

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “ JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

ALBERTO GONÇALVES VIEIRA DE CARVALHO NETO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS DO WO₃ OBTIDO PELO MÉTODO POLIOL**

Bauru

2018

ALBERTO GONÇALVES VIEIRA DE CARVALHO NETO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS DO WO₃ OBTIDO PELO MÉTODO POLIOL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração: Química, sob orientação da Prof^a. Dr^a. Margarida Juri Saeki.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Margarida Juri Saeki

Bauru

2018

ALBERTO GONÇALVES VIEIRA DE CARVALHO NETO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração: Química, sob orientação da Prof^a. Dr^a. Margarida Juri Saeki.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Margarida Juri Saeki

Prof^a. Dr^a. Dayse Iara dos Santos

Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro

Prof. Dr. Eduardo Radovanovic

Prof. Dr. Diogo da Silva Pellosi

Ficha catalográfica elaborada por

DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO
UNESP – Bauru

Neto, Alberto Gonçalves Vieira de Carvalho.

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS DO WO₃ OBTIDO PELO MÉTODO POLIOL,
2018.180 f.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Margarida Juri Saeki

Tese de Doutorado-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2018.

1. Fotocatálise. 2. Trióxido de Tungstênio. 3.
Método Poliol 4. Rodamina B. 5. *Indigo Blue*.
Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Ciências. II. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE ALBERTO GONÇALVES VIEIRA DE CARVALHO NETO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 11 dias do mês de outubro do ano de 2018, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Seção de Pós-Graduação - FC/Bauru, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI do(a) Departamento de Química / Instituto de Biociências - UNESP - Botucatu, Prof. Dr. DIOGO SILVA PELLOSI do(a) Química / Universidade Federal de São Paulo, Prof. Dr. EDUARDO RADOVANOVIC do(a) Departamento de Química / Universidade Estadual de Maringá - UEM, Profa. Dra. DAYSE IARA DOS SANTOS do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. GUSTAVO ROCHA DE CASTRO do(a) Departamento de Química e Bioquímica / Instituto de Biociências - UNESP - Botucatu, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de ALBERTO GONÇALVES VIEIRA DE CARVALHO NETO, intitulada **Síntese, Caracterização e Avaliação das Propriedades Fotocatalíticas do WO_3 Obtido pelo Método Poliol**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI


Prof. Dr. DIOGO SILVA PELLOSI


Prof. Dr. EDUARDO RADOVANOVIC


Profa. Dra. DAYSE IARA DOS SANTOS


Prof. Dr. GUSTAVO ROCHA DE CASTRO

(participou por videoconferência)

*Dedico este trabalho a minha esposa
Keloane, ao meu filho Caleb, e a todos
os amigos e familiares. O amor de vocês
tornou esse momento possível.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a DEUS, pelo dom da vida, por estar presente em todos os momentos de minha vida, provendo saúde e sabedoria para que este trabalho fosse executado.

A minha Esposa Heloane pelo seu amor, por me incentivar em todos os momentos e acreditar que isso seria possível! Pelo incentivo nos momentos de desânimo e pela compreensão em tantos momentos que fiquei longe para que esta Tese fosse executada.

Ao meu filho Caleb, por todo o carinho e amor e mesmo quando não estava presente, você foi o Homem da casa!.

A Minha família por todo o incentivo, suporte e amor.

Principalmente aos meus sogros Miguel e Leyse e meus cunhados Danilo e Tati pelas diversas noites de estadia durante as primeiras fases deste trabalho, pelas palavras de incentivo.

Ao Adir Ribeiro, que este trabalho seja uma forma de te eternizar, você nos faz falta.

A Prof^a. Dr^a Margarida Juri Saeki, minha orientadora, pela oportunidade e apoio para a realização desse trabalho, assim como pelas medidas de adsorção de N₂, Potencial Zeta e Carbono Orgânico Total (TOC). Obrigado pelas tantas horas dedicadas para que esse trabalho fosse executado (sua dedicação e amor pela profissão são fonte de inspiração para mim). Esse momento não seria possível sem você!!!

A Prof^a. Dr^a Dayse Iara dos Santos, por acreditar em mim, por todo suporte durante a execução deste trabalho e por me mostrar que as pessoas podem ter uma segunda chance. Por me estender a mão quando achei que tudo estava perdido.

Ao colega de curso e grande amigo David S.S. Padovini, pelo suporte durante todas as fases do Doutorado. Muito obrigado!

A Karen Inácio pela presteza e ajuda durante todos os momentos que precisei

Ao Técnico de Suporte Acadêmico Márcio Francisco da Silva, por todo o suporte no laboratório de pesquisa, pelas análises de TGA/DSC e sobre tudo pela amizade!

Ao Prof^a. Dr^a. Sandra Regina Risato, pela amizade e suporte durante o estágio de docência, incentivo e paciência.

Ao Prof. Dr. Eduardo Radovanovic do departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá – PR (UEM-PR), pelo conhecimento compartilhado, amizade e por incentivar na caminhada acadêmica desde o tempo de graduando. Por toda a paciência e carinho que você tem por mim, saiba que você é o exemplo de pai, pessoa, marido que tento ser.

Ao Prof. Dr. Diogo da Silva Pellosi, do departamento de química da Universidade Federal de São Paulo, pelas análises de FT-IR e pela amizade desde o tempo que dividíamos sala na graduação pela ajuda na correção dos artigos e aceite para compor essa banca.

Ao Prof. Dr. Fenelon Martinho de Lima Pontes e ao Prof. Dr. Luis Gallego, pelas medidas de DRX. Em especial ao professor Luis pela fundamental e salvadora ajuda para a realização do refinamento Rietveld.

Ao Prof. Dr. Valdecir Ximenes pela realização das medidas de fotoatividade.

A Prof^a. Dr^a Silvia Luciana Fávoro, pela amizade e ajuda nas analise de FT-RAMAN.

Ao programa de Pós-Graduação e a CAPES pelo pela bolsa concedida.

A Universidade Estadual Paulista - UNESP, por proporcionar toda a infraestrutura e profissionais qualificados.

A todos vocês, muito obrigado

NETO, A. G.V.C. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DO WO₃ OBTIDO PELO MÉTODO POLIOL**. 2018.

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2018.

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo preparar o trióxido de tungstênio nano-estruturado com atividade catalítica para a reação de fotodegradação da Rodamina B e do *Índigo Blue*. Sua síntese foi a partir do ácido túngstico mediada por tetra-etilenoglicol (poliol), a 327 °C, variando-se o tempo de reação de 15 min a 24h. A formação de uma suspensão de cor azulada foi observada no decorrer da reação em poliol. Após separação e lavagem do material precipitado, as amostras foram tratadas termicamente (a 150 °C, 350 °C, 500 °C e 800 °C), para obtê-las sob diferentes fases e graus de cristalinidades. Os materiais tratados termicamente até 150 °C foram encontrados sob fases ortorrômbica, triclínica, tetragonal e cúbica, do trióxido. Entretanto, quando submetidos ao tratamento acima de 350 °C, os materiais se mostraram totalmente convertidos para a fase monoclínica. Para tratamentos abaixo de 500 °C as amostras eram constituídas de partículas porosas esferoidais ou em bastonetes, cujas dimensões dependeram do tempo de reação em poliol. A atividade catalítica do WO₃ foi avaliada para reações de degradação da Rodamina B (RhB) e do *Indigo Blue* (IB) sob irradiação de luz UV-Vis e em diferentes pH da solução de corantes. A maior atividade foi observada para a amostra obtida por 15 min de reação em poliol e submetida a tratamento térmico de 500 °C. Para esta amostra, o grau de mineralização (degradação à CO₂) da Rodamina B alcançado foi de 95% em 180 min enquanto que em ensaio com WO₃ obtido apenas pela calcinação do ácido precursor a mineralização foi de apenas 2%. O mesmo material catalisador promoveu a degradação de 56,5% (em 300 min) do corante *Índigo Blue*, contra 3% do WO₃ proveniente da calcinação direta do ácido túngstico. Quanto ao pH do meio reacional,

observou-se grande influência desta variável na eficácia da mineralização, sendo que os melhores resultados foram encontrados em pHs ácidos.

Palavras-chave: Síntese, Trióxido de tungstênio, Método Poliol, Fotocatálise heterogênea, Rodamina B, *Indigo Blue*.

NETO, A. G.V.C. **SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF THE PHOTOCATALYTICAL PROPERTIES OF WO₃ OBTAINED BY THE POLYOL METHOD.** 2018.

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2018.

ABSTRACT

This work aimed to prepare the nanostructured tungsten trioxide with catalytic activity for the photodegradation reaction of Rhodamine B and Indigo Blue. It was synthesized from the tungstic acid mediated by polyol (tetra-ethylene glycol) at 327 °C, varying the reaction time from 15 min to 24h. The formation of a blue colored suspension was observed during the reaction in polyol. The suspension was separated, washed and heat treated (at 150 °C, 350 °C, 500 °C and 800 °C) to obtain it under different phases and crystallinities. The orthorhombic, triclinic, tetragonal e cubic phases were found for tungsten trioxides when treated up to 150 °C. When subjected to the heat treatment above 350 °C it showed the material was completely converted to the monoclinic phase. For treatments below 500 °C the samples consisted of porous spherical or rod shape particles, whose sizes depended on the polyol reaction time. The catalytic activity of prepared WO₃ was evaluated for the degradation reaction of Rhodamine B (RhB) and Indigo Blue (IB) under irradiation of UV-Vis light and different pH conditions. The highest activity was observed for the sample obtained under reaction in polyol of 15 min and subjected to heat treatment at 500 °C. For this sample, the achieved degree of mineralization (degradation to CO₂) of Rhodamine B was 95% in 180 min, while in the assay for WO₃ obtained by calcining the precursor acid the mineralization was only 2%. The same catalyst material promoted the degradation of 56.5% (in 300 min) of Indigo Blue dye against 3% for WO₃ directly obtained from tungstic acid. Regarding to the pH of the reaction medium, there was a great influence of this variable on the mineralization effectiveness, with the best results being found in acidic pHs.

Keywords: Synthesis, Tungsten Trioxide, Polyol Method, Heterogeneous Photocatalysis, Rhodamine B, Blue Indigo.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Células unitárias das principais fases cristalinas do WO₃ (Fonte: MIGAS et al, 2010)

Figura 2: Mecanismos de formação de partículas uniformes em solução: I nucleação, II crescimento, III nucleação múltipla e Ostwald Ripening (Fonte: RÓZ, 2015)

Figura 2: Esquema simplificado do mecanismo de fotocatalise. (Fonte adaptado ASIM et al, 2012).

Figura 3: Esquema simplificado do mecanismo de fotocatalise. (Fonte adaptado MONTAGNER; PASCHOALINO; JARDIM, 2005).

Figura 4: Diagrama de energia de alguns semicondutores e do potencial de redução necessário para a degradação de diferentes espécies (Fonte: ASIM et al, 2012)

Figura 5: Fórmula estrutural da Rodamina B. (Fonte: SANCHEZ-MARTINEZ et al, 2012).

Figura 6: Estrutura química do corante Índigo Blue (Fonte SILVA et al, 2012)

Figura 7: Etapas do processo de síntese empregando o método Poliol (Fonte: Autoria Própria).

Figura 8: Etapas do processo de síntese empregando o método da decomposição térmica – calcinação (Fonte: Autoria Própria).

Figura 9: Foto do sistema utilizado para a degradação fotocatalítica. (Fonte: Autoria Própria)

Figura 10: Análises térmicas: (A) TGA; (B) DSC para a amostra: Pn0

Figura 11: Análises térmicas: (A) TGA; (B) DSC para a amostra: P3h0

Figura 12: Análises térmicas: (A) TGA; (B) DSC para a amostra: P12h0

Figura 13: Análises térmicas: (A) TGA; (B) DSC para a amostra: P24h0

Figura 14: Formação do WO₃ n H₂O a partir do H₂WO₄. (Fonte: GUZMAN 1995)

Figura 15: Formação do WO₃.nH₂O a partir do H₂WO₄. (Fonte: GUZMAN, 1995)

Figura 16A: Difratogramas de raios X do ácido túngstico e amostras Pn0 e Pn150.

Figura 16B: Difratogramas de raios X das amostras Pn350, Pn500 e Pn800.

Figura 17A: Difratogramas de raios X do ácido túngstico e amostras P3h0 e P3h150

Figura 17B: Difratogramas de raios X das amostras P3h350, P3h500 e P3h800.

Figura 18A: Difratogramas de raios X do ácido túngstico e das amostras P12h0 e P12h150.

Figura 18B: Difratogramas de raios X das amostras P12h350, P12h500 e P12h800

Figura 19A: Difratogramas de raios X do ácido túngstico e das amostras P24h0 e P24h150.

Figura 19B: Difratogramas de raios X das amostras P24h350, P24h500 e P24h800.

Figura 20: Esquema para a formação do WO₃: fase ortorrômbica (a) fase monoclinica (b).

Figura 21: Difratogramas de raios X do ácido túngstico tratado termicamente: C150, C350, C500 e C800.

Figura 22: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras: (A) H₂WO₄; (B) Pn₀; (C) P3h₀; (D) P12h₀ e (E) P24h₀.

Figura 23: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras: (A) P3h₁₅₀; (B) P3h₃₅₀, (C) P3h₅₀₀ e (D) P3h₈₀₀

Figura 24: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras: (A) P12h₁₅₀; (B) P12h₃₅₀, (C) P12h₅₀₀ e (D) P12h₈₀₀

Figura 25: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras: (A) P24h₁₅₀; (B) P24h₃₅₀, (C) P24h₅₀₀ e (D) P24h₈₀₀

Figura 26: Esquema de evolução do formato das partículas dos materiais produzidos em função da temperatura, de tratamento térmico. (a) 150°C; (B) 350°C; (c) 500°C e (D) 800°C. (Fonte: Autoria própria)

Figura 27: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras: (a) C150; (b) C350, (c) C500 e (d) c800

Figura 28: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras: (A) Ácido Túngstico, (B) Pn; (C) Pn₁₅₀; (D) Pn₃₅₀; (E) Pn₅₀₀ e (F) Pn₈₀₀.

Figura 29: Espectros de FT-Raman para as amostras: P3h; P3h₁₅₀; P3h₃₅₀; P3h₅₀₀ e P3h₈₀₀.

Figura 30: Espectros de FT-Raman para as amostras: P12h; P12h₁₅₀; P12h₃₅₀; P12h₅₀₀ e P12h₈₀₀.

Figura 31: Espectros de FT-Raman para as amostras: P24h₀; P24h₁₅₀; P24h₃₅₀; P24h₅₀₀ e P24h₈₀₀.

Figura 32: Espectros de FT-Raman para as amostras: Pn₀; Pn₁₅₀; Pn₃₅₀; Pn₅₀₀ e Pn₈₀₀.

Figura 33: Espectros de FT-Raman para as amostras: C150; C350; C500 e C800.

Figura 34: Espectros de FT-IR para as amostras: Pn₀; Pn₁₅₀; Pn₃₅₀ Pn₅₀₀ e Pn₈₀₀

Figura 35: Espectros de FT-IR para as amostras: P3h₀; P3h₁₅₀; P3h₃₅₀; P3h₅₀₀ e P3h₈₀₀.

Figura 36: Espectros de FT-IR para as amostras: P12h₀; P12h₁₅₀; P12h₃₅₀; P12h₅₀₀ e P12h₈₀₀.

Figura 37: Espectros de FT-IR para as amostras: P24h; P24h₁₅₀; P24h₃₅₀; P24h₅₀₀ e P24h₈₀₀.

Figura 38: Espectros de FT-IR para as amostras de Ácido Túngstico e das amostras C150, C350, C500 e C800

Figura 39: Espectros na região do UV-Vis para as amostras: Pn₀; Pn₁₅₀; Pn₃₅₀ Pn₅₀₀ e Pn₈₀₀. Gráfico da Reflectância Infinita em função da energia (representação da teoria de Kubelka-Munk) para obtenção do *band gap*: (A) Pn; (B) Pn₁₅₀; (C) Pn₃₅₀; (D) Pn₅₀₀ e (E) Pn₈₀₀.

Figura 40: Espectros na região de UV-Vis para as amostras: P3h; P3h₁₅₀; P3h₃₅₀; P3h₅₀₀ e P3h₈₀₀. Gráfico da Reflectância Infinita em função da energia (representação da teoria de Kubelka-Munk) para obtenção do *band gap*: (A) P3h₀; (B) P3h₁₅₀; (C) p3h₃₅₀; (D) P3h₅₀₀ e (E) P3h₈₀₀

Figura 41: Espectros de UV-Vis para as amostras: P12h₀; P12h₁₅₀; P12h₃₅₀; P12h₅₀₀ e P12h₈₀₀. Gráfico da reflectância infinita em função da energia

(representação da teoria de Kubelka-Munk) para obtenção do *band gap*: (A) P12h0; (B) P12h150; (C) P12h350; (D) P12h500 e (E) P12h800.

Figura 42: Espectros na região do UV-Vis para as amostras: P24h; P24h150; P24h350; P24h500 e P24h800. Gráfico da reflectância infinita em função da energia (representação da teoria de Kubelka-Munk) para obtenção do *band gap*: (A) P24h0; (B) P24h150; (C) P24h350; (D) P24h500 e (E) P24h800

Figura 43: Espectros na região do UV-Vis para as amostras: C150; C350; C500 E C800. Gráfico da reflectância infinita em função da energia (representação da teoria de Kubelka-Munk) para obtenção do *band gap*: (A) C150; (B) C350; (C) C500 e (D) C800.

Figura 44: Potencial Zeta, determinado por mobilidade eletroforética, em função de pH para as amostras: Pn0; Pn150; Pn350 Pn500 e Pn800

Figura 45: Potencial Zeta, determinado por mobilidade eletroforética, em função de pH para as amostras: P3h; P3h150; P3h350 P3h500 e P3h800

Figura 46: Potencial Zeta, determinado por mobilidade eletroforética, em função de pH para as amostras: P12h; P12h150; P12h350; P12h500 e P12h800.

Figura 47: Potencial Zeta, determinado por mobilidade eletroforética, em função de pH para as amostras: P24h; P24h150; P24h350; P24h500 e P24h800

Figura 48: Potencial Zeta, determinado por mobilidade eletroforética, em função de pH para as amostras: C150; C350; C500 e C800.

Figura 49: Equilíbrio entre a forma catiônica (RB) e a forma (Lactona e Zwitteriônica) da Rodamina B (Fonte: STEPHENSON, 2010)

Figura 50: Esquema do processo de interação do corante (RhB) com a superfície do catalisador (Adaptado do PADOVINI, 2018)

Figura 51: Mecanismo de protonação do corante Índigo Blue em meio ácido. (Fonte Autoria própria)

Figura 52: Isotermas dos materiais preparados por Poliol com diferentes tempos de reação, sem tratamento térmico. (Marcadores: cheio - adsorção e, aberto: dessorção)

Figura 53: Distribuição de poros nas amostras sem tratamento térmico em função do tempo de reação em tetra-etilenoglicol.

Figura 54: Isotermas dos materiais preparados por Poliol sob 3 h de refluxo e tratadas em diferentes temperaturas. (Marcadores: cheio - adsorção e, aberto - dessorção)

Figura 55: Distribuição de poros nas amostras de WO_3 obtidos por reação em tetra-etilenoglicol por 3 horas e submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico

Figura 56: Isotermas dos materiais preparados por Poliol sob 12 h de refluxo e tratadas em diferentes temperaturas. (Marcadores: cheio - adsorção e, aberto - dessorção)

Figura 57: Distribuição de poros nas amostras P12h e P12h350

Figura 58: Isotermas dos materiais preparados por Poliol sob 15 min de refluxo e tratadas em diferentes temperaturas. (Marcadores: cheio - adsorção e, aberto - dessorção)

Figura 59: Distribuição de poros nas amostras Pn350 e Pn500.

Figura 60: Isotermas dos materiais obtidos por calcinação em diferentes temperaturas. (Marcadores: cheio - adsorção e, aberto - dessorção)

Figura 61: Distribuição de poros nas amostras C350 e C500.

Figura 62: Influência do tempo de refluxo em tetraetilenoglicol e temperatura de tratamento na área superficial do WO_3 produzido pelo método Poliol.

Figura 63: Curva de descoloramento da Rodamina B em pH 5 para as amostras P3h0, tratadas em diferentes temperaturas.

Figura 64: Curva de descoloramento da Rodamina B em pH 3 para as amostras P3h, tratadas em diferentes temperaturas.

Figura 65: Curva de descoloramento da Rodamina B em pH 10 para as amostras P3h, tratadas em diferentes temperaturas.

Figura 66: Curva de descoloramento da Rodamina B em pH 5 para a amostra P3h500, sob diferentes concentrações de catalisador.

Figura 67: Curva de descoloramento da Rodamina B para as amostras P12h0, tratadas em diferentes temperaturas: (A) pH 5, (B) pH 3 e pH 10.

Figura 68: Curva de descoloramento da Rodamina B para as amostras P24h, tratadas em diferentes temperaturas: (A) pH 5, (B) pH 3 e (C) pH 10.

Figura 69: Influência do tempo de refluxo na atividade, sob irradiação, para descoloramento da Rodamina B: (a) pH 3, (b) pH 5 e (c) pH 10.

Figura 70: Curva de descoloramento da Rodamina B para as amostras Pn0, tratadas em diferentes temperaturas: (A) pH5, (B) pH 3 e (C) pH 10.

Figura 71: Foto da evolução de descoloramento da solução de Rodamina B na presença da amostra Pn500 e radiação em pH 5.

Figura 72: Curva de descoloramento da Rodamina B, em pH 5, para as amostras obtidas por calcinação de ácido túngstico em diferentes temperaturas.

Figura 73: Análise de Carbono Orgânico Total da degradação da Rodamina B para as amostras Pn, sob diferentes temperaturas de tratamento. (A) pH5, (B) pH 3 e (C) pH 10.

Figura 74: Análise de Carbono Orgânico Total da degradação da Rodamina B em pH 5 para as amostras Calcinaadas em diferentes temperaturas.

Figura 75: Espectros na região do UV-Vis do Índigo Blue quando fotocatalisado com a amostra Pn500 e em pH 7,5.

Figura 76: Curva de descoloramento do Índigo Blue para as amostras Pn, tratadas em diferentes temperaturas: (A) pH 7,5, (B) pH 3,0 e (C) pH 10.

Figura 77: Análise de Carbono Orgânico Total da degradação do Índigo Blue para as amostras Pn, tratadas em diferentes temperaturas: (A) pH 7,5 (B) pH 3 (C) pH 10.

Figura 79: Esquema do mecanismo da Fotocatálise do Índigo Blue (Fonte Autoria Própria).

Figura A1: Raio X difratado sobre um plano cristalino.

Figura A2: Difrátogramas de raios X da amostra P3h150 e seus respectivo refinamento Rietveld

Figura A3: Difrátogramas de raios X da amostra P12h150 e seu respectivo refinamento Rietveld.

Figura A4: Difractogramas de raios X da amostra P24h150 e seu respectivo refinamento Rietveld.

Figura A5: Difractogramas de raios X da amostra Pn150 e seu respectivo refinamento Rietveld.

Figura A6: Difractogramas de raios X da amostra C150 e seu respectivo refinamento Rietveld.

Figura A7: Principais modos vibracionais para uma molécula linear e uma não linear. (Fonte: SILVESRTEIN, 1994)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes utilizados para a síntese do WO_3 e ensaios fotocatalíticos.

Tabela 2 - Tamanho do cristalito de WO_3 determinado com base nos dados de DRX e equação de Scherrer e software GSAS, para diferentes condições de síntese.

Tabela 3 – Dados obtidos através do refinamento de Rietveld.

Tabela 4 - Energia do *band gap* determinados, com o modelo de Kubelka-Munk considerando $y = \frac{1}{2}$ (transição direta), para o WO_3 apresentados em função das condições de síntese e tratamentos.

Tabela 5 - Área superficial para amostras de WO_3 obtidas sob diferentes condições de síntese.

Tabela 6 - Equações da cinética de descolorimento da Rodamina B em pH 5, sobre catalisadores Pn, tratados em diferentes temperaturas.

Tabela 7 - Equações da cinética de descolorimento do Indigo Blue em pH 7,5 sobre catalisadores Pn, tratados em diferentes temperaturas.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC - Banda de condução

BV - Banda de valência

RhB - Rodamina B

IB – *Índigo Blue*

e⁻ - Elétron

h⁺ - Lacuna

POA - Processo Oxidativo Avançado

UV - Ultravioleta

FWHM - Largura do Pico à meia altura

DRX - Difração de raios X

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

TG - Termogravimetria

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

BET - método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller

FT-IR – Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier

FT-Raman – Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier

OPM – Método do Peróxido Oxidante

pH – Potência da concentração hidrogeniônica

SUMÁRIO

1-	Introdução.....	19
2-	Objetivos.....	24
3-	Revisão da Literatura	24
3.1	Trióxido de Tungstênio.....	26
3.2	Método Poliol	30
3.3	Fotocatálise Heterogênea	36
3.5	Corante Rodamina B.....	41
3.4	Corante Índigo Blue.....	42
4-	Materiais e Métodos.....	43
4.1	Síntese de WO ₃	44
4.1.1	Síntese pelo Método Poliol.....	44
4.1.2	Síntese por Decomposição Térmica.....	45
5-	Caracterização físicas	46
5.1	Análises Térmicas (Tga/DSC).....	46
5.2	Difratometria de Raios X (DRX).....	47
5.2.1	Método de Refinamento Rietveld.....	47
6.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	48
6.4.	Espectroscopia Raman	48
6.5.	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	49
6.6.	Análise Textural por Adsorção de N ₂ (BET)	49
6.7.	Espectroscopia na região do UV-visível.....	49
6.8.	Potencial Zeta	50
6.9.	Testes Fotocatalíticos.....	50
6-	Resultados e discussão.....	52
6.1	Análises Térmicas.....	52
6.2	Caracterização Estrutural por Difração de Raios X	57
6.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	71
6.4	Espectroscopia FT-Raman.....	79
6.5	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	84
6.6	Espectroscopia UV-Visível	89
6.7	Potencial Zeta (ζ).....	97
6.8	Análise Textural por Adsorção de N ₂ (BET)	103
6.9	Ensaio Fotocatalítico.....	113
7-	Conclusões	144
8-	Sugestões para trabalhos futuros	144
9-	Referências Bibliográficas	146
10-	Apêndices	160
10.1	Análises térmicas (TGA/DSC)	160
10.2	Caracterização estrutural por difratometria de raios x	161

10.3	Método Rietveld	164
	As figuras abaixo referem-se aos resultados obtidos através do refinamento Rietveld.	167
10.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).	170
10.5	Espectroscopia Raman	170
10.6	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	171
10.7	Análise Textural por Adsorção de N ₂ (BET)	174
10.8	Espectroscopia na região do UV-visível.....	177
10.9	Potencial Zeta.....	178

1- Introdução

Frente ao exponencial crescimento da população, que atingirá 8 bilhões em 2027, e ao aumento da expectativa de vida, ampliou-se a necessidade de água e alimentos, além de bens de consumo principalmente nas áreas urbanas, expandindo também a necessidade do desenvolvimento agroindustrial (TEOUTCHI *et al.*, 2000). Como consequência, os sistemas aquáticos, o solo e o ar têm sido contaminados, assim como as florestas têm sido desmatadas, gerando resíduos tóxicos e nocivos à população (KUNZ, 2002).

O aumento da poluição observada no Brasil e outros países tem sido atribuído à falta de conscientização do dano ambiental pela população que lança resíduos diretamente nos efluentes (BELTRAME; LHAMBY; BELTRAME, 2016; PERSICH; SILVEIRA, 2011).

Dessa forma, há um aumento substancial da poluição nas regiões próximas às cidades, onde uma maior carga de poluentes é gerada e lançada nos leitos dos rios. No campo, o mesmo acontece, com o uso indiscriminado de agrotóxicos que faz com que os recursos hídricos sejam contaminados. Independente da origem, a carga de compostos químicos chega ao lençol freático via curso d'água, desencadeando às consequências imprevisíveis e sem precedentes. Tudo indica que a contaminação do meio ambiente é um dos grandes problemas criados pela sociedade contemporânea (BELTRAME; LHAMBY; BELTRAME, 2016; PERSICH; SILVEIRA, 2011; LI; YU, 2016).

O uso consciente de água em processos produtivos deve ter atenção especial, visto a previsão de sua escassez num futuro próximo segundo a ONG WWF – Brasil. Além disso, a regulamentação para o uso consciente da água vem sendo exigida por parte da própria sociedade, que anseia por uma legislação mais rígida para minimizar as consequências previstas (<https://www.wwf.org.br>).

Outra forma importante de combate à poluição é feita por meio de novas e mais eficientes alternativas para a redução do volume e quantidade de poluentes em efluentes já comprometidos.

Existe uma gama de métodos convencionais utilizados para o tratamento de água de efluentes industriais, tais como: decantação, filtração, flotação, cloração, ativação de lodos, construção de lagoas de aeração etc. Nestes, os poluentes são apenas transferidos para diferentes fases e, apesar do volume de resíduo após cada tratamento ser significativamente reduzido, a disposição final das fases sólidas continua sendo um problema (KUNZ, 2002).

Alguns tipos específicos de tratamentos envolvem a utilização de bactérias, sistemas de lagoas aeróbias e lodos ativados, os quais, ainda que sejam destrutivos e diminuam os contaminantes aos padrões exigidos e permitam tratar grandes volumes de efluente, requerem um longo tempo para que atinja esses padrões, além de possuírem a desvantagem de produzirem uma grande quantidade de lodo (normalmente não reaproveitável). Além disso, são também extremamente sensíveis ao tratamento de corantes têxteis (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2005; SOARES; ALVES, 2018; DEWIL *et. al.*, 2018; WANG; FAN; REN, 2017).

Estima-se que entre 10 a 15% da carga de corantes são eliminados nos resíduos de tingimento, o que corresponde a grandes danos ambientais provocados pelo setor têxtil. Quando se considera que mais de 700 mil toneladas de corantes e pigmentos são produzidas anualmente no mundo, e que o Brasil é responsável pelo consumo de 18,2 mil toneladas deste total, torna-se bastante evidente o significado da sua liberação no meio ambiente, uma vez que se estima que deste total 1,8 à 2,7 mil toneladas são perdidas como resíduo. A presença do corante na água reduz a penetração da luz impedindo a fotossíntese da flora aquática. Além disso, estes materiais são agentes causadores de alergia, dermatite, irritação da pele e podem

provocar câncer e até mesmo mutações nos genes dos seres humanos (<http://www.worldometers.info/population>).

Por outro lado, alguns esforços têm sido dedicados à implementação de tecnologias mais eficazes. Estes são intitulados de tratamentos não convencionais, dentre os quais se destacam os Processos Oxidativos Avançados (POAs), considerados efetivos e sustentáveis a longo prazo (DEWIL *et al.*, 2018; WANG; FAN; REN, 2017; MARTINS; NUÑEZ; LANZA, 2017; HERRMANN, 2017). Tais processos são baseados na utilização de um forte agente oxidante (O_3 , H_2O_2) e/ou catalisador (Fe, TiO_2 , WO_3), os quais, na presença ou não de fonte de irradiação, são capazes de gerar radicais hidroxilas ($\cdot OH$) altamente reativos e de mineralizar (degradar à CO_2) substâncias orgânicas presentes em grande quantidade nos efluentes industriais (SOARES; ALVES, 2018; ARAÚJO; YOKOYAMA.; TEIXEIRA, 2006; SANTANA, 2002).

Entre os POAs, cita-se a fotocatalise heterogênea como uma das técnicas mais pesquisadas nas últimas décadas. Sua importância está relacionada principalmente à alta eficiência na degradação de substâncias persistentes nos efluentes, tais como corantes e outros produtos químicos.

A fotocatalise consiste na irradiação de um catalisador semiconductor utilizando uma fonte de luz (solar ou artificial) de energia igual ou maior que seu *band gap*. A energia é absorvida pelo semiconductor promovendo a excitação de um elétron que passa da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), criando pares elétron/lacuna (e^-/h^+), estes pares podem reagir diretamente com a espécie química a ser degradada, ou gerar radicais superóxido e hidroxilas os quais possuem alto potencial de degradação (ARAÚJO; YOKOYAMA.; TEIXEIRA, 2006; SANTANA, 2002; ASIM *et al.*, 2012; MEHMOOD *et al.*, 2017).

O TiO_2 é um exemplo de material conhecido por apresentar elevada estabilidade e eficiência na absorção da energia luminosa, exibindo altos valores de degradação de contaminantes em processos fotocatalíticos. Este material foi utilizado como

catalisador pela primeira vez por TROUET *et al.*, 1972, na fotólise da água sob irradiação da luz da região UV do espectro eletromagnético, obtendo H₂ e O₂. Tal reação ficou mundialmente conhecida como *water splitting* (TROUET *et al.*, 1972).

Apesar de ser muito eficaz, o TiO₂ apresenta algumas desvantagens para aplicações em processos fotocatalíticos. Uma delas é a necessidade de excitação com energia relativamente alta a qual corresponde à radiação na região UV. Outra, é a rápida recombinação dos pares elétron-lacuna gerando calor e reduzindo a produção das espécies oxidativas de interesse (RAMOS-DELGADO *et al.*, 2013; ISMAIL *et al.*, 2016)

Dentre os diversos materiais semicondutores estudados além do TiO₂, o WO₃ tem se destacado devido à possibilidade de obtenção de estruturas cristalinas e tamanho de partículas variáveis que podem ser resultantes da metodologia de síntese empregada. Este semicondutor apresenta grandes vantagens para a aplicação na reação de *water splitting* devido à possibilidade de utilização da radiação na região do visível, o que torna um catalisador ativo sob iluminação solar em qualquer tempo (ISMAIL. *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2010; SARKAR, B. *et al.*; HAO, 2017).

Ainda assim, o dióxido de titânio apresenta atividade superior para processos de remediação ambiental, visto que a atividade para fotodegradação de compostos orgânicos em meio aquoso é tal que a taxa de mineralização atinge na maioria das vezes 100% de eficácia enquanto que com WO₃ obtido pelo método da calcinação é de 5%. Contudo a literatura relata que é possível obter sistemas mais ativos, dependendo da estratégia de síntese empregada, o que pode ser fruto do controle do tamanho da partícula, fase cristalina e morfologia, para tanto podendo se empregar o método Poliol (SOARES; ALVES, 2018; DEWIL *et al.*, 2017; WANG; FAN; REN, 2017; MARTINS; NUÑEZ; LANZA, 2017; HERRMANN, 1999; ARAÚJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006; RAMOS-DELGADO *et al.*, 2013; ISMAIL *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2010; SARKAR *et al.*; HAO, 2017; ISMAIL; BAHNEMANN, 2014; MOHAMED; MCKINNEY;

SIGMUND, 2012, DE MENDONÇA *et al.*, 2015; JIAO, 2012; MOHAMED; ASGHAR; MUATHEN, 2012; MOURÃO; JUNIOR; RIBEIRO, 2012).

O método Poliol consiste essencialmente da dissolução de precursor metálico (sais metálicos) em álcool de longas cadeias orgânicas, seguido de redução (ou decomposição térmica), e nucleação/crescimento das partículas. Tal técnica permite mudança de tamanho e morfologia das partículas em função dos diversos parâmetros de síntese, tais como a atmosfera e o pH do meio reacional, além do tempo de reação e temperatura de tratamento para a evolução da fase desejada. A síntese é feita geralmente na temperatura de ebulição do poliálcool e a coleta das partículas é feita por centrifugação (FELDMANN, 2000).

Estudos anteriores demonstraram que o método Poliol é vantajoso na preparação de óxidos na forma de partículas esféricas de 30-250 nm e os materiais obtidos ao final do refluxo são em geral altamente cristalinos (FELDMANN, 2000).

Existe um vasto campo de aplicação de estruturas nanométricas. Poucos trabalhos descrevem com detalhes o processo de formação destas estruturas. Por essa razão é importante à investigação da influência das variáveis de síntese nos processos de nucleação e crescimento. Conforme mencionado anteriormente, a atividade do WO_3 para a fotodegradação depende do tamanho da partícula, fase cristalina e morfologia. Quando comparado com o TiO_2 , o WO_3 apresenta a vantagem de ser excitado também por luz visível, além da ultravioleta. Logo, a otimização de sua síntese é importante para a obtenção de materiais com elevada atividade fotocatalítica para o futuro emprego na remediação de sistemas aquáticos contaminados. O desenvolvimento de metodologias de síntese menos agressivas pode viabilizar a utilização deste material em larga escala.

2- Objetivos

- Preparar o trióxido de tungstênio nanoestruturado com elevada atividade catalítica na degradação de corantes orgânicos.
- Investigar a influência dos parâmetros: tempo de reação em tetra-etilenoglicol e temperatura de tratamento térmico nas propriedades do material, especialmente na distribuição de tamanhos e na área superficial específica das partículas.

3- Revisão da Literatura

3- Revisão da Literatura

Os materiais semicondutores possuem grande potencial tecnológico na confecção de dispositivos eletrônicos tais como sensores de gás, células fotovoltaicas, fotocatalisadores etc (SU *et al.*, 2011; GU; ZHUO; WU, 2016; SHI; GUO; BEDFORD, 2015; LIU, 2018; MOHITE; GANBAVLE; RAJPURE, 2017; ROY *et al.*, 2018; LEE *et al.*, 2018) e sua aplicação depende do *gap* de energia particular de cada estrutura eletrônica. As suas propriedades são sensíveis à presença de átomos estranhos na rede cristalina (dopagem), de vacâncias ou de cargas externas, que modificam a estrutura de bandas de energia e/ou dão origem a estados eletrônicos discretos adicionais (LI *et al.*, 2018).

Particularmente, para nanomateriais semicondutores é observado o confinamento de portadores de carga, efeito quântico, que confere propriedades eletrônicas diferenciadas. Logo, estes materiais apresentam propriedades peculiares de foto-absorção (PRABHU *et al.*, 2018).

O efeito térmico de excitação de elétrons de um semicondutor, assim como o foto-estímulo, gera uma lacuna na banda de valência decorrente da transferência de

um elétron para a banda de condução, o que eleva a condutividade elétrica do material. Este mecanismo é chamado de condução intrínseca e ocorre em materiais puros (PRABHU *et al.*, 2018; YIN *et al.*, 2018; HAN, L. *et al.*, ADHIKARI; SARKAR, 2014; CHANDRA *et al.*, 2013).

Quando a condução origina da movimentação de elétrons, esta é classificada como condução intrínseca do tipo-n. E quando a condução é devido a migração das lacunas presentes na estrutura do material, esta é intrínseca do tipo-p. Os semicondutores também podem apresentar condução extrínseca, que ocorre quando se adiciona alguma impureza ao material puro, visando aumentar o número de lacunas (tipo-p) ou de elétrons no material (tipo-n) (CHANDRA *et al.*, 2013).

No que tange a estrutura, geralmente os semicondutores óxidos são encontrados organizados em formas compactas, nas quais o grau de compactação depende do tamanho dos íons. Normalmente, os cátions encontram-se no centro da estrutura da célula unitária por serem menores e estão rodeados pelos ânions que são mais volumosos (DE CASTRO; AVANSI; RIBEIRO, 2015).

O mesmo composto pode também estruturar-se em diferentes fases cristalinas. Por exemplo, o trióxido de tungstênio pode ser encontrado sob cinco fases principais diferentes: monoclínica, triclínica, ortorrômbica, hexagonal e cúbica. O dióxido de silício apresenta-se em aproximadamente dezessete fases distintas, dentre elas o quartzo, topázio e ametista (DE CASTRO; AVANSI; RIBEIRO, 2015; SÁNCHEZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2013; KALANUR *et al.*, 2018).

Materiais que estão em escala nanométrica geralmente exibem propriedades distintas daqueles com dimensões em escalas maiores. As propriedades óticas, elétricas, magnéticas, catalíticas e de transporte são diretamente relacionadas ao tamanho das partículas, sendo que existe um tamanho crítico que é o limite entre o que apresenta propriedades comuns e as diferenciadas (YOON, 2011).

Outra propriedade importante de materiais nanoestruturados, é a elevada área superficial específica, que aliada à baixa coordenação dos átomos da superfície, possibilita alta reatividade.

Portanto, estudos referentes à síntese de materiais semicondutores nos quais evidenciam-se as variáveis de síntese que controlam os parâmetros citados são fundamentais para o aumento da aplicabilidade destes materiais pois determinam as propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas e óticas destes compostos (DE CASTRO; AVANSI; RIBEIRO, 2015; GU; ZHUO; WU, 2016; SHI; GUO; BEDFORD, 2015; LIU, 2018; MOHITE; GANBAVLE; RAJPURE, 2017; ROY *et al.*, 2018; LEE *et al.*, 2018).

3.1 Trióxido de Tungstênio

O trióxido de tungstênio é polimorfo e observado sob diferentes arranjos cristalinos com redes monoclinica, ortorrômbica, hexagonal, tetragonal ou cúbica (KIM *et al.*, 2015; ARAI *et al.*, 2007; GLEITER, 2011; KITTEL, 1996; LI *et al.*, 1999). As suas diferentes estruturas cristalinas podem ser obtidas a partir de distorções da estrutura octaédrica hidratada, através da substituição de um oxigênio do octaedro por uma molécula de água ou pela intercalação de moléculas de H₂O entre as camadas da estrutura octaédrica do WO₃. A Figura 1 exibe as celas unitárias das diferentes estruturas cristalinas supracitadas, sendo que as esferas cinzas representam átomos de tungstênio, enquanto as esferas vermelhas representam átomos de oxigênio.

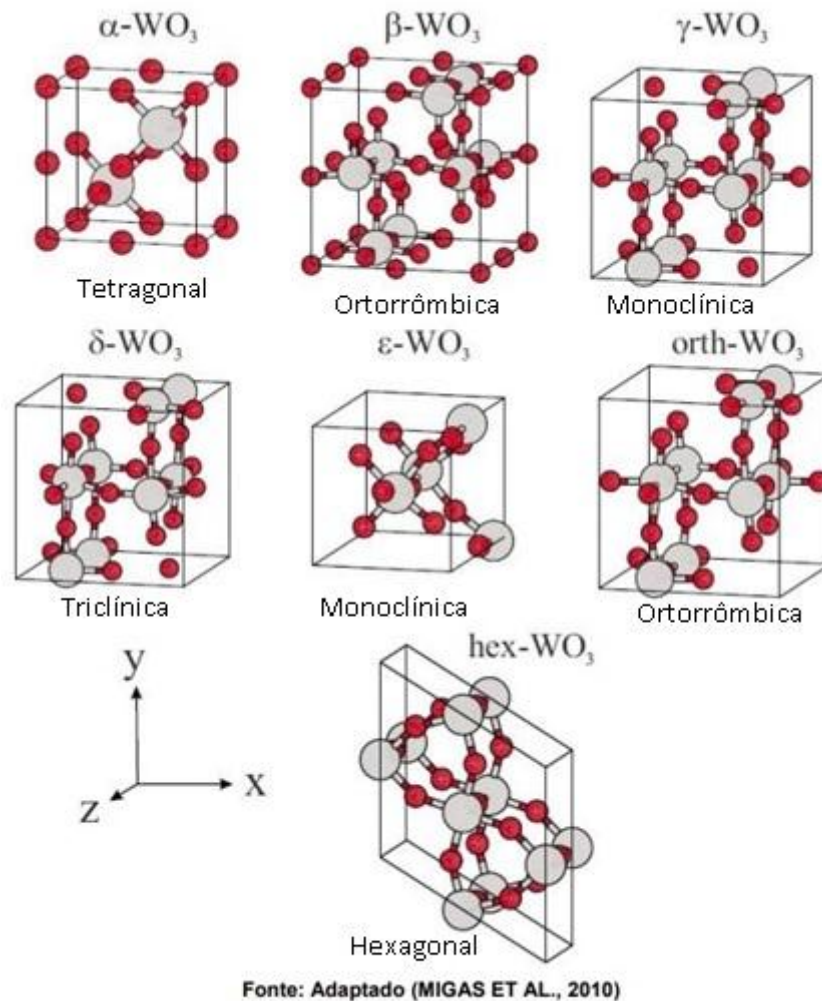


Figura 1: Celas unitárias das principais fases cristalinas do WO₃ (Fonte: MIGAS *et al.*, 2010)

Este óxido semiconductor é do tipo-n e vem sendo considerado um potencial candidato para a confecção de diversos dispositivos, destacando-se por sua capacidade de absorver ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda na região do ultravioleta e também parte do visível, o que o torna bastante aplicável em fotocatalise. Sua eficácia como catalisador em meio ácido tem sido citada em alguns trabalhos (RIBEIRO *et al.*, 2006; XIA, 2006; BALAJI *et al.*, 2011; CENTI; PERATHONER,2008; ZHANG, 2011).

Outro desempenho notável deste óxido como sensor de gás, na detecção de NH₃, NO₂, H₂S, acetona, dentre outros tem sido anunciado. O óxido de tungstênio

também apresenta propriedades electrocromicas devido à variação reversível de cor, que passa de branco (W^{+6}) para o azul (W^{+5}), quando submetido à reação redox electroquímica. Pode, portanto, ter aplicação na fabricação de dispositivos electroquímicos e electrocromicos, como *display*, janelas inteligentes, baterias, células de conversão de energia, células fotoquímicas, entre outros (ZHANG, 2011; KASUGA, 2006; COUTO *et al.*, 2006; RIBEIRO *et al.*, 2009; LIFSHITZ; SLYOZOV, 1961; BARNARD; ZAPOL, 2004; CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004; OSKAM; HU; PENN, 2002; RIBEIRO *et al.* 2005; LI *et al.*, 2004; QUEISSER, 2009).

Dentre os muitos métodos para preparação deste material ressalta-se a fácil obtenção a partir do ácido tungstico, empregando-se diferentes procedimentos do processo Sol-gel (ASIM *et al.*, 2012).

Os valores de *band gap* encontrados na literatura variam entre 2,4 e 2,8 eV, e estende a faixa de absorção para região visível do espectro eletromagnético (corresponde desde a região do comprimento de onda ~400 nm do visível, até 500 nm). Esta é uma característica atípica para semicondutores do tipo-n, e indica maior eficiência na fotoconversão de energia solar (SU *et al.*, 2011; DE CASTRO; AVANSI; RIBEIRO, 2015).

A literatura mostra também que este teria grande aplicação em processos electroquímicos devido ao seu potencial de oxidação [$\sim 3,0$ V *versus* ENH (Eletrodo Normal de Hidrogênio)], que é atribuído a geração de lacunas (h^+) na banda de valência que, conseqüentemente, promoveriam a oxidação da água e desprendimento de O_2 . Entretanto, os estudos realizados até o momento mostram que é necessária uma otimização da estrutura cristalina, visto ser um fator limitante para obtenção de sistemas mais ativos na coleta da luz (ASIM *et al.*, 2012).

A fotocorrente máxima que pode ser atingida por um semicondutor quando usado como componente de uma célula fotovoltaica baseada na junção p-n,

estabelecido como o limite Shockley – Queisser (QUEISSER, 2009), é de $6,0 \text{ mAcm}^{-2}$ para WO_3 de estrutura monoclinica, com *gap* de energia (E_g) de 2,6 eV, (KALANUR *et al.*, 2017). Entretanto, o valor máximo observado nos trabalhos da literatura para nanoestruturas de WO_3 não passam de $2,8 \text{ mA cm}^{-2}$, obtido utilizando lâmpada com emissão de radiação de elevada intensidade de 500 W, fotocorrente que corresponde a menos da metade do valor máximo. Desta forma, diversos estudos estão sendo realizados para otimização da fase cristalina e morfologia de nanopartículas de WO_3 , assim como na obtenção de estruturas com menor taxa de recombinação das cargas foto-geradas e defeitos estruturais. Estes podem levar ao aumento da eficiência da coleta de luz, viabilizando a utilização do WO_3 em processos heterogêneos, assim como em processos de remediação ambiental (ASIM *et al.*, 2012; QUEISSER, 2009; ZOONTJES, 2013; PADOVINI *et al.*, 2013).

Entre as diversas estratégias adotadas para tornar o WO_3 mais ativo está o crescimento preferencial de cristais utilizando a síntese hidrotermal na presença de sais alcalinos. Tal estratégia aumentou em 2,5 vezes a sua atividade (DE CASTRO; AVANSI; RIBEIRO, 2015).

