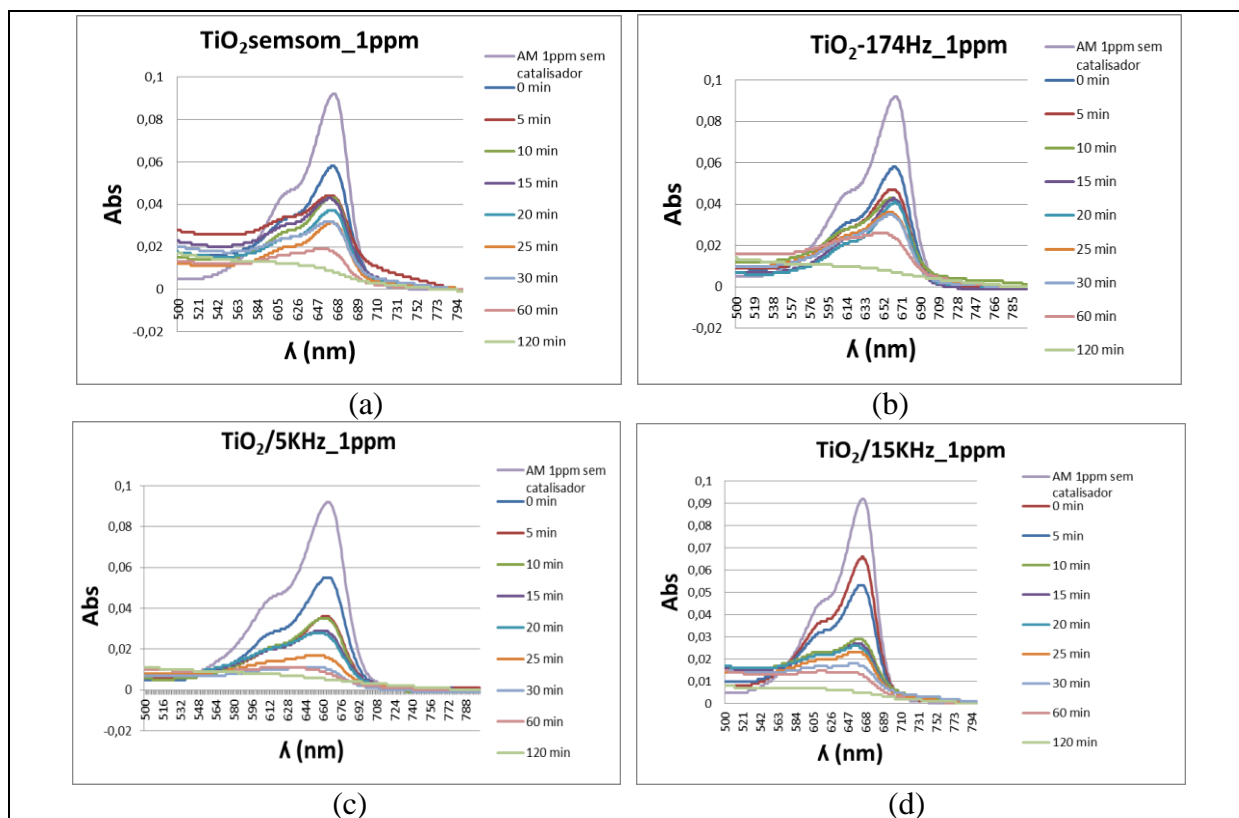


Figura 27: Espectros de absorção UV-Vis da fotodegradação do Azul de Metileno numa concentração de 1 ppm, utilizando óxidos de TiO_2 puros: (a) TiO_2 sem som; (b) TiO_2 _174Hz; (c) TiO_2 _5KHz; (d) TiO_2 _15KHz.

A Figura 28 apresenta os espectros de absorção UV-Visível da fotodegradação do azul de metileno, utilizando fotocatalisadores de TiO_2 dopados com Níquel numa concentração de 1 ppm.