Por outro lado, a área superficial específica pode ser ampliada pela escolha de um método de síntese que produza estruturas nanométricas. Padovani e colaboradores (PADOVINI *et al.*, 2013) descreveram a produção de nanopartículas de ZrO_2 , usando um processo hidrotermal em que variaram o pH do meio e a temperatura do processo visando conhecer a influência no tamanho das partículas. Os autores utilizaram 100, 150 e 200 °C como condições de síntese, e obtiveram materiais cristalinos esferoidais de diâmetro médio entre 4,6 nm e 8 nm, quando utilizaram temperaturas acima de 150 °C. No mesmo estudo foi observado que a síntese em meios básicos resultou em materiais monofásicos, enquanto em pHs ácidos foram obtidos materiais com diversas fases. Os resultados da análise de textura por adsorção de N_2 (BET) revelaram que as nanopartículas sintetizadas em pH mais ácido (pH = 1)

possuíam área superficial específica de 123 m²/g e dimensões aproximadamente 30% menores que as dimensões dos materiais sintetizados em pHs alcalinos ($10 \leq \text{pH} \leq 12$) ou levemente ácidos ($5 \leq \text{pH} \leq 6$) (DE CASTRO; AVANSI; RIBEIRO, 2015).

3.2- Método Poliol

A síntese pelo método Poliol tem sido empregada para obtenção de diferentes classes de compostos inorgânicos como metais, hidróxidos e óxidos. Este foi patenteado por Figlarz em 1982 (FILGLARZ, 1982 *apud* FELDMANN, 2005), que propôs o método com a finalidade de redução de sais para metais utilizando um meio adequado de polialcoóis. De acordo com a patente, os produtos obtidos podem ter morfologia e tamanhos controlados.

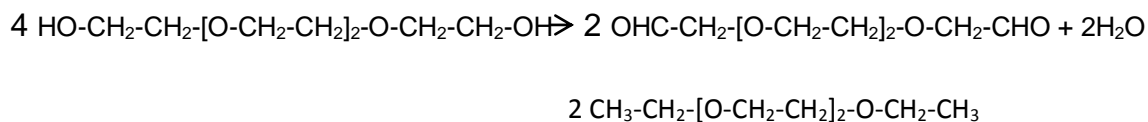
As etapas básicas deste método podem ser resumidas em:

- 1) Um sal precursor do metal de interesse é dissolvido em um poliálcool;
- 2) A solução é mantida em reação sob refluxo, normalmente em temperatura de ebulição do poliálcool, por um tempo determinado;
- 3) Assim que atingir a condição de supersaturação de alguma espécie formada, ocorre a precipitação de partículas, seguida de crescimento e maturação (*Ostwald Ripening*);
- 4) As partículas sofrem lavagem e são coletadas por centrifugação.

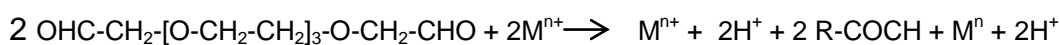
O poliálcool, ou poliol, é um composto orgânico que contém em sua estrutura dois ou mais grupos hidroxila (-OH). Alguns exemplos são: etilenoglicol, glicerol, decanodiol e tetra-etilenoglicol. Esses compostos são polares, portanto, a solubilidade dos sais inorgânicos (precursores) neles é elevada. O crescimento e a nucleação das partículas ocorrem na temperatura de ebulição do poliálcool (FELDMANN, 2005). Portanto, a natureza do poliálcool determina as características do material final. (FELDMANN, 2005; FELDMANN, 2000).

Abaixo seguem as reações ocorridas no meio reacional:

REAÇÃO 1



REAÇÃO 2



Na reação 1, o grupo -OH do tetraetilenoglicol é oxidado a aldeído que, por sua vez, reage com um íon do precursor dissociado (Reação 2), produzindo outro composto de grupamento funcional cetona e o elemento metálico, além de liberar dois íons H^+ .

Para a obtenção de óxidos, a presença de água no meio reacional é importante e ocorre por meio da reação de hidrólise, formando o material desejado por meio de polimerização do óxido inorgânico. Especificamente, neste trabalho, o estado de oxidação do tungstênio inicia-se em +6, no decorrer da reação este passa para +5 e precipita, com as etapas de purificação e lavagem este retorna a +6 (tal comportamento será discutido na seção 4.1.1). As etapas de nucleação e crescimento são fundamentais para a determinação das características do material final (VIAU, G. *et al.*, 2013).

A etapa de nucleação se inicia quando a solução em refluxo atinge a supersaturação. Neste momento o sistema tende a um mínimo de energia livre, e o estado de equilíbrio termodinâmico é estabelecido pela coalescência das espécies presentes no meio reacional dando origem aos núcleos. Com a formação dos núcleos, ocorre a migração de moléculas ou íons do soluto para as suas superfícies constituindo a etapa de crescimento (CALLISTER, 2008)

De acordo com Mourão (MOURÃO; JUNIOR; RIBEIRO, 2012; MOURÃO, 2012) o termo precipitação é usado para descrever estes dois fenômenos (nucleação e crescimento) que ocorrem e têm a tendência em exibir algumas características:

(I) os produtos de reação de precipitação são geralmente espécies pouco solúveis no políol;

(II) a condição de supersaturação determina a nucleação e será um passo fundamental no processo de precipitação no qual um grande número de pequenas partículas será formado;

(III) processos secundários, como Maturação de Ostwald (*Ostwald Ripening*) e agregação são inerentes e afetam a morfologia, o tamanho e as propriedades dos produtos;

(IV) a condição de supersaturação é necessária para induzir a precipitação e, usualmente, é proveniente de produtos de reações químicas (MOURÃO, 2012).

Considerando as tendências acima, para a obtenção de amostras monodispersas é necessário que as etapas de nucleação e crescimento ocorram separadamente. Este é o modelo clássico proposto por LaMer e Dinegar (LAMER, DINEGAR, 1950 *apud* RÓZ *et al.*, 2015), embora seja possível obter partículas monodispersas por nucleação múltipla. A Figura 2 ilustra o esquema do processo de nucleação para formação e crescimento de nanopartículas. Resumidamente, após a iniciação do processo de nucleação do sistema, a concentração das partículas em solução diminui. A concentração diminui até valores abaixo de uma concentração específica, quando a nucleação cessa e o processo de crescimento continua até atingir uma concentração de equilíbrio. Quando o núcleo é formado, o processo de crescimento se inicia imediatamente, com partículas maiores crescendo à custa das menores. Esse processo é denominado *Ostwald Ripening* (Maturação de Ostwald), que reduz a energia superficial. Acima de uma concentração mínima, os processos de

nucleação e crescimento ocorrem simultaneamente, mas com diferentes velocidades (MOURÃO, 2012; RÓZ *et al.*, 2015).

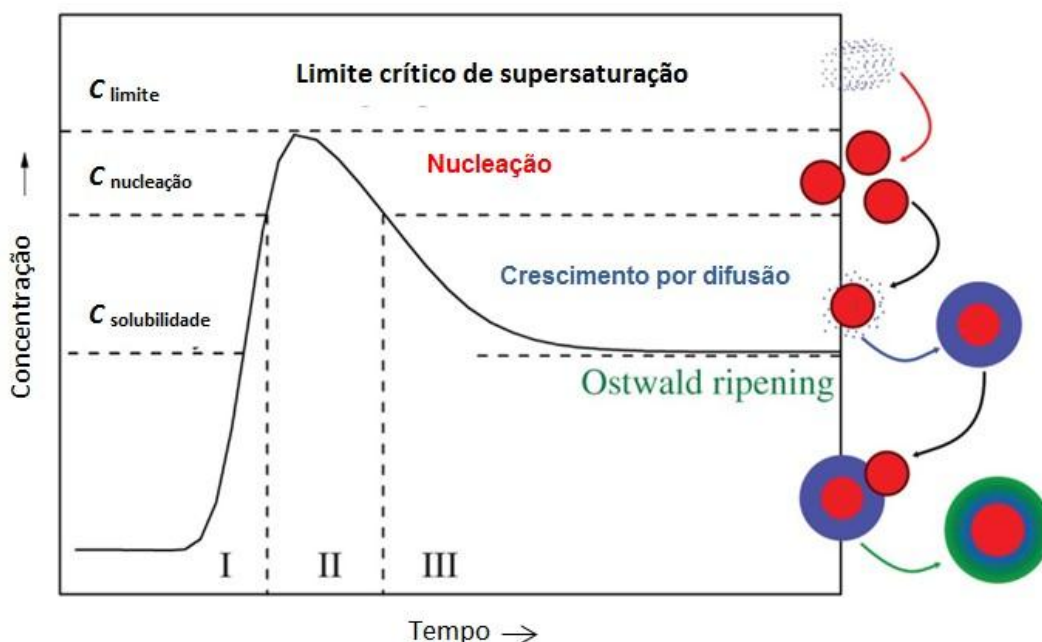


Figura 2: Mecanismos de formação de partículas uniformes em solução: I nucleação, II crescimento, III nucleação múltipla e *Ostwald Ripening* (Fonte: RÓZ *et al.*, 2015)

A literatura apresenta poucos trabalhos sobre a síntese de nanopartículas de WO_3 usando o método Poliol. Porkodi e colaboradores (PORKODI; YEGNARAMAN; JEYAKUMAR, 2006) relata a obtenção de WO_3 nano-estruturado a partir do hexacloreto de tungstênio, que é um precursor extremamente caro. O óxido obtido após tratamento térmico a 800°C apresentou tamanho de 30-250 nm (PORKODI; YEGNARAMAN; JEYAKUMAR, 2006). No estudo, foi notado que este tratamento térmico proporciona a fase monoclinica e que a dopagem com Ti induz a formação de fases cristalinas distintas. A adição de 1% em mol deste metal, comparativamente a WO_3 , leva à obtenção da fase tetragonal, enquanto que a fase ortorrômbica é favorecida quando a proporção cresce para 10% em mol. Tais fases apresentaram diferentes atividades ópticas (PORKODI; YEGNARAMAN; JEYAKUMAR, 2006).

Todavia, no levantamento de trabalhos que utilizaram o método Poliol, independente do sal precursor utilizado, há evidências de que ainda existem muitas

variáveis a serem estudadas, principalmente no que tange ao controle do tamanho das partículas. Especificamente para o tungstênio, não há registro da utilização deste método a partir do ácido túngstico.

Com relação ao método, os principais parâmetros estudados têm sido: o tipo de precursor metálico, o tamanho da cadeia orgânica do poliálcool, a temperatura e o tempo de reação, assim como a presença de água ou íons OH^- no meio reacional. Alguns aspectos acerca da influência de algumas variáveis são explanados a seguir.

Kurihara e colaboradores (KURIHARA; CHOW; SCHOEN, 1995) estudaram a síntese de vários metais produzidos pelo método Poliol e perceberam que com o aumento da temperatura de síntese ocorre um aumento no número de núcleos formados, o que faz com que o tamanho das nanopartículas seja menor. Eles relataram que ao aumentar a temperatura às etapas de nucleação e crescimento tendem a ocorrer separadamente, levando à formação de um grande número de núcleos que dão origem a nanopartículas menores e de tamanho uniforme. Por esta razão, recomenda-se utilizar temperaturas próximas ao ponto de ebulição do poliálcool. Quando se emprega temperaturas menores, as duas etapas ocorrem simultaneamente, levando à formação de um grande número de núcleos, mas também de grandes partículas crescidas, resultando em materiais polidispersos e polimórficos (KURIHARA; CHOW; SCHOEN, 1995).

González-Quijano e colaboradores (GONZÁLEZ-QUIJANO *et al.*, 2015) estudaram a influência da temperatura na síntese de nanopartículas bimetálicas Pt-Ru. Este material quando sintetizado através do método Poliol em altas temperaturas forma um sistema *core-shell*, no qual a platina se estabelece como núcleo e o rutênio como revestimento. Dependendo da condição de síntese, pode ocorrer a inversão dessa estrutura (GONZÁLEZ-QUIJANO *et al.*, 2015).

A obtenção de óxidos metálicos usando o método Poliol é proporcionada quando se adiciona água ao meio reacional. Sua presença faz com que ocorra uma

reação secundária no processo, que é a reação de hidrólise. A competição entre a reação de redução e a de hidrólise pode ser facilmente controlada pelo ajuste da taxa desta última reação. A taxa de hidrólise é definida como a razão entre o número de mol da água pelo número de mol do metal, $h = n_{\text{H}_2\text{O}} / n_{\text{M}}$. A ausência de água no meio reacional favorece a reação de redução, e pode levar à formação de partículas metálicas. Por outro lado, a presença da água inibe a redução e favorece a hidrólise, levando à formação de óxidos (FIEVET *et al.*, 1989).

A presença de íons hidroxila tem influência tanto no potencial da reação de redução quanto na estabilidade das partículas formadas. Ying e colaboradores (YING *et al.*, 2005) prepararam nanopartículas de níquel na presença de diferentes proporções de íons hidroxila, pela adição de NaOH. Notou-se o aumento da velocidade de reação de redução com a elevação da proporção de OH^- . Atribuiu o aumento da velocidade ao aumento do potencial de redução, que gradualmente deslocou para potenciais mais positivo tornando-se a redução “mais espontânea” (YING *et al.*, 2005).

Com relação ao tipo de poliálcool empregado na síntese, Palchik e colaboradores (PALCHIK *et al.*, 2001) demonstraram que há uma influência na formação da fase cristalina. Neste estudo, os autores sintetizaram nanopartículas de CdSe utilizando o etilenoglicol (PE = 198°C) e tetra-etilenoglicol (PE = 285 °C) e obtiveram as fases hexagonal e cúbica, respectivamente. Tal diferença foi atribuída à mudança no ponto de ebulição do poliálcool, aliada a sua capacidade de redução, que cresce com o tamanho da cadeia carbônica (PALCHIK *et al.*, 2001).

Jiang e colaboradores (JIANG *et al.*, 2004) afirmam que o diâmetro da partícula obtida está diretamente ligado ao tempo de reação (JIANG *et al.*, 2004). Amostras de SnO_2 foram sintetizadas em etilenoglicol mantendo-se as mesmas condições a partir de SnCl_2 . As partículas apresentaram tamanho médio de 1,2 nm quando submetidas à reação em refluxo por 40 min, enquanto que o tamanho foi de 12 nm quando mantido em refluxo por 360 min (JIANG *et al.*, 2004).

3.3 Fotocatálise Heterogênea

O processo de fotocatálise heterogênea consiste no aumento da velocidade de uma reação química promovida pela excitação de um catalisador por radiação eletromagnética, onde o catalisador está no estado da matéria diferente do da espécie a ser transformada. Geralmente, encontra-se como sólido. Óxidos semicondutores são muito utilizados nessas aplicações devido a sua grande estabilidade físico-química e, principalmente, sua estrutura eletrônica. Estes compostos são mais resistentes ao envenenamento da superfície e podem ser depositados em substratos ou dispersos na solução do contaminante, o que facilita a separação do catalisador do meio reacional após os ensaios fotocatalíticos (HERRMANN, 1999).

A fotocatálise é amplamente empregada para a degradação de compostos orgânicos tóxicos. A degradação é alcançada quando o composto é transformado em CO_2 e H_2O (processo chamado de mineralização). É aplicado também em outros processos de remediação do meio ambiente como na redução de íons metálicos tóxicos em seus estados não tóxicos, desativação e destruição de microrganismos transmitidos pela água, decomposição de poluentes atmosféricos como compostos orgânicos voláteis, NO_x , CO e NH_3 e na síntese verde de produtos químicos de importância industrial (SOARES; ALVES, 2018; DEWIL *et al.*, 2017; WANG; FAN; REN, 2017; MARTINS; NUÑEZ; LANZA, 2017; HERRMANN, 1999; ARAÚJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006).

Todo processo se inicia com a absorção de fótons na superfície de um sólido, gerando pares elétron/lacuna (e^-/h^+), oriundos da banda de valência (BV) e banda de condução (BC), respectivamente, após absorção de radiação ultravioleta ou visível. A Figura 3 exhibe o mecanismo descrito de forma sucinta (SOARES; ALVES, 2018; DEWIL *et al.*, 2017; WANG; FAN; REN, 2017; MARTINS; NUÑEZ; LANZA, 2017;

HERRMANN, 1999; ARAÚJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006; ARAÚJO; YOKOYAMA.; TEIXEIRA, 2006; SANTANA, 2002; ASIM *et al.*, 2012; MEHMOOD *et al.*, 2017; TROUET, 1972; RAMOS-DELGADO *et al.*, 2013).

Para se obter a atividade catalítica esperada, o sólido em questão deve ser um semicondutor ou um isolante porque os metais dissipam rapidamente a energia dos elétrons excitados, energia esta utilizada nas reações fotoquímicas. Tais estados excitados favorecem a fotodecomposição das ligações atômicas internas do sólido, excluindo, dessa forma, a maioria dos materiais semicondutores da utilização em fotocatalise (SOARES; ALVES, 2018; DEWIL *et al.*, 2017; WANG; FAN; REN, 2017; MARTINS; NUÑEZ; LANZA, 2017; HERRMANN, 1999; ARAÚJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006; ARAÚJO; YOKOYAMA.; TEIXEIRA, 2006; SANTANA, 2002; ASIM *et al.*, 2012; MEHMOOD *et al.*, 2017; TROUET, 1972; RAMOS-DELGADO *et al.*, 2013; ISMAIL *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2010; SARKAR *et al.*; HAO, 2017).

Todavia vários semicondutores óxidos e bimetálicos podem ser utilizados como fotocatalisadores. No entanto, para que ocorra a degradação das espécies desejadas é necessário que a posição do *gap* entre as bandas de valência e de condução do semicondutor (ver o eixo da energia do diagrama da Figura 4) esteja entre os valores do potencial de oxidação das hidroxilas [E_0 (H_2O/OH) = 2,8 eV vs ENH] e o do potencial de redução de superóxido [E_0 (O_2^-/O_2) = -0,28 eV]. Em outras palavras, o potencial redox associado ao *gap* depende deste ser suficientemente negativo para gerar radicais superóxido e que formem as espécies que efetuem a mineralização da substância indesejada mediante a fotocatalise (RAMOS-DELGADO *et al.*, 2013).

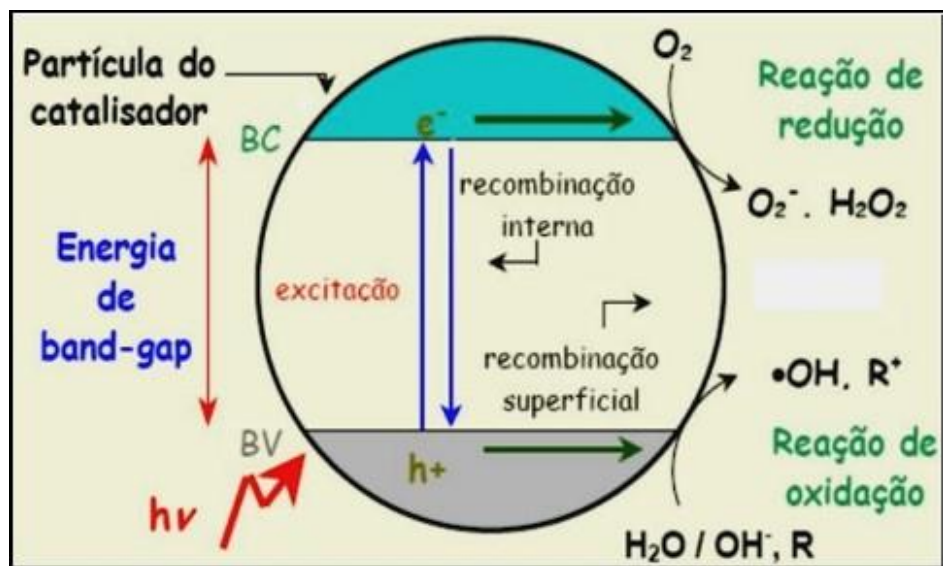


Figura 3: Esquema simplificado do mecanismo de fotocatalise. (Fonte adaptado MONTAGNER; PASCHOALINO, JARDIM 2005).

O emprego deste conceito foi elaborado pela primeira vez por FUJISHIMA e HONDA, utilizando o TiO_2 como fotocatalisador. Os pesquisadores realizaram a quebra das ligações presentes na molécula de água, obtendo O_2 e H_2 . Tal reação ficou mundialmente conhecida como *water splitting* (FUJISHIMA; HONDA, 1972).

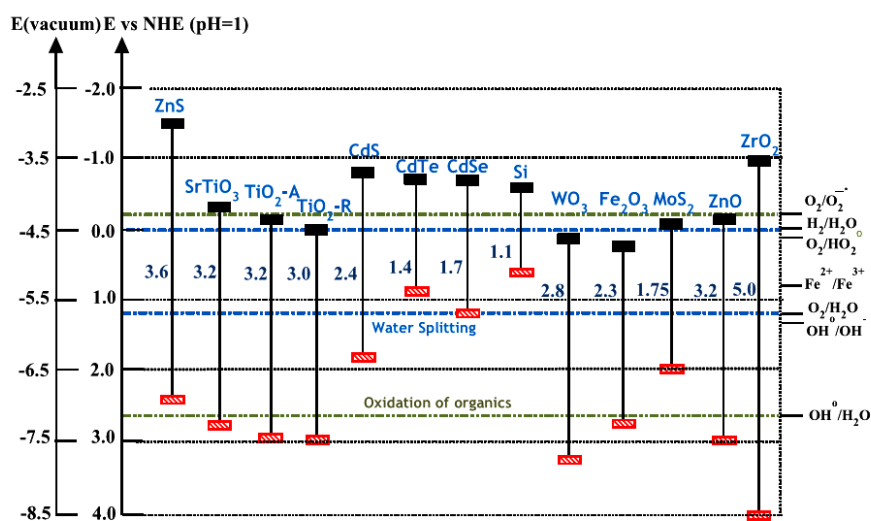
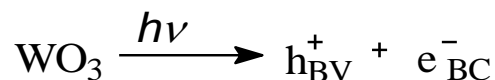


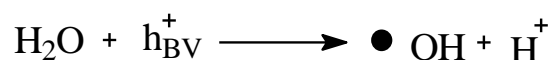
Figura 4: Diagrama de energia de alguns semicondutores e do potencial de redução necessário para a degradação de diferentes espécies (Fonte: ASIM *et al.*, 2012)

De acordo com os autores acima, ocorreriam as seguintes reações após a excitação de um semicondutor como o trióxido de tungstênio.

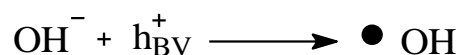
Fotoativação do semicondutor:



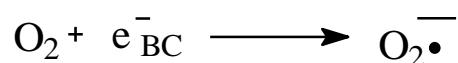
- Geração do radical hidroxila a partir da lacuna foto-gerada e a molécula de água:



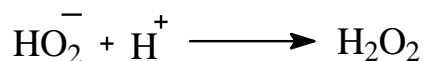
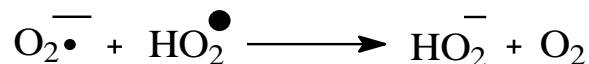
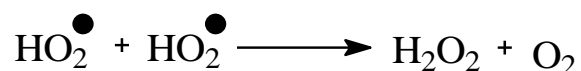
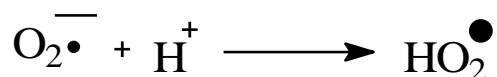
- Reação entre íon hidroxila na superfície do semicondutor e a lacuna foto-gerada:



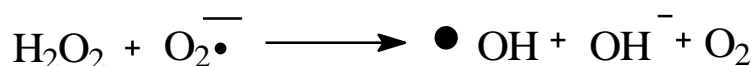
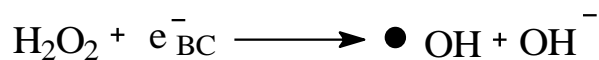
- Formação do radical superóxido:



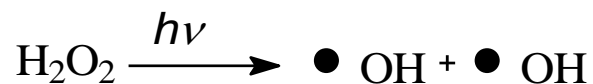
- Formação de peróxido de hidrogênio:



- Quebra das ligações do peróxido de hidrogênio a partir do elétron da banda de valência:



- Fotólise da molécula de peróxido de hidrogênio:



Após a geração destas espécies, principalmente das lacunas h^+ ou radicais hidroxila, o processo oxidativo pode ser classificado da seguinte maneira em função do mecanismo de degradação do material indesejado:

- a) Oxidação direta do composto orgânico pela reação direta com a lacuna foto-gerada na banda de valência (h^+);
- b) Oxidação indireta pelo radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), o qual é gerado pela lacuna na superfície do semiconductor. Neste caso, são várias as possibilidades para a reação entre o composto orgânico e os radicais hidroxilas na superfície do catalisador. O radical pode reagir com uma molécula adsorvida no semiconductor; pode reagir com uma molécula em solução; pode difundir-se pela superfície e posteriormente reagir com o adsorvato ou molécula em solução; e pode, ainda, liberar-se da superfície do semiconductor e migrar para a solução como radical livre;
- c) Oxidação envolvendo tanto o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) quanto a lacuna foto-gerada (h^+);
- d) Oxidação envolvendo estados excitados do oxigênio, O_2^- e O_2^{2-} .

Durante o processo de oxidação, os elétrons e buracos foto-gerados podem se espalhar em direções diferentes. Entretanto, para que a oxidação se efetive, as cargas devem se deslocar para a superfície do semiconductor. Por outro lado, a recombinação do par lacuna/elétron pode ocorrer no interior do material, extinguindo a possibilidade de formação de espécies oxidantes. (SOARES; ALVES, 2018; ASIM *et al.*, 2012; DE CASTRO; AVANSI; RIBEIRO, 2015; JOHN; YATES, 2009). Logo, com a diminuição da quantidade de espécies oxidantes na superfície da partícula e, conseqüente diminuição do contato com o corante, haverá a diminuição da eficiência e da velocidade de degradação.

3.4 Corante Rodamina B

A Rodamina B (tetra-etilrodamina) é um corante utilizado nas indústrias têxteis (no tingimento de algodão, couro, seda e correlatos), e também de alimentos, em artefatos de madeira e derivados de celulose. Nas análises biológicas é utilizada como corante fluorescente na coloração citológica e na determinação da vazão do fluxo de efluentes.

Quando dissolvida em água apresenta caráter levemente ácido ($\text{pH}=5$) e seu pK_a é de 4,34. Possui natureza catiônica, porém a carga positiva é contrabalanceada pela dissociação do grupamento carboxílico que gera uma carga negativa. Por esse motivo, a carga global da molécula se aproxima da neutralidade, embora apresente cargas opostas em átomos diferentes. Sua estrutura é composta por dois anéis aromáticos, um grupo sal de amônio e as funções orgânicas amina, alceno, éter e ácido carboxílico, como mostra a Figura 5.

É uma molécula tóxica e nociva para os seres vivos, além de ser um agente cancerígeno e teratogênico, principalmente em crianças e mulheres. Quando bioacumulada pode ocasionar neurotoxicidade e toxidade crônica em humanos e animais (LIU *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2018; LU *et al.* 2016; CHEN *et al.*, 2017). Daí a elevada importância do desenvolvimento de métodos para a sua remoção de efluentes.

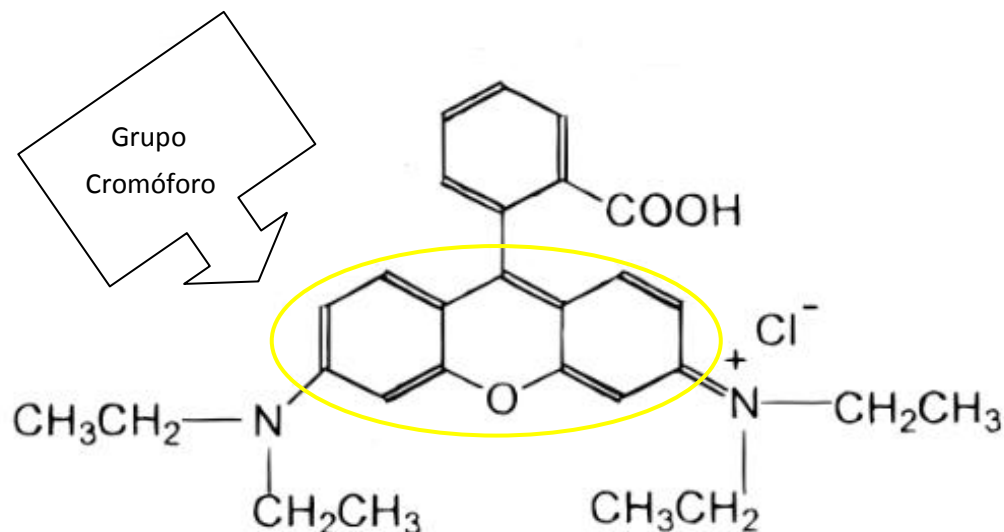


Figura 5: Fórmula estrutural da Rodamina B. (Fonte: SANCHEZ-MARTINEZ *et al.*, 2012).

3.5 Corante Índigo Blue

O corante Índigo Blue é um corante básico, usado no tingimento de fios de algodão empregados na manufatura do tecido conhecido como *jeans* (DOGAN; TURKDEMIR, 2005). Este apresenta a coloração azul, é insolúvel em água, e amplamente conhecido. Há relatos da utilização deste no tingimento de lã, linho e algodão por cerca de 5000 mil anos. Inicialmente este era extraído de plantas, sendo a *Indigofera suffruticosa* a principal delas, também conhecida como Anileira. No século XIX, foi criado o corante índigo sintético produzido a partir do ácido cloro acético e da anilina. Possui como característica química a presença do grupamento cetônico (C=O). É insolúvel em água, mas torna-se solúvel quando na forma reduzida (C-OH), passando a ter afinidade química pela fibra. Entre 5 e 20% do corante é normalmente descartado diretamente no meio ambiente. Este descarte gera sérios problemas nos processos biológicos aquáticos fundamentais devido a uma série de alterações que promove no ambiente. Entre estas figuram-se o bloqueio da luminosidade devido ao escurecimento da água, a mudança de pH do meio, a alteração da condutividade elétrica, a alteração da demanda química (DQO) e bioquímica (DBO) de oxigênio dos nutrientes solubilizados (a exemplo nitrogênio e fósforo). Este corante quando em

contato com a pele pode provocar secura da pele ou fissuras, por exposição repetida, assim como provocar sonolência e vertigens quando inalado (DOGAN; TURKDEMIR, 2005, SILVA *et al.*, 2012).

A Figura 6 exibe a estrutura química do Índigo Blue, formado por dois anéis aromáticos, dois grupamentos amina e cetona interligados por uma ligação vinílica.

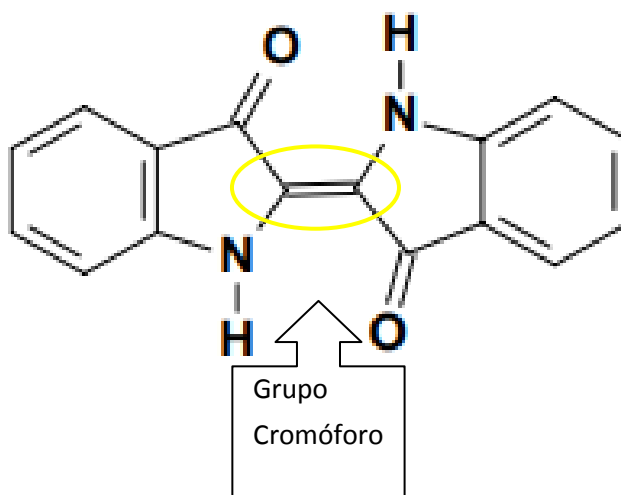


Figura 6: Estrutura química do corante Índigo Blue (Fonte SILVA *et al.*, 2012)

4 Materiais e Métodos

Os reagentes utilizados tanto na síntese dos catalisadores como nos ensaios fotocatalíticos estão listados na Tabela 1.

Tabela 1- Reagentes utilizados para a síntese do WO_3 e ensaios fotocatalíticos.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza
Ácido túngstico	H_2WO_4	Aldrich	99%
Tetraetilenoglicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Merck	99,9%
Acetona	CH_3COCH_3	Quimex	95%
Rodamina B	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$	Synth	Não especificado

Indigo Blue $C_{16}H_{10}N_2O_2$

Merck

99%

4.1 Síntese de WO_3

4.1.1 Síntese pelo Método Poliol

Inicialmente foi preparada a solução de 50 mL de tetra-etilenoglicol contendo o ácido túngstico (1,0 g). Sob agitação magnética, esta foi submetida ao aquecimento até a temperatura de ebulição do solvente (325 °C), e mantida sob refluxo por quatro diferentes períodos de tempo: 15 min, 3h, 12h e 24h. Em seguida a solução (suspensão) azulada foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente. Para a lavagem do material precipitado, adicionou-se a acetona com o dobro do volume e, a fim de coletar as partículas, utilizou-se da centrifugação. O processo foi repetido, sendo o sobrenadante descartado e o precipitado suspenso novamente em acetona por 3 vezes. Após a secagem a 65 °C por 24h em estufa, os materiais foram submetidos a tratamentos térmicos em forno tipo mufla utilizando temperaturas de 150 °C, 350 °C, 500 °C e 800 °C, por 3 horas. As temperaturas foram estabelecidas com base nos resultados das análises térmicas. A Figura 7 ilustra o processo em questão.

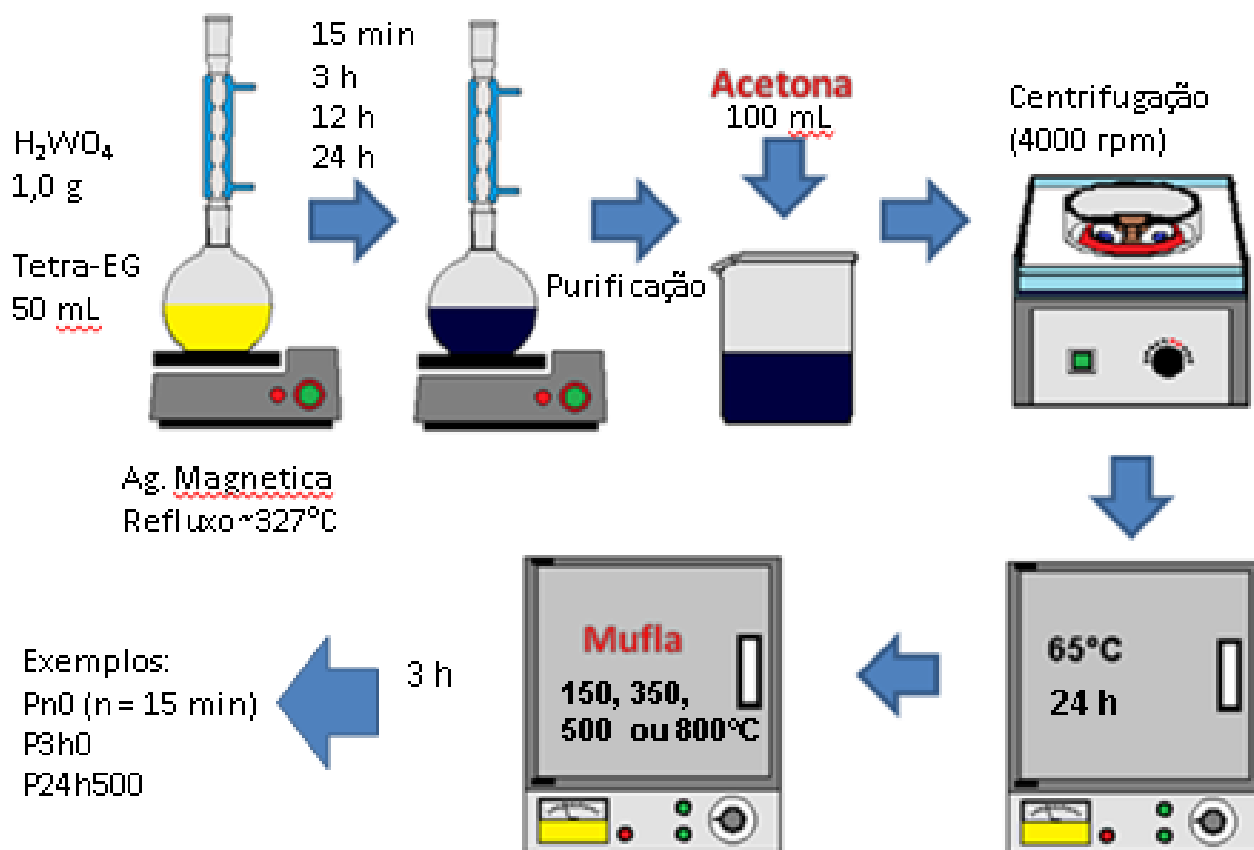


Figura 7: Etapas do processo de preparação dos materiais empregando o método Poliol. (Fonte: Autoria Própria).

Os materiais obtidos foram denominados seguindo-se as siglas: Pn0, Pn150, Pn350, Pn500, Pn800, P3h0, P3h150, P3h350, P3h500, P3h800; P12h0, P12h150, P12h350, P12h500, P12h800; P24h0, P24h150, P24h350, P24h500 e Ph800, onde P se refere ao Método Poliol, seguido de tempo de reação em refluxo e temperatura de tratamento térmico a que foi submetido em atmosfera de ar. A sigla "n" se refere às amostras preparadas com 15 min de reação sob refluxo.

4.1.2 Síntese por Decomposição Térmica

Com a finalidade de comparação, o WO_3 foi também sintetizado pela simples calcinação do ácido túngstico a $150^\circ C$, $350^\circ C$, $500^\circ C$ e $800^\circ C$, por 3 h. A Figura 8 ilustra o processo. Os produtos obtidos foram denominados de C150, C350, C500 e

C800, onde a letra C refere-se a calcinação e o valor numérico, à temperatura utilizada no tratamento.

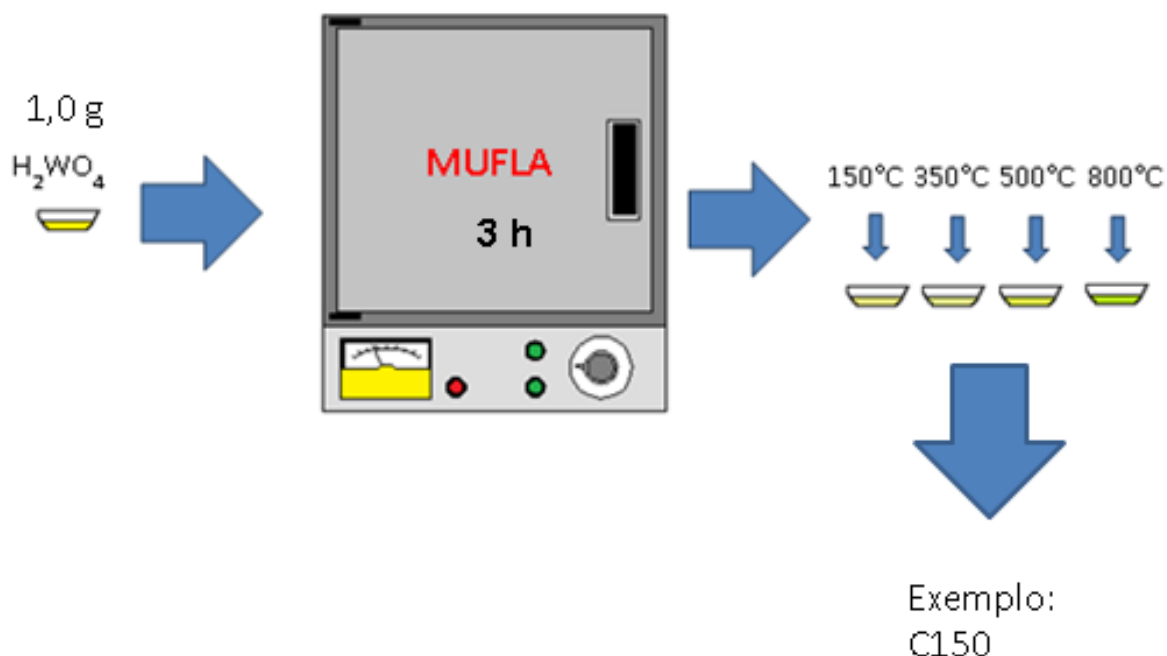


Figura 8: Etapas do processo de síntese empregando o método da decomposição térmica – calcinação. (Fonte: Autoria Própria)

5 Caracterizações Físicas

A fim de facilitar a leitura, a fundamentação teórica assim como a descrição pormenorizada de algumas técnicas foi disponibilizada na seção 11 – Apêndices.

5.1 Análises Térmicas (TGA/DSC)

A técnica foi utilizada neste trabalho para averiguar quantitativamente o percentual e a temperatura de eliminação dos resíduos de matéria orgânica e água de hidratação presentes no material sintetizado. O equipamento utilizado para tal análise foi o STA 409 Netzsch, programado com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1200

°C, sob atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 40 mL/min. As análises foram feitas utilizando uma massa de aproximadamente 10 mg da amostra.

5.2 Difractometria de Raios X (DRX)

Esta técnica de caracterização foi empregada para identificação das fases cristalinas presentes no material, sua quantificação e análise da estrutura quanto ao tamanho do cristal e parâmetro de rede.

O equipamento utilizado para a obtenção dos padrões de difração dos materiais sintetizados foi um difratômetro de bancada da RIGAKU, modelo MiniFlex 600, em que se utilizou a radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,541\text{\AA}$), gerado a 40kV e 15 mA. As medidas foram feitas com taxa de varredura $0,02^\circ/\text{min}$ no intervalo de $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

Utilizou-se também um difratômetro de raio X (DRX) da marca Rigaku, modelo Ultima-IV, munido com monocromador de grafite pirolítica e goniômetro theta/theta com raio de 285 mm, do CCTM-IPEN. Os dados foram coletados sob passo de $0,05^\circ$ e tempo de aquisição de 5s.

Os padrões de difração foram comparados com os do banco de dados ICSD para a identificação das fases presentes.

5.2.1 Método de Refinamento Rietveld

O Método de Rietveld (MR) é um método que permite a análise refinada das estruturas cristalinas. (RIETVELD, 1969; RIETVELD, 1967). Consiste da construção matemática de um padrão de difração de raios X (simulação), baseando-se num modelo estrutural adotado (geralmente escolhido dos padrões cadastrados no banco de dados ICSD), e minimização da diferença entre o padrão coletado e construído usando o método dos mínimos quadrados. A semelhança entre os padrões é avaliada em termos de “qualidade de refinamento” e para isso são utilizados vários índices,

sendo uma delas a aderência ou *goodness of fit*, χ^2 . O limite estatístico para este índice é 1, sendo considerado bom quando apresentar valores menores que 10%. Ao refinar a estrutura, determina-se simultaneamente os parâmetros da cela unitária, posições atômicas na estrutura (distorções), quantidade de fases e, quando pertinente, a ocorrência de orientações preferenciais.

Para esse refinamento utilizou-se o programa PC-GSAS tendo como base de dados o ICSD (Inorganic Crystal Structure Database – Database Version: December 2003) e PDF (Powder Diffraction File - PDF2-2003 distribuído por Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS).

5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Esta técnica foi utilizada com o intuito de investigar a morfologia das amostras sintetizadas. As microscopias foram feitas num equipamento da marca FEI, Modelo Quanta 250, utilizando um detector de elétrons secundários para a obtenção de imagens. As análises foram realizadas no Complexo de Apoio a Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá – COMCAP – UEM.

5.4. Espectroscopia Raman

Neste trabalho, a técnica foi utilizada para complementar as análises de DRX a fim de observar a evolução das fases cristalinas ao longo do processo de preparação dos materiais. Resumidamente, as linhas Raman somente ocorrem se a polarizabilidade é medida durante o processo de espalhamento (*Scattering Process*).

As medidas foram feitas num equipamento FT-Raman da Bruker, modelo RFS100 munido com o Laser de Nd: YAG de 532 nm, na UEM. A fonte de excitação operou a 55 mW.

5.5. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A utilização desta técnica teve como propósito avaliar as espécies químicas presentes no material. O equipamento utilizado foi o Bruker, modelo Vertex 70, operado no modo transmitância na região de infravermelho médio (4000 cm^{-1} a 350 cm^{-1}). As amostras foram pastilhadas com KBr (grau espectroscópico) a 1% em peso. As análises foram realizadas no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) - Universidade Estadual de Maringá, PR.

5.6. Análise Textural por Adsorção de N_2 (BET)

A absorção de N_2 a 77K foi utilizada para determinar a área superficial e estudar a distribuição e características de poros dos materiais em pó.

As medidas foram realizadas em um equipamento da Micrometrics, modelo ASAP 2010, do Departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências, UNESP – Botucatu. Antes das medidas, as amostras foram degaseificadas sob vácuo e aquecimento até que não observasse uma variação de pressão sobre a amostra de $1\text{ }\mu\text{m}$ de Hg em 2 min. Satisfazendo esse critério, a amostra foi submetida a adsorção de N_2 sendo as isotermas levantadas a 77K sob pressão relativa (P/P_0) crescente (ramo adsorção) e decrescente (ramo dessorção).

5.7. Espectroscopia na Região do UV-Visível

Os espectros das amostras sintetizadas foram obtidos em um equipamento da marca Varian, modelo Cary 5000 com análises na faixa de 200 a 2500 nm. Utilizou-se a formalidade proposta pelo Kubelka-Munk (KUBELKA; MUNK, 2014) com os dados de

reflectância difusa para caracterizar as transições ocorridas por absorção de luz nessa região do espectro.

5.8. Potencial Zeta

A carga superficial das amostras foi avaliada em termos de potencial zeta (ζ) determinados por mobilidade eletroforética num equipamento Zetasizer Nano ZS da Marvern (do IQSC- USP, São Carlos-SP). As suspensões foram diluídas com KNO_3 a 1×10^{-3} mol/L até que atingissem uma concentração menor que 0,2mg/L e a mobilidade foi medida em diferentes pHs os quais foram ajustados usando-se KOH e HNO_3 diluídos.

5.9. Testes Fotocatalíticos

Para a verificação da propriedade fotocatalítica dos óxidos produzidos, foram adotadas duas moléculas: a Rodamina B e o *Indigo Blue*.

A otimização das condições do teste foi feita com a Rodamina B. Inicialmente, 25 ml da solução sob concentração de 10^{-2} g/L de Rodamina B foi colocado na célula fotocatalítica em uma câmara contendo duas lâmpadas UV de 6 Watts de potência modelo HNS Puritec Uvc, distantes 5 cm do reator, conforme mostrado na fotografia da Figura 9.



Figura 9: Foto do sistema utilizado para a degradação fotocatalítica. (Fonte: Autoria Própria)

Em seguida, a célula foi conectada a um banho termostático e mantida à 20°C. Após estabilizar nessa temperatura, o catalisador foi adicionado à solução de Rodamina B e a solução mantida sob agitação magnética por 20 min para que ocorresse a dispersão do material e a adsorção de Rodamina B na superfície do WO_3 . As lâmpadas foram então ligadas e alíquotas de 2mL foram coletadas a cada 30 minutos de irradiação, colocadas em *ependorfes* e centrifugadas a 5000 rpm por 10 min. Após a centrifugação, o sobrenadante foi retirado e as medidas de absorvância do sobrenadante foram feitas num fotômetro Shimadzu mini UV-1240 usando a radiação no comprimento de onda de 550 nm. Todos os ensaios foram realizados até um período de 180 minutos.

Para otimizar a quantidade de catalisador a ser utilizado nos testes, foram inicialmente realizados ensaios fotocatalíticos com diferentes quantidades (5, 10, 20, 30 e 40 mg) mantendo-se fixa a quantidade de Rodamina B (25 ml da solução de Rodamina B 10^{-2} g/L). Diante dos resultados, os demais ensaios foram feitos com a

quantidade de catalisador de 10 mg e adotado como o procedimento padrão de testes fotocatalíticos.

O mesmo procedimento foi adotado para verificar a atividade das amostras de WO_3 frente à degradação do *Indigo Blue*, guardadas as seguintes diferenças: o comprimento de onda utilizado na análise da solução por espectrofotometria foi de 610 nm; a quantidade de fotocatalisador foi de 10 mg para 25 mL de solução de *Indigo Blue* que estava a 35mg/L e o período dos ensaios foi de 300 min.

A fim de comprovar se houve mineralização dos corantes orgânicos, as alíquotas retiradas durante o ensaio foram diluídas para 10 mL em balão volumétrico e analisadas quanto ao Carbono Orgânico Total (TOC, do inglês *Total Organic Carbon*) num equipamento da SHIMADZU TOC-VSCH. A análise foi realizada em triplicata, sendo que os valores de TOC apresentados são as médias dos resultados de pelo menos duas análises.

4- Resultados e discussão

4.1 Análises Térmicas

As análises TGA/DSC foram realizadas apenas nos pós preparados e secos a 60-70°C e no reagente precursor (ácido túngstico) que originou as amostras da série C. No caso do conjunto de amostras preparadas sob diferentes tempos de refluxo observou-se curvas muito semelhantes, as quais podem ser analisadas conjuntamente.

Nas análises termogravimétricas dos materiais: Pn0, P3h0, P12h0, P24h0 e, mostradas nas Figura 10(A), 11(A), 12(A) e13(A), respectivamente, nota se uma pequena perda de massa, de 1,0-2,5 %, até cerca de 200 °C (evento térmico 1), a qual

deve estar relacionada a eliminação de água e parte dos solventes usados na lavagem que ainda estão presentes na estrutura do WO_3 (IONASHIRO, 2014).

Entre 200-300 °C houve uma perda de mais 5% de massa relativa à degradação de tetra-etilenoglicol residual. A perda de massa nesta faixa de temperatura é responsável pelo pico exotérmico (evento térmico 2) na curva de calorimetria diferencial exploratória (Figuras 10(B), 11(B), 12(B) e 13(B)). Acima desta temperatura praticamente não há mais perda significativa de massa, e eventos térmicos na curva de DSC devem estar relacionados apenas a rearranjos de estrutura cristalina. Ou seja, podem ocorrer sequencialmente a formação, crescimento e/ou conversão de fases cristalinas.

Os resultados de difração de raios X, que serão apresentados na seção seguinte, mostram que o tratamento a 150 °C produz um material ainda com predominância de estrutura ortorrômbica, proveniente do ácido precursor, e que após o tratamento a temperatura próxima de 350 °C o material se torna monoclinico. Acima desta supõe-se ocorrer somente a consolidação e crescimento dos cristais monoclinicos de WO_3 (evento térmico 3), uma vez que não se notou variação de massa significativa. A sinterização adicional do WO_3 ocorre a 1180 °C e é acompanhada de uma nova reorganização da estrutura cristalina (evento térmico 4), neste caso sem alterar a fase predominante (PORKODI; YEGNARAMAN; JEYAKUMAR, 2006; IONASHIRO, 2014; ZHANG *et al.*, 2012; NAGY *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2008; HUNYADI *et al.*, 2016). No caso, o fato é caracterizado pela perda de massa pequena e pico de processo endotérmico na curva DSC devido à simultânea sinterização.

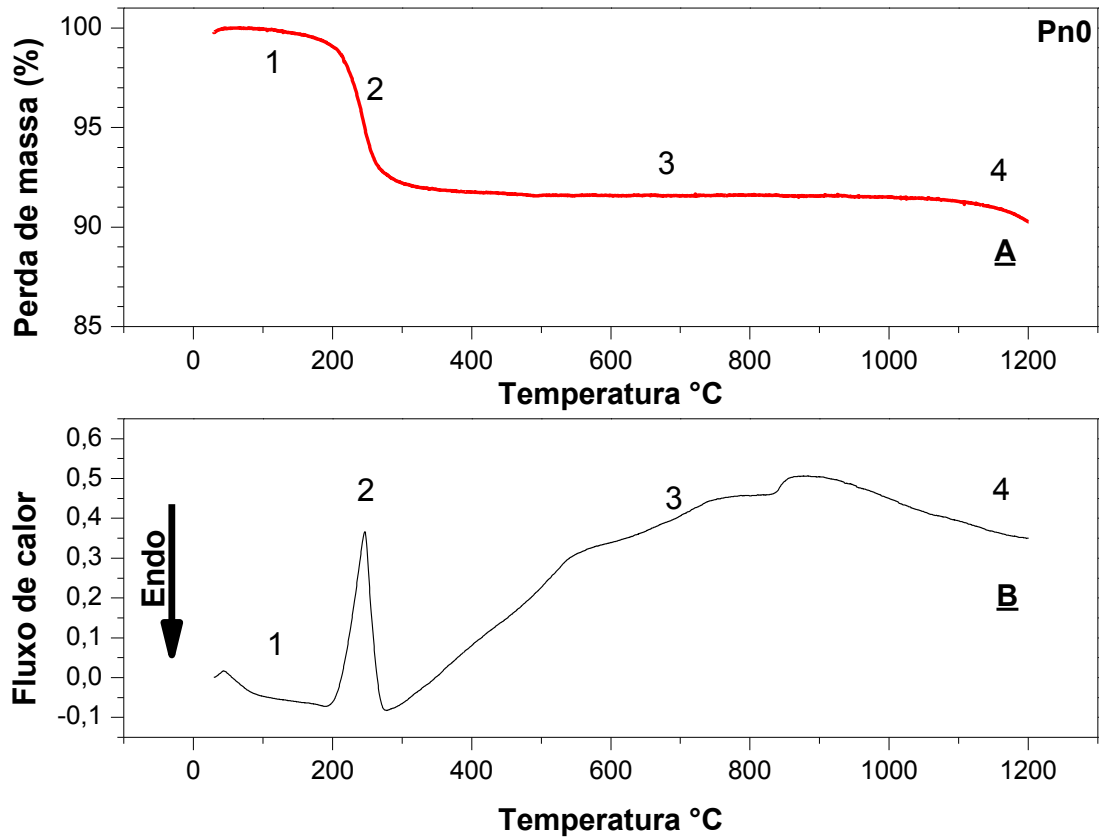


Figura 10: Análises térmicas:(A) TGA; (B) DSC para a amostra: Pn0

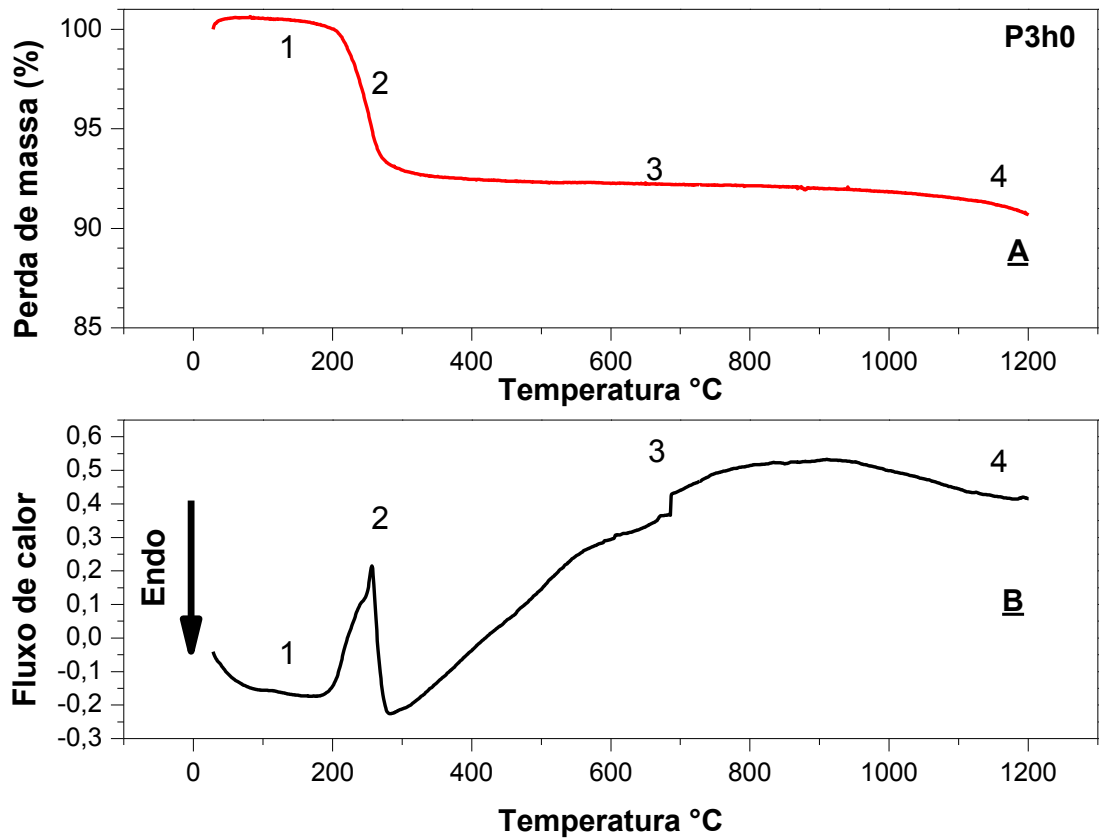


Figura 11: Análises térmicas: (A) TGA; (B)DSC para a amostra: P3h0

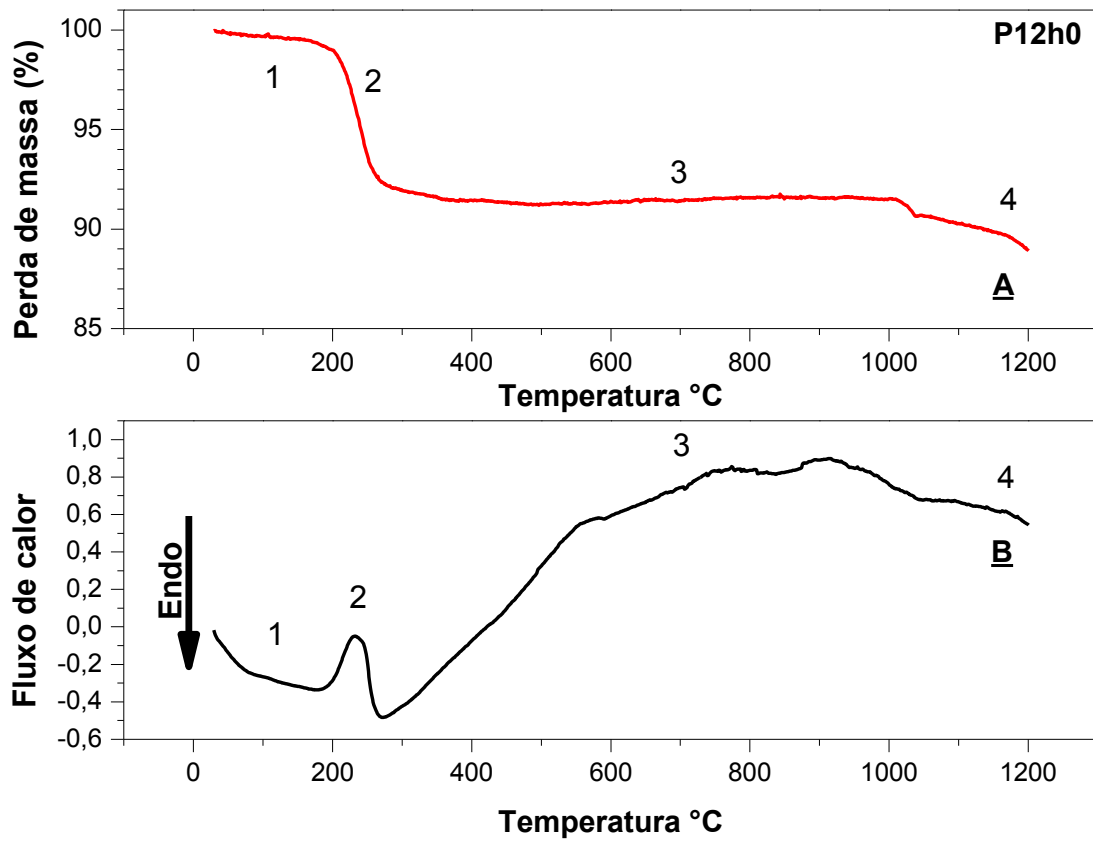


Figura 12: Análises térmicas: (A) TGA; (B) DSC para a amostra: P12h0

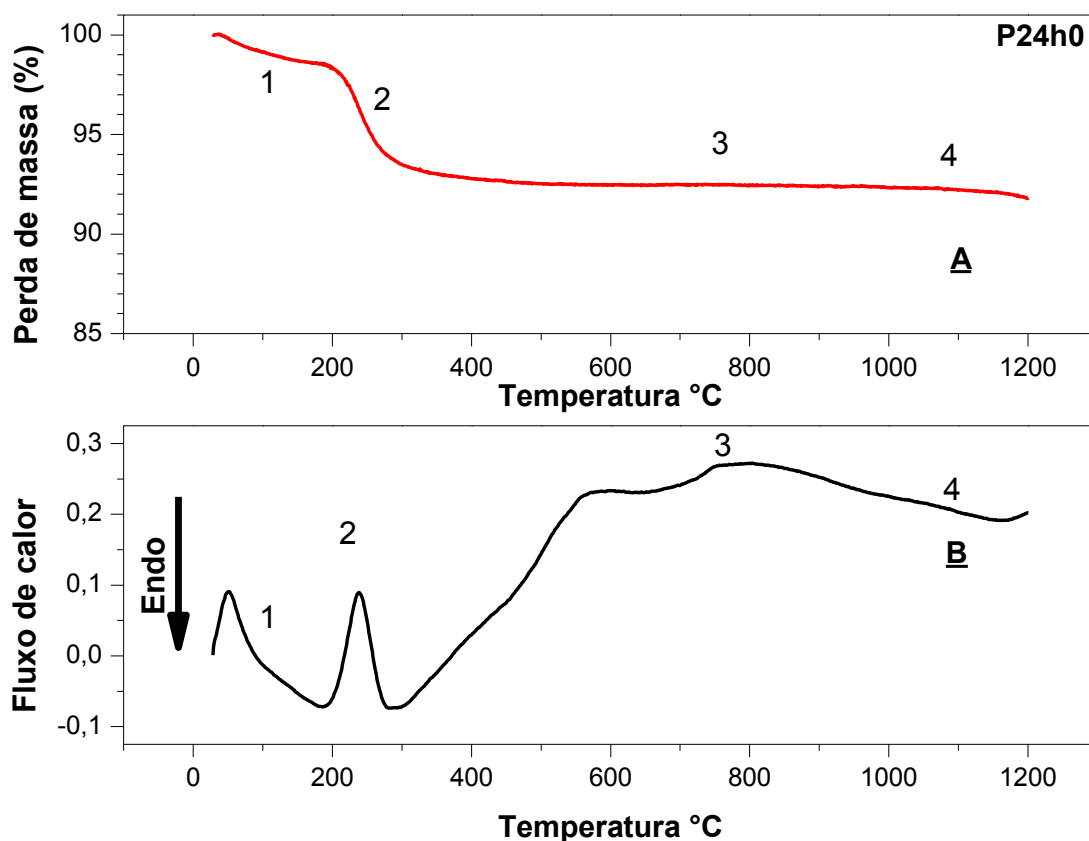


Figura 13: Análises térmicas: (A) TGA; (B) DSC para a amostra: P24h0

Nas curvas de TGA/DSC do ácido túngstico da Figura 14, são notados 5 eventos térmicos. Assim como nas amostras anteriores, o evento térmico número 1, responsável pela perda de massa de aproximadamente 3%, refere-se à perda de água adsorvida ao sólido. O evento número 2 refere-se à cristalização do ácido túngstico da fase ortorrômbica e triclínica para a fase monoclínica (~230 °C). Contudo, os eventos térmicos 3 e 4, se referem à perda de água fortemente ligada ao material, seguida de organização estrutural, segundo KE *et al.*, 2018, durante a calcinação do ácido túngstico. Em outras palavras, há a liberação de água da intercamada do ácido, o que leva à organização estrutural que correspondente a ligações que formam entre as camadas mais próximas de WO_3 . Entretanto o evento térmico número 4, observado em torno de 600 °C, não foi citado no trabalho realizado por KE (KE *et al.*, 2018). Não obstante, NAGY *et al.*, 2016, menciona sobre a mudança de fase da estrutura hexagonal de WO_3 em monoclínica nessa faixa de temperatura. Antecipa-se aqui que

tal fase não foi detectada nas análises de DRX, e a justificativa é que esse processo ocorre nessa faixa de temperatura quando o precursor é submetido a uma variação dinâmica de temperatura, diferente das condições sob a qual as amostras são submetidas para a análise por DRX. Novamente, acima de 1100 °C ocorre a sinterização do material.

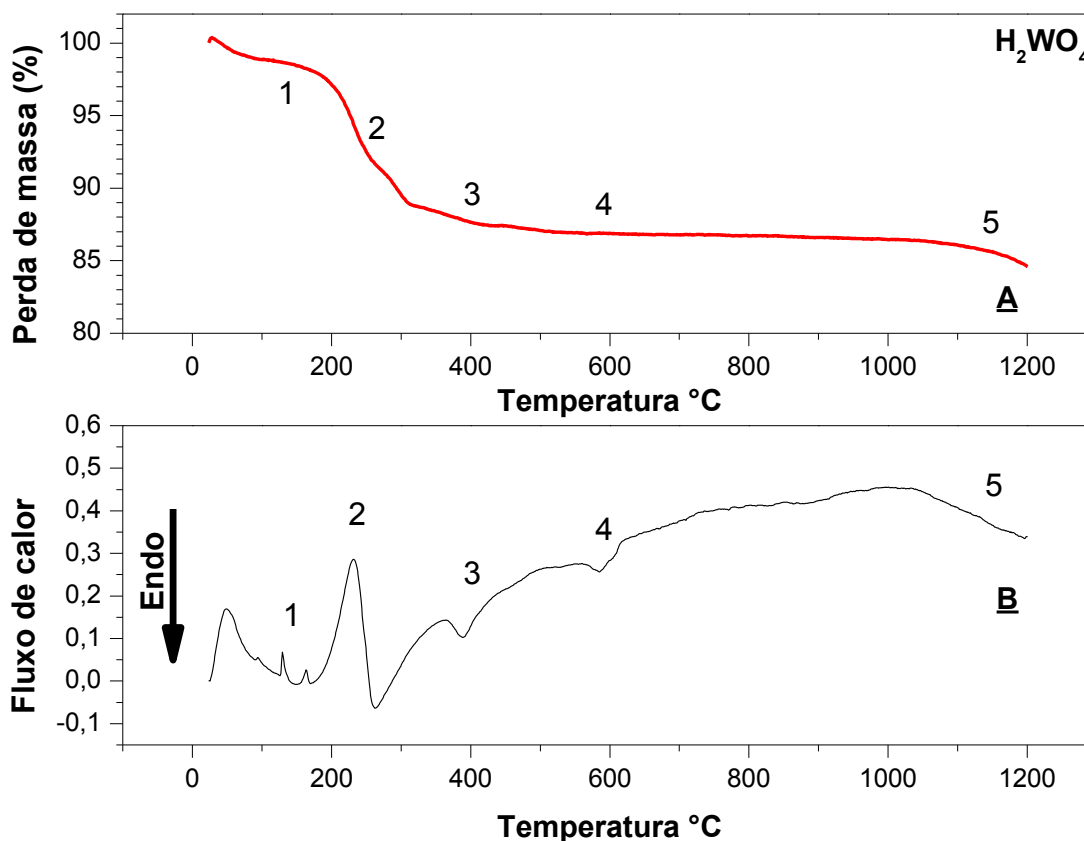


Figura 14: Análises térmicas: (A) TGA; (B) DSC para a amostra: H_2WO_4

Baseado nos resultados de análises térmicas, estabeleceu-se as temperaturas de 150, 350, 500 e 800 °C para tratar termicamente os materiais preparados pelo método Poliol e estudar a evolução estrutural em função da temperatura.

4.2 Caracterização Estrutural por Difração de Raios X

Antes de analisar os difratogramas, cabe aqui apresentar a estrutura do ácido túngstico (H_2WO_4) mostrada na Figura 15 (a), a qual consiste de camadas octaédricas de WO_6 que compartilham suas moléculas equatoriais de oxigênio e água em posições axiais e que as camadas se unem por meio das ligações de hidrogênio. A Figura 15 exibe o mecanismo da formação da estrutura cristalina do ácido túngstico a partir da adição nucleofílica de duas moléculas de água ao átomo de W^{+6} (Figura 15a). Entretanto, a coordenação preferida do W^{+6} é conhecida como mono-oxo, onde o precursor de rede é ligado ao longo do eixo z oposto à ligação $\text{W}=\text{O}$ enquanto quatro grupos OH estão no plano xy equatorial (Figura 15b). A oxidação ao longo das direções x e y leva a formação das camadas cristalinas de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figura 15 c) (WANG; FAN; REN, 2017; MARTINS; NUÑEZ; LANZA, 2017; RAMOS-DELGADO et al, 2013; ISMAIL et al, 2016; LIU et al, 2010; SARKAR, B. et al; HAO, 2017; DE CASTRO. AVANSI; RIBEIRO, 2014; PORKODI; YEGNARAMAN; JEYAKUMAR, 2006; SONGARA, S. et al, 2012).

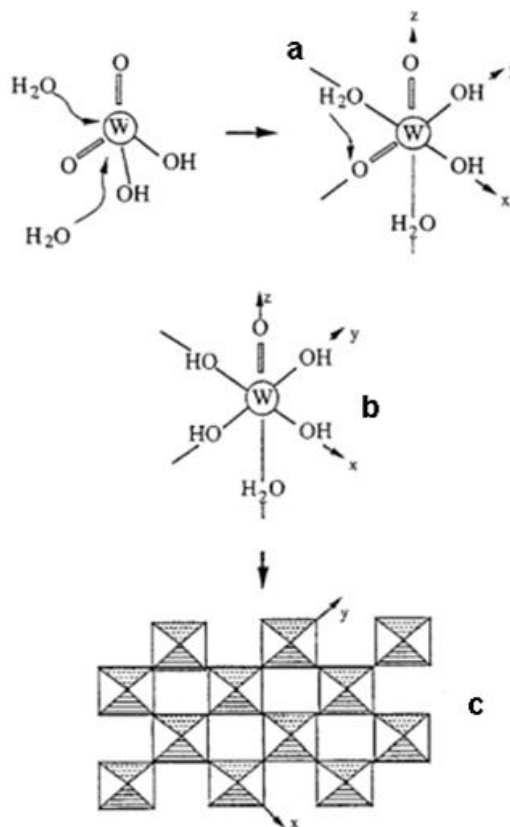


Figura 15: Formação do $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a partir do H_2WO_4 . (Fonte: GUZMAN, 1995)

A Figura 16 apresenta o difratograma para amostras sintetizadas com somente 15 min de reação em poliol. O material precursor Pn0, Figura 16A, exibe dois halos de difração largos centradas em torno de 2θ igual à $25,8^\circ$ e $54,6^\circ$. Este tipo de sinal sugere que o material obtido pela reação do H_2WO_4 em poliol por 15 min é pouco cristalino com diâmetro do cristalito muito pequeno. O tratamento a 150°C leva à formação de WO_3 tetragonal e quando este material é tratado termicamente a 350°C e 500°C (Pn350 e Pn500), Figura 16B, nota-se que obtêm o WO_3 sob fase monoclinica (ICCD nº 00-043-1035). Contudo a cristalinidade é menor que das amostras obtidas com tempos maiores de reação em poliol e tamanho médio de cristalitos muito menor que das demais sínteses (ver Tabela 2), sendo de 7,2 nm para Pn0 e 50nm para Pn500 enquanto que as demais amostras tem diâmetros de 42 e 121 nm, nas respectivas temperaturas de tratamento, conforme será descrito na sequência.

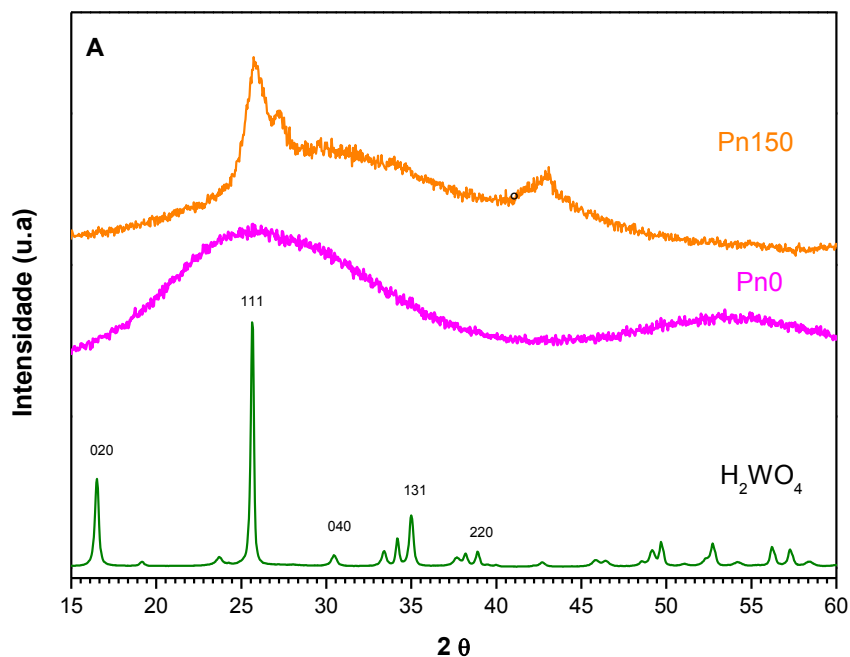


Figura 16A: Difratogramas de raios X do Ácido Túngstico (fase ortorrômbica) e amostras Pn0 e Pn150.

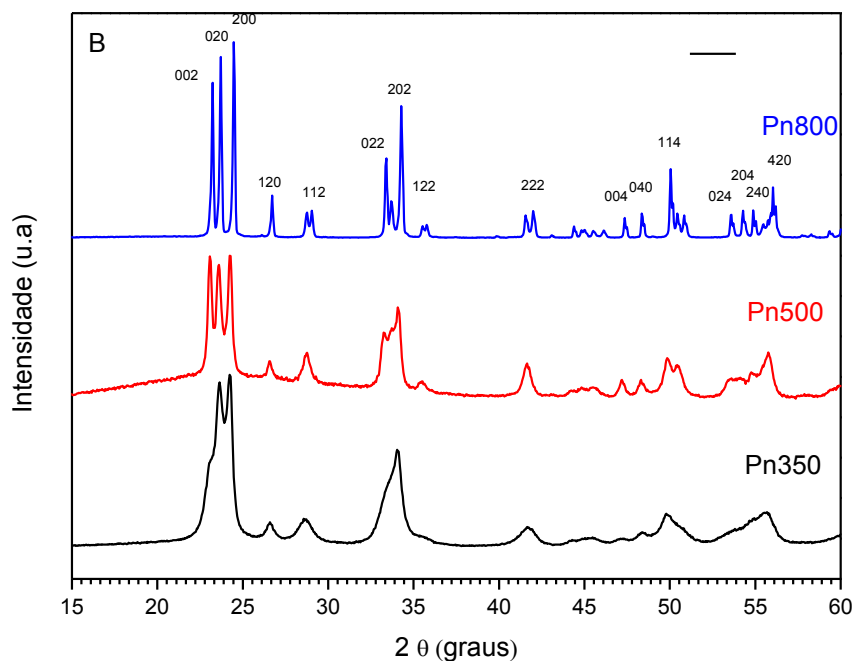


Figura 16B: Difratogramas de raios X das amostras Pn350, Pn500 e Pn800 (fase monoclinica).

Na Figura 17A são mostrados os difratogramas de dois dos materiais sintetizados por Poliol com 3 h de reação sob refluxo e do ácido precursor, para comparação. As amostras P3h0 sem tratamento térmico, e P3h150 apresentam praticamente o mesmo perfil que do ácido túngstico, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de estrutura ortorrômbica, identificado com a da ficha ICCD 00-043-0679.

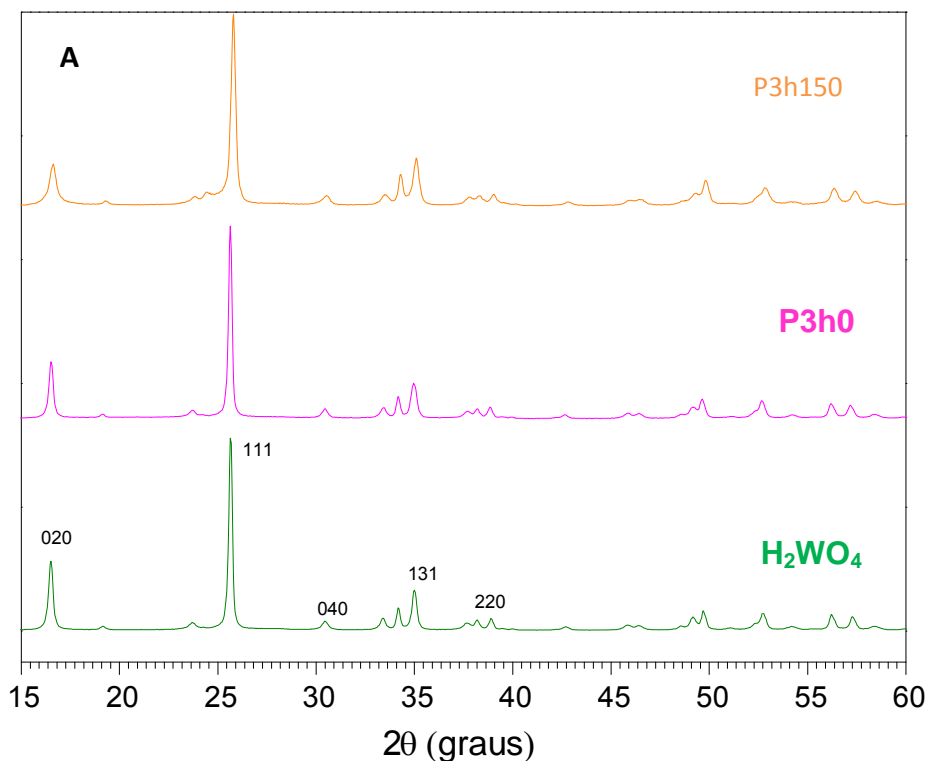


Figura 17A: Difratogramas de raios X do Ácido Túngstico e amostras P3h0 e P3h150 (fase ortorrômbica)

Indexando os padrões de difração da amostra P3h foram identificados como $WO_3 \cdot H_2O$ de fase ortorrômbica (ICCD nº 01-084-0886) enquanto que das amostras P3h350, P3h500 e P3h800 os picos observados correspondem ao WO_3 monoclinico (ICCD nº 00-043-1035).

Os difratogramas obtidos para as amostras preparadas nas mesmas condições, porém submetidas a temperaturas mais altas, P3h350, P3h500 e P3h800, são mostrados na Figura 17B. Comparando com o do trióxido de tungstênio (ICCD nº 00-043-1035), identifica como sendo WO_3 de estrutura monoclinica.

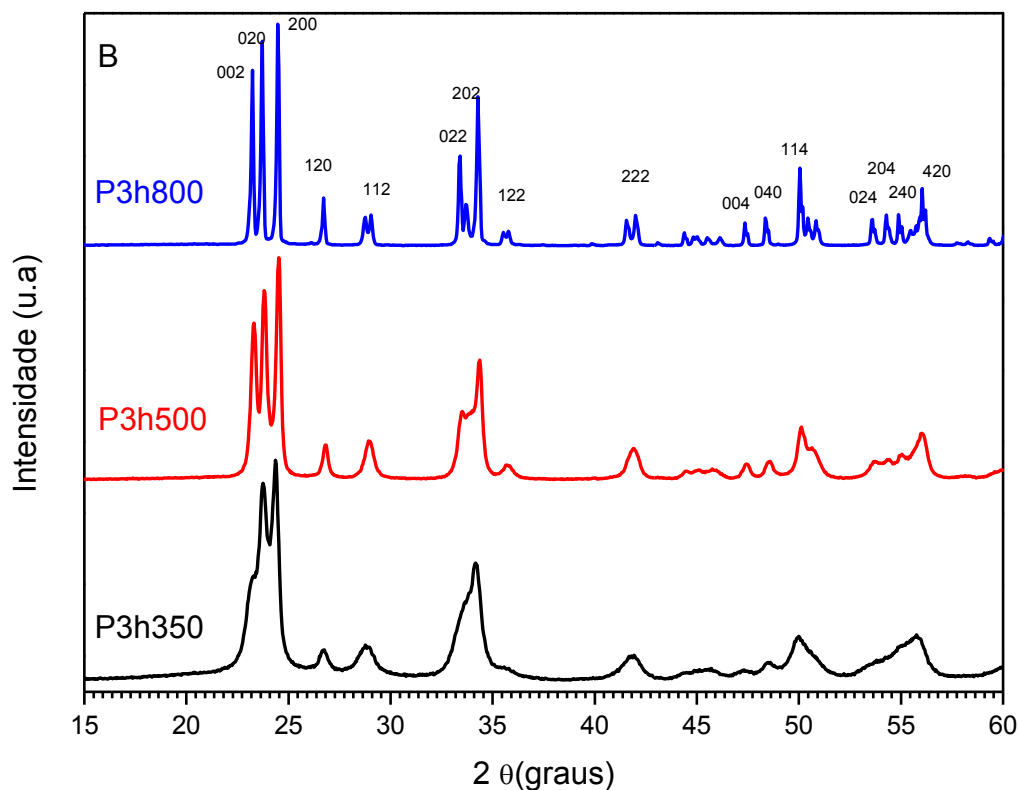


Figura 17B: Difratogramas de raios X das amostras P3h350, P3h500 e P3h800 (fase monoclinica).

Os picos do trióxido de tungstênio (WO₃) identificados na amostra P3h350, apresenta uma distorção em sua estrutura de rede cúbica tipo ReO₃, que pode estar relacionada ao ácido precursor. Tal configuração apresenta o octaedro WO₆ distorcido e inclinado nas direções x, y e z, os quais no presente trabalho seriam da fase monoclinica (Figura 17B). O tratamento térmico levou à remoção de moléculas de água e à formação de WO₃ a partir do ácido túngstico, como é claramente indicado pela diminuição na massa (Figura 14) e mudança nos padrões DRX, na Figura 17B.

O WO₃ cristalino, portanto, é obtido após o tratamento a 350°C, sendo que os principais picos em 2θ = 23,2 °; 23,7 ° e 24,4°, são atribuídos aos planos (002), (020) e (200). No entanto, foram observadas pequenas diferenças nas intensidades dos picos

situados em $23,1^\circ$ (002) e $34,5^\circ$ (022). Em particular, nos padrões de difração das amostras P3h350 e P24h350, estes picos têm intensidade menor do que os observados para as demais amostras. Esta situação pode ser associada à baixa regularidade nos arranjos estruturais, o que produz linhas largas de difração.

Considerando os resultados das sínteses feitas com reações sob refluxo mais longo, 12 e 24 horas, mostrados respectivamente nas Figura 18A e Figura 19A, é interessante notar que não há diferença visível entre os difratogramas das amostras sem tratamento térmico e preparadas com diferentes tempos de reação. O material tende a manter a estrutura ortorrômbica durante o refluxo. No entanto, quando tratadas a 150°C , este é obtido como uma mistura de fases, sendo que outras fases cristalinas também foram detectadas (ortorrômbica, tetragonal, triclinico). No caso de Pn150 houve a formação da estrutura tetragonal, mas para P3h150, manteve-se a estrutura ortorrômbica após tratamento a 150°C . A análise térmica não revelou diferenças no comportamento térmico. Contudo através dos dados obtidos pelo refinamento Rietveld (ver Tabela 3) nota-se que o percentual da fase ortorrômbica presente na amostra P3h150 é três vezes maior do que a amostra P24h150 e o dobro na amostra P12h150, logo, tal característica pode influenciar no desempenho destes materiais como fotocatalisadores.

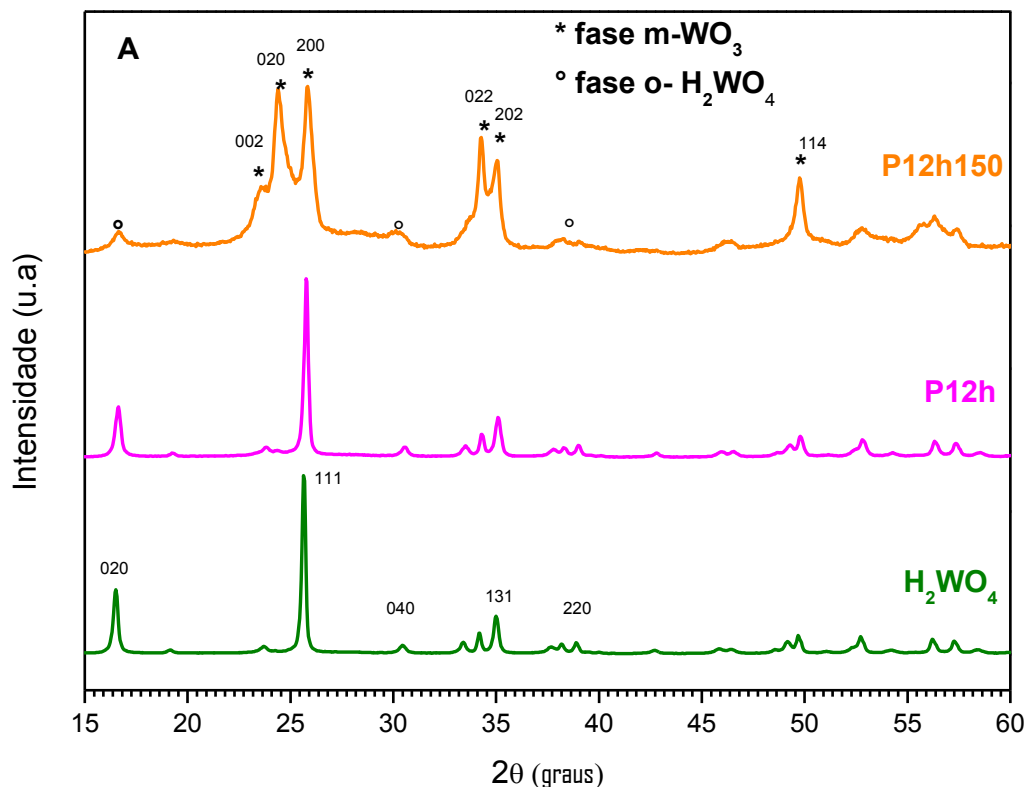


Figura 18A: Difratogramas de raios X do ácido tungstico (fase ortorrômbica) e das amostras P12h0 e P12h150.

O comportamento acima mencionado pode ser explicado pelo maior tempo de nucleação e organização do material na temperatura de ebulição do polioli (325°C), o que facilita a transição de fase mesmo que temperatura de tratamento seja menor que a da ebulição (comparar difratogramas das amostras P3h0 com P3h150; P12h0 com P12h150 e P24h0 com P24h150). Todavia, a transição não é completa nessa temperatura (150°C). Ainda, nos resultados das amostras P12h350 e P24h350, apresentados nas Figuras 18B e 19B, nota-se que picos de difração em $2\theta = 23,1^\circ$ estão mais definidos do que da amostra com 3h de reação indicando que a fase monoclinica está mais consolidada nesta temperatura quando o tempo de reação é maior. Para as amostras recozidas a 500°C e 800°C, os resultados indicam que essas temperaturas são suficientes para a obtenção da fase monoclinica cristalina.

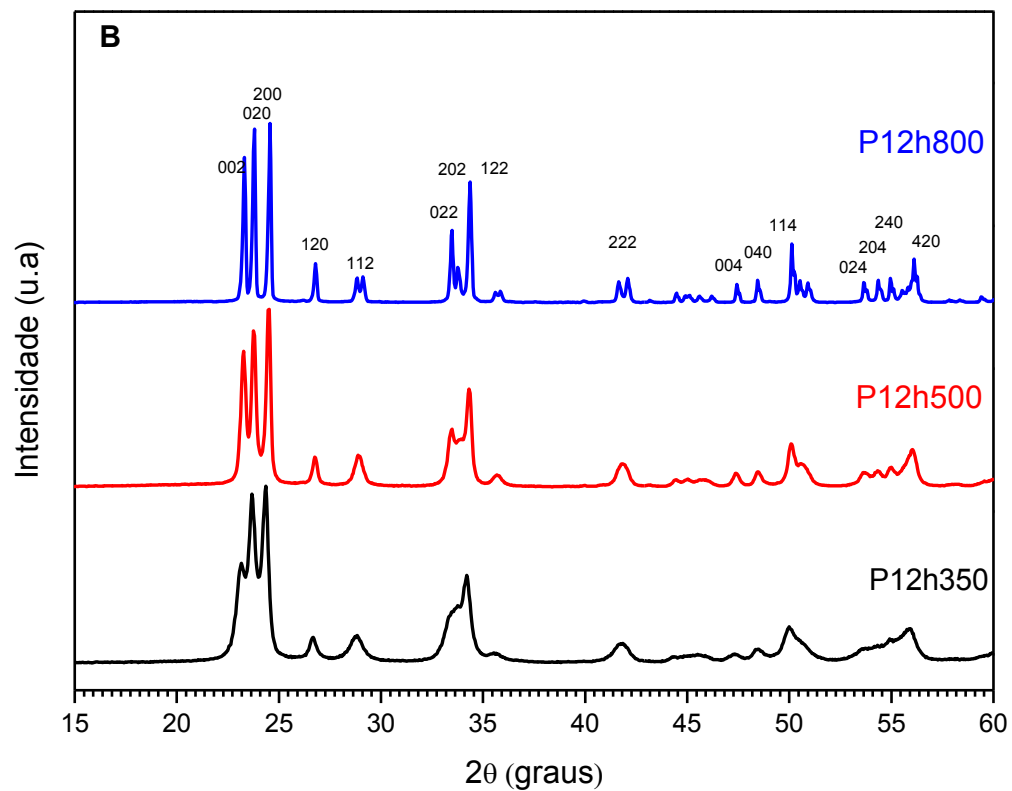


Figura 18B: Difratogramas de raios X das amostras P12h350, P12h500 e P12h800 (fase monoclinica)

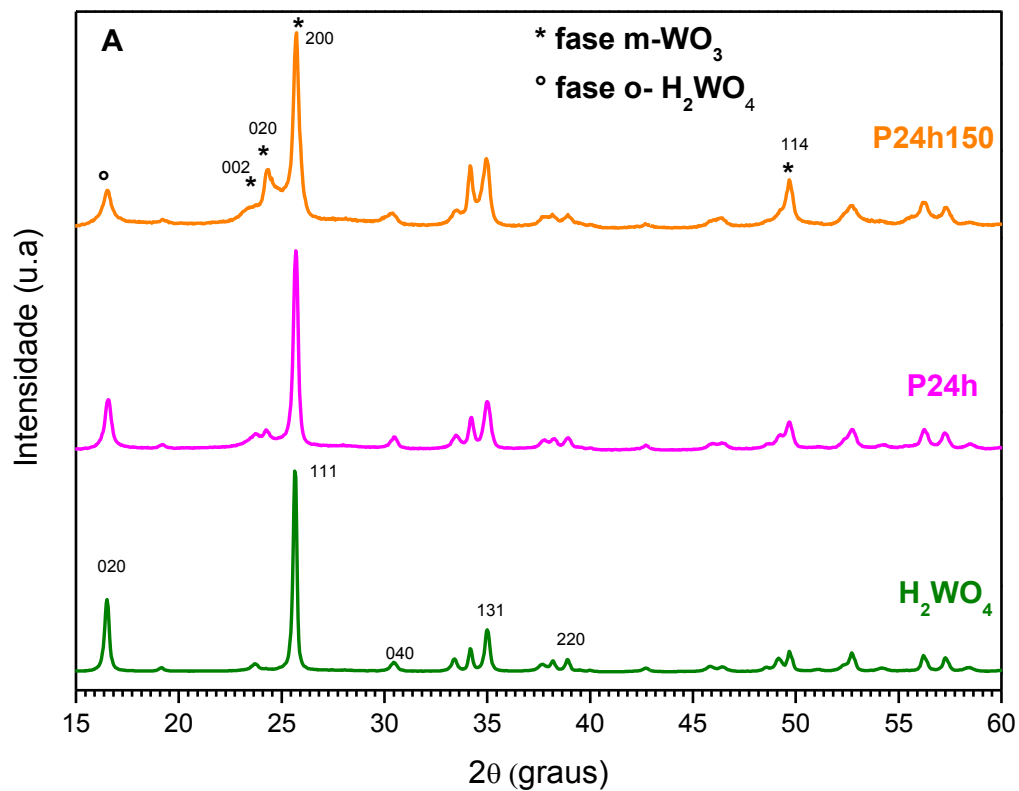


Figura 19A: Difractogramas de raios X do ácido túngstico (fase ortorrômbica) e das amostras P24h0 e P24h150.

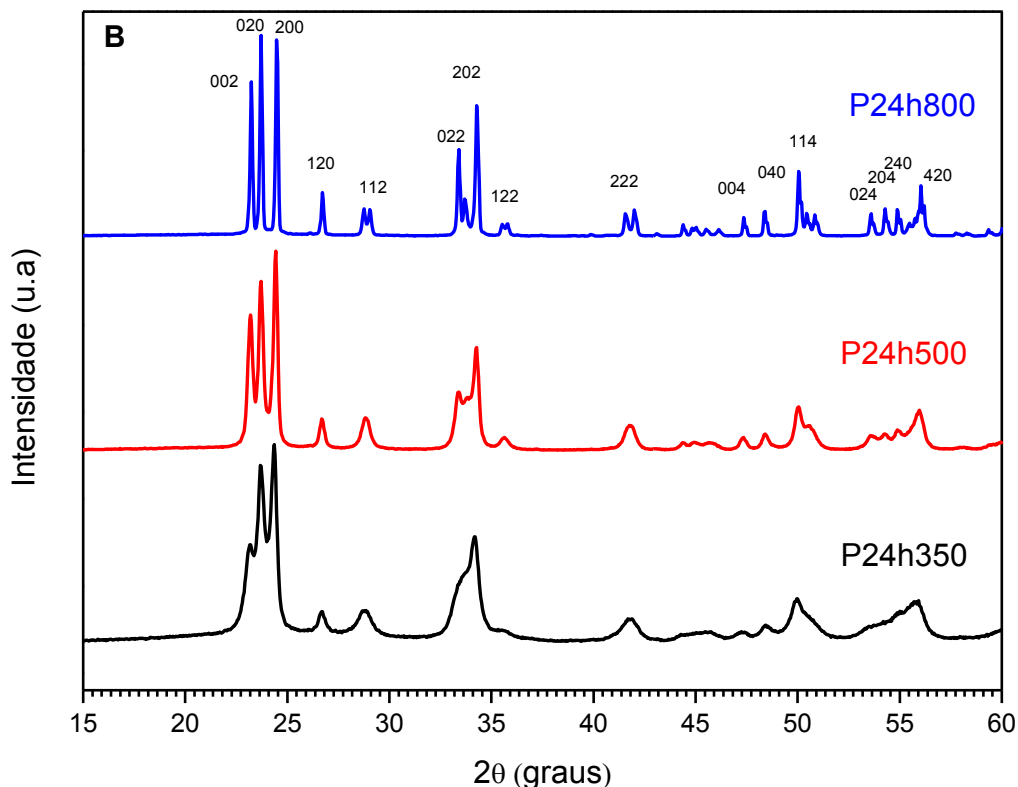


Figura 19B: Difratogramas de raios X das amostras P24h350, P24h500 e P24h800 (fase monoclinica)

O tamanho médio do cristalito das amostras obtidas pelo método Poliol em função do tempo de reação e temperatura de tratamento térmico encontra-se na Tabela 2. O tamanho foi calculado, usando a equação de Scherrer (HOLLER; SKOOG, 2009), com base na largura a meia altura dos três principais picos, referentes aos dos planos cristalográficos (002), (020) e (200) para os óxidos com fase monoclinica. Para amostras que apresentaram fase ortorrômbica foi usada como referência os picos dos planos cristalográficos (020), assim como para as amostras que apresentaram misturas de fase, visto que os planos cristalográficos (002), (020) e (200) ainda não estão bem definidos.

Tabela 2 -Tamanho do cristalino de WO_3 determinado com base nos dados de DRX e equação de Scherrer e software GSAS, para diferentes condições de síntese.

$T_{\text{tratamento}}$	Tamanho estimado do cristalito (nm)				
	C	Pn	P3h	P12h	P24h
Sem	50,0*	7,1	45,9*	47,6*	42,1*
150°C	60,2 ⁺	44,3 ⁺	58,9 ⁺	52,5 ⁺	56,8 ⁺
350°C	77,4	57,9	71,8	80,3	67,3
500°C	83,3	50,3	85,6	86,9	80,4
800°C	156,4	69,8	112,4	96,5	121,2

Obs.: Cálculo feito utilizando média dos valores determinados para os picos dos planos (002), (020) e (200) da fase monoclinica.

*Cálculo feito utilizando o pico do plano (020) da fase ortorrômbica.

⁺ Valores obtidos pelo software GSAS.

Apesar de ser apenas uma estimativa de tamanho de cristalito, nota-se que este aumenta de forma direta com o aumento da temperatura de tratamento pós-síntese. Tal informação é fornecida pela equação de Scherrer, porém, não se leva em conta o efeito do *stress* provocado pelo contorno dos grãos cristalinos, além de se restringir aos cristalitos esferoidais, o que não é o caso da maioria dos materiais obtidos neste trabalho, conforme será apresentado adiante na seção destinada aos resultados de microscopia eletrônica de varredura.(CULLITY; STOCK, 2001).