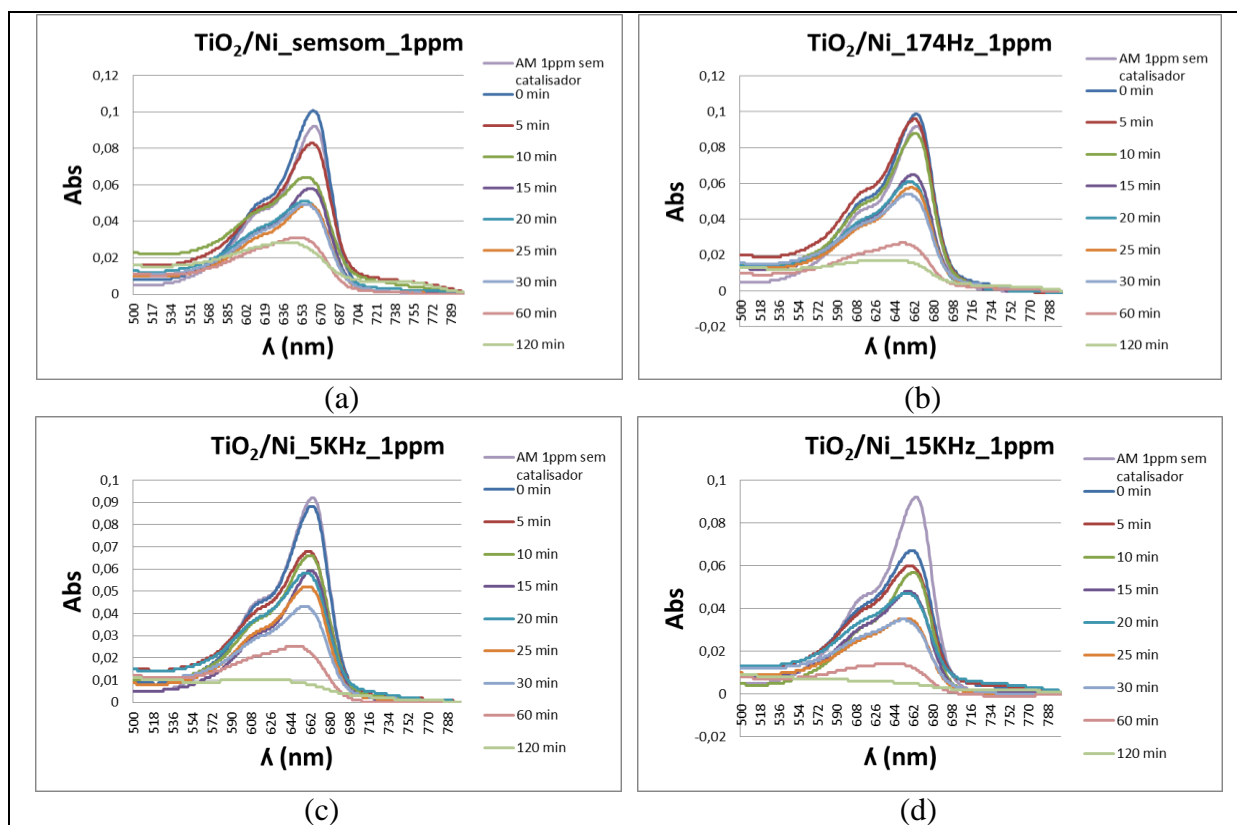


Figura 28: Espectros de absorção UV-Vis da fotodegradação do Azul de Metileno numa concentração de 1 ppm, utilizando óxidos impregnados com Níquel: (a) TiO_2/Ni sem som; (b) $\text{TiO}_2/\text{Ni}_{174\text{Hz}}$; (c) $\text{TiO}_2/\text{Ni}_{5\text{KHz}}$; (d) $\text{TiO}_2/\text{Ni}_{15\text{KHz}}$.

A Figura 29 mostra os gráficos de absorção UV-Visível da fotodegradação do azul de metileno utilizando óxidos de TiO_2 puros, numa concentração de corante de 10ppm.