Para fins de comparação, e também para comprovar o efeito do método Poliol, os materiais foram também preparados por calcinação direta do ácido túngstico nas mesmas temperaturas até aqui apresentadas. Na Figura 21 estão exibidos os difratogramas destes materiais. O comportamento em função da temperatura de

tratamento é semelhante, sendo que há predominância de estrutura H_2WO_4 ortorrômbica (formada por camadas de WO_6 octaédricas, que compartilham seus quatro átomos de oxigênio equatoriais formando placas) quando tratadas a 150°C . Há um início da cristalização sob a fase que não a ortorrômbica (tetragonal, cúbica e triclínica) já em 150°C . Contudo, a partir de 350°C há uma predominância da fase monoclinica, onde as lamelas são unidas por ligação de hidrogênio entre a molécula de água e o átomo de oxigênio na posição axial na camada vizinha. A direção normal das camadas octaédricas de WO_6 é a direção do cristal $[0\ 1\ 0]$ (DE CASTRO; AVANSI; RIBEIRO, 2014; ASIM *et al.* 2012). O H_2WO_4 tende a formar com uma morfologia semelhante a uma placa devido à estrutura lamelar separada por moléculas de água ao longo do plano de cristal $(0\ 1\ 0)$. Com o aquecimento a 150°C , as ligações de hidrogênio entre duas camadas de octaedro $[\text{WO}_5(\text{OH}_2)]$ [Figura 20(a)] são substituídas por ligações W-O-W para formar uma estrutura de rede 3D W-O-W, com a liberação de moléculas de água, resultando ao final na formação da placa WO_3 (Figura 20(b)) (WANG; FAN; REN, 2017; MARTINS; NUÑEZ; LANZA, 2017; RAMOS-DELGADO *et al.*, 2013; ISMAIL *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2010; SARKAR *et al.*; HAO, 2017; DE CASTRO; AVANSI; RIBEIRO, 2014; PORKODI; YEGNARAMAN; JEYAKUMAR, 2006; SONGARA *et al.*, 2012).

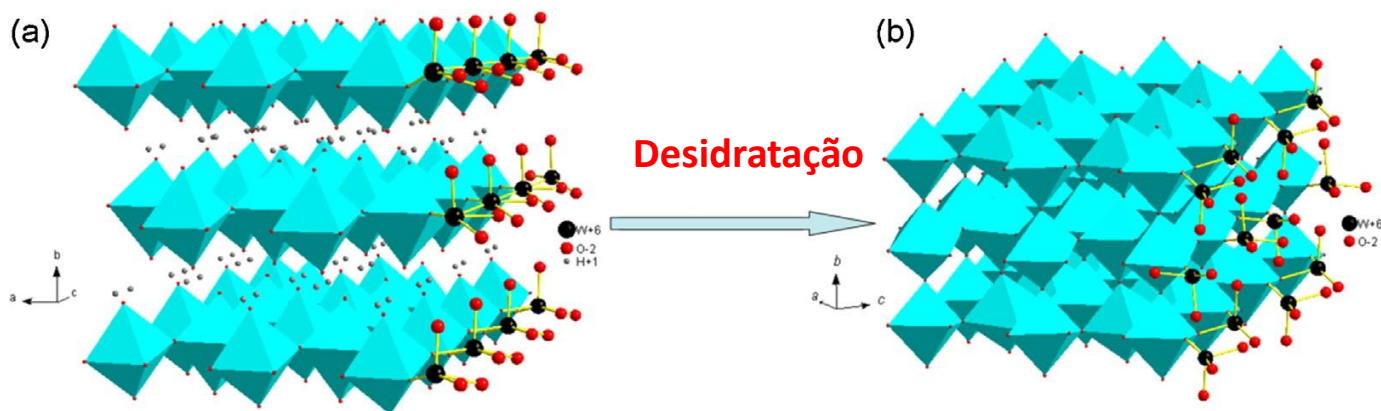


Figura 20: Esquema para a formação do WO_3 : fase ortorrômbica (a) fase monoclinica (b).

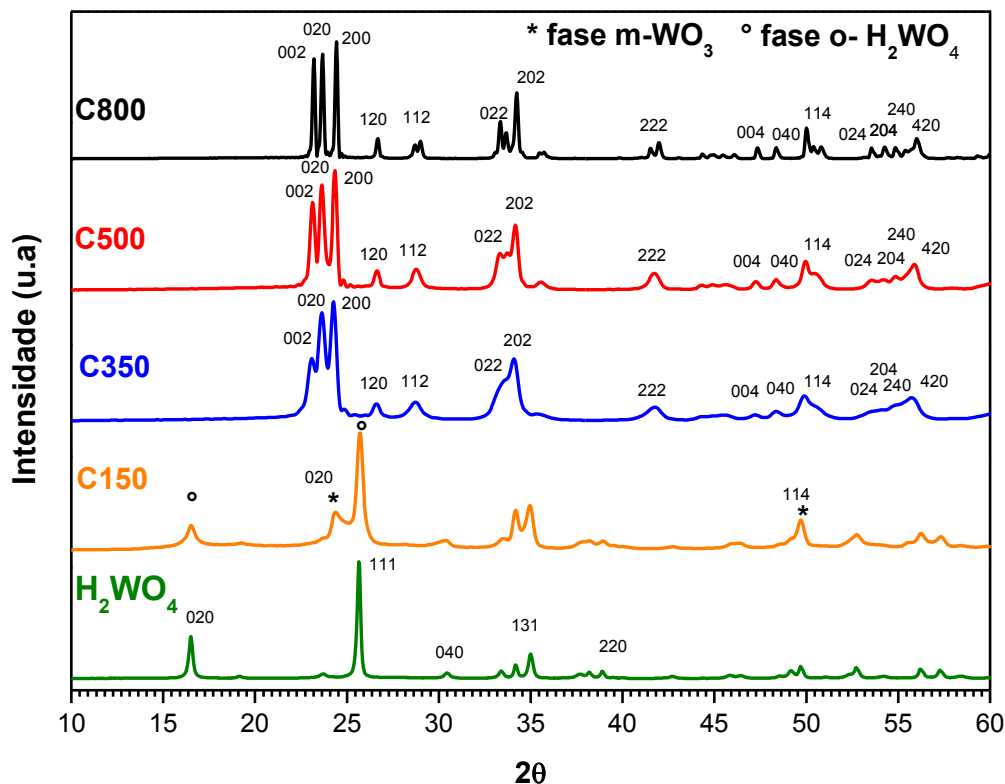


Figura 21: Difratogramas de raios X do ácido túngstico tratado termicamente: C150, C350, C500 e C800.

Pelos resultados obtidos a partir dos refinamentos de Rietveld realizados (ver seção 11.3), é possível averiguar se os parâmetros de rede dos materiais sintetizados estão coerentes com os valores das fichas cristalográficas da literatura (Base de dados ICDD-cif)

Tabela 3 – Dados obtidos através do refinamento de Rietveld.

Amostra	Ficha		Parâmetros		Parâmetros de rede (Å)			Volume (Å ³)
	Cristalográfica	% fase	de mérito					
				(cif)	²	a	b	
Pn150	50732 (tetragonal)	100	2,773	5,162	5,162	6,58	175,265	
P3h150	201806 (ortorrômbico)	100	2,807	5,245	10,726	5,14	288,956	
P12h150	331972 (tetragonal)	0,57	3,036	5,287	5,287	3,82	106,925	
	28691 (cúbico)	46,46		7,392	7,518	7,72		
	50730 (ortorrômbico)	52,96						
P24h150	201806 (ortorrômbico)	64,67	5,124	5,252	10,766	5,14	290,554	
	1620 (triclínico)	35,33		7,441	7,47	7,64	408,626	
C150	201806 (ortorrômbico)	67,93	6,28	5,2532	10,76	5,13	290,404	
	108651 (triclínico)	32,07		7,372	7,22	7,33	386,058	

Segundo a literatura, a fase com maior atividade fotocatalítica é a monoclinica. (SÁNCHEZ-MARTÍNEZ; MARTÍNEZ-DE LA CRUZ; LÓPEZ-CUÉLLAR, 2013). Assim, é importante maximizar a quantidade dessa fase, bem como a área superficial para otimizar a atividade para a fotodegradação da molécula de Rodamina B e de *Indigo Blue*.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resultados a seguir referem-se às caracterizações morfológicas por MEV dos materiais sintetizados sob todas as condições de síntese mencionadas.

As imagens da Figura 22 permite avaliar a influência do tempo de tratamento ou reação em tetra-etilenoglicol (325 °C) na morfologia das partículas do material obtido.

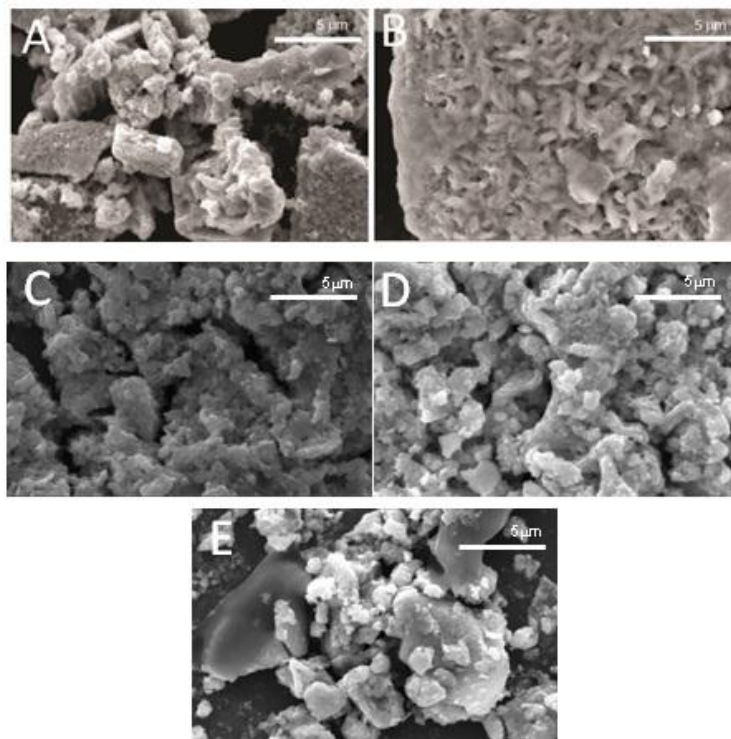


Figura 22: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras: (A) H_2WO_4 ; (B) Pn0; (C) P3h0; (D) P12h0 e (E) P24h0.

É possível observar que após o processo em tetra-etilenoglicol a $325\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 min (Figura 22B) o material se estrutura na forma de aglomerados, bastões, amorfos (ver difração) de cerca de 300 nm. Após 3 h (Figura 22C) e 12 h (Figura 22D), nota-se a formação de aglomerados com formato irregular e microporosos. Contudo, o material obtido após 24 h na mesma condição é constituído por mistura de aglomerados com formato irregular e microporosos e placas compactas com pouca porosidade (Figura 22E).

Após o tratamento térmico, nota-se a alteração morfológica bem como do crescimento cristalino (ver Figura 23, 24 e 25) de formas distintas, conforme serão discutidas nos próximos parágrafos.

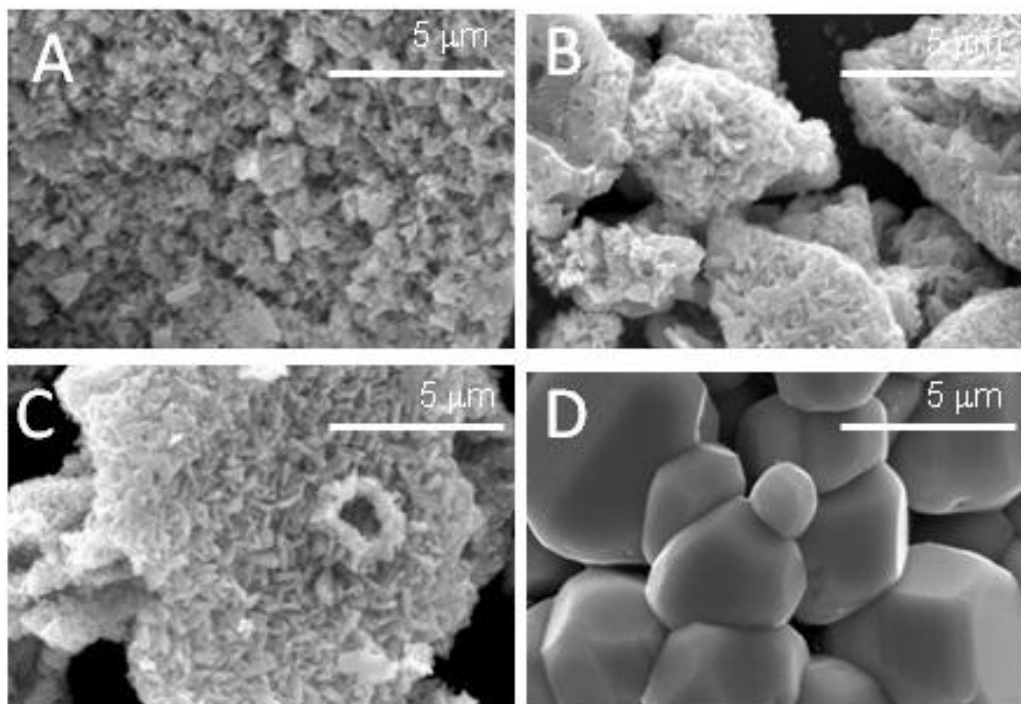


Figura 23: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras: (A) P3h150; (B) P3h350, (C) P3h500 e (D) P3h800.

O tratamento à temperatura de 150 °C do material obtido com refluxo de 3 h aparentemente confere porosidade ao material, provavelmente devido à desidratação. Também é possível observar a presença de aglomerados micrométricos formados de bastonetes de dimensões bastante homogênea. Estes avançam lentamente em tamanho à medida que a temperatura aumenta até 500 °C (Figura 23C).

Tais regularidades de forma e de tamanho não são encontradas nas amostras preparadas com refluxo de 12 h e 24 h (Figura 24 e 25). Estes apresentam aglomerados sinterizados maiores e formados de subpartículas de formatos misturados de esferoides e bastonetes.

Após o tratamento a 800 °C, todos os materiais se mostram ser formados de partículas de tamanho entre 1 a 2,5 µm, bastante densificadas, arredondadas e com facetas.

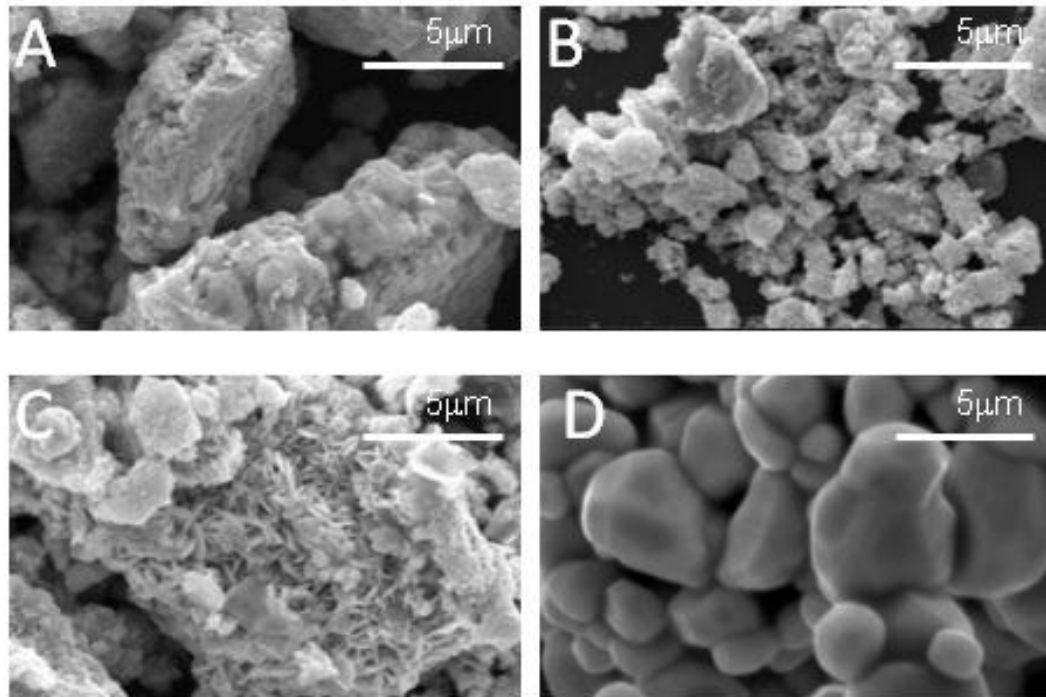


Figura 24: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras: (A) P12h150; (B) P12h350, (C) P12h500 e (D) P12h800

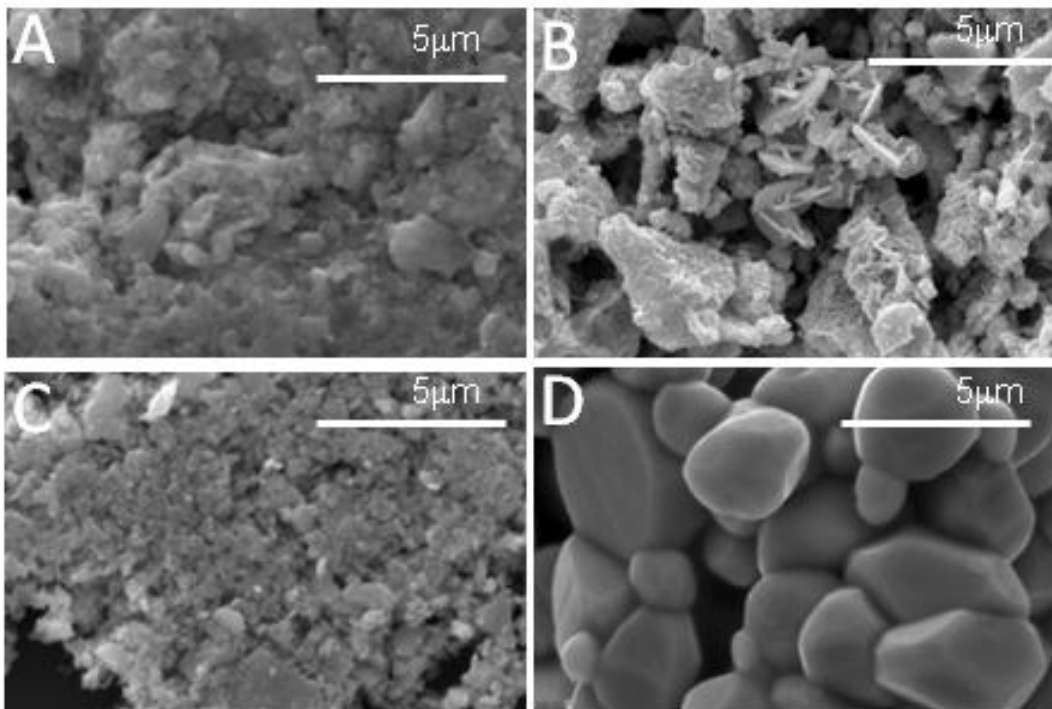


Figura 25: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras: (A) P24h150; (B) P24h350, (C) P24h500 e (D) P24h800

Comparando as micrografias é possível observar que a recristalização do material proporcionou o rearranjo das partículas de formato arredondado de cerca de 1 μm na forma de partículas de formato irregular e placas arredondados cuja proporção da última depende do tempo de refluxo em polirol. O rearranjo em bastonetes, placas e partículas arredondadas durante o tratamento térmico dependeu da duração da etapa de refluxo e da temperatura de tratamento térmico. A evolução ocorre de maneira geral conforme o esquema abaixo (Figura 26).

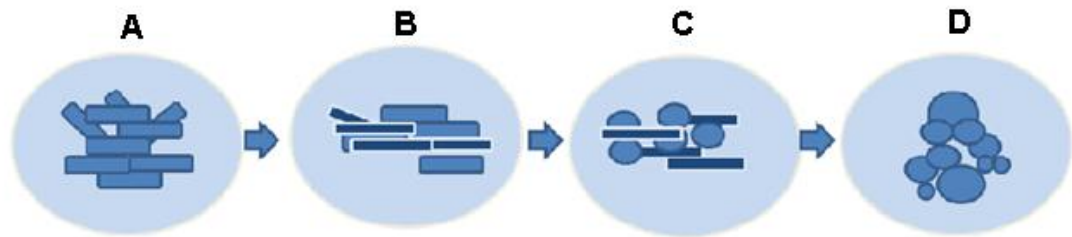


Figura 26: Esquema de evolução do formato das partículas dos materiais produzidos em função da temperatura, de tratamento térmico. (a) 150°C; (B)350°C; (c) 500°C e (D) 800°C. (Fonte: Autoria própria)

Os cristalitos de ácido túngstico evoluem de placas com formato arredondado para estruturas com formato de agulhas ou bastonetes e posteriormente em partículas esféricas.

O mesmo esquema serve para explicar o que ocorre para as amostras que foram simplesmente preparadas pela calcinação do ácido túngstico, cujas micrografias estão mostradas na Figura 27.

Contudo estas não apresentaram comportamento homogêneo, visto que são formados de blocos de ácido túngstico com tamanhos e formatos não uniformes quando comparadas as amostras que foram recristalizadas utilizando o poliálcool.

O crescimento das amostras sintetizadas por tratamento em tetra-etilenoglicol com duração de 15 min não ocorre conforme o esquema acima. As partículas são esféricas com tamanho submicrométrico (~500 nm) e

homogêneo, como mostradas nas micrografias da Figura 28. Nota-se que a temperatura muda a morfologia da partícula sintetizada, sendo que estas se tornam homogêneas após o tratamento térmico a 500 °C. Completando o que foi discutido na seção referente a difratometria de raios X, o tratamento térmico a 500 °C altera a cristalinidade e morfologia do material, em consequência da perda da água interlamelar presente nas folhas de WO_6 .

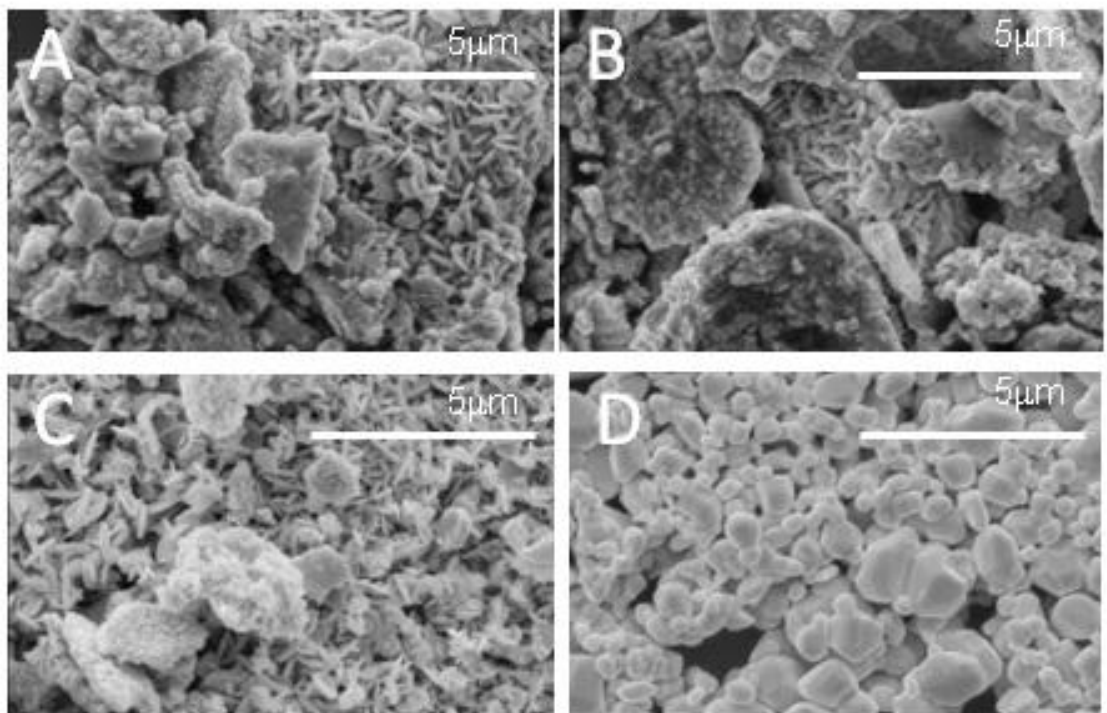


Figura 27: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras: (a) C150; (b) C350, (c) C500 e (d) C800

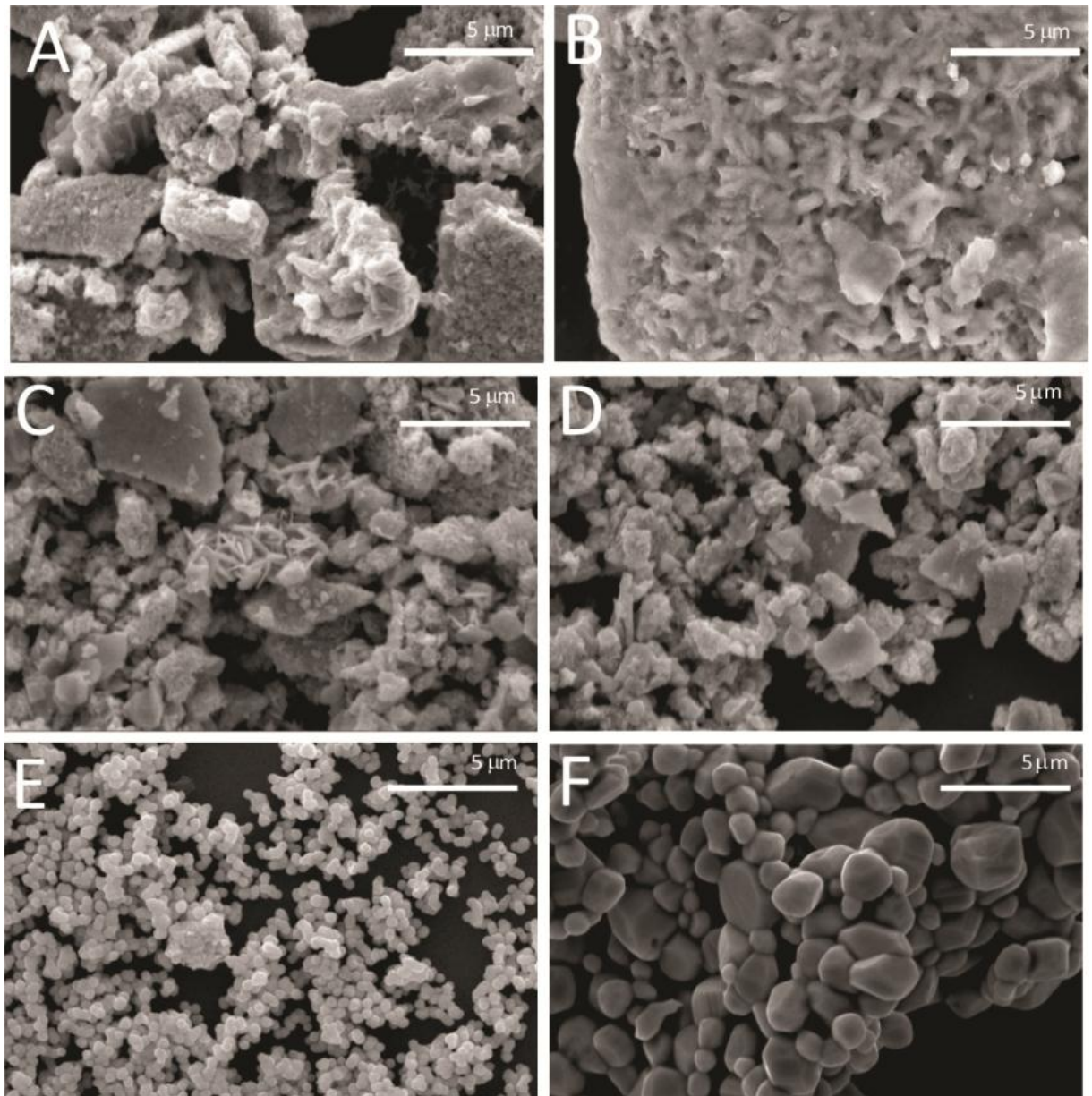


Figura 28: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras: (A) ácido túngstico, (B) Pn; (C) Pn150; (D) Pn350; (E) Pn500 e (F) Pn800.

4.4 Espectroscopia FT-Raman

A espectroscopia FT-Raman foi realizada para complementar as informações obtidas por difração de raios X (DRX), confirmando as fases cristalinas formadas e/ou indicando a presença de outras fases presentes na superfície das amostras que sejam relevantes para as propriedades catalíticas.

As Figuras 29, 30 e 31 exibem os espectros referentes as amostras preparadas em refluxo por 3 h, 12 h e 24 h, respectivamente.

Foram detectados modos de vibração bem definidos em 818, 728, 339, 280, e 221 cm^{-1} . Comparando com os espectros Raman das fases de WO_3 relatadas na literatura (DANIEL *et al.*, 1987; NAGY *et al.*, 2016; SONIA *et al.*, 2012; SZILÁGYI *et al.*, 2012), verifica-se que estas podem ser atribuídas as vibrações das ligações O-W-O conectados entre si. Ou seja, por ligações W-O-W com as ligações W=O na sua superfície. Dois picos mais intensos referem-se aos modos vibração de estiramento simétrico, $\nu_{\text{s O-W-O}}$, típicos do WO_3 cristalino, sendo o a 818 cm^{-1} , das ligações mais curtas e a 728 cm^{-1} do estiramento assimétrico (ν_{as}) das ligações mais longas. Os sinais em 339, 280 e 221 cm^{-1} são atribuídos aos modos de flexão de W-O-W ($\delta_{\text{W-O-W}}$) do óxido (DANIEL *et al.*, 1987; NAGY *et al.*, 2016; SONIA *et al.*, 2012; SZILÁGYI *et al.*, 2012)

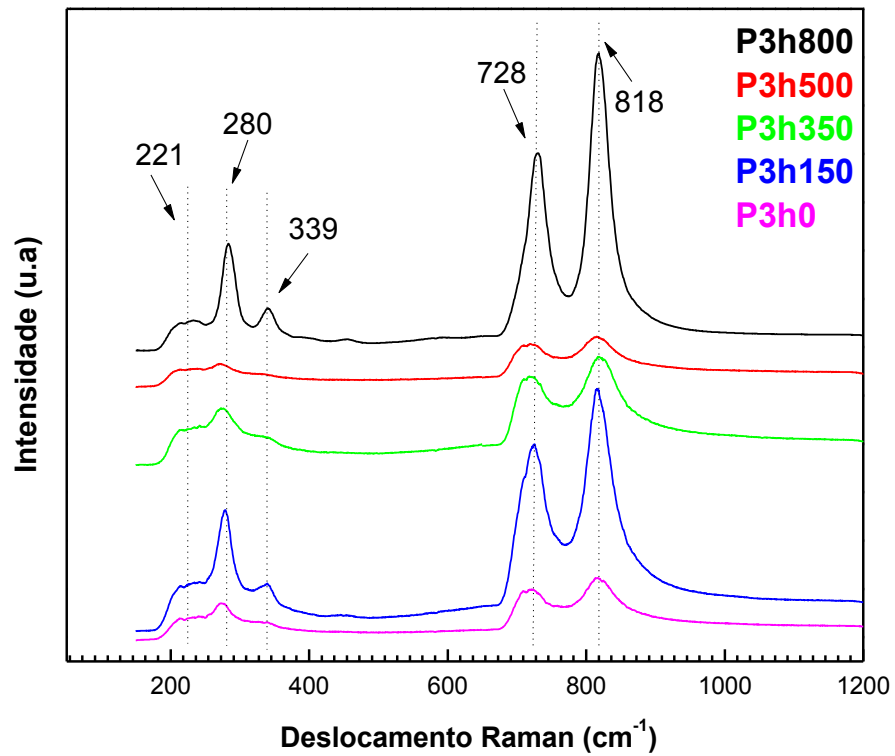


Figura 29: Espectros de FT-Raman para as amostras: P3h; P3h150; P3h350; P3h500 e P3h800.

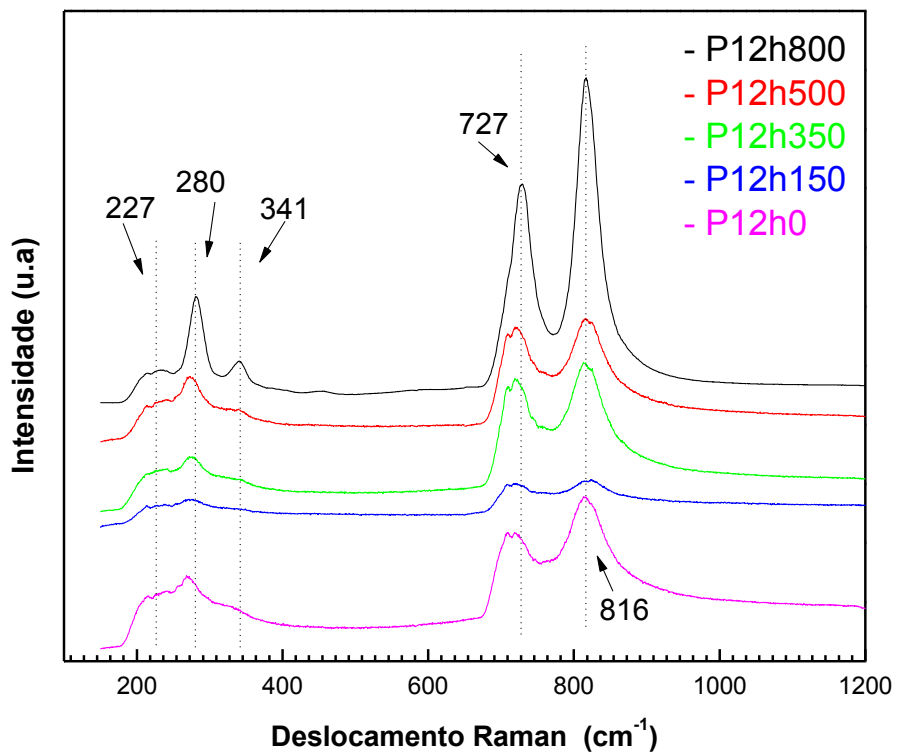


Figura 30: Espectros de FT-Raman para as amostras: P12h; P12h150; P12h350; P12h500 e P12h800.

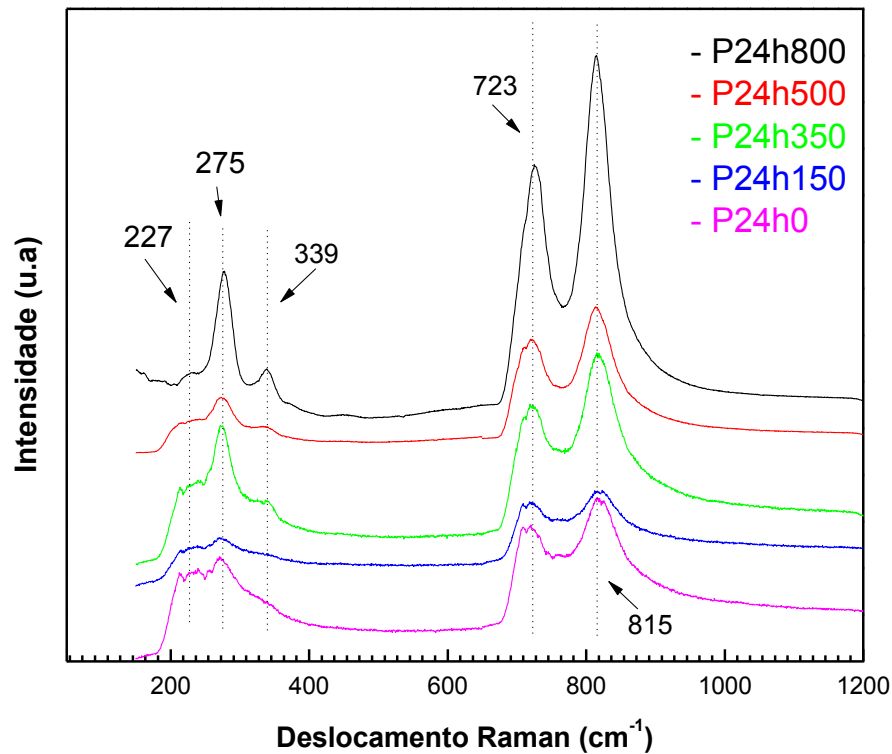


Figura 31: Espectros de FT-Raman para as amostras: P24h0; P24h150; P24h350; P24h500 e P24h800.

A diferença de intensidade nos espectros vibracionais, pode ser gerada por dois motivos: quantidade de matéria sobre a qual o Laser incide, o que leva a uma maior ou menor intensidade do sinal obtido ou à presença de água nas amostras, o que levaria a alterações na intensidade dos sinais quando excitadas pelo Laser. Este comportamento foi descrito por Daniel e colaboradores (Daniel *et al.*, 1987). Em geral, a intensidade é tanto maior quanto maior a temperatura a que a amostra foi submetida, pois o arranjo da estrutura cristalográfica é mais regular com energias de ligação mais uniformes, bem como a quantidade de água é menor.

Para as amostras que apresentaram dimensões nanométricas, apresentados na Figura 32, nota-se que a amostra Pn0 apresentou um

deslocamento das bandas de vibração do estiramento O-W-O (sinais mais intensos). Daniel e colaboradores (Daniel *et al.*, 1987) relataram que dependendo da hidratação do óxido de tungstênio tais bandas podem ser encontradas entre 650 a 850 cm^{-1} . Os autores sugerem ainda que durante a excitação da amostra pelo feixe de Laser há a evaporação da água o que pode levar a pequenos deslocamentos nestes sinais ou até ao desaparecimento de algumas bandas, o que explicaria o desaparecimento do sinal exibido em 227 cm^{-1} nos espectros de algumas amostras.

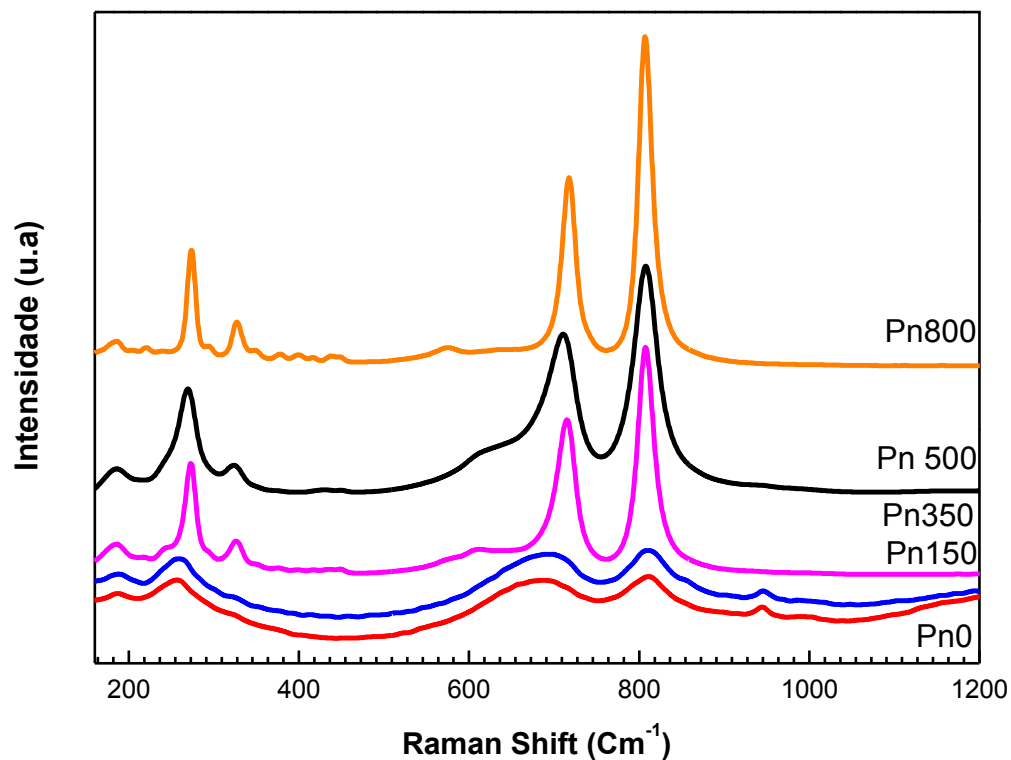


Figura 32: Espectros de FT-Raman para as amostras: Pn0; Pn150; Pn350; Pn500 e Pn800.

A Figura 33 exibe os espectros de FT- Raman para as amostras que foram sintetizadas por simples calcinação do ácido precursor. Foram detectados modos de vibração bem definidos em 808, 715, 332 e 269 cm^{-1} . Como discutido acima, tais sinais referem-se à fase monoclinica, sendo que os sinais em 808 e 715 cm^{-1} correspondem ao estiramento assimétrico ($\nu_{s\text{W-O-W}}$) e simétrico ($\nu_{\text{ass W-O-W}}$) da ligação W-O-W, respectivamente. Demais sinais podem ser atribuídas ao modo de flexão W-O-W do óxido ($\delta_{\text{W-O-W}}$). No entanto, em comparação com o espectro Raman das demais amostras, verifica-se um sinal discreto em 944 cm^{-1} o qual, segundo Ke e colaboradores (KE *et al.*, 2018), podem ser atribuídos às vibrações características de alongamento de $\text{W}^{+6}\text{-O}$ (ortorrômbico).

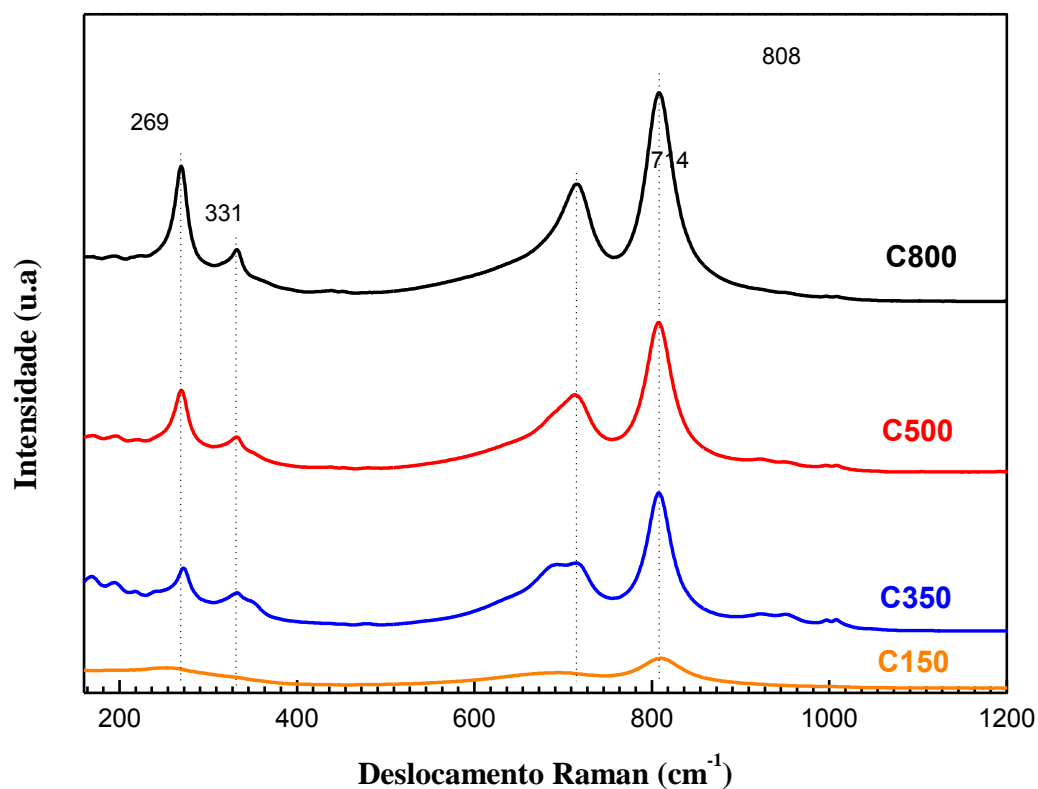


Figura 33: Espectros de FT-Raman para as amostras: C150; C350; C500 e C800.

Nota-se nos espectros que há um aumento na intensidade do sinal em função da temperatura. Isso pode ser atribuído à menor quantidade de água e à melhor cristalização das fases. Contudo, uma vez que a técnica de Raman é uma técnica em que os sinais dos grupos que estão mais na superfície são mais intensas, o aumento na intensidade do sinal pode ser atribuído à eliminação de água do ácido túngstico com a incidência do Laser havendo a conversão para WO_3 . Este processo de aquecimento pode ser suficiente para a remoção e degradação de contaminantes (resíduo do solvente), bem como a desidratação da superfície do óxido, mas insuficiente para eliminar os resíduos e água de hidratação da fase amostra C150, e que não se encontra totalmente cristalizado na fase monoclinica.

4.5 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de transmitância na região do infravermelho foram obtidos na região de 400 a 4000 cm^{-1} com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais sintetizados. Esse é um parâmetro fundamental na fotocatalise para entender sua relação com a sua atividade.

A Figura 34 mostra o espectro da região de infravermelho médio (400-4000 cm^{-1}) dos sólidos obtidos por refluxo por 15 min em tetra-etilenoglicol, tal como sintetizado e após tratamento térmico em diferentes temperaturas. Obviamente, as seguintes vibrações foram detectadas nas amostras que não sofreram tratamento térmico: as associadas ao estiramento da ligação O-H do

sólido e água residual, detectadas em $3447\text{-}3392\text{ cm}^{-1}$; estiramento de C=O em $1656\text{-}1608\text{ cm}^{-1}$, ou a flexão vibracional água cristalina e estiramento de C-O de grupamentos carboxílicos em $1112\text{-}1082\text{ cm}^{-1}$, indicando que pode existir algum resquício do poliol ainda impregnado no óxido ou que são do glicolato de tungstênio gerado. Contudo esses modos de vibração não foram detectados nas amostras recozidas acima de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, mesmo que o processo de queima a baixas temperaturas possa gerar resíduos da queima incompleta e resquícios de matéria orgânica (DE CASTRO; AVANSI; RIBEIRO, 2015; PORKODI; YEGNARAMAN; JEYAKUMAR, 2006; DANIEL *et al.*, 1987; MANSUR, 2008).

Os picos dos óxidos na amostra que não sofreram tratamento térmico se assemelham aos do ácido túngstico, o qual é exibido na Figura 44. A banda larga de 1000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} corresponde ao estiramento vibracional da ligação W-O. O pico a $638\text{-}653\text{ cm}^{-1}$ é característico do estiramento simétrico de O-W-O da estrutura WO_3 (SOARES; ALVES, 2018; DEWIL *et al.*, 2018; WANG; FAN; REN 2017). Quando se compara os espectros obtidos nas diversas sínteses, feitas neste trabalho, observa-se alguns pequenos deslocamentos dos picos. A ligeira diferença no espectro comparado com o do ácido túngstico pode ser da natureza não estequiométrica do óxido devido à reação em poliol. Contudo os mesmos modos de vibração foram observados nas sínteses com refluxo de 3h, 12 h e 24 h, exibidos respectivamente nas Figuras 35, 36 e 37. O espectro FT-IR do WO_3 obtido por tratamento térmico do precursor a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 38) coincide com os dados espectrais FTIR de WO_3 descritos na literatura. A banda a $924\text{-}947\text{ cm}^{-1}$ corresponde ao estiramento do W=O terminal do WO_3 (DANIEL *et al.*, 1987). Não se nota bandas de FTIR

devido à molécula de H₂O na amostra recozida em temperaturas acima de 350 °C.

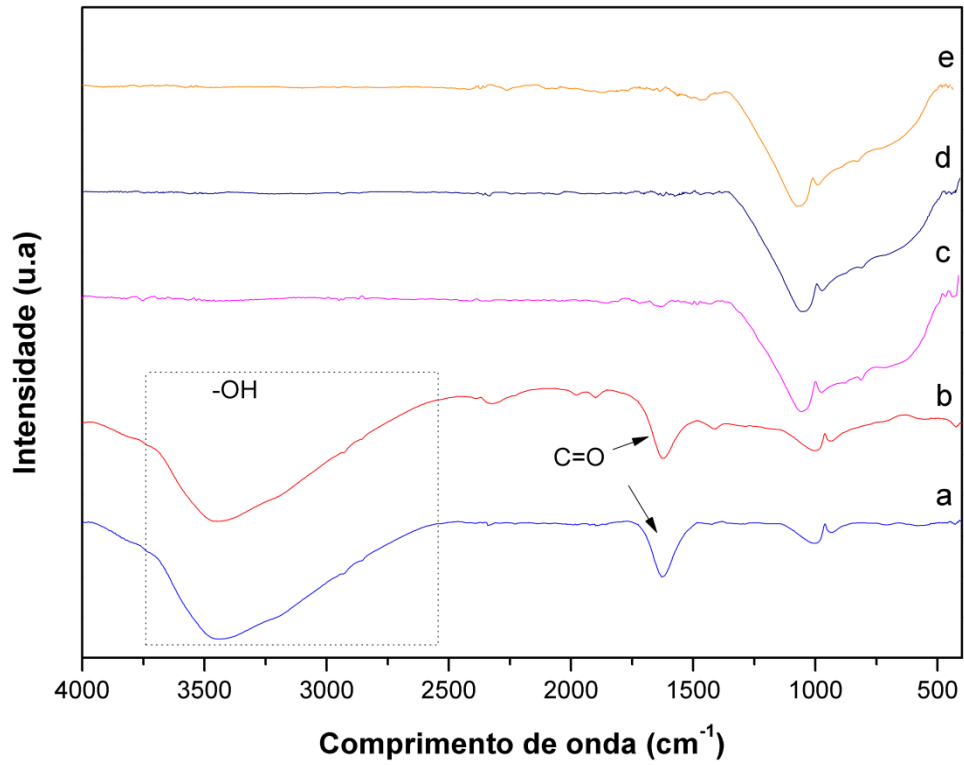


Figura 34: Espectros de FT-IR para as amostras: a)Pn0; b)Pn150; c)Pn350; d)Pn500 e e)Pn800

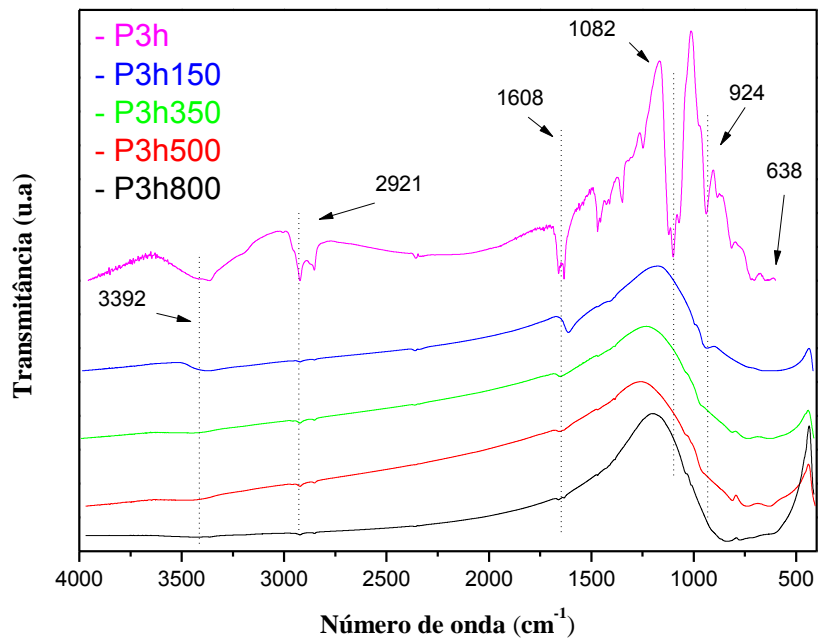


Figura 35: Espectros de FT-IR para as amostras: P3h0; P3h150; P3h350; P3h500 e P3h800.

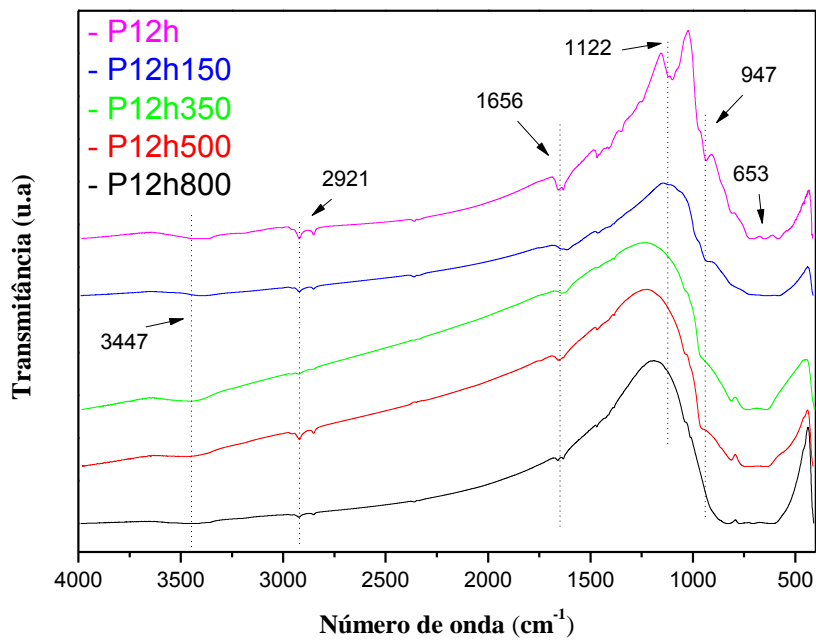


Figura 36: Espectros de FT-IR para as amostras: P12h0; P12h150; P12h350; P12h500 e P12h800.

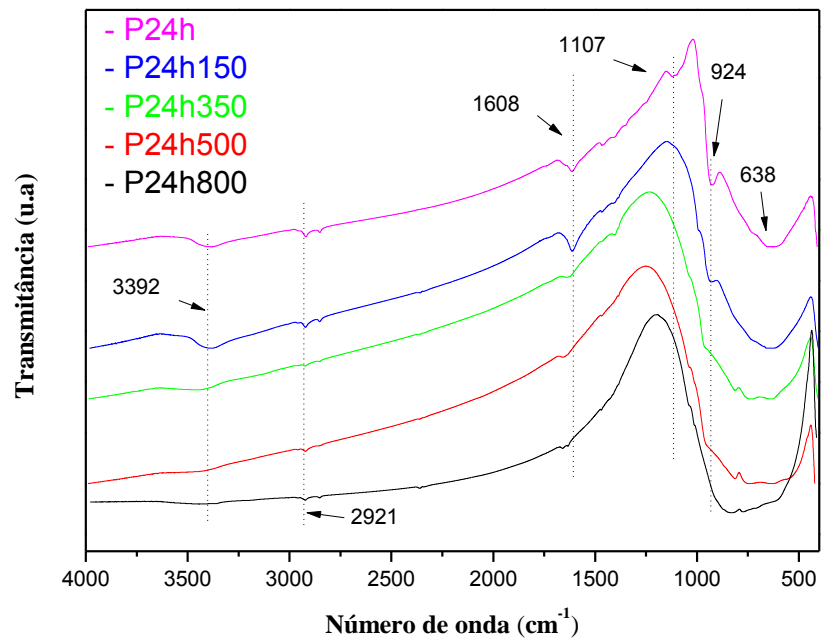


Figura 37: Espectros de FT-IR para as amostras: P24h; P24h150; P24h350; P24h500 e P24h800.

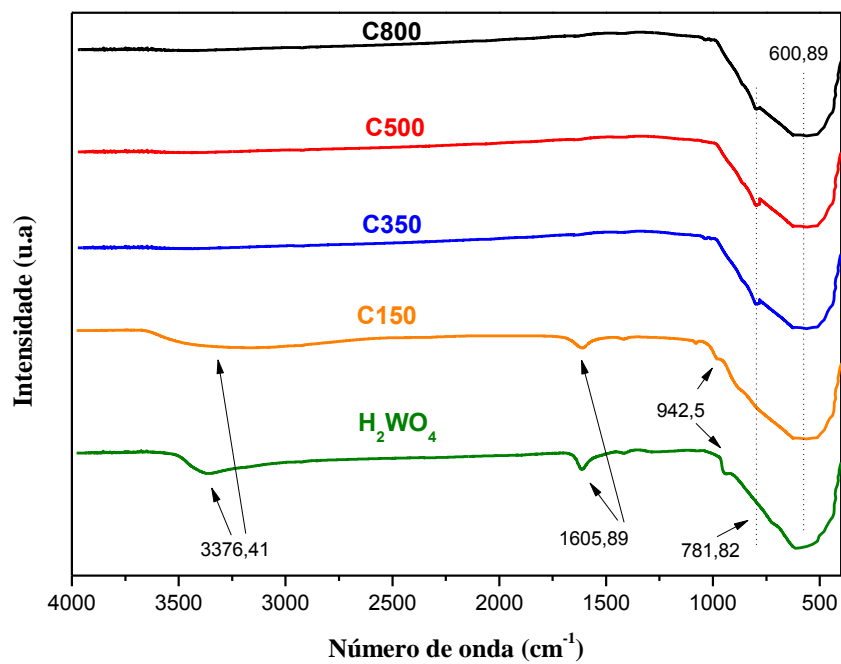


Figura 38: Espectros de FT-IR para as amostras de Ácido Túngstico e das amostras C150, C350, C500 e C800

Observando os espectros das amostras calcinadas permite concluir que somente acima de 350°C há realmente a formação do WO_3 , visto que a intensidade da banda característica de água em 3376 cm^{-1} é minimizada, assim como os estiramentos vibracionais em 1605 cm^{-1} , que pode ser atribuído à vibração da ligação -O-H da água interlamelar, presente no ácido túngstico. Logo conclui-se que o método da calcinação é eficaz para produzir WO_3 .

4.6 Espectroscopia UV-Visível

Os espectros, da região do ultravioleta e visível utilizando o acessório de reflectância difusa, das amostras série Pn são apresentados na Figura 39. Nota-se um sinal intenso próximo a 490 nm nos espectros de todas as amostras e que a reflectância aumenta em função da temperatura de tratamento térmico. Tal comportamento é esperado em amostras que possuem poros e rugosidade na superfície, pois absorverem mais (ou refletem menos) a radiação eletromagnética (CHANDRA *et al.*, 2013)

A técnica UV-Vis operando no modo de reflectância difusa permite, ao tratar os dados com função matemática de Kubelka-Munk, obter os dados de reflectância infinita e quando esses valores são inseridos em um o gráfico de reflectância infinita (eixo y) em função da energia (eixo x), os valores da energia do *band gap* podem ser determinados a partir de uma extrapolação da porção linear da borda de absorção, ou seja, do gráfico do termo $[F(R_\infty)hv]^y$ (reflectância infinita) em função da energia. Tais valores encontram-se

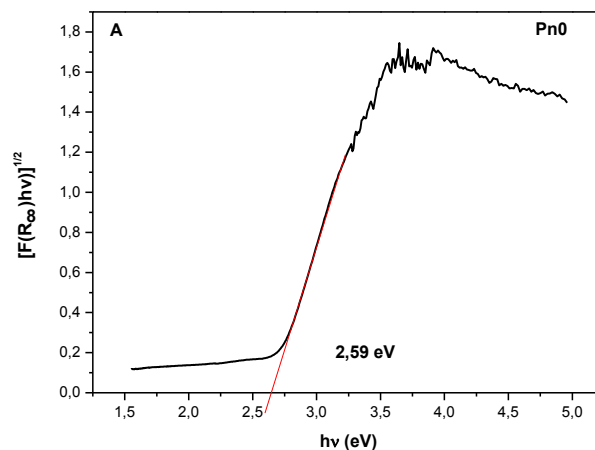
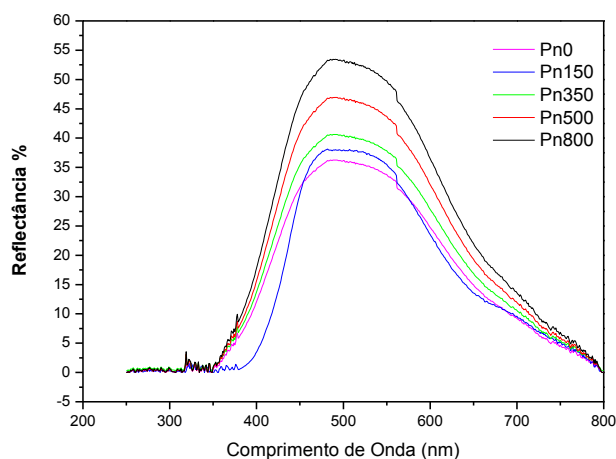
apresentados na Tabela 4 para todas as amostras estudadas no presente trabalho. Os valores determinados para os materiais após o tratamento térmico estão em acordo com os encontrados na literatura para o trióxido de tungstênio que é de 2,4 a 2,8 eV (DE CASTRO; AVANSI; RIBEIRO, 2014) Existem também na literatura valores discrepantes aos encontrados neste trabalho. Tais diferenças podem ocorrer devido à diferença na metodologia utilizada para sintetizar os materiais (SOARES; ALVES, 2018; DEWIL *et al.*, 2017; WANG; FAN; REN, 2017; MARTINS; NUÑEZ; LANZA, 2017; HERRMANN, 1999; ARAÚJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006; ARAÚJO; YOKOYAMA.; TEIXEIRA, 2006; SANTANA, 2002; ASIM *et al.*, 2012; MEHMOOD *et al.*, 2017; TROUET, 1972; RAMOS-DELGADO *et al.*, 2013; ISMAIL *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2010; SARKAR *et al.*; HAO, 2017), além da diferença no método de determinação da energia do *band gap*. Por exemplo, Mourão e colaboradores (MOURÃO; JUNIOR; RIBEIRO, 2012), adotaram o modelo de Wood e Tauc e determinaram a energia do *band gap* a partir do gráfico de absorbância da luz e não da reflectância, e encontraram variações de 0,5 eV em relação ao modelo proposto por Kubelka -Mulk.

Neste trabalho considerou-se para o cálculo do *gap* a transição direta, isto é, $y = \frac{1}{2}$, seguindo-se a maioria dos trabalhos encontrados na literatura. Comparando os valores do *gap* das amostras analisadas, nota-se pequenas flutuações no valor (exibidos na Tabela 4 e nas Figuras 39-48), isto é, para os materiais que não sofreram o tratamento térmico encontrou-se valores menores. Esta discrepância pode ser devido ao fato dos óxidos não estarem plenamente formados, ou seja, estão ainda estruturados sob fase ortorrômbica para as tratadas em baixas temperaturas e/ou pode existir grupamentos

orgânicos ainda impregnados nos óxidos. Já para os materiais tratados a temperaturas acima de 350 °C os valores corroboram com os da literatura. Conforme discutido na parte de difração de raios X, nesta temperatura o material está mais cristalino e a estrutura mais consolidada sob a fase monoclinica (KUBELKA; MUNK, 2012; MORALES; MORA; PAL, 2007; SONGARA *et al.*, 2012; NAGY *et al.*, 2016).

Tabela 4 - Energia do *band gap* determinados, com o modelo de Kubelka-Munk considerando $y = \frac{1}{2}$ (transição direta), para o WO_3 apresentados em função das condições de síntese e tratamentos.

$T_{\text{tratamento}}$	$E_{\text{band gap}}$ (eV)				
	C	Pn	P3h	P12h	P24h
Sem	-	2,59	1,93	2,35	1,98
150°C	2,72	2,61	2,31	2,11	2,25
350°C	2,86	2,67	2,54	2,64	2,65
500°C	2,84	2,59	2,60	2,65	2,67
800°C	2,90	2,68	2,60	2,60	2,63



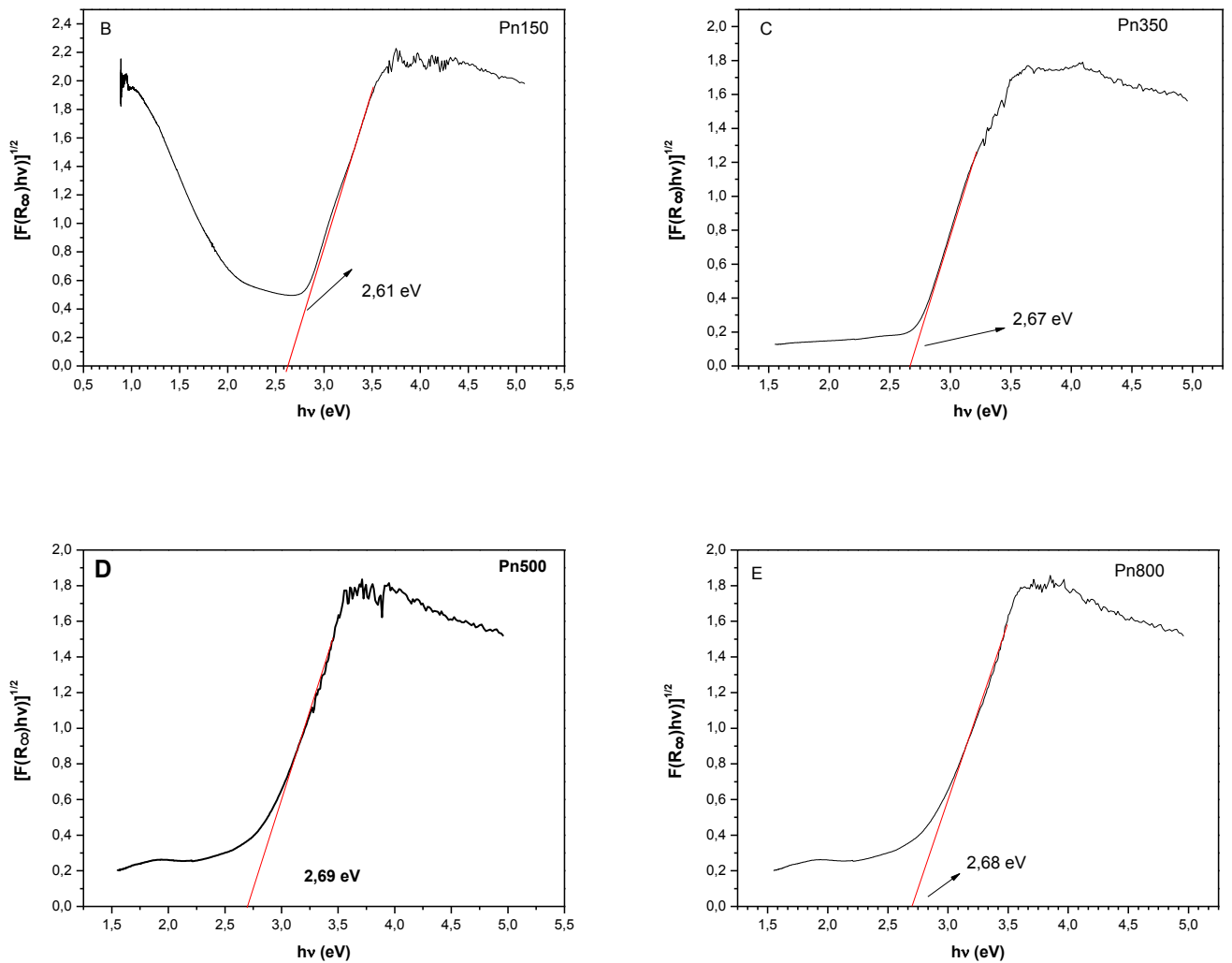


Figura 39: Espectros na região do UV-Vis para as amostras: Pn0; Pn150; Pn350 Pn500 e Pn800. Gráfico da Reflectância Infinita em função da energia (representação

da teoria de Kubelka-Munk) para obtenção do *band gap*: (A) Pn0; (B) Pn150; (C) Pn350; (D) Pn500 e (E) Pn800.

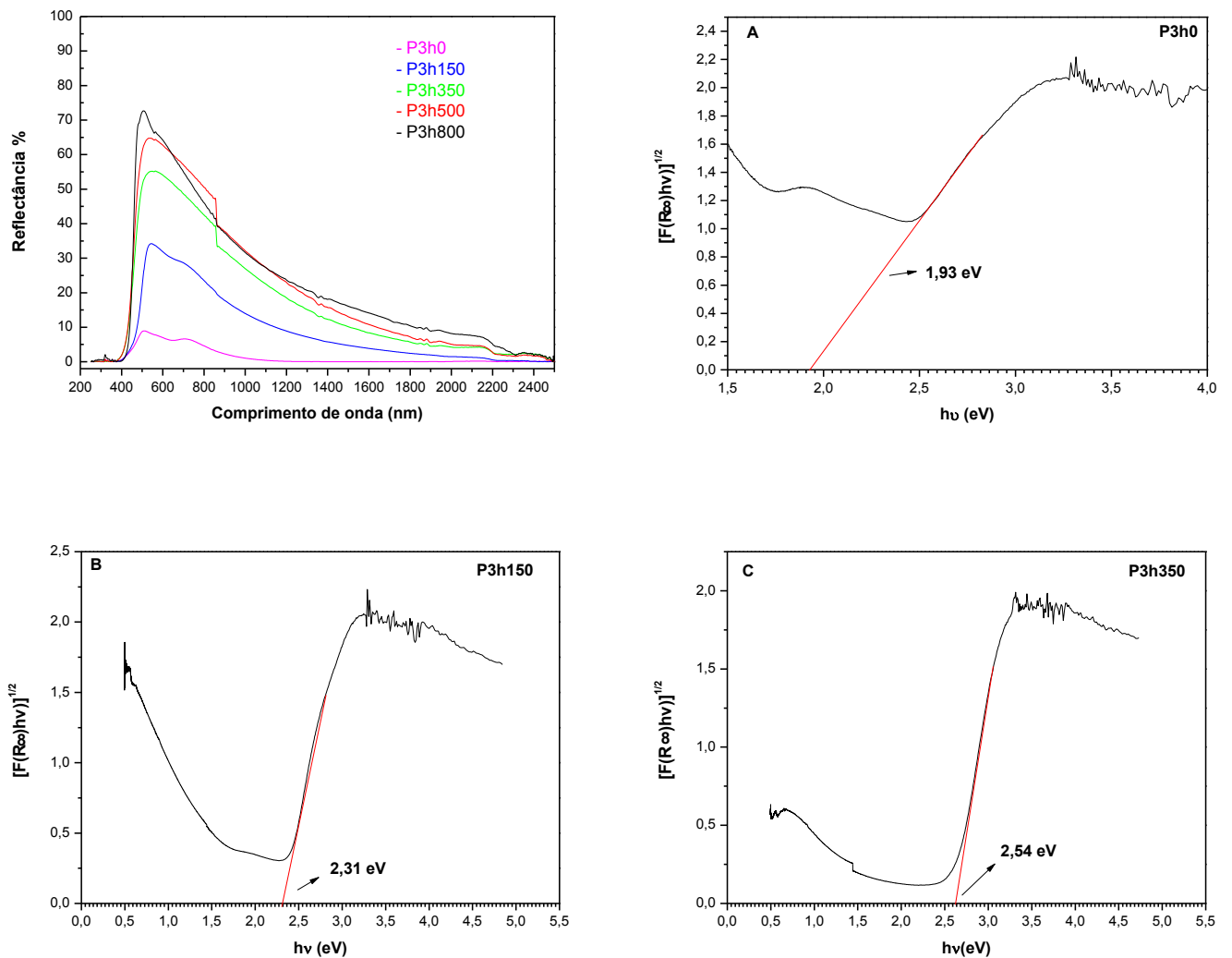


Figura 40: Espectros na região de UV-Vis para as amostras: P3h0; P3h150; P3h350; P3h500 e P3h800. Gráfico da Reflectância Infinita em função da energia (representação da teoria de Kubelka-Munk) para obtenção do *band gap*: (A) P3h0; (B) P3h150; (C) p3h350; (D) P3h500 e (E) P3h800.

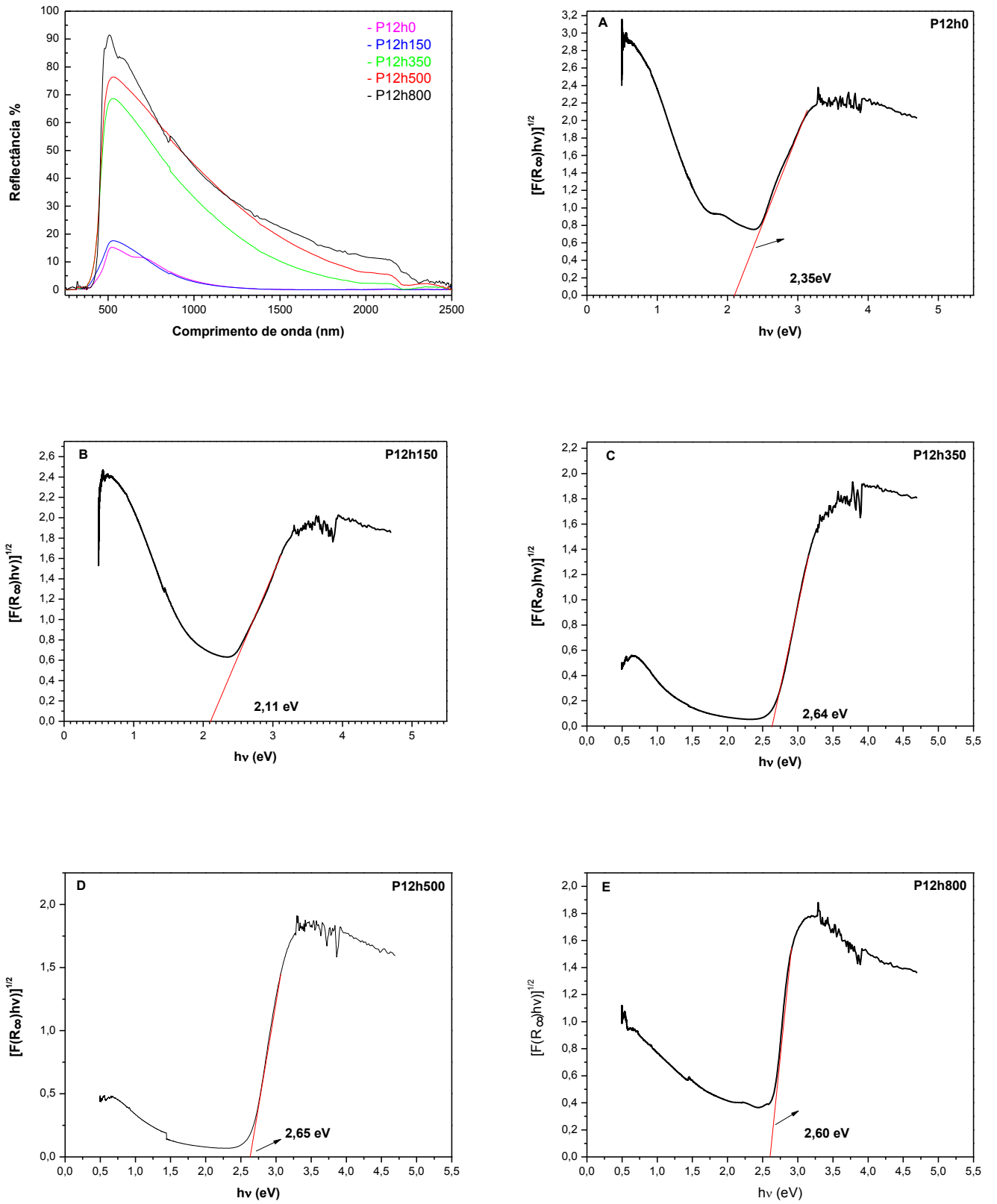


Figura 41: Espectros de UV-Vis para as amostras: P12h0; P12h150; P12h350; P12h500 e P12h800. Gráfico da Reflectância Infinita em função da energia

(representação da teoria de Kubelka-Munk) para obtenção do *band gap*: (A) P12h0; (B) P12h150; (C) P12h350; (D) P12h500 e (E) P12h800.

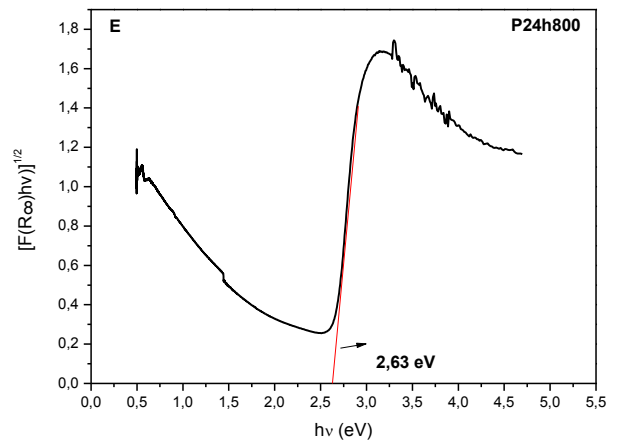
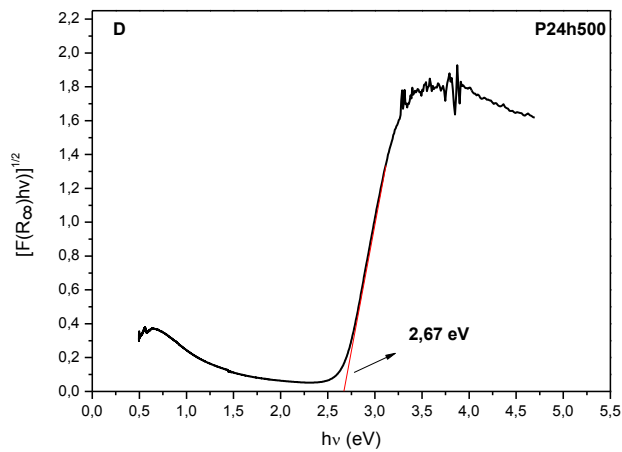
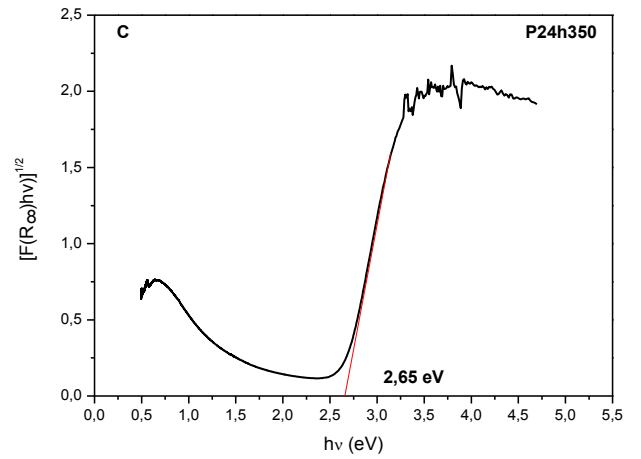
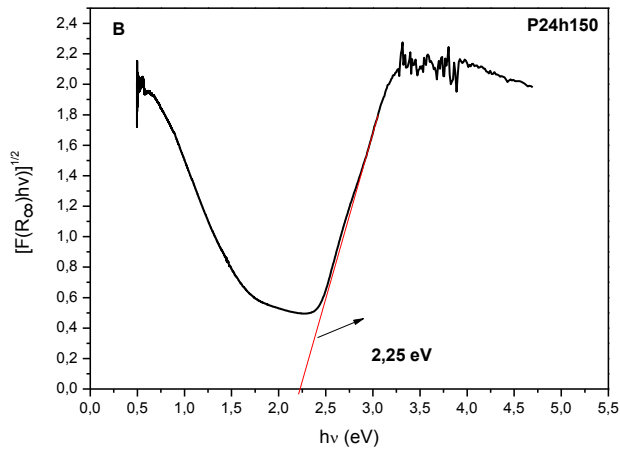
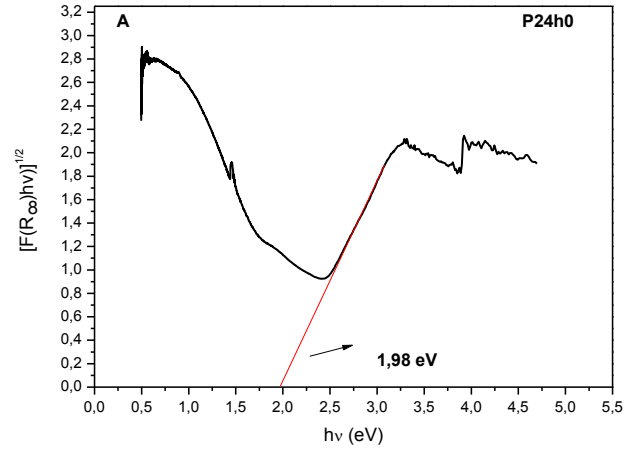
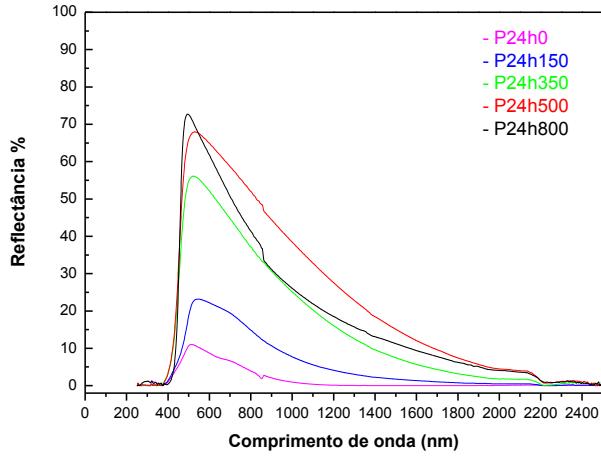
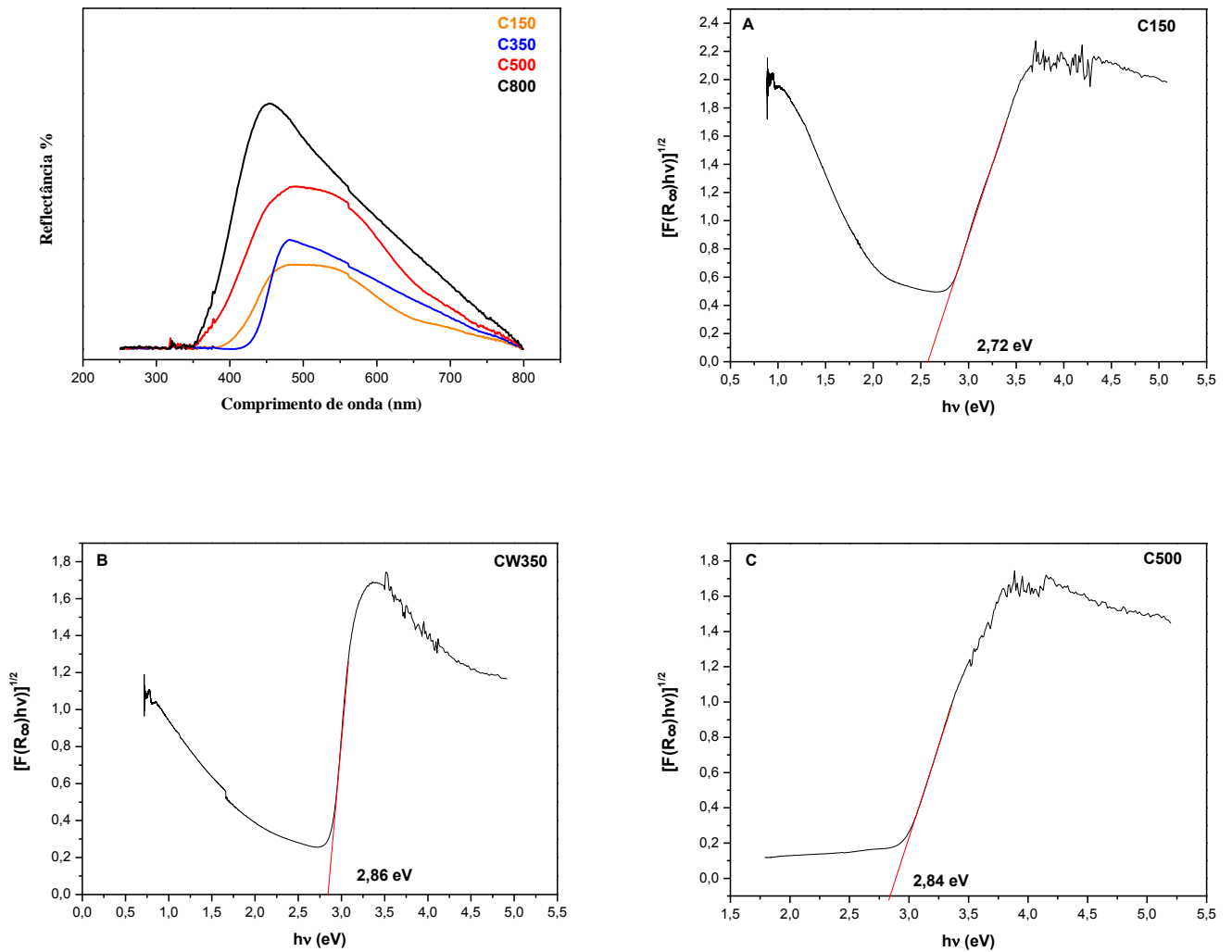


Figura 42: Espectros na região do UV-Vis para as amostras: P24h0; P24h150; P24h350; P24h500 e P24h800. Gráfico da Reflectância infinita em função da energia (representação da teoria de Kubelka-Munk) para obtenção do *band gap*: (A) P24h0; (B) P24h150; (C) P24h350; (D) P24h500 e (E) P24h800



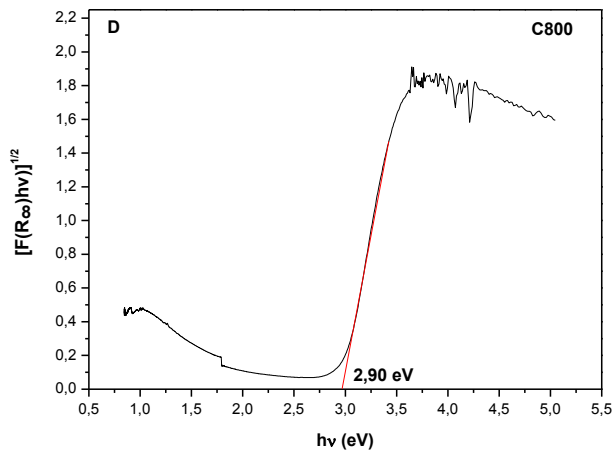


Figura 43: Espectros na região do UV-Vis para as amostras: C150; C350; C500 e C800. Gráfico da Reflectância Infinita em função da energia (representação da teoria de Kubelka-Munk) para obtenção do *band gap*: (A) C150; (B) C350; (C) C500 e (D) C800.

Cabe consignar que este semicondutor tem como vantagem a absorção das radiações na região do visível (780-400nm). Essa característica foi comprovada com a espectrofotometria nessa região do espectro com valores de *band gap* maior de 2,90 eV, que corresponde a 428 nm (azul), e menor de 2,54 eV, que corresponde a 488 nm (anil).

4.7 Potencial Zeta (ζ)

A eficiência na degradação dos corantes orgânicos, que no caso deste trabalho são a Rodamina B e o *Indigo Blue*, depende do pH do meio. Avaliar as características da superfície do fotocatalisador, como a carga superficial (potencial zeta - ζ), em função do pH auxilia a entender o comportamento dos

óxidos em soluções ácidas e básicas e é um parâmetro importante para relacionar com a sua atividade na remoção de efluentes.

As Figuras de 44 a 48 exibem os resultados das medidas de potencial zeta (ζ) das partículas das amostras sintetizadas neste trabalho em função de pH. Nota-se que o potencial zeta (ζ) é sempre negativo em qualquer pH no intervalo estudado ($3 \leq \text{pH} \leq 10$). Não existe uma tendência clara da relação do ζ , de aumentar em módulo, com o tempo de reação ou com a temperatura de tratamento térmico. Todavia, o potencial é mais negativo que -30 mV para todas as amostras com exceção de P3h800 e P24h800 ($-25 \leq \zeta \leq -12$ mV) ou quando o pH do meio é em torno de 3. O valor menor de ζ quando a amostra é tratada a 800 °C pode estar no tamanho das partículas que, sendo grandes, a mobilidade eletroforética é baixa e não permite a determinação precisa da carga.

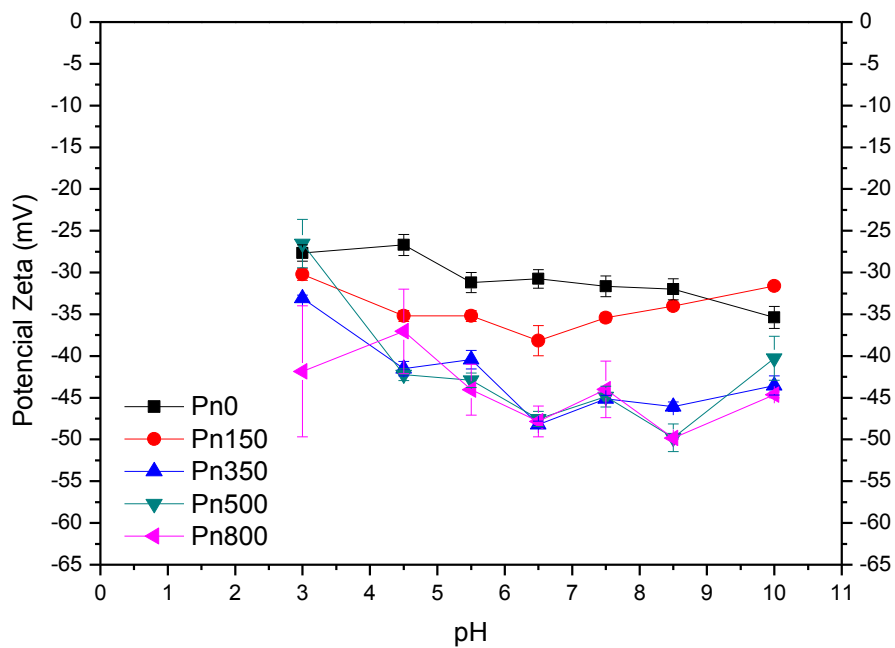


Figura 44: Potencial Zeta, determinado por mobilidade eletroforética, em função de pH para as amostras: Pn0; Pn150; Pn350 Pn500 e Pn800.

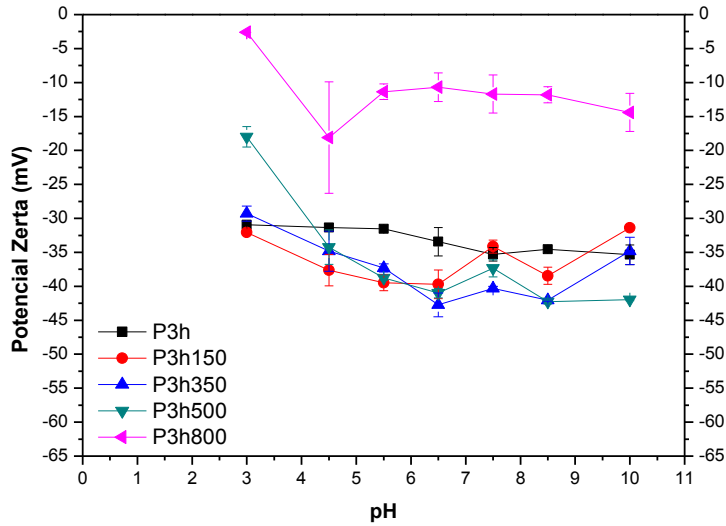


Figura 45:

Potencial Zeta, determinado por mobilidade eletroforética, em função de pH para as amostras: P3h0; P3h150; P3h350 P3h500 e P3h800.

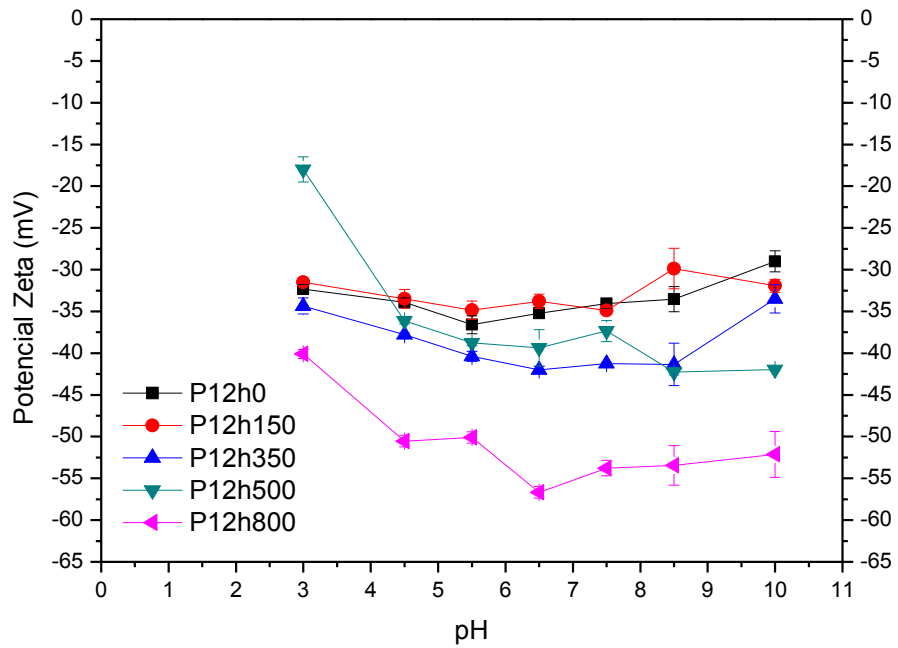


Figura 50: Potencial Zeta, determinado por mobilidade eletroforética, em função de pH para as amostras:: P12h0; P12h150; P12h350; P12h500 e P12h800.

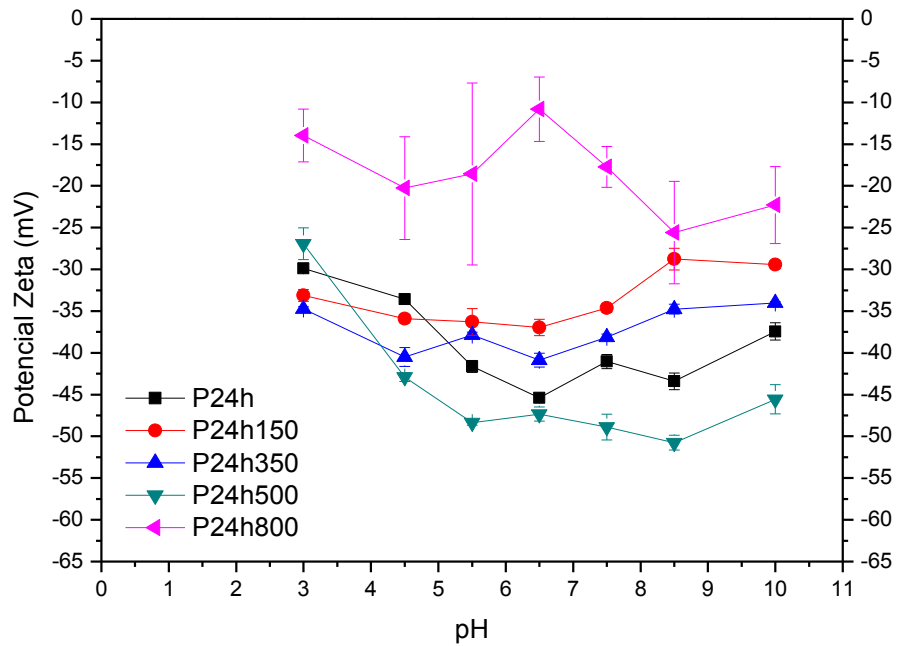


Figura 47: Potencial Zeta, determinado por mobilidade eletroforética, em função de pH para as amostras:: P24h0; P24h150; P24h350; P24h500 e P24h800.

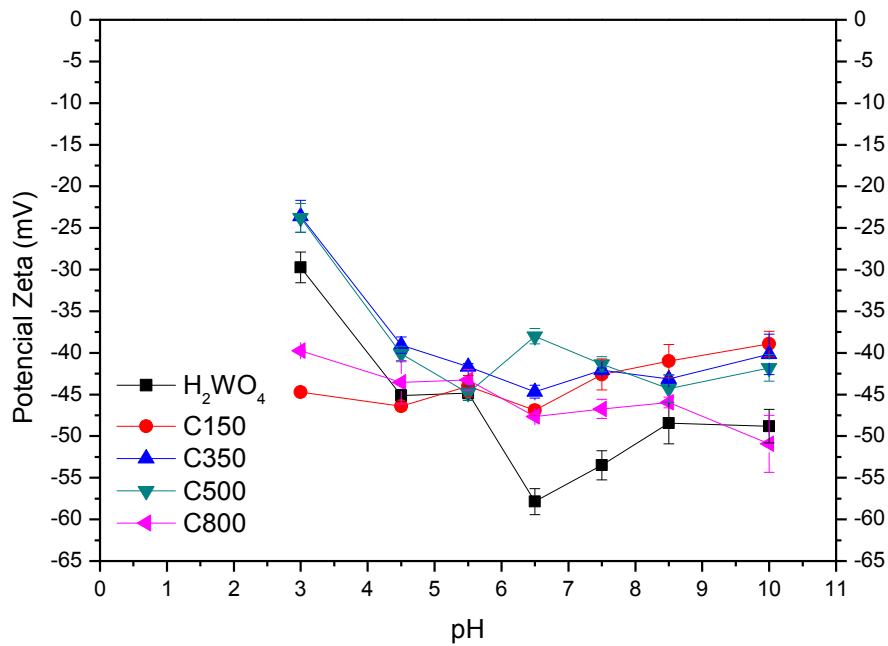


Figura 48: Potencial Zeta, determinado por mobilidade eletroforética, em função de pH para as amostras:: C150; C350; C500 e C800.

Segundo STEPHENSON, 2010, o estado de agregação da Rodamina B é influenciado pelo pH do meio, sendo que em pH superior a 5,5 a Rodamina B está na forma zwitteriônica (isoelétrica), podendo aumentar a sua agregação e formar uma molécula maior (dímero), dificultando o contato da molécula com a superfície do fotocatalisador (Figura 49). A agregação se dá pela interação eletrostática entre os grupos carboxila e xanteno do monômero. Esse monômero encontra-se em equilíbrio com outra estrutura conhecida como lactona de carga nula. Em pH alcalinos pode ocorrer a interação do OH^- do meio com o grupo $=\text{N}(\text{Et})_2^+$ da forma zwitteriônica da Rodamina B deixando que esta adquira uma carga líquida negativa. Sendo a carga superficial do WO_3 negativa, em pH alcalino a aproximação da molécula do corante é impedida, como mostra a Figura 50. Dessa forma, espera-se uma maior atividade para fotodegradação de Rodamina B em pH ácidos.