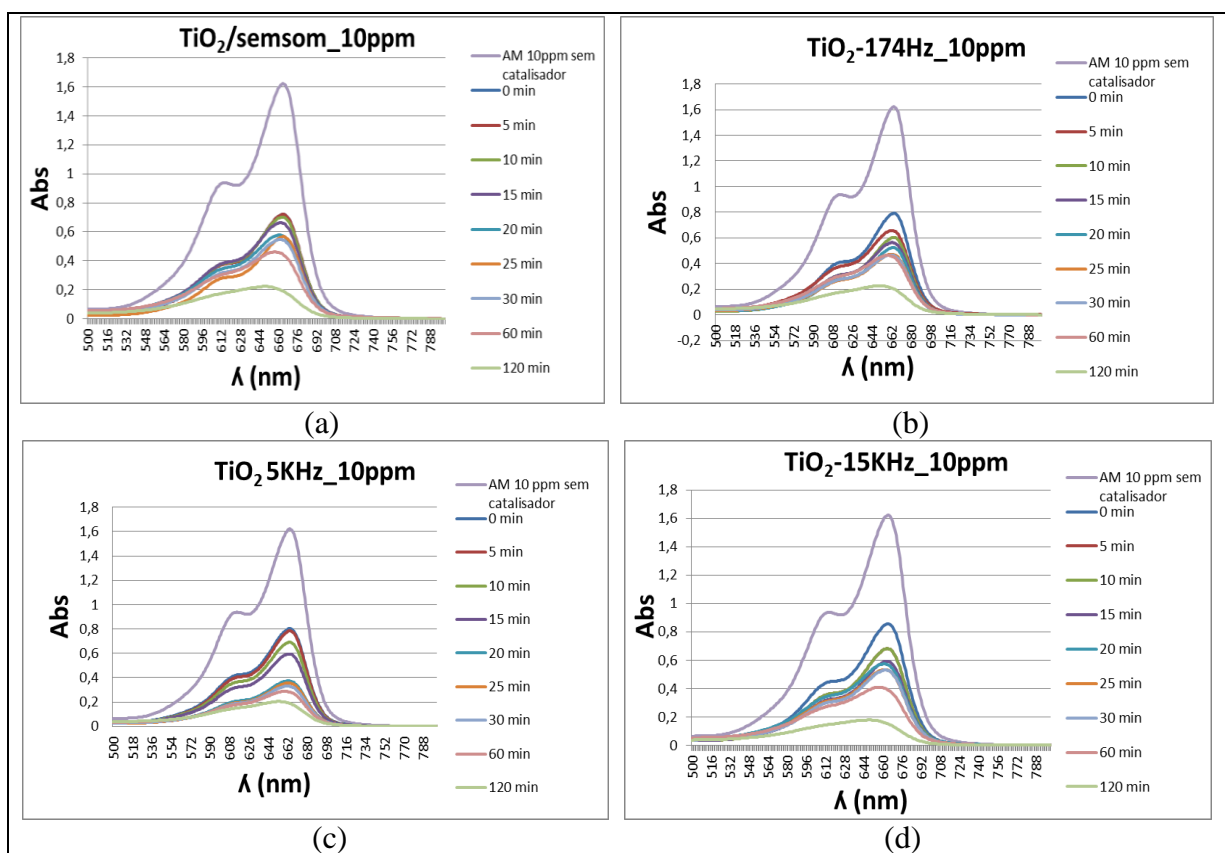


Figura 29: Espectros de absorção UV-Vis da fotodegradação do Azul de Metileno numa concentração de 10 ppm, utilizando óxidos de TiO_2 : (a) TiO_2 sem som; (b) TiO_2 _174Hz; (c) TiO_2 _5KHz; (d) TiO_2 _15KHz.

A Figura 30 apresenta os espectros de absorção UV-Visível da fotodegradação do azul de metileno, utilizando fotocatalisadores de TiO_2 dopados com Níquel numa concentração de 10 ppm.