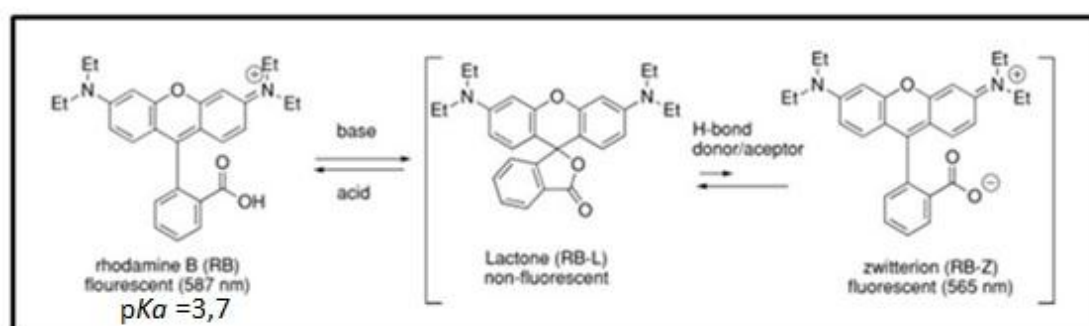


Figura 49: Equilíbrio entre a forma catiônica (RB) e a forma (Lactona e Zwitteriônica) da Rodamina B. (Fonte: STEPHENSON, 2010)

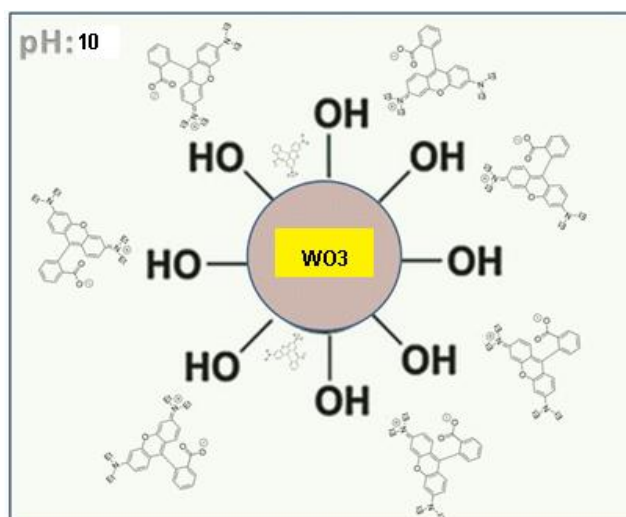


Figura 50: Esquema do processo de interação do corante (RhB) com a superfície do catalisador. (Adaptado do PADOVINI, 2018)

Para o corante *Indigo Blue*, espera-se também uma maior eficácia na degradação em pH ácidos visto que com o aumento da concentração de H^+ no meio reacional ocorra o ataque nucleofílico do par de elétrons do nitrogênio gerando a espécie $-N^+$ a qual será atraída pela superfície negativa do catalisador, conforme o mecanismo exibido na Figura 51.

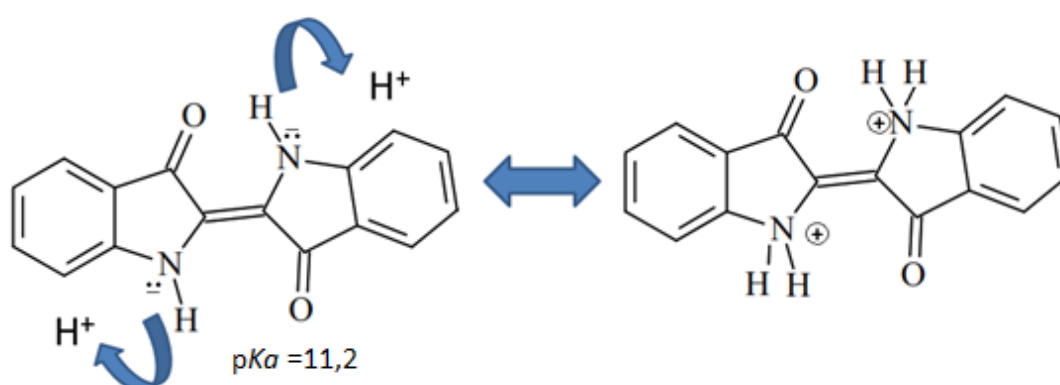


Figura 51: Mecanismo de protonação do corante Índigo Blue em meio ácido. (Fonte Autoria própria)

4.8 Análise Textural por Adsorção de N₂ (BET)

A Figura 52 mostra as isotermas de adsorção de N₂ a 77K sobre as amostras P3h0, P12h0 e P24h0.

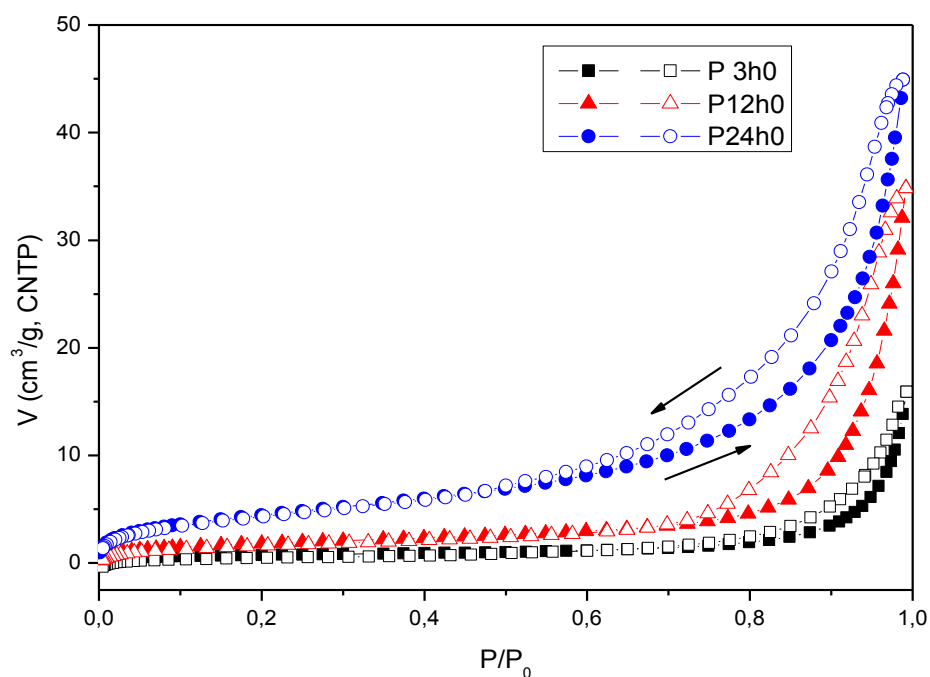


Figura 52: Isotermas dos materiais preparados por Poliol com diferentes tempos de reação, sem tratamento térmico. (Marcadores cheio: ramo adsorção e marcadores abertos: ramo dessorção)

O perfil das isotermas indicam que elas são do Tipo II, caracterizando que se trata de sólidos que contem mesoporos (2,5 a 100nm). Detalhes sobre a relação entre o perfil de isotermas e características dos poros podem ser vistos no Apêndice 1.7.

Em todo o intervalo de pressão relativa, o volume de N_2 adsorvido bem como o volume total (em $P/P_0 \cong 1$), aumentou à medida que o tempo de reação em tetra-etilenoglicol aumentou, indicando que a reação aumenta a porosidade do material e, como consequência, a área superficial.

As características da histerese, da isoterma levantada com P/P_0 crescente e decrescente, observadas nas amostras assemelham-se ao do Tipo H3, observada em materiais com poros com formatos de cunhas, cones e/ou placas paralelas (ver Apêndice 1.7), o que corrobora com os resultados da microscopia eletrônica de varredura.

O tratamento dos dados das isotermas através do método BJH permite obter um gráfico da distribuição de tamanho médio de poros nas amostras. Essa distribuição pode ser avaliada construindo-se gráficos dos valores de dV/dD em função do diâmetro de poros, como mostra a Figura 53.

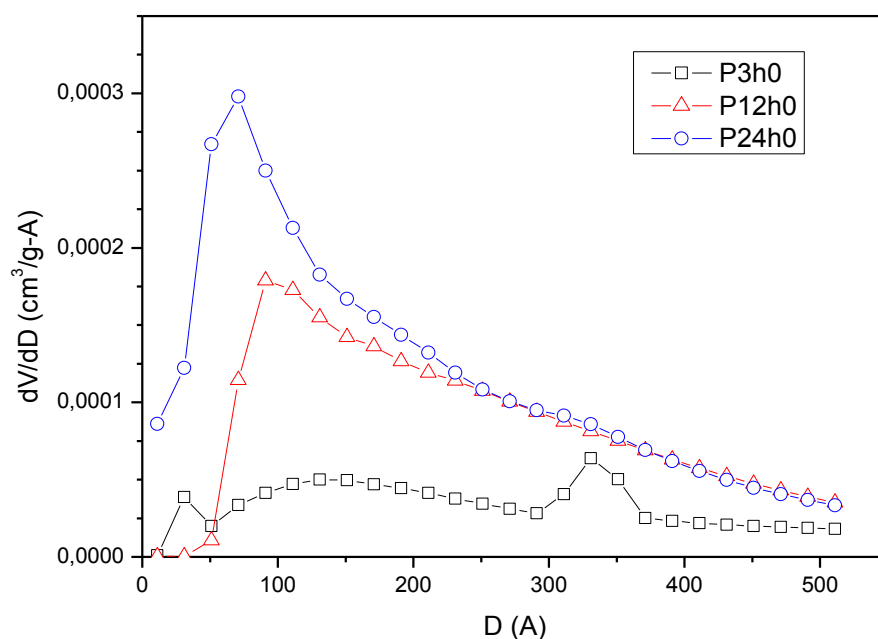


Figura 53: Distribuição de poros nas amostras sem tratamento térmico em função do tempo de refluxo em tetra-etilenoglicol.

Nota-se que a porosidade aumentou e, ao mesmo tempo, o tamanho médio de poros diminuiu com o aumento no tempo de reação em refluxo.

A área superficial, determinada utilizando os dados do volume de N_2 adsorvido no intervalo de $0 \leq P/P_0 \leq 0,3$ (ver detalhes no Apêndice 1.7), encontram-se na Tabela 5. Os valores indicam que a área também aumenta com o tempo de reação em refluxo.

Tabela 5 - Área superficial para amostras de WO_3 obtidas sob diferentes condições de síntese.

	S_{BET} (m^2/g)				
	Pós-síntese	150 °C	350 °C	500 °C	800 °C
P3h	$2,8 \pm 1$	$15,8 \pm 1$	$13,1 \pm 1$	$4,4 \pm 1$	< 1
P12h	$6,8 \pm 1$	-	$17,7 \pm 1$	$2,0 \pm 1$	-
P24h	$16,7 \pm 1$	-	$11,4 \pm 1$	$3,8 \pm 1$	-
Pn	-	$17,0 \pm 1$	$12,1 \pm 1$	$4,5 \pm 1$	-
C	-	-	$9,8 \pm 1$	$4,0 \pm 1$	< 1

Ao analisar a Figura 54, nota-se que a temperatura a que a amostra foi submetida após a síntese exerce uma grande influência na morfologia da superfície do material. As isotermas obtidas para as amostras P3h0, P3h350 e P3h500 indicam que elas continuam como sendo do Tipo II (sólidos mesoporosos), bem como a histerese se assemelha ao do Tipo H3, observada em materiais com poros com extremidades abertas. Ao tratar a amostra 800 °C houve uma diminuição substancial de área o que não permitiu uma medição adequada da quantidade de N₂ adsorvida.

Quanto à porosidade, o material tal como sintetizado (sem tratamento térmico) apresenta alguma porosidade a qual é aumentada após o tratamento térmico a 350 °C, sendo que a após tratar a 500 °C exibe tamanho de poros e porosidade similares ao material tal como sintetizado (ver Figura 55). Após tratar a 800 °C praticamente não há mais poros, ou seja, o material dispõe somente da superfície externa para catalisar a reação de fotodegradação.

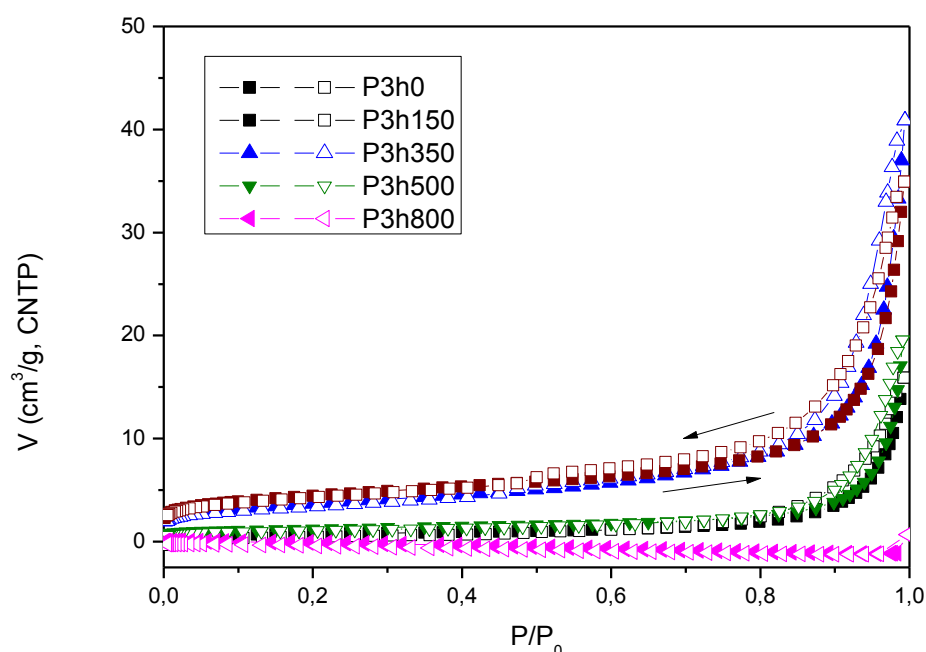


Figura 54: Isotermas dos materiais preparados por Poliol sob 3 h de refluxo e tratadas em diferentes temperaturas. (Marcadores cheio: ramo adsorção e marcadores abertos: ramo dessorção)

Vale comentar que existe uma correlação com o modelo de reação proposto no Tópico 6.3 (Figura 26), sendo que a transição de A-B geram pequenos poros devido à desidratação e rearranjo da partícula, o que explicaria o aumento da porosidade na temperatura de 350 °C.

Quanto à distribuição de poros na superfície dos fotocatalisadores (Figura 55) estes têm distribuição regular e homogênea, sendo que nas amostras recozidas a 350 °C exibem poros maiores do que os apresentados para o material tal como sintetizado. Tal comportamento pode ser explicado como o seguinte: o material sintetizado apresenta estrutura cristalina ortorrômbica, enquanto que na temperatura de 350 °C há a predominância da fase monoclinica a qual com o aumento da temperatura continua a cristalizar (aumento do tamanho do cristalito). Essa reorganização deve ser a causa da diminuição da área superficial.

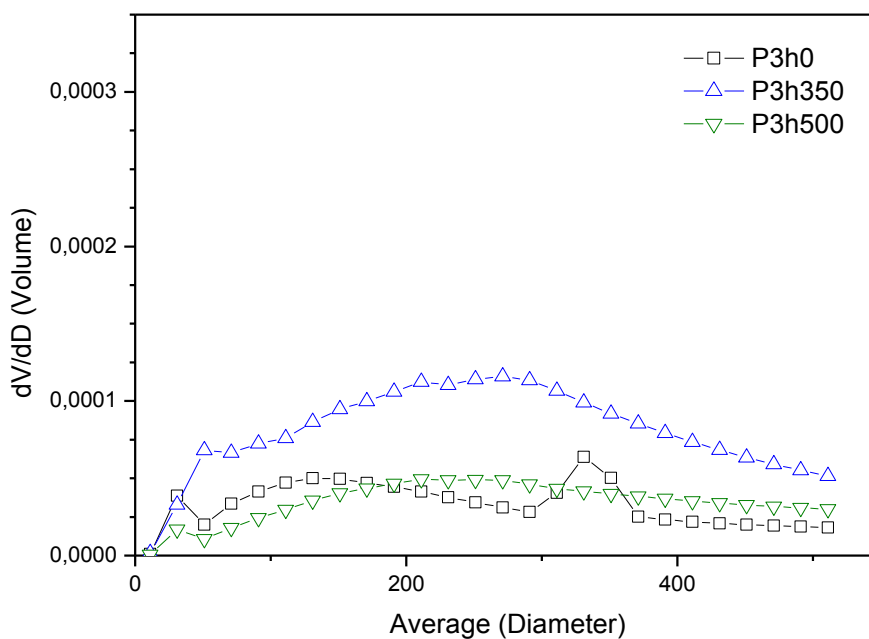


Figura 55: Distribuição de poros nas amostras de WO₃ obtidos por reação em tetra-etilenoglicol por 3 h e submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico

Não foi possível realizar a análise de todas as amostras, restando as medidas das seguintes amostras: Pn0, P12h150, P24h150 e C0. Todas as amostras tratadas a 800 °C apresentaram áreas menores que 1 m²/g, não sendo possível determinar as áreas por esta técnica. Contudo os resultados obtidos até então, mostrados nas Figuras 56 a 61, permite afirmar que comportamento do sólido frente a temperatura de tratamento foi semelhante. Todas as amostras apresentaram isoterma do Tipo 2, com poucos poros os quais tem a tendência de diminuir com o aumento da temperatura.

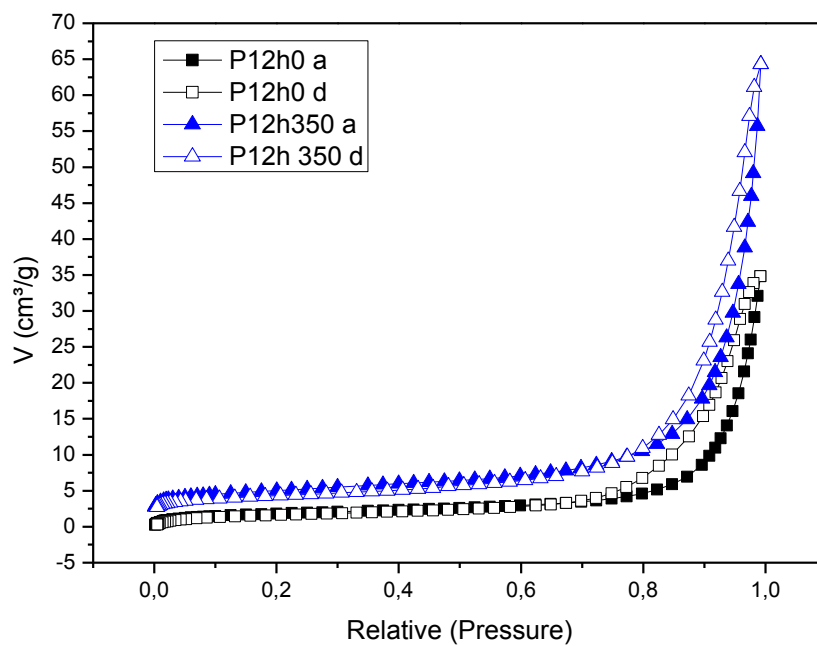


Figura 56: Isotermas dos materiais preparados por Polirol sob 12 h de refluxo e tratadas em diferentes temperaturas. (Marcadores cheio: ramo adsorção e marcadores abertos: ramo dessorção)

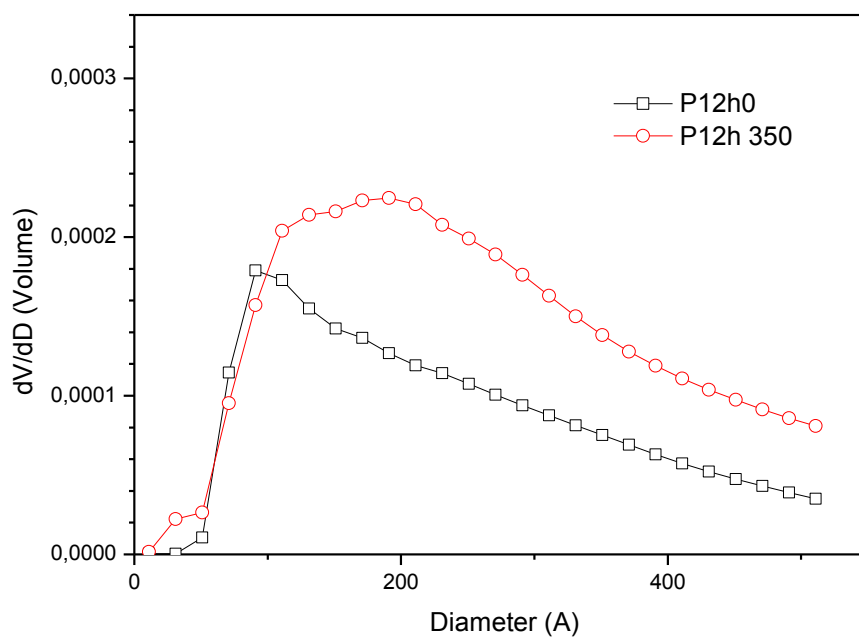


Figura 57: Distribuição de poros nas amostras P12h0 e P12h350.

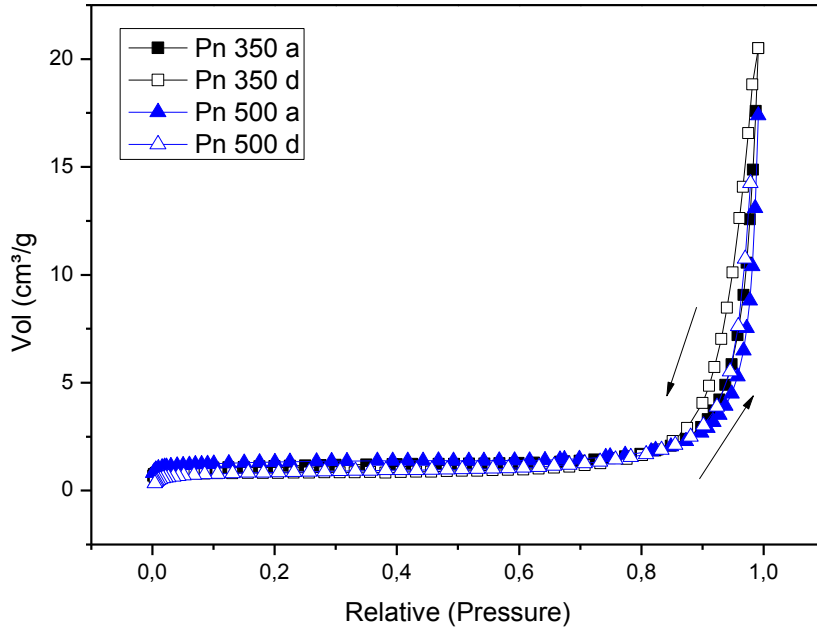


Figura 58: Isothermas dos materiais preparados por Poliol sob 15 min de refluxo e tratadas em diferentes temperaturas. (Marcadores cheio: ramo adsorção e marcadores abertos: ramo dessorção)

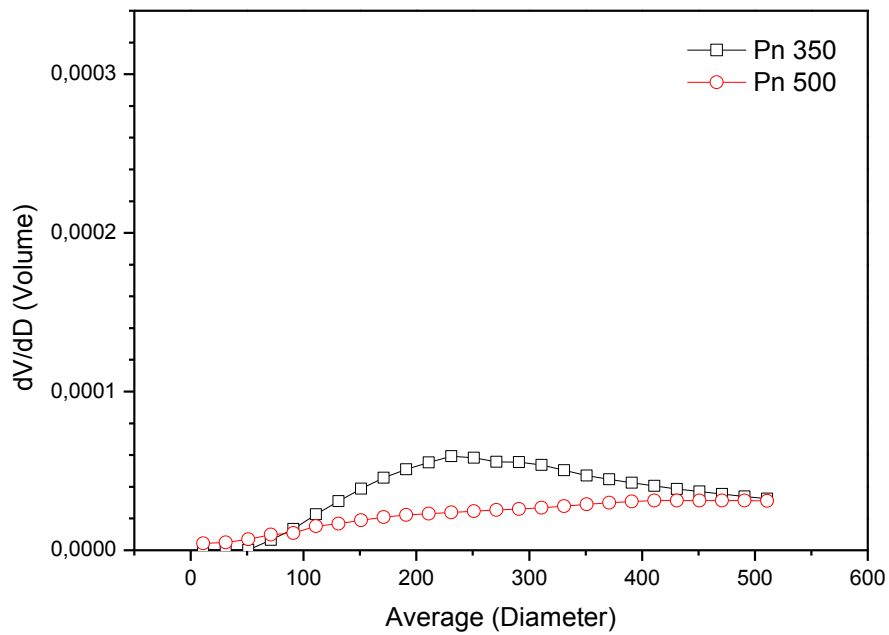
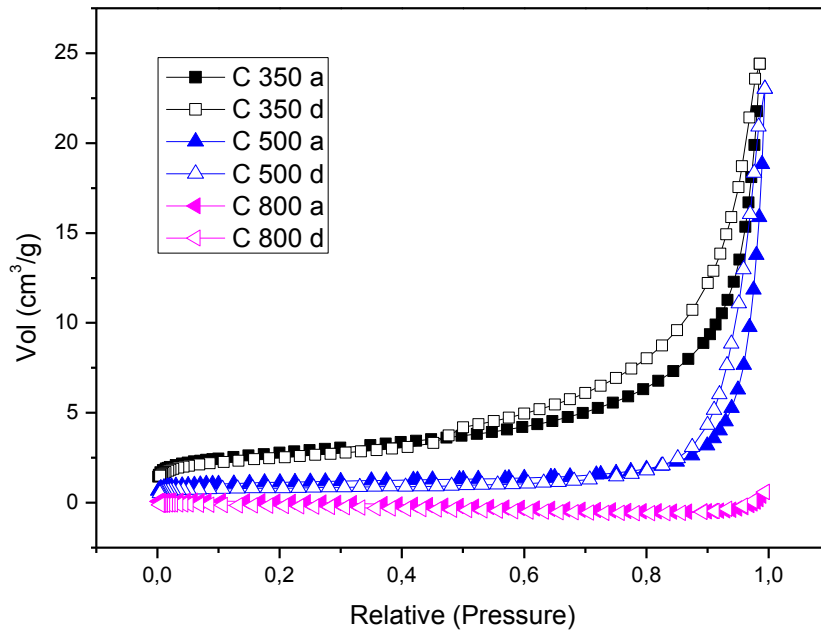
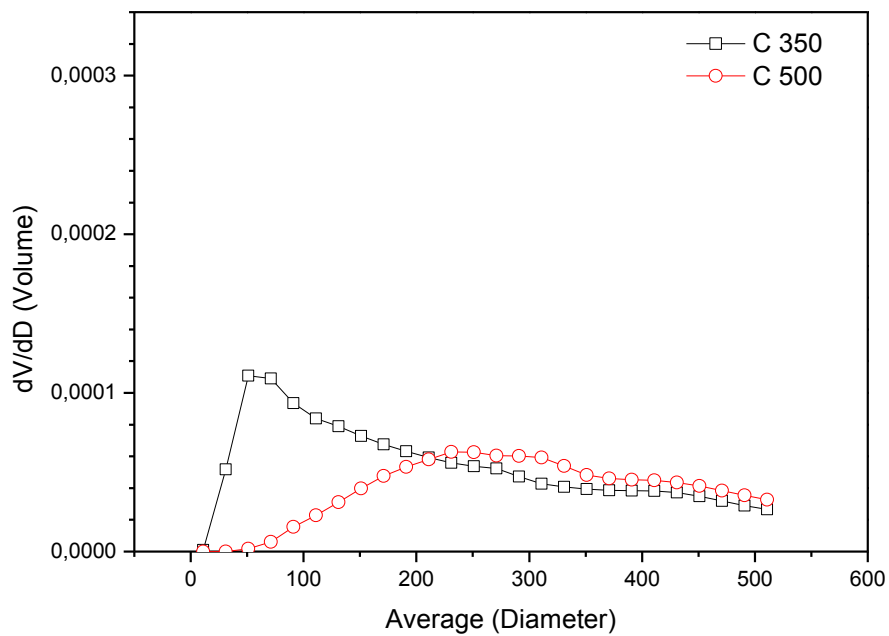


Figura 59: Distribuição de poros nas amostras Pn350 e Pn500**Figura 60:** Isotermas dos materiais obtidos por calcinação do ácido precursor em diferentes temperaturas. (Marcadores cheio: ramo adsorção e marcadores abertos: ramo dessorção)**Figura 61:** Distribuição de poros nas amostras C350 e C500.

A Figura 62 ilustra a influência do tempo de refluxo em tetra-etilenoglicol bem como da temperatura de tratamento na área superficial do sólido produzido. Apesar dos dados estarem incompletos ainda, permite concluir que: (i) a área superficial aumenta com o tempo de reação em tetra-etilenoglicol; (ii) a área superficial aumenta com a temperatura de tratamento até 150 °C ou 350 °C, o que depende do material de partida (tempo de reação em tetra-etilenoglicol) e (iii) a partir dessa temperatura, a área diminui com o aumento na temperatura de tratamento, apresentando valores de área semelhantes.

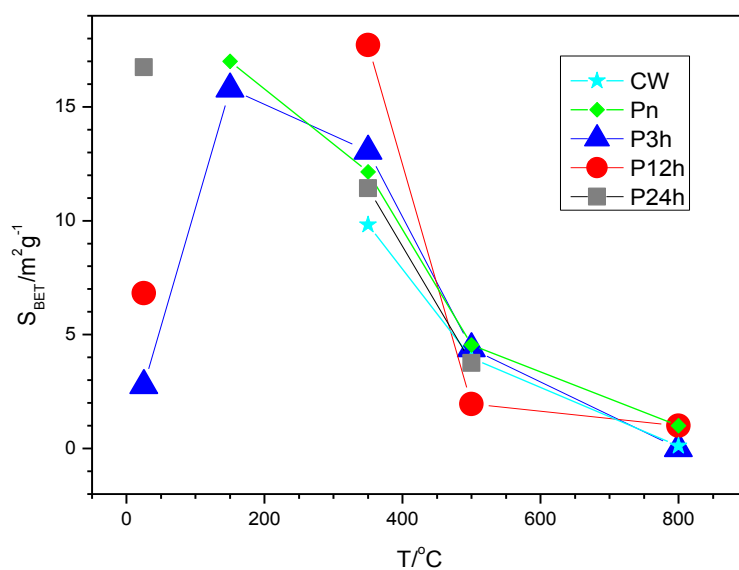


Figura 62: Influência do tempo de refluxo em tetra-etilenoglicol e temperatura de tratamento na área superficial do WO_3 produzido pelo método poliol.

Em resumo, espera-se uma maior atividade catalítica, para a fotodegradação da molécula de Rodamina B e *Indigo Blue*, para as amostras

tratadas a 350 °C ou 500 °C, pois apresentam maior área superficial e fase com maior atividade fotocatalítica, que é a monoclinica. (SÁNCHEZ-MARTÍNEZ; MARTÍNEZ-DE LA CRUZ; LÓPEZ-CUÉLLAR, 2013).

4.9 Ensaio Fotocatalítico

Inicialmente, a atividade fotocatalítica das amostras de WO_3 foi avaliada baseada no descolorimento de soluções aquosas de Rodamina B (RhB, a 10^{-2} g/L), por espectroscopia no UV-Visível (absorbância em 550 nm), em pH natural do corante = 5, pH ácido e básico (pH 3 e 10, respectivamente).

No escuro, o equilíbrio da adsorção/dessorção entre moléculas de Rodamina B e a superfície dos catalisadores foi alcançado após 60 minutos, a partir de quando não se observa alterações significativas na concentração de RhB. Isso pode ser verificado nas curvas exibidas na Figura 63 (RhB s/ luz).

O descolorimento durante a fotólise de Rodamina B em pH natural sem o catalisador de WO_3 não foi significativa mesmo após 180 min de irradiação (2%), enquanto que a perda de coloração devido a irradiação UV na presença das amostras P3h0, P3h150, P3h350, P3h500 e P3h800 foram de 7%, 17%, 25%, 33% e 37%, respectivamente, após o mesmo tempo de irradiação. Embora a presença de luz assim como a presença de catalisadores WO_3 aumente a taxa de descolorimento do RhB, a atividade fotocatalítica das amostras de WO_3 em pH natural é consideravelmente baixa quando comparado com a do TiO_2 , óxido que possui *band gap* próximo ao do WO_3 . LIU *et al.* (2018), PADOVINI (2014), JIAO *et al.* (2012), DE CASTRO; AVANSI; RIBEIRO (2014) sintetizaram TiO_2 nanoestruturadas e obtiveram completa

mineralização (oxidação à CO_2) do composto orgânico fotocatalisado pelo TiO_2 . Em um destes trabalhos (De Castro) foi utilizado 150 mg de fotocatalisador durante 2 h, a fim de degradar a solução de Rodamina B de concentração de 5 mg.L^{-1} . Liu relata que 50 mg.L^{-1} de fotocatalisador foi suficiente para a degradação da Rodamina B a 50 mg.L^{-1} em 30 min.

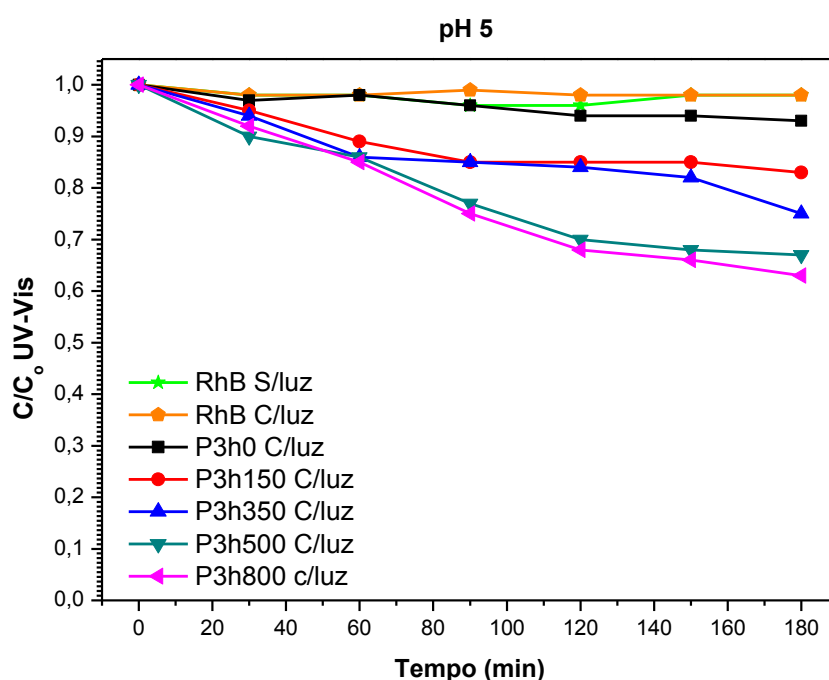


Figura 63: Curva de descoloração da rodamina B em pH 5 para as amostras P3h, tratadas em diferentes temperaturas.

Contudo, apesar da menor atividade que a do TiO_2 pode-se dizer que as amostras de WO_3 que possuem estrutura cristalina monoclinica apresentam maiores taxas de degradação que as ortorrômicas (a saber P3h350, P3h500 e P3h800), sendo um resultado condizente com o da literatura (WANG; FAN; REN, 2017; MARTINS; NUÑEZ; LANZA, 2017; RAMOS-DELGADO *et al.*, 2013; ISMAIL *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2010; SARKAR *et al.*; HAO, 2017; DE

CASTRO. AVANSI; RIBEIRO, 2014; PORKODI; YEGNARAMAN; JEYAKUMAR, 2006; SONGARA *et al.*, 2012).

Em seguida, o efeito do pH do meio na atividade catalítica para fotodegradação de RhB foram estudadas. As Figuras 64 e 65 mostram os resultados obtidos em pH 3 e 10, respectivamente.

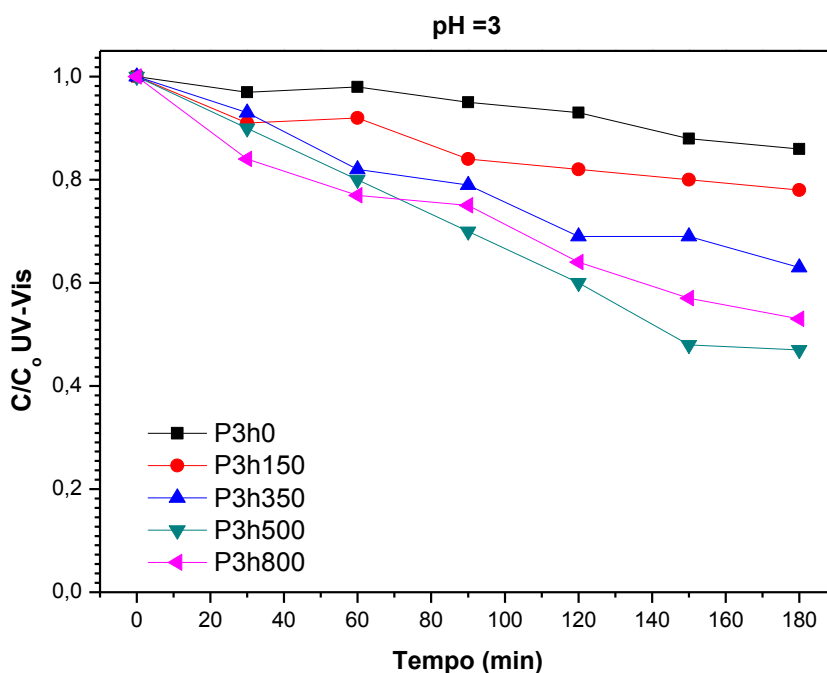


Figura 64: Curva de descoloração da Rodamina B em pH 3 para as amostras P3h, tratadas em diferentes temperaturas.

Os resultados desses ensaios mostraram que para pHs mais alcalinos que 5 a taxa de descoloração não varia significativamente, mas que a diminuição do pH de 5 para 3 aumenta a degradação de RhB, sendo de 2,5% a 15,5% superior à observada em pH 5, em 180 min de reação sob irradiação,

sendo que os melhores resultados foram para os materiais sintetizados em temperaturas maiores de tratamento térmico. Conforme apresentado na seção Potencial Zeta, tais resultados já eram esperados dado o estado de agregação da molécula de Rodamina B, em pH ácido, assim como pela atração entre a superfície do catalisador (-) com parte catiônica do corante.

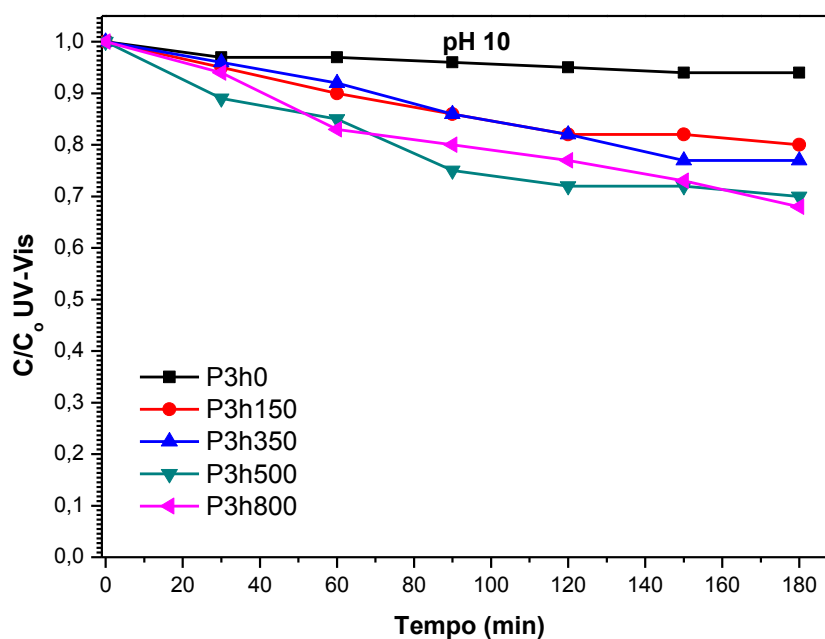


Figura 65: Curva de descoloração da Rodamina B em pH 10 para as amostras P3h, tratadas em diferentes temperaturas.

Em qualquer pH, quando comparamos a atividade as amostras em função da temperatura de tratamento térmico, nota-se que a amostra obtida em 500 °C apresenta maiores taxas de degradação, principalmente em pH que não o natural. Isso pode estar relacionado com a fase cristalográfica, cristalinidade (quão regularmente a amostra se encontra arranjada, dado em termos de tamanho dos cristalitos) e sua área superficial (PADOVINI *et al.*,

2014). Em outras palavras, a fase ativa para a reação de fotodegradação de RhB é o WO_3 monoclínico, sendo que essa fase é obtida principalmente quando recozida em temperaturas igual ou acima de $350\text{ }^\circ\text{C}$. A área superficial diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico, sendo a da P3h350 aproximadamente 3 vezes maior que a da P3h500, que por sua vez é pelo menos 4,4 vezes maior que a da amostra P3h800 (ver Tabela 5). Apesar disso, a atividade não diminui na mesma proporção, significando que a cristalinidade é um fator que prevalece sobre a área superficial na atividade.

O pH é outro fator relevante para a atividade. Esta é maior em pHs mais ácidos, sendo que o aumento na atividade, com a diminuição do pH dos catalisadores tratados em maior temperatura, é maior. Conforme caracterização da carga superficial descrita na seção 6,7, o potencial zeta do catalisador é negativo independente do pH do meio. Não obstante, a Rodamina B, em pH mais alcalinos, apresenta-se nas formas Lactona (ver Figura 49) e Zwitteriônica, uma estrutura mais agregada comparada com a Rodamina B em meio ácido, o que não favorece seu descoramento.

ZHANG *et al.* (2018) sintetizaram nanoplacas de WO_3 em condições hidrotermais seguido de um tratamento térmico. No trabalho os autores discutem que a cristalinidade do material aumenta a atividade fotocatalítica do WO_3 , contudo que o aumento da temperatura de tratamento térmico faz com que haja uma diminuição significativa da área superficial e que a eficiência do fotocatalisador depende do equilíbrio entre alta cristalinidade e a área superficial (YU *et al.*, 2008; HUNYADI *et al.*, 2016; XIN; GUO; MA, 2009; ZAO *et al.*, 2012).

A fim de otimizar a quantidade de catalisador para degradar a Rodamina B em solução, foi feito um estudo da influência da concentração do catalisador sob quantidade fixa de RhB a 10^{-2} g/L. Os resultados estão apresentados na Figura 66 e mostram que a degradação foi maior quando a concentração do catalisador era de 10 mg/L. Acima desta concentração, a taxa de degradação diminui apesar da quantidade do catalisador ser maior. Pode-se dizer então que acima dessa concentração a sobreposição das partículas torna-se relevante, que espalham e dificultam a incidência da radiação sobre as partículas que estão mais distantes da fonte de irradiação. Em outras palavras, as partículas promovem a reflexão da luz dificultando que todas as partículas de WO_3 sejam irradiadas uniformemente e de maneira a promover o elétron da banda de valência para a banda de condução. Como consequência, impedem a geração de espécies h^+ e e^- , responsáveis pela oxidação de RhB (MOHAGHEGHIAN *et al.*, 2015).

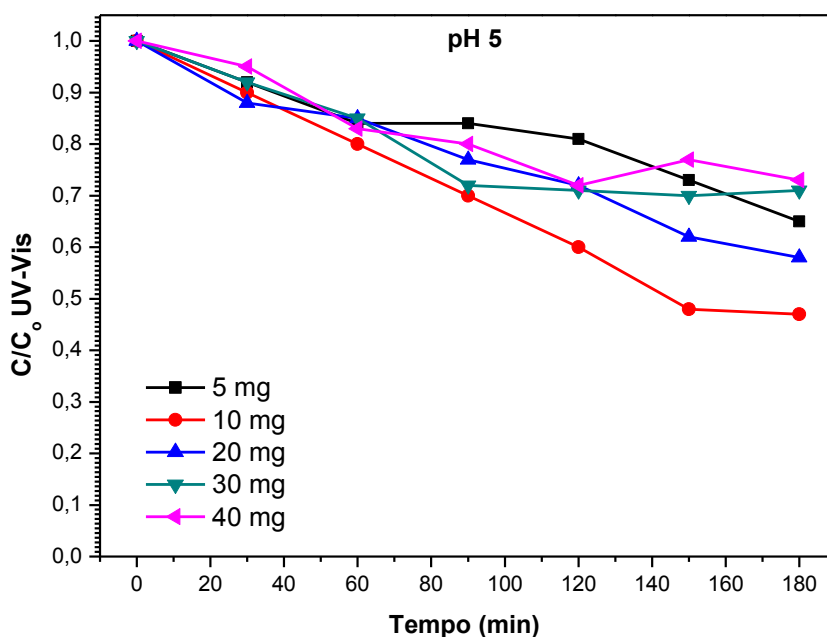
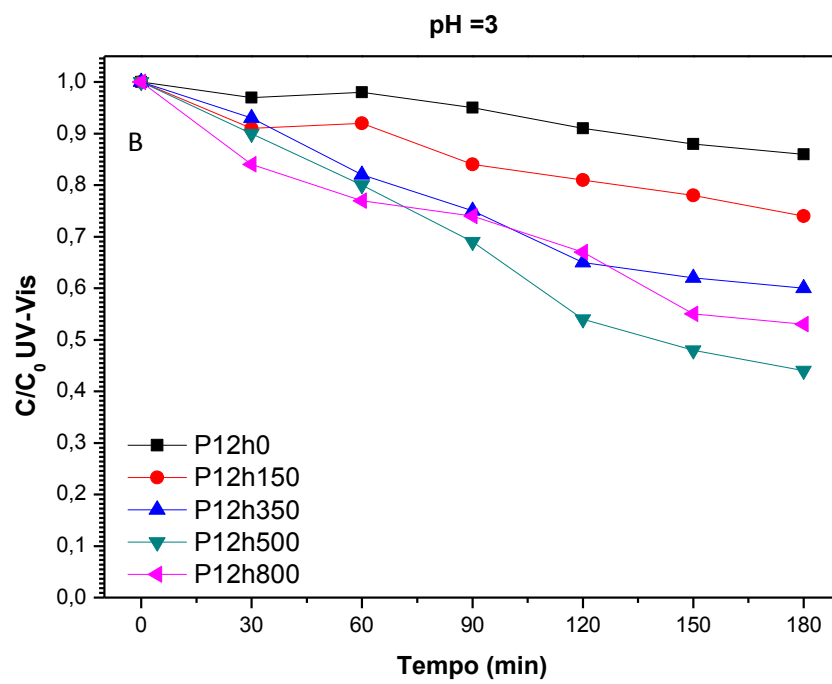
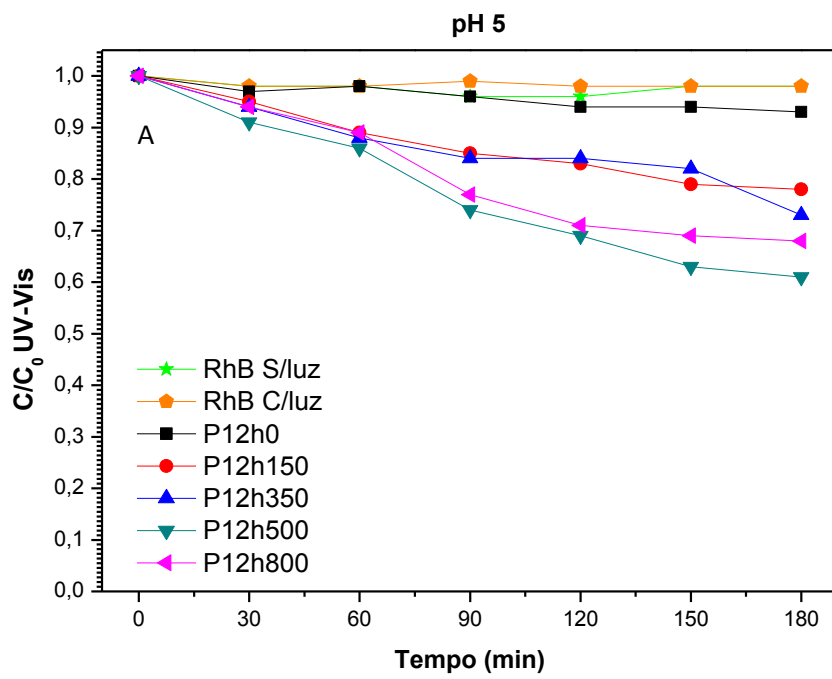


Figura 66: Curva de descoloração da Rodamina B em pH 5 para a amostra P3h500, sob diferentes concentrações de catalisador.

Em seguida, os testes de fotodegradação foram feitos para catalisadores sob a concentração de 10 mg/L, mas preparados com tempo maiores de refluxo (12 h e 24 h) (Figuras 67 e 68). Cabe ressaltar que 5% de Rodamina B sofrem degradação somente com efeito da iluminação. Assim, pode-se inferir que existe uma flutuação nos resultados aqui obtidos em cerca de 5%.



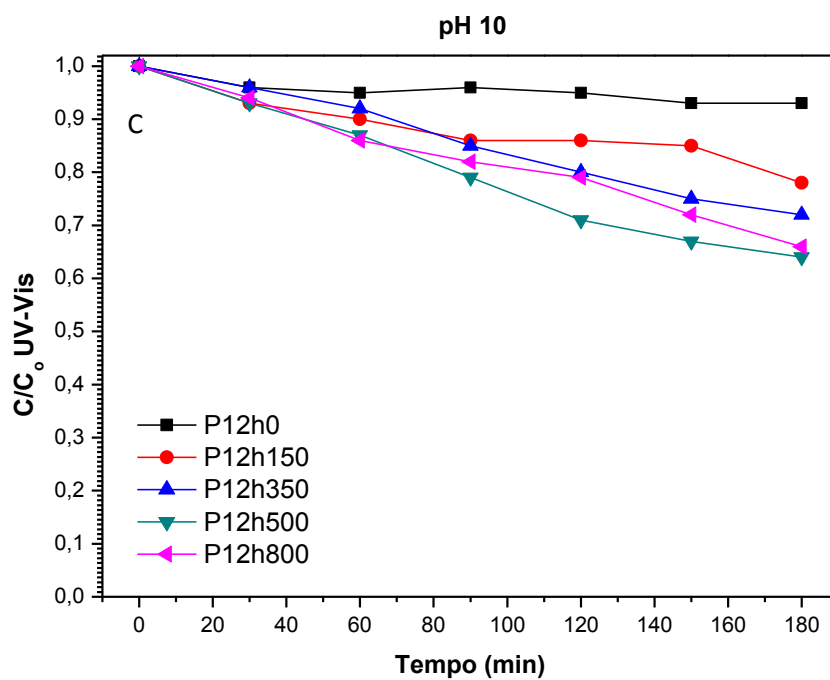
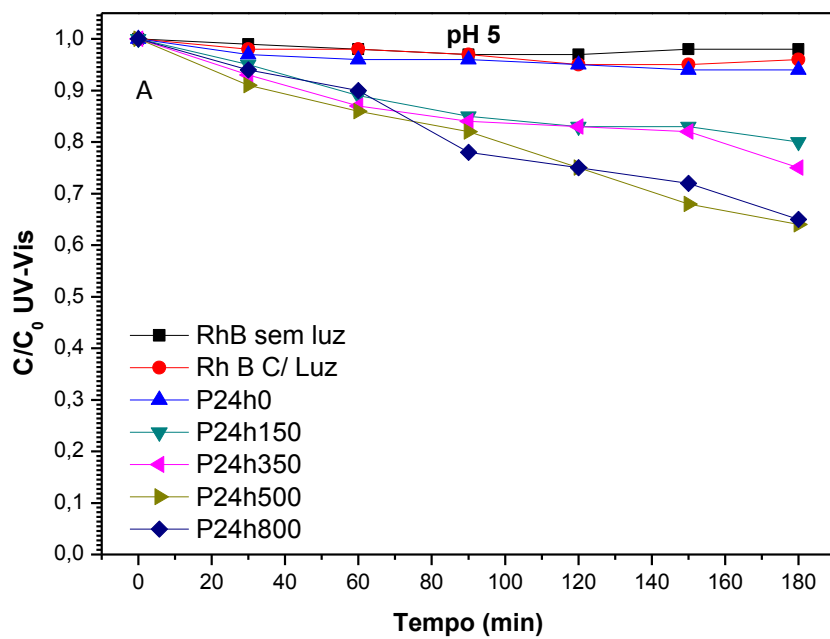
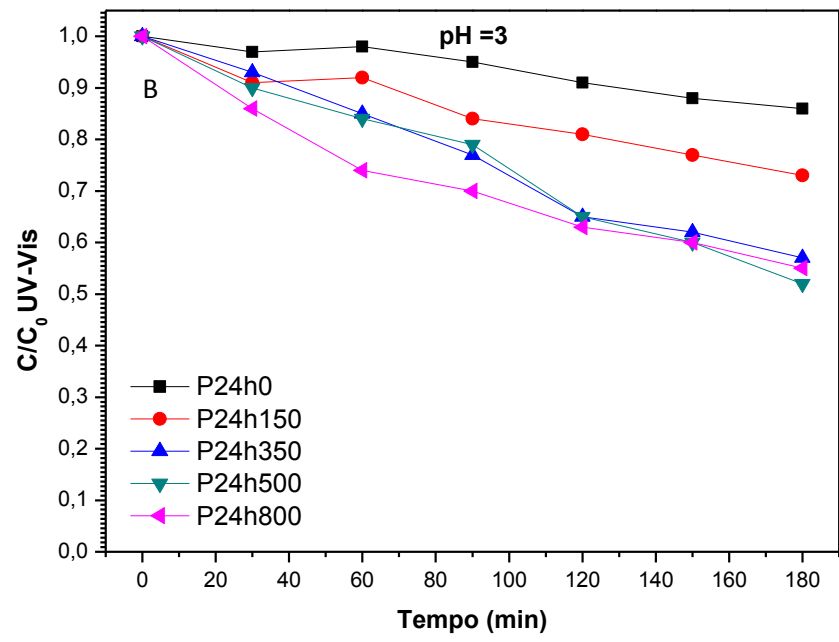


Figura 67: Curvas de descoloramento da Rodamina B para as amostras P12h, tratadas em diferentes temperaturas: (A) pH 5, (B) pH 3 e (C) pH 10.





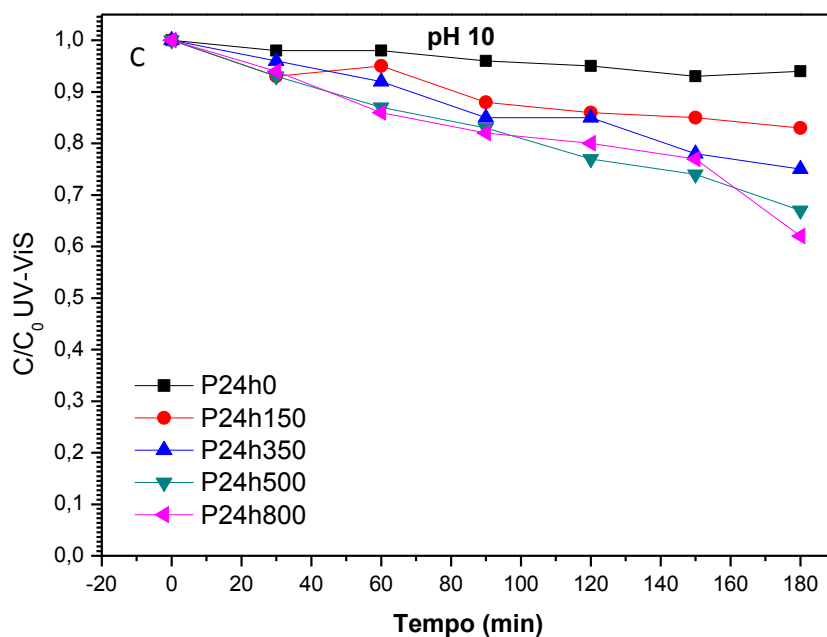
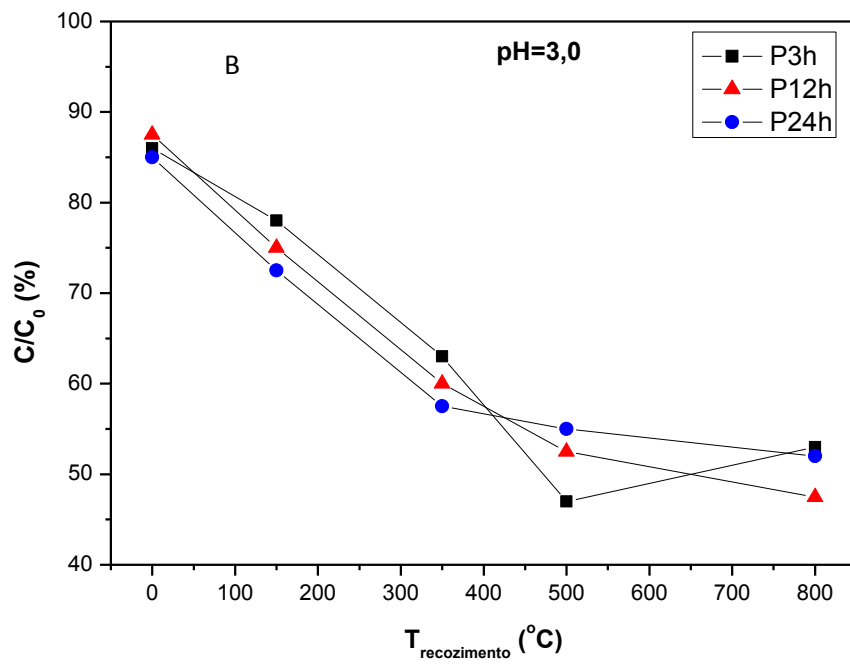
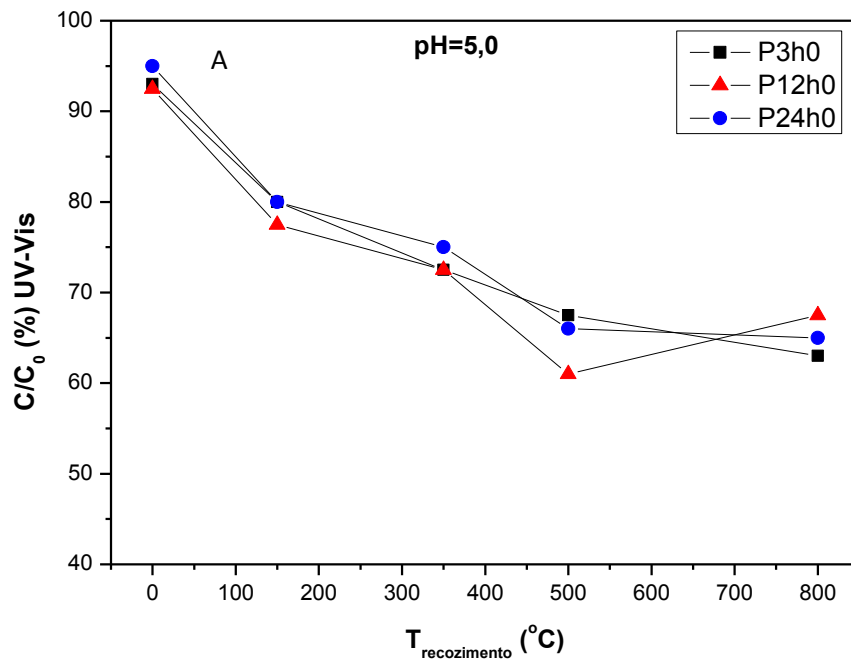


Figura 68: Curva de decoloração da Rodamina B para as amostras P24h, tratadas em diferentes temperaturas: (A) pH5, (B) pH 3 e (C) pH 10.

Para visualizar melhor os resultados da fotodegradação e a influência do tempo de reação sob refluxo, os gráficos acima foram reorganizados na Figura 69 para apresentar os valores de C/C_0 em 180 min de irradiação em função da temperatura de tratamento térmico. Observa-se que não há, praticamente, influência do tempo de refluxo na atividade catalítica, pelo menos nos tempos testados. Tão pouco, esta influência foi significativa nos distintos pHs em que a reação de fotodegradação foi testada.



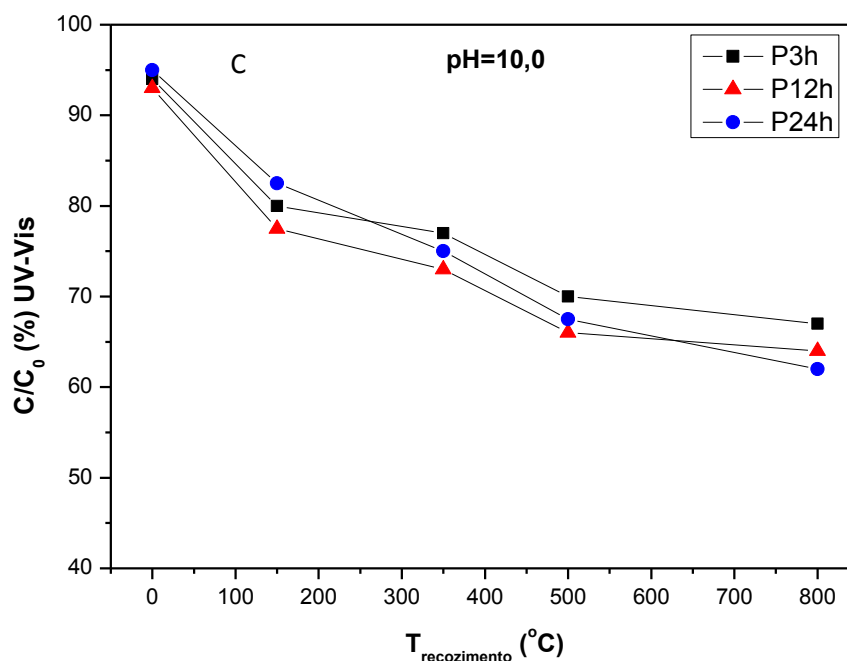
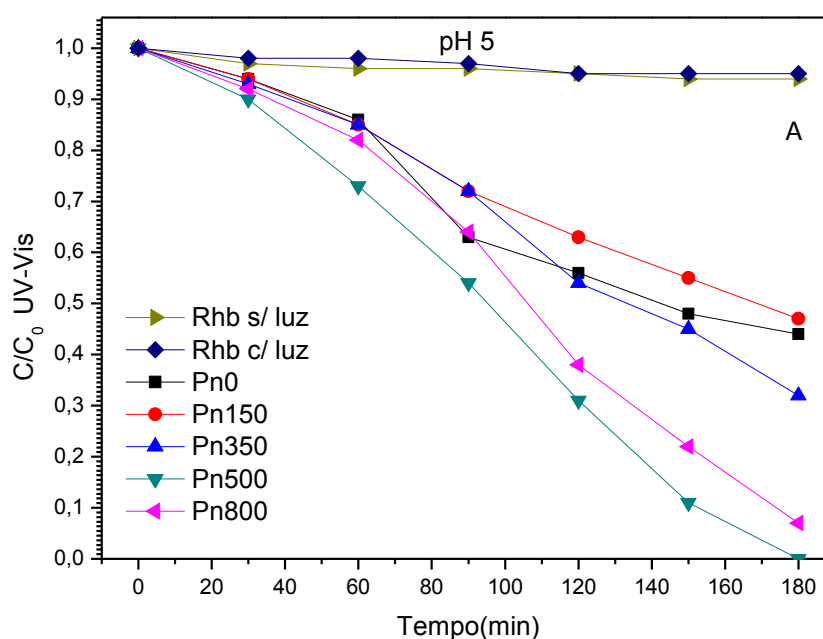


Figura 69: Influência do tempo de refluxo na atividade, sob 180 min de irradiação para descolorimento da Rodamina B: (a) pH 5, (b) pH 3 e (c) pH 10.

A Figura 70 mostra a atividade catalítica das amostras sintetizadas com 15 min de refluxo em poliol, que são as espécies nanométricas. Para este material a eficácia no descolorimento do corante foi significativamente maior. Mesmo a amostra que não apresentou a fase monoclinica (Pn0) exibiu uma maior atividade que amostras obtidas por demais tempos de reação em tetra-etilenoglicol. Para este conjunto de catalisadores, a influência do pH na atividade foi pequena. A fotografia da Figura 71 ilustra a eficácia desses catalisadores na fotodegradação de RhB, enquanto a Tabela 6, apresenta as equações cinéticas do descolorimento da solução de RhB em pH 5 para as amostras da série Pn. A análise matemática aplicada nestas curvas, permitiu

concluir que a cinética de descoloramento obedece um decaimento de primeira ordem. Resultados similares foram obtidos por PADOVINI *et al.* (2014), para a degradação da Rodamina B, utilizando TiO_2 como catalisador e síntese hidrotermal. A mesma cinética foi também obtida por SÁNCHEZ-MARTÍNEZ *et al.* (2013) utilizando WO_3 como catalisador e rota sintética hidrotermal. A relação entre a foto-atividade do WO_3 e o tamanho das partículas foi relatado por SÁNCHEZ-MARTÍNEZ *et al.* (2013). Contudo, estes empregaram o método hidrotermal assistido por microondas na preparação dos catalisadores.



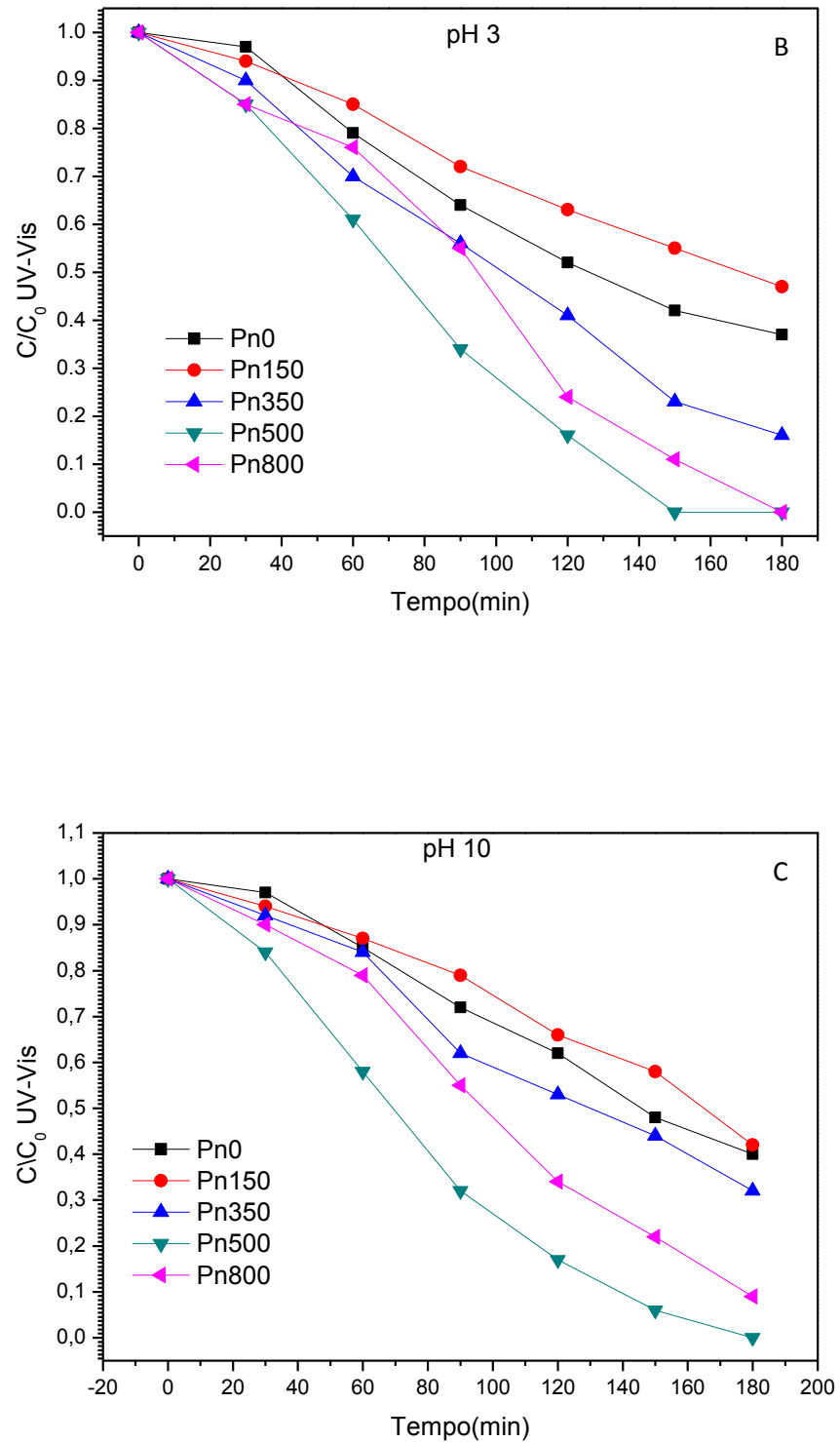


Figura 70: Curvas de decoloramento da Rodamina B para as amostras Pn, tratadas em diferentes temperaturas: (A) pH 5, (B) pH 3 e (C) pH 10.



Figura 71: Foto da evolução do descoramento da solução de Rodamina B na presença da amostra Pn500 e irradiação em pH 5.

Tabela 6 - Equações da cinética de descoramento da Rodamina B em pH 5, sobre catalisadores Pn, tratados em diferentes temperaturas.

Amostra	Equação $y = b + a*x$	Valor	R ²
Pn0	b	1,02214 ± 0,02983	0,97
	a	-0,00388 ± 2,76E-04	
Pn150	b	1,01464 ± 0,01207	0,99
	a	-0,00308 ± 1,12E-04	
Pn350	b	1,01036 ± 0,02129	0,99
	a	-0,00494 ± 1,97E-04	
Pn500	b	0,97464 ± 0,05854	0,95
	a	-0,00613 ± 5,41E-04	
Pn800	b	1,03714 ± 0,04247	0,97
	a	-0,00595 ± 3,93E-04	

Quanto aos materiais obtidos por calcinação direta do ácido túngstico, a Figura 72 mostra que a atividade catalítica é significativamente menor que as das amostras preparadas mediada por tetra-etilenoglicol. Isso pode estar relacionado com maior energia do *gap*. Como pode ser notado na Tabela 4, a

energia do *gap* é maior para amostras obtidas por calcinação direta. A literatura relata que o óxido de tungstênio pode apresentar baixa atividade catalítica dependendo do método de síntese usado, sendo que o principal fator é a fase cristalina obtida (em alguns casos se obtém a fase hexagonal ou um material com alto índice de defeitos estruturais) (SÁNCHEZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2013, DE CASTRO; AVANSI; RIBEIRO, 2014). Neste caso a calcinação pode não ter sido eficaz para a produção de partículas de trióxido de tungstênio com atividade fotocatalítica.

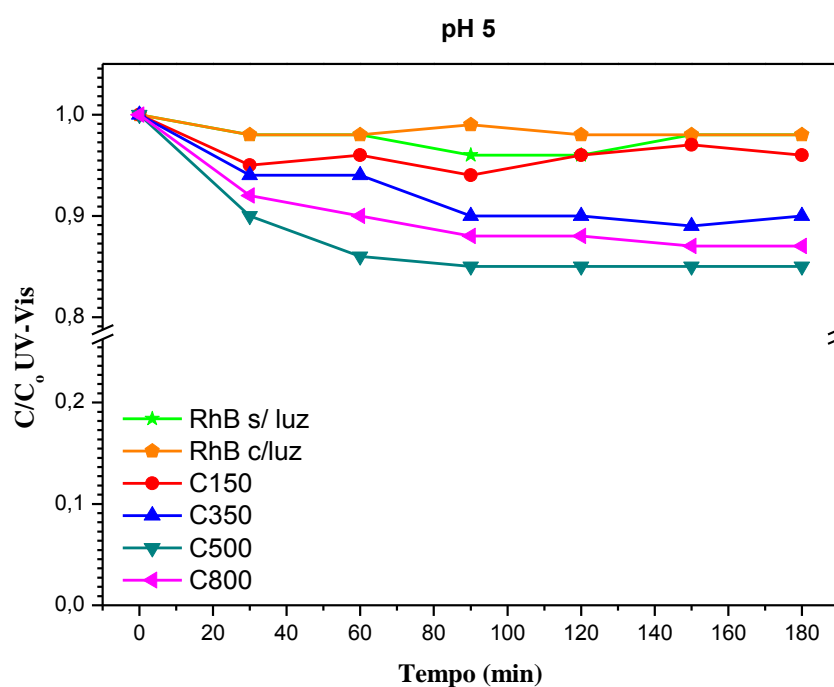
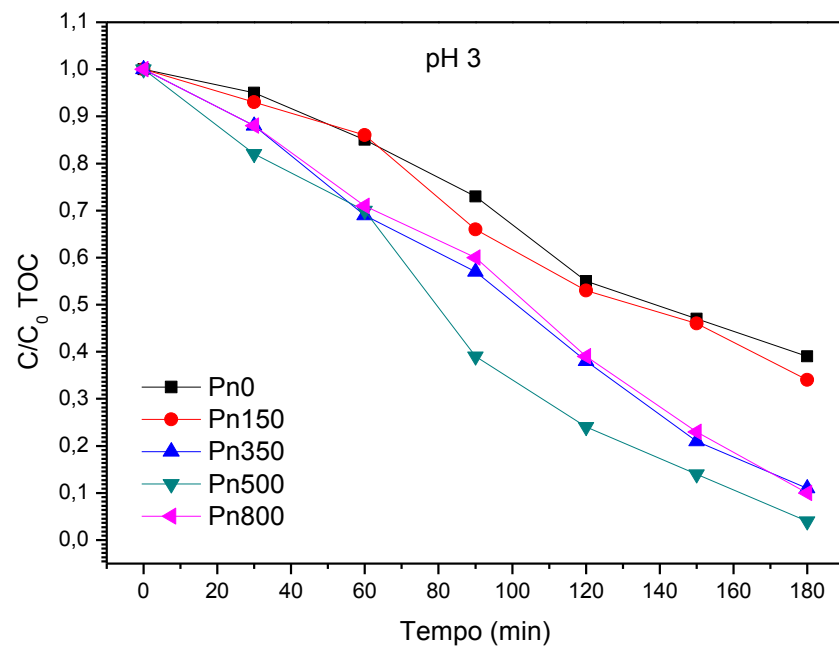
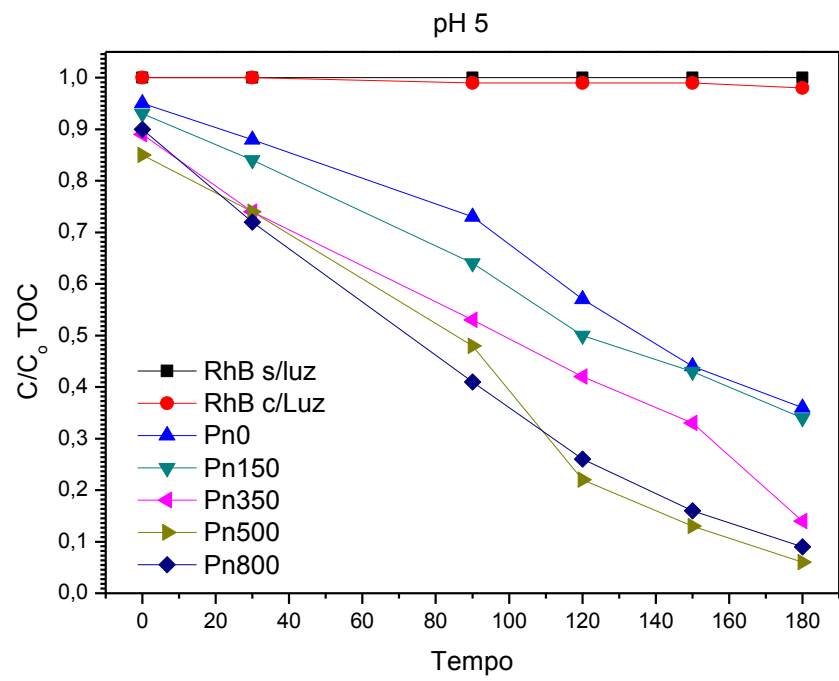


Figura 72: Curvas de decoloramento da Rodamina B, em pH 5, para as amostras obtidas por calcinação de ácido túngstico em diferentes temperaturas.

Conforme mencionado anteriormente, a área superficial e o grau de cristalinidade do fotocatalisador desempenham um papel determinante na atividade fotocatalítica. Contudo, no presente trabalho, a influência da cristalinidade na eficácia do fotocatalisador predominou sobre a área. Nota-se

que a atividade do Pn500 e Pn800 é superior às das amostras P3h, P12h e P24h tratadas nas respectivas temperaturas (500 °C e 800 °C), mesmo que as áreas sejam próximas. Segundo Sánchez-Martínez (SÁNCHEZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2013) o material com baixo índice de cristalinidade apresenta alta concentração de defeitos na estrutura cristalina e estes defeitos funcionam como pontos que facilitam a recombinação indesejáveis de elétrons e lacunas criados quando irradiados, e não conduz efetivamente à mineralização do corante. Nesse sentido, esse grau de organização foi alcançado quando as amostras foram tratadas a 500 °C no caso do presente trabalho. Comportamento similar foi observado por SÁNCHEZ-MARTÍNEZ e colaboradores (2013), onde a atividade das amostras de WO₃ aumentou quando se aumentou a temperatura do tratamento térmico obtendo-se óxidos com alta cristalinidade (SÁNCHEZ-MARTÍNEZ; MARTÍNEZ-DE LA CRUZ; LÓPEZ-CUÉLLAR, 2013).

A fim de comprovar a real mineralização (oxidação à CO₂) da RhB pelos óxidos de WO₃, e não somente o descolorimento, realizou-se a análises das alíquotas com uma técnica conhecida como Carbono Orgânico Total (TOC). Assim, as alíquotas coletadas para a análise por espectrofotometria foram também submetidas à análise TOC e os dados encontram-se mostrados na Figura 73. Estes experimentos foram feitos somente para o conjunto de amostras Pn e C.



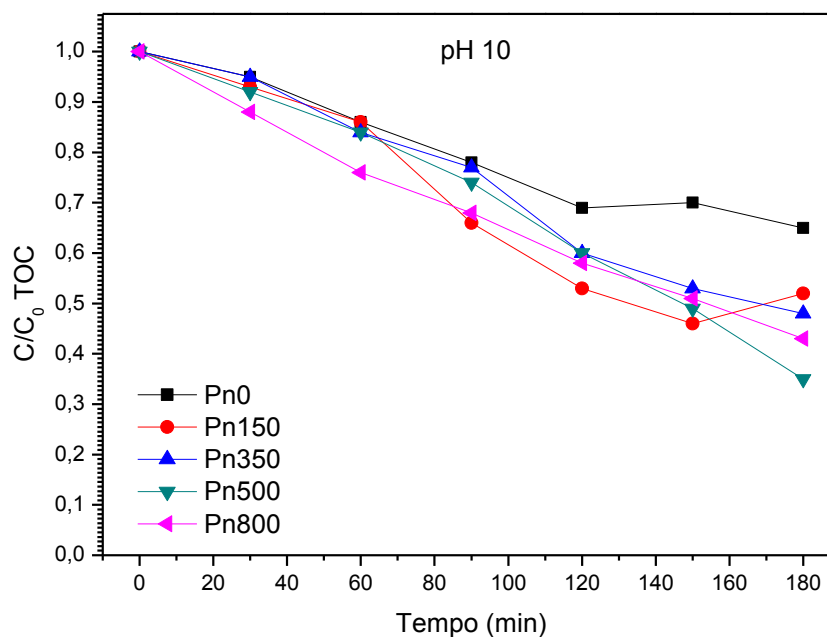


Figura 73: Análise de Carbono Orgânico Total na degradação da Rodamina B para as amostras Pn, sob diferentes temperaturas de tratamento. (A) pH 5, (B) pH 3 e (C) pH 10.

O grau de mineralização alcançado após 180 min de irradiação foi de 75% e 95% para Pn0 (menor atividade) e Pn500 (maior atividade), respectivamente, nos pHs ácidos (3 e 5). Entretanto, para pH alcalino (10), apesar do completo descoramento, a taxa de degradação da amostra Pn500, de maior atividade, foi de 65%. Tal comportamento pode ser consequência da carga do corante e estruturas intermediárias da reação de degradação no pH alcalino, conforme já discutidos.

Esta análise foi feita também nas alíquotas coletadas durante degradação da Rodamina B na presença de WO_3 obtidas pela calcinação de ácido túngstico. Os resultados podem ser vistos na Figura 74.

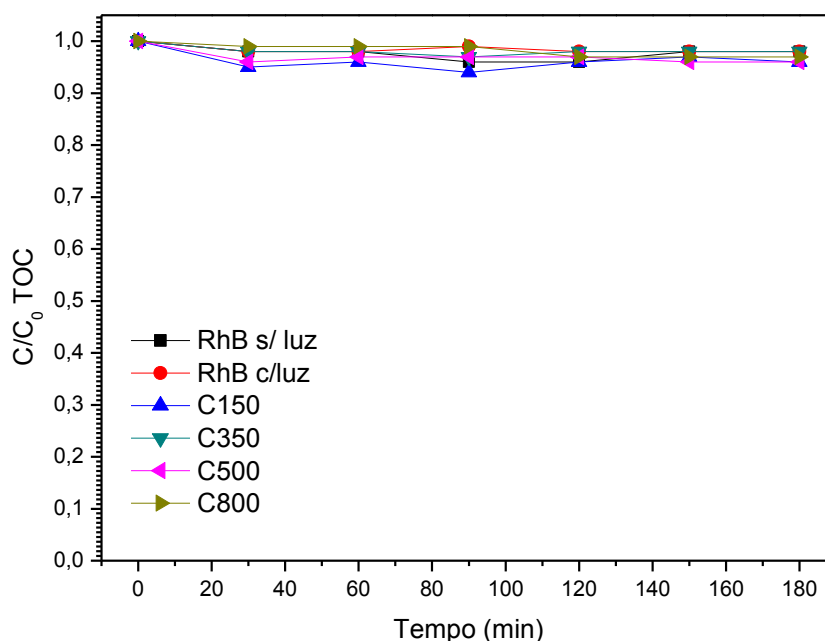


Figura 74: Análise de Carbono Orgânico Total na degradação da Rodamina B em pH 5 para as amostras calcinadas em diferentes temperaturas.

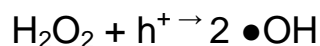
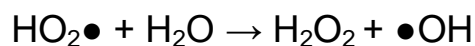
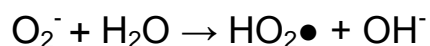
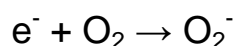
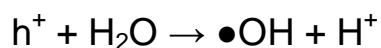
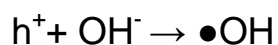
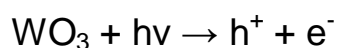
Nota-se que a taxa de degradação não passou dos 5%, independente da temperatura em que o catalisador foi tratado. O descolorimento foi de 17% na presença de C500, o catalisador mais ativo dessa série. Em outras palavras, esse material praticamente não exibe propriedade catalítica para a fotodegradação da Rodamina B.

Acredita-se que as reações de fotodegradação da Rodamina B ocorram pelo processo direto assim como indireto:

Quando WO_3 é irradiado a 550 nm, um elétron da banda de valência é excitado para a banda de condução o que gera duas espécies, elétron (e^-) e uma lacuna (h^+).

O elétron gerado reage com a água ou com íons hidroxilas, gerando espécimes radicalares hidroxílicas, os quais são altamente reativos e oxidam o composto orgânico gerando CO₂ e água.

Além disso, os buracos podem oxidar vários poluentes diretamente, conforme as seguintes reações, ou induzir reações secundárias com a água gerando os mesmos radicais (MOHAGHEGHIAN *et al.*, 2015):



Conforme comentado anteriormente, a cristalinidade do material influenciará na quantidade de pares elétron/lacunas geradas que migram para a sua superfície e, conseqüentemente, desencadearão as reações redox responsáveis pela decomposição do poluente.

Com base no estudo feito com a Rodamina B, realizou-se a degradação do segundo corante: *Indigo Blue*. Os ensaios foram feitos somente com as amostras mais fotoativas na degradação da Rodamina B, ou seja, catalisadores da série Pn e, para comparação, amostras preparadas pela calcinação direta.

A concentração da solução de Índigo Blue (IB) foi ajustada para 35 mg/L, pois com apenas a concentração de 10^{-2} mg/L a luz ultravioleta provocava o completo descolorimento em breve tempo, o que inviabilizava a coleta de novas alíquotas.

A Figura 75 mostra espectros de absorção das soluções de IB em vários tempos de reação de fotocatalise com a amostra Pn500. O pico característico de absorção do IB (610 nm) diminuiu gradualmente com o tempo de irradiação e quase desapareceu após a irradiação de 300 min, sugerindo uma excelente atividade fotocatalítica. Nota-se que nenhuma nova banda de absorção é gerada acompanhando a redução do pico, sugerindo que o IB pode ser completamente decomposto em CO_2 e H_2O .

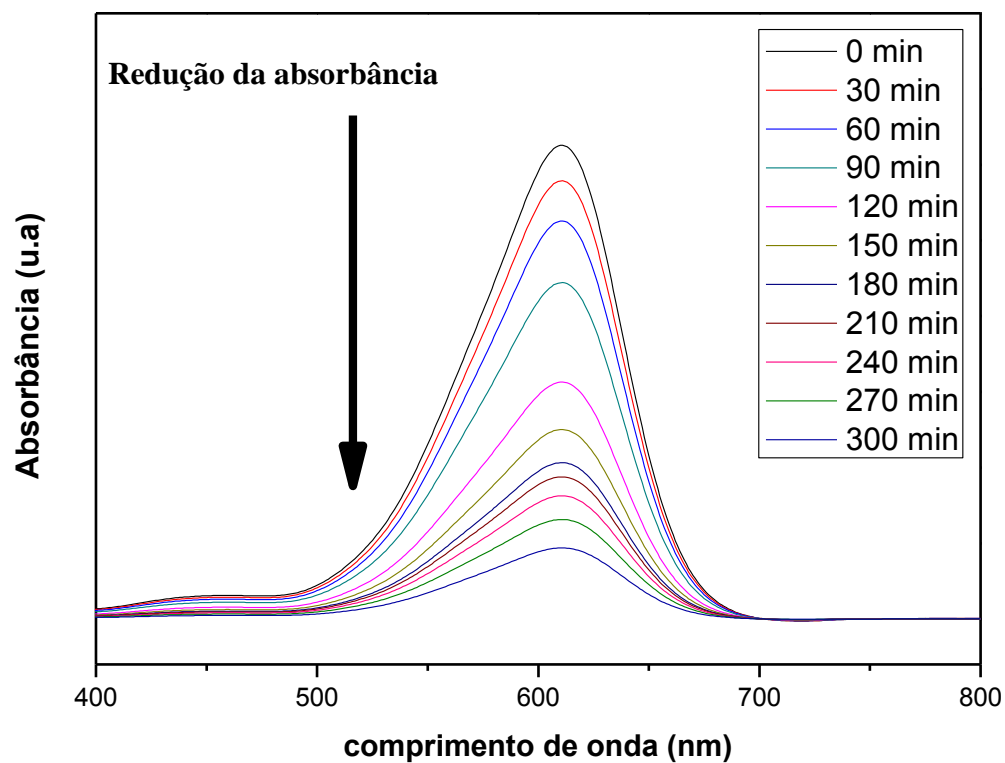
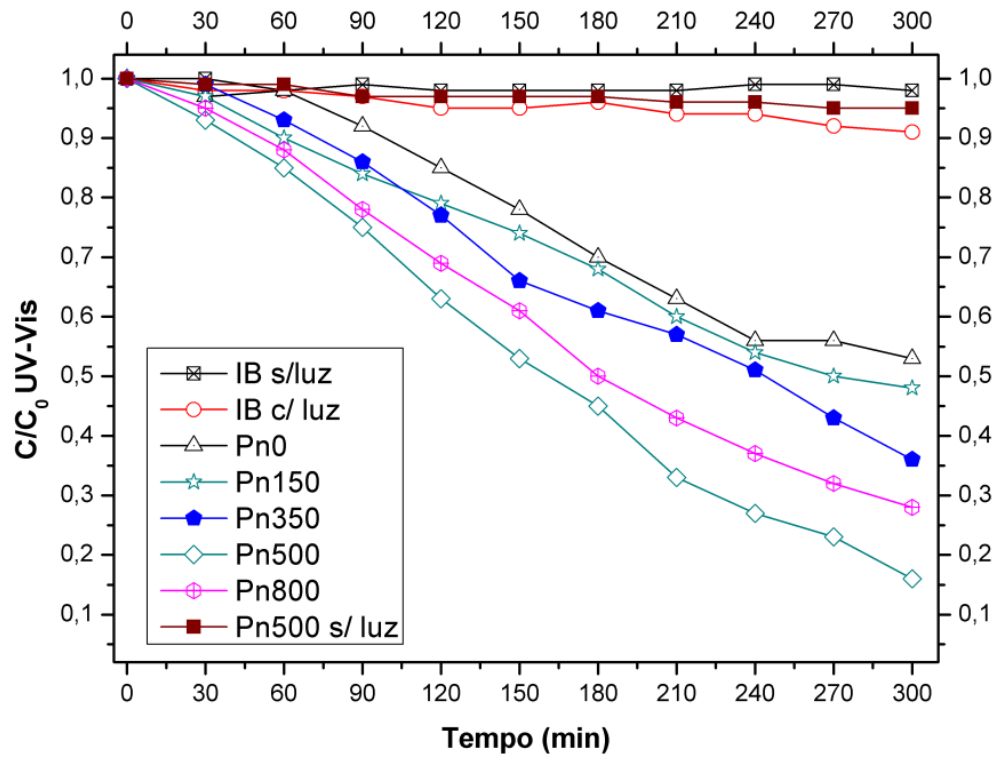


Figura 75: Espectros na região do UV-Vis do Índigo Blue quando fotocatalisado com a amostra Pn500 e em pH 7,5.

Resultados similares foram obtidos para o conjunto de amostras Pn, conforme exibido na Figura 76. Contudo as amostras de WO_3 sintetizadas em temperaturas mais altas (Pn500 e Pn800) apresentaram maior eficácia frente descoloramento da solução de IB. As equações da cinética de descoloramento deste corante na presença destes fotocatalisadores são exibidas na Tabela 7.



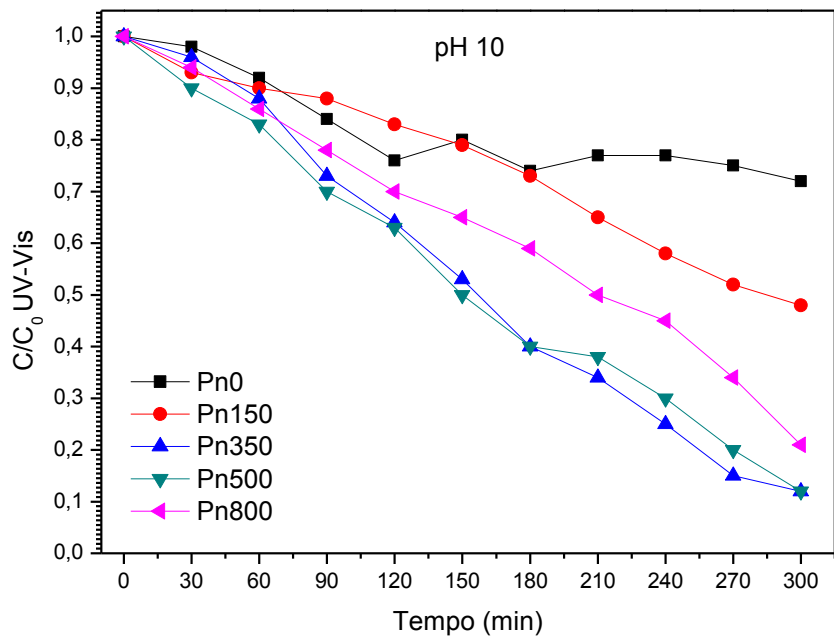
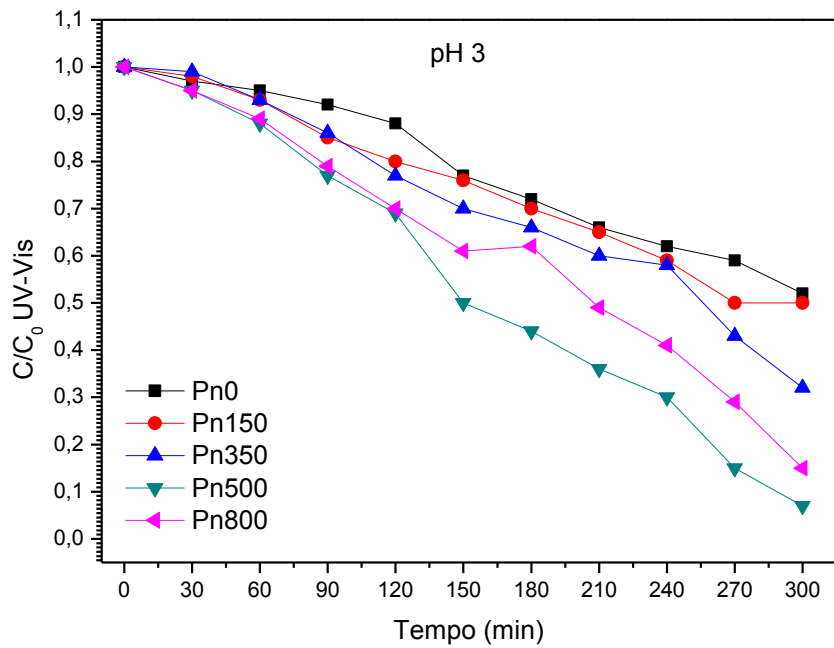


Figura 76: Curva de descoloração do Índigo Blue para as amostras Pn, tratadas em diferentes temperaturas: (A) pH 7,5, (B) pH 3 e (C) pH 10.

Tabela 7- Equações da cinética de descolorimento do *Indigo Blue* em pH 7,5 sobre catalisadores Pn, tratados em diferentes temperaturas.

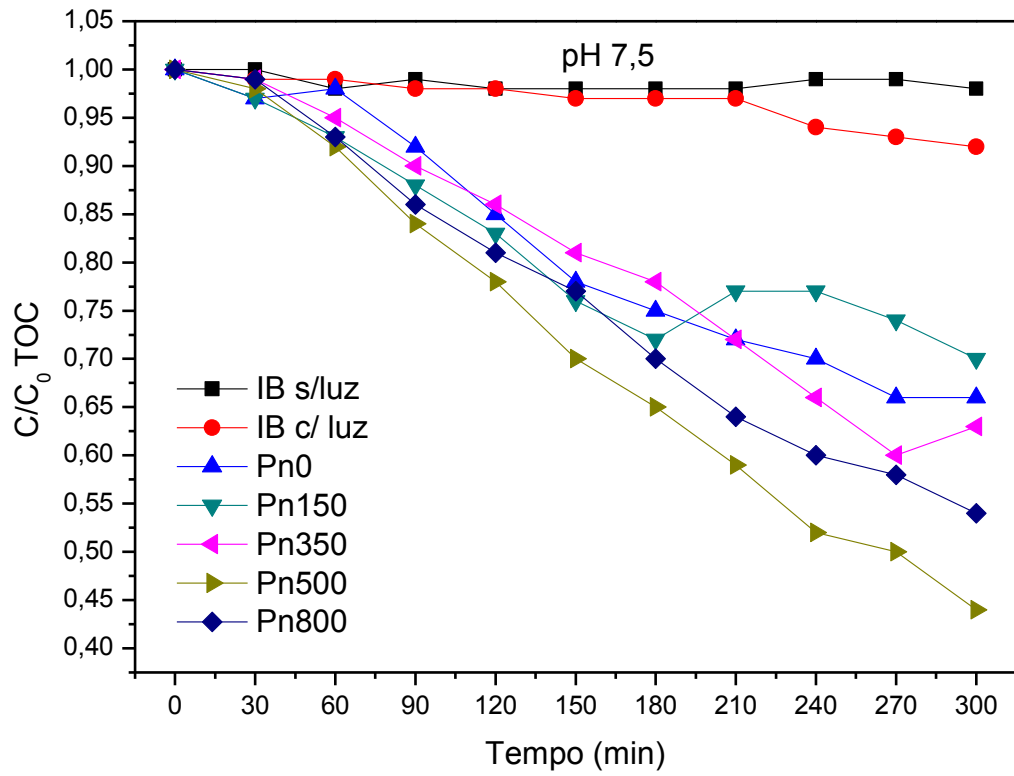
Amostra	Equação $y = b + a \cdot x$	Valor	R ²
IB s/luz	b	9,92E-01 ± 4,21E-03	0,915
	a	-3,94E-05 ± 2,37E-05	
IB c/ luz	b	9,94E-01 ± 4,41E-03	0,916
	a	-2,61E-04 ± 2,48E-05	
Pn0	b	1,04E+00 ± 1,99E-02	0,963
	a	-1,81E-03 ± 1,12E-04	
Pn150	b	1,01E+00 ± 8,92E-03	0,993
	a	-1,86E-03 ± 5,03E-05	
Pn350	b	1,04E+00 ± 1,39E-02	0,988
	a	-2,25E-03 ± 7,84E-05	
Pn500	b	1,00E+00 ± 1,73E-02	0,989
	a	-2,96E-03 ± 9,73E-05	
Pn800	b	1,01E+00 ± 1,58E-02	0,988
	a	-2,59E-03 ± 8,91E-05	
Pn500 s/ luz	b	9,95E-01 ± 2,87E-03	0,904
	a	-1,58E-04 ± 1,62E-05	

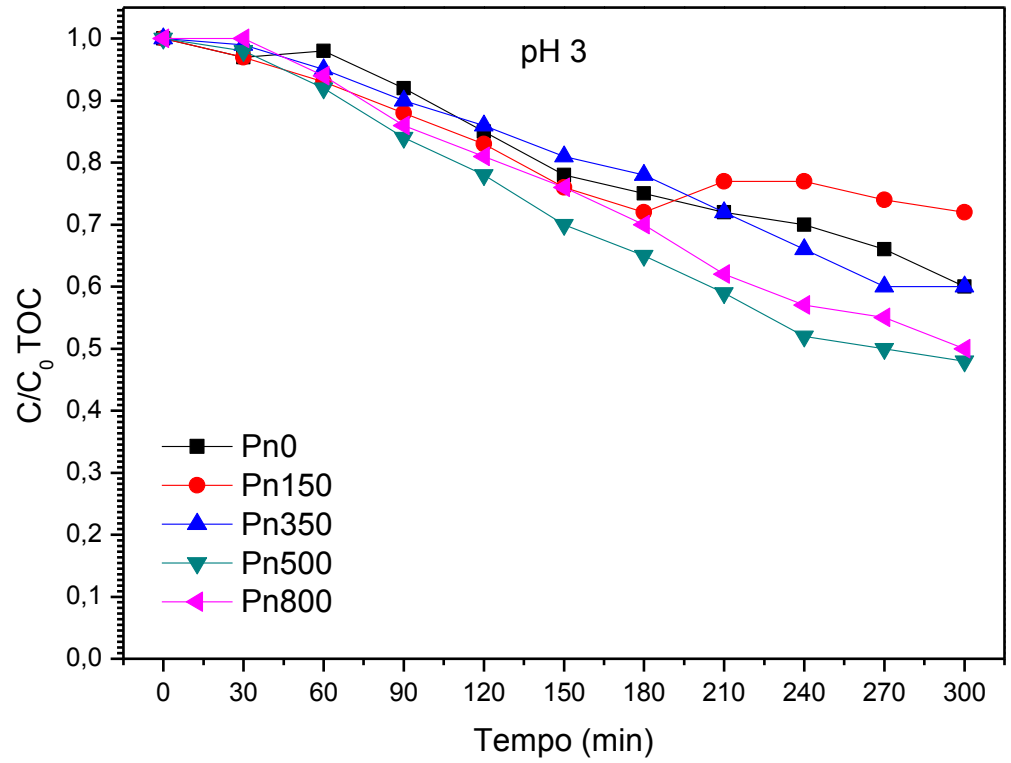
A cinética da reação foi de primeira ordem, e até o momento não foi encontrado trabalho na literatura na degradação do *Indigo Blue* utilizando o WO₃ como catalisador sintetizado pelo método Poliol. Entretanto, outros trabalhos apresentaram cinética de degradação semelhante para síntese hidrotermal na produção do WO₃ nanoestruturado (SANCHÉZ-MARTINÉZ, 2010).