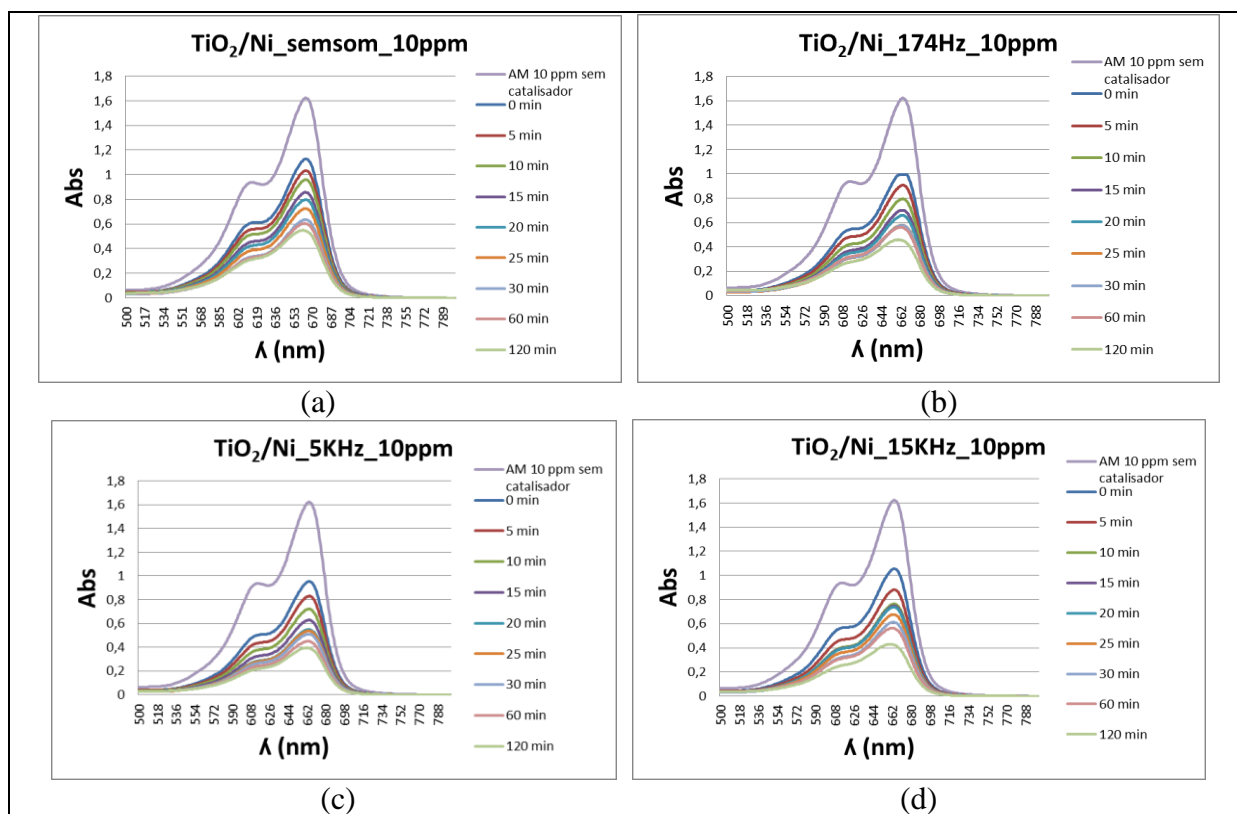


Figura 30: Espectros de absorção UV-Vis da fotodegradação do Azul de Metileno numa concentração de 10 ppm, utilizando fotocatalisadores impregnados com Níquel: (a) TiO_2/Ni sem som; (b) $\text{TiO}_2/\text{Ni}_{174\text{Hz}}$; (c) $\text{TiO}_2/\text{Ni}_{5\text{KHz}}$; (d) $\text{TiO}_2/\text{Ni}_{15\text{KHz}}$.