Conforme já discutido anteriormente, estes resultados indicam que a temperatura de tratamento térmico do óxido de tungstênio, ou seu grau de

cristalinidade, desempenha um papel fundamental na eficiência fotocatalítica. A alta concentração de defeitos na estrutura cristalina do óxido, quando tratados em temperaturas menores, atuam como pontos indesejáveis de recombinação elétron/lacuna criados durante a excitação dos óxidos semicondutores, os quais reduzem a foto-atividade (MOURÃO; JUNIOR; RIBEIRO, 2012).

As análises de carbono orgânico total são mostradas na Figura 78, e mostram que, apesar do completo descoloramento da solução de IB aos 300 min, este não é totalmente degradado. É possível inferir que o grupo cromóforo é preferencialmente degradado no início e, apenas posteriormente, parte da molécula é degradada na reação fotocatalítica, sendo então convertida em CO₂ e H₂O conforme sugere o esquema exibido na Figura 79.





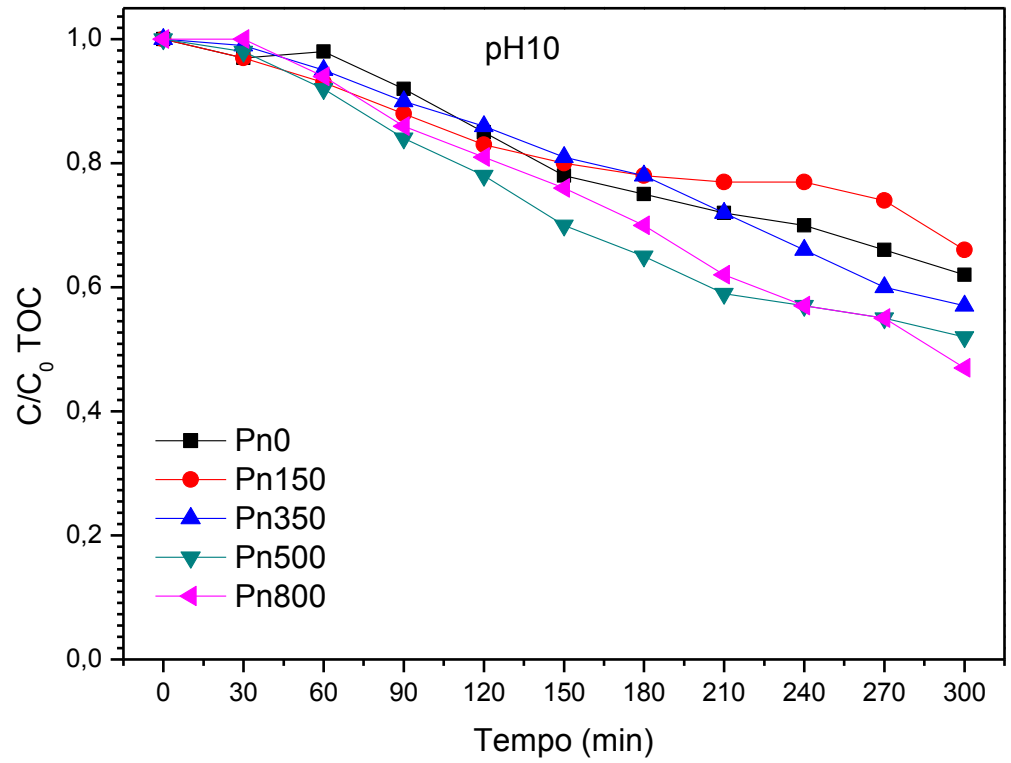


Figura 78: Análise de carbono orgânico total na degradação do Índigo Blue para as amostras Pn, tratadas em diferentes temperaturas: (A) pH 7,5 (B) pH 3 (C) pH 10.

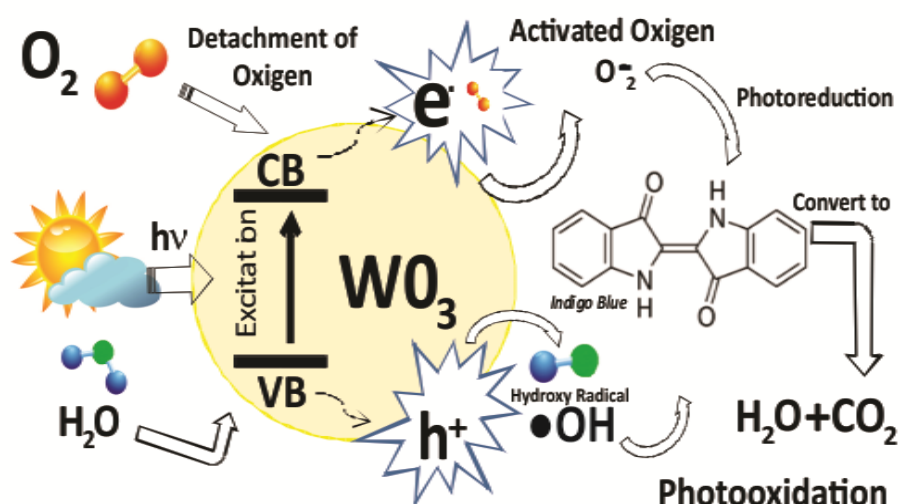


Figura 79: Esquema do mecanismo da fotocatalise do Índigo Blue (Fonte Autoria Própria).

5- Conclusões

De acordo com os objetivos propostos neste trabalho, podemos concluir que tanto a rota via método Poliol como o método da calcinação direta são eficientes para a produção de WO_3 . Entretanto, somente o método Poliol com o tempo de refluxo curto possibilitou a obtenção de materiais em escala nanométrica ativa para a degradação de corantes Rodamina B e *Indigo Blue*.

Foram obtidas nanoestruturas, assim como microestruturas com fase cristalina monoclinica após o tratamento térmico acima de $350\text{ }^\circ\text{C}$ com morfologia de partículas esféricas e em bastões (agulhas). O tamanho médio do cristalito mostrou dependência direta com a temperatura de tratamento térmico, resultando em dimensões elevadas de cristalito para temperaturas elevadas.

Os testes realizados para verificar a eficiência fotocatalítica para a degradação da Rodamina B mostraram que o tamanho e a morfologia das

partículas dos materiais sintetizados são importantes para uma alta atividade. Maior ainda é a influência do grau de cristalinidade do material catalisador em teste. As amostras que apresentaram morfologia esférica e tamanho nanométrico apresentaram maior eficiência fotocatalítica decolorando quase 100% do corante em 180 min. Os cristais com morfologia em bastões (agulhas) não mostraram boa atividade catalítica. Porém, dependendo da estrutura e cristalinidade, foi possível decolorar cerca de 50% da RhB.

Os materiais que foram preparados por meio da calcinação direta do ácido túngstico, e cujos *band gaps* foram estimados como maiores, não apresentaram eficácia para os mesmos ensaios.

As amostras com melhor desempenho fotocatalítico determinado pela quantidade de carbono orgânico, revelaram que é possível degradar cerca de 95% da Rodamina B.

Os ensaios fotocatalíticos também revelaram que a cinética da degradação da molécula de Rodamina B e do *Índigo Blue* é influenciada pelo pH do meio, indicando que em meios ácidos a reação de mineralização é favorecida.

Em resumo, o presente trabalho demonstra que é possível a obtenção do WO_3 por um método simples e reprodutível como o método Poliol, utilizando de forma inédita o ácido túngstico como reagente de partida. Este material se mostrou promissor para utilização no tratamento primário de águas contaminadas com corantes orgânicos e no tratamento de efluentes industriais, permitindo a penetração da luz solar para os organismos aquáticos e consequentemente as trocas gasosas.

6- Sugestões para trabalhos futuros

- Completar a caracterização dos óxidos obtidos através da medida da área superficial;

- Completar a caracterização estrutural empregando o método de refinamento Rietveld dos materiais em função das variáveis de síntese;

-Otimizar a síntese do WO_3 de escala nanométrica a fim de controlar o tamanho de partícula, os valores para as energias de *band gap*, a fim de aumentar a aplicação do WO_3 nas reações de *water splitting*.

7- Referências Bibliográficas

ADHIKARI, S. ; SARKAR, D. **Hydrothermal synthesis and electrochromism of WO_3 nanocuboids**. RSC Advances., v.4: p 201, 2014.

ARAI, T. *et al.* **Efficient complete oxidation of acetaldehyde into CO_2 over $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ composite photocatalyst under visible and UV light irradiation**, The Journal of Physical Chemistry C, v.111 p.7574–7577, 2007.

ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. **Remoção de Cor em Soluções de Corantes Reativos por Oxidação com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$** , Química Nova, v. 29, n. 1, pp. 11-14, 2006.

ASIM, N. *et al.* **New Developments in photocatalysts modification: case study of WO_3** , Advances in Fluid Mechanics and Heat & Mass Transfer, v.114 p 110-114, 2012

BALAJI, S. *et al.* **Porous orthorhombic tungsten oxide thin films: synthesis, characterization, and application in electrochromic and photochromic devices**, Journal of Materials Chemistry. V.21 p.3940–3948, 2011.

BARNARD, A. S.; ZAPOL, P.; **A model for the phase stability of arbitrary nanoparticles as a function of size and shape.** The Journal of Chemical Physics, v.121, p. 4276-4283, 2004

BELTRAME, F.T.; LHAMBY, R.A.; BELTRAME, A.; **Wastewater, solid and environmental education: a discussion about the subject,** Reget/UFSM, v. 20, n.1 p. 351-362, 2016.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma introdução.** 7^a Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CENTI, G.; PERATHONER, S.; **Catalysis by layered materials: A review.** Microporous Mesoporous Mater., v.107, p3–15. 2008

CHANDRA, D. et al. **Crystallization of tungsten trioxide having small mesopores: highly efficient photoanode for visible-light-driven water oxidation.** Angewandte Chemie International Edition., v.52: p12606–9, 2013.

CHEN, Z, et al. **Hierarchical yolk-shell WO₃ microspheres with highly enhanced photoactivity for selective alcohol oxidations,** Applied Catalysis B: Environmental, v.218, p. 825-832, 2017.

COUTO, G. G, et al. **Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties,** Journal of Colloid and Interface Science, vol. 311, p. 461-468, 2007.

CULLITY, B.D.; STOCK, S.R.; **Elements of X-Ray diffraction.** 3ed Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001.

CUNHA, C. Á. da. **Desenvolvimentos de revestimentos nanoestruturados de Cr₃C₂-25(Ni₂₀Cr).** Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-SP, 2012

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J.; **Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles.** Chemical Reviews, v.104, p.3893–3946. 2004

DANIEL, M. F. et al. **Infrared and Raman-study of WO_3 tungsten trioxides and $WO_3 \cdot xH_2O$ tungsten trioxide hydrates.** Journal of Solid State Chemistry, v. 67, p.235-247, 1987.

DE CASTRO, I. A., AVANSI, W. & RIBEIRO, C. **WO_3/TiO_2 heterostructures tailored by the oriented attachment mechanism: insights from their photocatalytic properties.** Royal Society of Chemistry, v.16: p.1514, 2014.

DE MENDONÇA, V. R. et al. **Heterostructure formation from hydrothermal annealing of preformed nanocrystals.** Journal of Materials Chemistry. A., v3: p.2216–2225, 2015.

DEWIL, R. et al. **New perspectives for Advanced Oxidation Processes,** Journal Of Environmental Management, v.195, p 93-99, 2017.

DOGAN, D.; TURKDEMIR, H. **Electrocchemical oxidation of textile dye indigo.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v.80. n.8, p.916-923. 2005.

FELDMANN, C. **Polyol Mediated Synthesis of oxide particle suspensions and their application,** Scripta Materialia, v. 44, p. 2193-2196, 2000.

FELDMANN, C. **Polyol-mediated synthesis of nanoscale functional materials,** Solid State Science, vol. 7, p. 868-873, 2005.

FIEVET, F. et al. **Homogeneous and Heterogeneous Nucleations in the Polyol Process for the Preparation of Micron and Submicron Size metal Particles.** Solid State Ionics, v. 32/33, p. 198-205, 1989.

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

GLEITER, H.; **Nanostructured materials: basic concept and microstructure.** Acta materials. V.48, p.1–29.2011.

GONZÁLEZ-QUIJANO, D. et al **Electrocatalysts for ethanoel and ethylene glycol oxidation reactions. Part II: Effects of polyol synthesis conditions on the characteristics and catalytic of Pt-Ru/C anodes**, v.40, p.17291-17299, 2015.

GOTIC, M. IVANDA, S. POPOVIC, S. MUSIC, **Synthesis of tungsten hydrates and their structural properties**, Materials Science and Engineering B, v.77, p. 193-201, 2000.

GREGG, S. J. E SING, K. S. W., **Adsorption Surface and Porosity**, 2nd Edition, Academic Press, London, 1982

GU, Y; ZHUO, Q; WU, D; **Large-mesopore hierarchical tungsten trioxide hydrate with exposed high energy facets: Facile Synthesis and enhanced photocatalysis**, Materials Science in Semiconductor Processing v.53, p.18-27, 2016.

HAN, L. et al. **Facile synthesis of hierarchical carpet-like WO₃ for high No₂ gas sensing performance**, Materials Letters, v.210, p 8-11, 2018.

HAO, X. et al. **Photocatalyst TiO₂/WO₃/GO nano – composite with high efficient photocatalytic performance for BPA degradation under visible light and solar light illumination**, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v.55, p.140-148, 2017.

HERRMANN, J.-M. Heterogeneous Photocatalysis: **Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants**, Catalysis Today, v. 53, n. 1, pp. 115-129,1999

HIEMENZ, P. C.& RAJAGOPLAN, R. **Principles of Colloid and Surface Chemistry**; 3^a ed.; CRC: Florida, 1997.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; Crouch, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6^a ed. Bookman, Porto Alegre, 2009. 2.

<http://www.worldometers.info/population/> acessado em 20/11/2017 às 08:15 horas.

<https://www.wwf.org.br/> acessado em 10/11/2017 às 15:50.horas.

HUNYADI, D. et al. **Investigating the solid-gas phase reaction between WO_3 powder, NH_3 and H_2O vapors to prepare ammonium paratungstate**, *Inorganica Chimica Acta*, v. 444, p.29-35, 2016.

INGHAM, S.V; CHONG, J.L; TALLON, **Layered tungsten oxide-based organic-inorganic hybrid materials: An infrared and Raman study**, *The Journal of Physical Chemistry B* v.109, p. 4936–4940, 2005

IONASHIRO, M. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimétrica Exploratória Diferencial**. São Paulo; Vésper Editora, 2ª Edição, 18p. 2014.

ISMAIL, A. A. & BAHNEMANN, D. W. **Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis : A review**. *Solar. Energy Materials and Sol. Cells*, 128: 85–101, 2014.

ISMAIL, A.A. et al. **Easy synthesis of mesoporous $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ nanocomposites with enhanced photocatalytic performance for photodegradation of herbicide imazapyr under visible light and UV illumination**, *Journal of Hazardous Materials* v.307, p.43-54, 2016.

JANSEN E, SCHAFFER W, WILL G. “ R values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement. *J Appl Crystallogr* 1994; 27: 492-496.

JIANG, X. et al. **Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires**. *Journal of Materials Chemistry*, v. 14, p. 695-703, 2004.

JIAO, Y. et al. **Anatase grain loaded brookite nanoflower hybrid with superior photocatalytic activity for organic degradation**, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering.*, v.402, p.66–71, 2012.

JOHN, T; YATES, J. **Photochemistry on TiO_2 : mechanisms behind the surface chemistry**. *Surface Science*, v. 603, p. 1605-1612, 2009.

KALANUR, S.S. et al. **Enhancement of photoelectrochemical water splitting response of WO_3 by Means of Bi doping**, *Journal of Catalysis*, v.357, p127-137, 2018.

KASUGA, T.; **Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties.** Thin Solid Films v.496, p.141–145. 2006,

KE, J. et al. **Crystal transformation of 2D tungstic acid to WO₃ for enhanced photocatalytic water oxidation** Journal of Colloid and Interface Science, 514, 576-583, 2018.

KIM, J. et al. **WO₃ as an environmental photo-catalyst that generates OH radicals under visible light,** Environmental. Science and Technologies. v.44, p.6849–6854 2015.

KITTEL, C.; **Introduction to Solid State Physics.** John Wiley e Son, Inc 1996, 7^a edição.

KUBELKA, P., MUNK, F. **“An article on optics of point layers.”**, p. 1-16, 1931. Disponível em: <http://www.graphics.cornell.edu/~westin/pubs/kubelka.pdf>. Acesso em: 09 Fevereiro 2014.

KUNZ, A. et al. **Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis,** Química Nova, v. 25, n. 1, pp. 78-82, 2002.

KURIHARA, L.K; CHOW, G.M; SCHOEN, P.E; **Nanocrystalline metallic powders and films produced by the polyol method,** Nanostructured Materials, v.5 p. 607-613, 1995.

LARSON, A.C. e VON DREELE R.B. **General Structure Analysis System (GSAS).** Los Alamos National Laboratory Report LAUR, p. 86-748, 1994.

LEE, Y.Y. et al. **Photocatalytic CO₂ conversion on highly ordered mesoporous materials: Comparisons of metal oxides and compound semiconductors,** Applied Catalysis B: Environmental, v.224, p.594-601, 2018

LI, E. et al. **Growth mechanism and growth habit of oxide crystals,** Journal of Crystal Growth. V.203 p.186–196.1999.

LI, J.J. et al. **Efficient promotion of charge transfer and separation in hydrogenated TiO₂/ with rich surface-oxygen-vacancies for photodecomposition of gaseous toluene**, Journal of Hazardous Materials, v. 342, p.661-669, 2018.

LI, W; YU, H.; **Advances in Energy – Producing Anaerobic Biotechnologies for Municipal Wastewater Treatment**. Engineering. V.2, p.438-446, 2016

LI, X et al. **Highly sensitive WO₃ hollow-sphere gas sensors**, Inorganic Chemistry. V.43, p.5442–5449, 2004.

LIFSHITZ, M.; SLYOZOV, V. V; **The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions**. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v.19, p.35-50. 1961

LIU, G. et al. **Titania-based photocatalysts—crystal growth, doping and heterostructuring**. Journal o. Materials and Chemistry., v. 20, p 831, 2010.

LIU, H. et al. **Photocatalytic degradation of sixteen organic dyes by TiO₂/WO₃ – coated magnetic nanoparticles under simulated visible light and solar light**, Journal of Environmental Chemical Engineering, v.6, p-59-67, 2018.

LIU, Y. et al. **Heterogeneous activation of persulfate for Rhodamine B degradation with 3D flower sphere-like BiOI/Fe₃O₄ microspheres under visible light irradiation**, Separation and Purification Technology, v.192, p. 88-98, 2018.

LU, Y. et al. **Fabrication of a monoclinic/hexagonal junction in WO₃ its enhanced photocatalytic degradation photocatalytic degradation of rhodamine B**, Chinese Journal of Catalysis v.37, p 349-358, 2016.

MANSUR, H.S. et al. **FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde**, The Journal of Physical Chemistry C, v.28 p539–548, 2008

MANSUR, R.L. ORE´FICE, A.A.P. MANSUR, **Characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) hydrogels and PVA-derived hybrids by small-angle X-ray scattering and FTIR spectroscopy**, Polymer, v.45, p.7193–7202. 2004

MARTINS, A.S; NUÑEZ, L; LANZA, M.R.V; **Enhanced photoelectrocatalytic performance of TiO₂ nanotube array modified with WO₃ applied to the degradation of the endocrine disruptor propyl paraben**. Journal of Electroanalytical Chemistry. v. 802, p 33-39, 2017.

MEHMOOD, F. et al. **Structural, Raman and photoluminescence properties of Fe doped WO₃ nanoplates with anti cancer and visible light driven photocatalytic activities**, Journal of Alloys and Compounds, v.728, p 1329-1337, 2017.

MOHAGHEGHIAN, A et al. **Photocatalytic Degradation, of Textile Dye by Illuminated Tungsten Oxide Nanopowder**, Journal of Advances Oxidation Technologies, v.18, p 61-68, 2015.

MOHAMED, R. M., MCKINNEY, D. L. & SIGMUND, W. M. **Enhanced nanocatalysts**. Materials. Science Engineering. Reports., v.73: p.1–13, 2012.

MOHAMED, M. M., ASGHAR, B. H. M. & MUATHEN, H. A. **Facile synthesis of mesoporous bicrystallized TiO₂(B)/anatase (rutile) phases as active photocatalysts for nitrate reduction**. Catalysis Communications, v.28: p.58–63,2012.

MOHITE, S.V; GANBAVLE, V.V; RAJPURE, K.Y; **Photoelectrocatalytic activity of immobilized Yb doped WO₃ photocatalyst for degradation of methyl orange dye**, Journal of Energy Chemistry, v.26, p440-447, 2017.

MONTAGNER, C. C.; PASCHOALINO, M. P.; JARDIM, W. F. Caderno Temático V. 4: **Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar**. 17 f. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. Campinas, 2005.

MORALES, A. E., MORA, E. S., PAL, U. **Use of diffuse spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures.** Revista Mexicana de Física , v.53, p. 18-22, 2007.

MOSQUEIRA, V.C.F. et al. **Poly (D,L-lactide) nanocapsules prepared by solvent displacement process: Influence of composition on physicochemical and structural properties.** J. Pharm Sci, 89 (5) 614, 2000.

MOURÃO, H. A. J. L. **Novas rotas para a síntese hidrotérmica de nanoestruturas de óxido de titânio.** Tese (Doutorado em Ciências área de Físico-Química). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

MOURÃO, H. A. J. L., JUNIOR, W. A. & RIBEIRO, C. **Hydrothermal synthesis of Ti oxide nanostructures and TiO₂:SnO₂ heterostructures applied to the photodegradation of rhodamine B.** Materials Chemistry and Physics, v.135: p.524–532, 2012.

NAGY, D. et al. **Photocatalytic WO₃/TiO₂ nanowires: WO₃ polymorphs influencing the atomic layer deposition of TiO₂,** Royal Society of Chemistry, v.6, p. 95369-95377, 2016

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A **Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental,** Química Nova, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

OSKAM, G.; HU, Z. S.; PENN, R. L.; Pesika, N.; Searson, P. C.; **Coarsening of metal oxide nanoparticles.** Physical Review E ,v.66, p011403–1–4 2002.

PADOVINI ,D. S. S. et al. **Facile synthesis and characterization of ZrO₂ nanoparticles nprepared by the AOP/hydrothermal route.** RSC Advances., v.4, p.38484. 2014.

PALCHIK, O. et al **Microwave-assisted Polyol Method for the Preparation of CdSe "nanoballs.** Journal of Materials Chemistry, v. 11, p. 874-878, 2001.

PAUL A. **Analytical Methods in Fine Particle Technology,** Micromeritics, 2nd Edition,1997

PAVIA, D.L. et al. **Introduction to Spectroscopy**, 4 th Edition, Belmont, CA: Cengage Learning, 2009.

PENN, R. L.; BANFIELD, J. F.; **Morphology development and crystal growth of thin nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from titania.** "Geochimica et Cosmochimica Acta, v.63, p.1549–1557.1999

PERSICH, J. C.; SILVEIRA, D. D. **Gerenciamento de resíduos sólidos – A importância da educação ambiental no processo de implantação da coleta seletiva de lixo – o caso de Ijuí/RS.** Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental. v.4, nº4, p. 416 - 426 , 2011.

PORKODI, P; YEGNARAMAN, V; JEYAKUMAR, D; **Polyol mediated synthesis of tungsten trioxide and Ti doped tungsten trioxide**, Materials Research Bulletin v.41, p.1476-1486, 2006.

PRABHU, S. et al. **Charge transfer and intrinsic electronic properties of rGO-WO₃ nanostructure for efficient photoelectrochemical and photocatalytic applications**, Materials Science in Semiconductor Processing, v.74, p.136-146, 2018.

QUEISSER, H. J. **Detailed balance limit for solar cell efficiency.** Materials Science and Engineering: B., v.159-160 p322–328, 2009.

RAMOS-DELGADO, N. A. et al. **Synthesis by sol–gel of WO₃/TiO₂ for solar photocatalytic degradation of malathion pesticide.** Catalise. Today, v.209 : p.35, 2013.

RIBEIRO, C. et al. **A Kinetic Model to Describe Nanocrystal Growth by the Oriented Attachment Mechanism.** ChemPhysChem, v.6, p.690–696. 2005

RIBEIRO, C. et al. **Oriented Attachment Mechanism in Anisotropic Nanocrystals: A “Polymerization” Approach.** ChemPhysChem, v.7, p.664–670. 2006

RIBEIRO, C. et al. **Phase Transformation in Titania Nanocrystals by the Oriented Attachment Mechanism: The Role of the pH Value**. Chemistry - A European Journal, v.15, p.2217–2222. . 2009

RIETVELD, H. **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures**. Journal of applied Crystallography, International Union of Crystallography, p. 2, 2, 65-71, 1969.

RIETVELD, H. **Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement**. Acta Crystallogr., International Union of Crystallography, p. 22, 1, 151-152, 1967

RODELLA, CRISTIANE BARBIERI, **Preparação e caracterização de catalisadores de V₂O₅ suportados em TiO₂**, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2001

ROY, D et al. **On the measured optical bandgap values of inorganic oxide semiconductors for solar fuels generation**, Catalysis Today, v.300, p 136-144, 2018.

RÓZ, A. L. et al. **Nanociência e nanotecnologia: princípios e aplicações**. 1^a Ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015.

SALMAOUI, S., SEDIRI, F., GHARBI, N., PERRUCHOT, C. & JOUINI, M. **Hexagonal hydrated tungsten oxide nanomaterials: Hydrothermal synthesis and electrochemical properties**. Electrochim. Acta, 108: 634–643, 2013.

SÁNCHEZ-MARTÍNEZ et al. **Characterization and photocatalytic properties of hexagonal and monoclinic WO₃ prepared via microwave-assisted hydrothermal synthesis**; Ceramics International v 40, p 4767-4775, 2013.

SÁNCHEZ-MARTÍNEZ, D; MARTÍNEZ-DE LA CRUZ, A; LÓPEZ-CUÉLLAR, E; **Synthesis of WO₃ nanoparticles by citric acid-assisted precipitation and evaluation of their photocatalytic properties** v 48, p 691-697, 2013.

SANTANA, V. S. **Estudo da Descoloração de Efluentes de Indústrias Têxteis, Sintéticos e Naturais, pela Ação Fotocatalítica de Óxidos Semicondutores**, Dissertação, Universidade Estadual de Maringá, Maringá – PR, Brasil, 2002.

SANTILLI, C. V. PULCINELLI, S. H. – **Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isothermas de adsorção de gases**. Cerâmica, v.39, p 259, 1993.

SARKAR, B. et al. **MoO₃ Nanoclusters Decorated on TiO₂ Nanorods for Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene**, Applied Catalysis B: Environmental, v.217, p. 637-649, 2017

SCHAFFAZICK, S.R. et al. **Physicochemical characterization and stability of the polymeric nanoparticle systems for drug administration**". Química Nova, 26 (5): 726, 2003.

SHI, D; GUO, Z; BEDFORD, N; **Nanotitanium Oxide as a Photocatalytic material and its Application**, Nanomaterials and Devices, p 161-174, 2015.

SILVA, M.G.C. et al. **Emprego de fungos filamentosos na degradação de corante índigo**. Scientia Plena, V.8, N.5 2012 1-10

SILVERSTEIN, ROBERT M., WEBSTER, FRANCIS X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 6ª Edição, Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2000

SKOOG, D.A; WEST, D.M; HOLLER F.J; CROUCH, S.R. **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª edição Norte – Americana, Thomson São Paulo, 2006.

SOARES, L; ALVES, A.; **Photocatalytic properties of TiO₂ and TiO₂/Wo₃ films applied as semiconductors in heterogeneous photocatalysis**, Materials Letters, v. 211, p 339-342, 2018.

SONGARA, S. et al. **Tuning of crystal phase structure in hydrated WO₃ nanoparticles under wet chemical conditions and studies on their**

photochromic properties. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 73: 851–857, 2012.

SONIA, A. Y. et al. **Synthesis and characterization of novel nanorod superstructures and twin octahedral morphologies of WO₃ by hydrothermal treatment,** Materials Chemistry and Physics., v.136, p. 80-89, 2012

SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. **Degradação de Corantes Reativos pelo Sistema Ferro Metálico/Peróxido de Hidrogênio,** Química Nova, v. 28, n. 2. p. 226-228, 2005.

STEPHENSON, C.J. **A Fluorescent Diastereo Selective Molecular Sensor for 1,2- Aminialcohols Based on the Rhodamine B Lactone-Zwitterion equilibrium”.** Organics Biomolecules Chemistry, v.8.p1027-1032, 2010.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications,** John Wiley & Sons, Ltd., 2004.

SU, J. et al. **Nanostructured WO₃/BiVO₄ heterojunction films for efficient photoelectrochemical water splitting.** Nano Letters., v.11: p.1928–33, 2011.

SZILÁGYI, I. et al. **WO₃ photocatalysts: Influence os structure and composition,** Journal of Catalysis, v.294, p.119-127, 2012

TEOUTCHI, A. et al. **Phase scrture and mechanical and adhesion properties of epox/silica hybrids.** Science Direct., 2000.

THOMMES, M. et al. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).** Pure Appl. Chem. 2015.

TOBY, B. H. **EXPGUI, a graphical user interface for GSAS.** J. Appl. Cryst. v.34, p. 210-213, 2001.

TROUET, A. et al. **Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.** Nature, v.238: p. 37–38,1972.

VIAU, G. et al. **Heterogeneous nucleation and growth of metal nanoparticles in polyols**, Scripta Materialia, v. 44, 2263-2267, 2001.

WANG, XIN; FAN, H; REN, P; **Effects of exposed facets on photocatalytic properties of WO₃**, Advanced Powder Technology, v. 28, p2549-2555, 2017.

XIA, Y. et al. **One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications**. Advances. Materials., v.15, p.353–389. 2003

XIN G, GUO W, MA T. **Effect of annealing temperature on the photocatalytic activity of WO₃ for O₂ evolution**. Applied Surface Science. v..256, p. 165-169, 2009.

YIN, M. et al. **WO₃SnO₂ nanosheet composites: Hydrothermal synthesis and gas sensing mechanism**, Journal of Alloys and Compounds, v.736, p 322-331, 2018.

YING, Z. et al. **Preparation of ultrafine nickel powder by polyol method and its oxidation product**, Materials Science and Engineering: B, v 122, p. 225-225, 2005.

YOON. et al. **Development of high-performance supercapacitor electrodes using novel ordered mesoporous tungsten oxide materials with high electrical conductivity**, Chemical Communications - Royal Society of Chemistry. V.47 ,p.1021–1023, 2011.

YU, J, et al. **Effect of calcination temperatures on microstructures and photocatalytic activity of tungsten trioxide hollow microspheres**, Journal of Hazardous Materials, v 160, p 621-628, 2008.

ZAO W, et al. **Hydrogen generation via photoelectrocatalytic water splitting using a tungsten trioxide catalytic under visible light irradiation**. International Journal of Hydrogen Energy. V.37, p 908-915, 2012.

ZHANG, H. et al. **Hydrothermal synthesis of assembled sphere-like WO₃ architectures and their gas-sensing properties**. Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures, 44: 1467–1472, 2012.

ZHANG, H. et al. **Study of synthesis and catalytic property of WO₃/TiO₂ catalysts for NO reduction at high temperatures**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v.350 p.35– 39. . 2011

ZHANG, Y. et al. **Enhanced photocatalytic performance and degradation pathway of Rhodamine B over hierarchical double-shelled zinc nickel oxide hollow sphere heterojunction**, Applied Surface Science, v.430, p. 549-560, 2018.

ZOONTJES, M. G. C. et al. **Selective Hydrothermal Method** , Mater. Interfaces, 5 (24) : 13050, 2013.

8- Apêndices

8.1 Análises térmicas (TGA/DSC)

Análise Térmica é o estudo do comportamento térmico da amostra, enquanto ela é aquecida ou resfriada de maneira controlada. (HUNYADI et al, 2014).

Termogravimetria (TGA) é uma técnica na qual a massa da amostra e sua variação é medida em função da temperatura que, em geral, varia a uma taxa fixa. Permite estabelecer a faixa de temperatura em que a massa da substância diminui ou aumenta. Normalmente, as medidas são feitas simultaneamente com as de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) ou Análise Térmica Diferencial (DTA) que fornecem informações sobre o calor requerido (+q ou -q) para manter a temperatura da amostra igual a da referência ou a diferença de temperatura entre a amostra e referência,

respectivamente, a cada temperatura que varia linearmente com o tempo. O fluxo de calor ou a diferença de temperatura é gerado pelos processos químicos que ocorrem ativados pela temperatura, que são exotérmicos ou endotérmicos. Normalmente, são associadas às reações de desidratação, sinterização, oxidação, combustão, decomposição, formação e segregação de fases etc. (IONASHIRO, 2014)

8.2 Caracterização estrutural por difratometria de raios x

Quando um feixe de raios X com um comprimento de onda, na mesma ordem de grandeza das distâncias atômicas de um material, incide sobre este material, os raios são espalhados em todas as direções. O processo físico de difração de raios X é o espalhamento elástico dos fótons pelos átomos do material analisado, que estão dispostos na rede cristalina. O espalhamento ocorre quando o feixe de raios X atinge as nuvens eletrônicas dos átomos que formam os planos de um sólido cristalino em um determinado ângulo, onde uma porção da radiação é espalhada pelos átomos da camada superficial, e a outra parte do feixe, não espalhada, penetra na segunda camada de átomos, onde outra fração é espalhada e o restante passa para terceira camada, e assim sucessivamente. (RIETVELD, 1967. RIETVELD, 1969).

Pode-se observar uma representação desse fenômeno na Figura 9

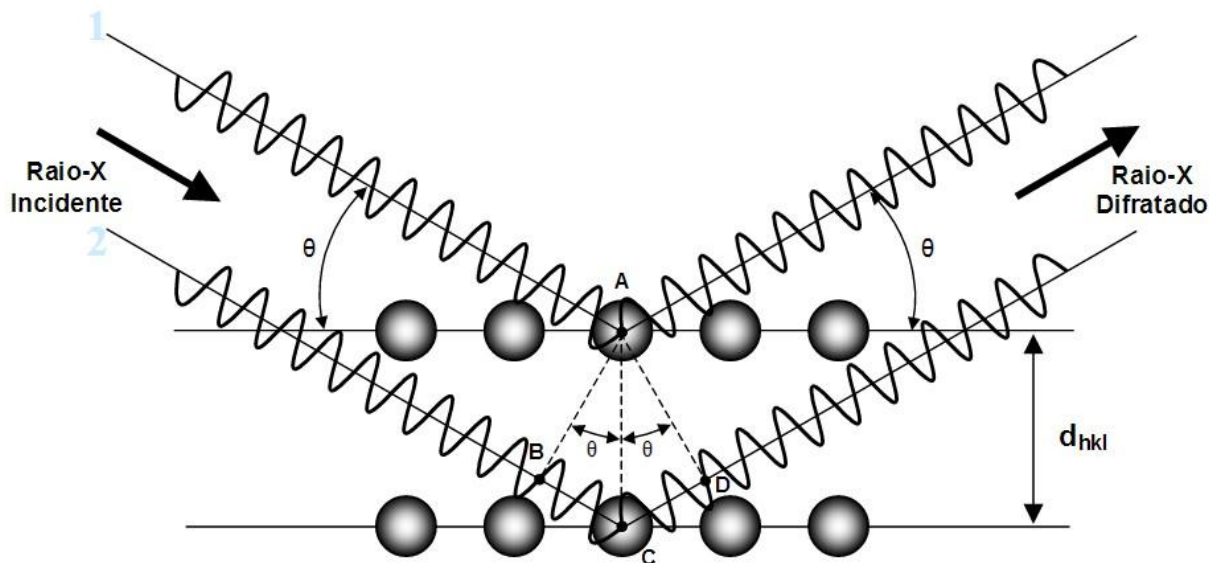


Figura A1: Raio X difratado sobre um plano cristalino.

Grande parte da radiação espalhada por um átomo cancela a radiação espalhada pelos outros átomos (interferência destrutiva). No entanto, os raios X que atingem os átomos de certos planos cristalográficos em ângulos específicos interferem construtivamente com a radiação espalhada pelos átomos dos planos paralelos. Esse fenômeno recebe o nome de difração.

As condições necessárias para ocorrer a difração de Raio X são:

(1) O espaçamento entre as camadas de átomos deve ser aproximadamente da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação.

(2) Os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo regular. (MOHITE; GANBAVLE; RAJPURE, 2017).

(3) A Lei de Bragg prevê a condição necessária para que os raios X sejam difratados, conforme (Equação 1):

$$\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

Equação -A1

onde o θ corresponde ao ângulo entre o feixe incidente (ou difratado) e planos $\{hkl\}$, λ é comprimento de onda dos raios X e d_{hkl} é a distância interplanar entre os planos em que estão os átomos que provocam interferência construtiva do feixe.

Estes planos são característicos da(s) fase(s) cristalográfica(s) do material. Mesmo numa fase existem vários planos que podem difratar a radiação em ângulos diferentes. Assim, para realizar o estudo da composição do óxido sintetizado quanto às fases cristalinas presentes foi empregado a técnica de difração de raio X.

Com base nos resultados da difração, o tamanho médio dos cristalitos foi também calculada utilizando-se a equação de Scherrer (Equação 2). (HOLLER; SKOOG, 2009).

$$D = 2R = \frac{0.9\lambda}{\cos \theta \sqrt{B^2 - B_R^2}}$$

Equação - A2

onde,

λ = comprimento de onda da fonte do raios X

θ = Ângulo de difração

B = Largura à meia altura do pico de difração;

B_R = Largura à meia altura do pico de difração de um cristal de referência.

8.3 Método Rietveld

O físico holandês Hugo M. Rietveld desenvolveu em 1969 um método para refinar estruturas cristalinas a partir de modelos teóricos e de padrões de raios X (DRX) ou de nêutrons. (RIETVELD, 1967. RIETVELD, 1969).

O modelo matemático utilizado no Método de Rietveld (MR), refina os perfis teóricos dos picos de difração de forma que estes perfis se aproximem dos perfis medidos. O refinamento possibilita determinar as propriedades cristalográficas do material analisado, como por exemplo, orientações preferenciais (textura), em alguns casos o tamanho médio e a microdeformação de cristalitos, e as dimensões da cela unitária. (RIETVELD, 1967. RIETVELD, 1969).

Para executar o refinamento de estruturas, o MR faz comparações do perfil real de uma amostra (o observado, ou experimental) com padrões teóricos calculados a partir de misturas hipotéticas de fases (o calculado). Compara-se, pontualmente, os valores obtidos através da diferença entre as intensidades.

Os valores são ajustados utilizando-se o método dos mínimos quadrados até se conseguir a melhor concordância possível do padrão experimental com o calculado. (CUNHA, 2012).

Deve-se ficar claro que o MR não se trata de um software. Os programas são utilizados para realizar os cálculos matemáticos requeridos pelo método. Existem diversos programas computacionais que usam o MR,

dentre eles o pacote de programas GSAS (General Structure Analysis System) e o EXPGUI.

Durante o refinamento pelo método de Rietveld, um conjunto de parâmetros variáveis é calculado e refinado em relação aos dados digitalizados do difratograma. Abaixo apresenta-se um breve detalhamento desses parâmetros. (CUNHA, 2012).

Fator de escala: corresponde à correção de proporcionalidade entre o padrão difratométrico calculado e o observado.

Linha de base (background): é corrigida a partir de dados coletados no próprio difratograma e da interpolação entre estes pontos. É importante conhecer o comportamento da linha de base, já que esta fornece informações a respeito da presença de fases amorfas na amostra e pode ser incluída em uma rotina de quantificação das fases envolvidas.

Perfil de pico: conjunto de funções analíticas em que se modelam efeitos relacionados ao perfil. Algumas equações analíticas são propostas para corrigir estes efeitos, como as equações Gaussiana, Lorentziana e de assimetria.

Parâmetros da célula: Podem ser corrigidos pela Lei de Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$), onde o espaçamento d está relacionado aos índices de Miller e , portanto, aos parâmetros de célula (a , b , c , α , β , γ). A indexação dos picos é feita levando-se em conta os parâmetros da célula e a intensidade calculada, o que mostra certa vantagem em relação a técnicas convencionais, pois todos os parâmetros influenciam na discrepância dos valores.

Fator de estrutura: os parâmetros variáveis deste fator são: posições atômicas, fatores de temperatura isotrópicos ou anisotrópicos e o número de ocupação.

Deslocamento: parâmetros de correção dos deslocamentos devido à fuga do ponto focal da óptica do difratômetro.

Orientação preferencial: correção de problemas gerados na preparação de amostra.

Trabalhos da literatura mostram que a redução computacional da orientação preferencial tem eficiência limitada, daí a preocupação em controlar este efeito durante a preparação da amostra.

A qualidade do refinamento deve ser verificada através de indicadores estatísticos numéricos, que são utilizados durante o processo iterativo (cálculos) e após o término deste, para aferir se o refinamento está se procedendo de modo satisfatório. (RIETVELD, 1969)

As informações de parâmetros de rede (a , b , c , α , β e γ), posições atômicas (x , y e z) e porcentagem volumétrica de fases são resultados de caracterização microestrutural que o refinamento de Rietveld pode oferecer, uma quantificação dos resultados obtidos pela técnica de Difração de Raios X. (RIETVELD, 1969; RIETVELD, 1967).

A qualidade do refinamento é avaliada por meio de índices estatísticos. O R_{wp} é o índice que mostra se o refinamento está sendo bem sucedido; sua diminuição indica que o refinamento não está convergindo. O R_{exp} é o valor esperado para o R_{wp} . O *General Analyzer System Structure* (GSAS) utiliza o *goodness of fit* (χ^2) para verificar a convergência do refinamento, devendo

permanecer próximo de 1. Porém, resultados de χ^2 abaixo de 5 já representam um bom refinamento. χ^2 é definido na Equação 3: (RIETVELD, 1969; RIETVELD, 1967).

$$\chi^2 = \frac{Rwp}{Rexp} \quad \text{Equação - A3}$$

As figuras abaixo referem-se aos resultados obtidos através do refinamento Rietveld.

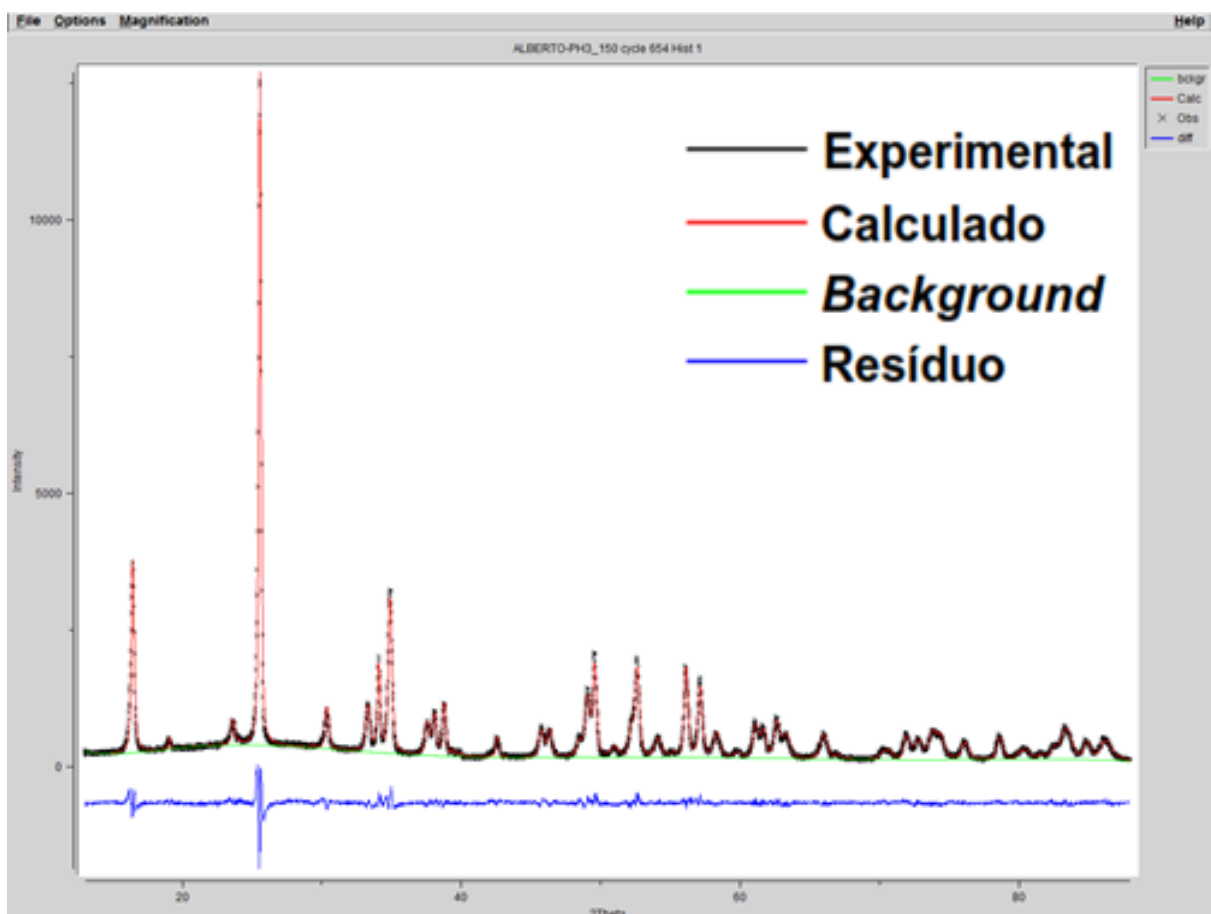


Figura A2: Difratogramas de raios X da amostra P3h150 e seus respectivo refinamento Rietveld

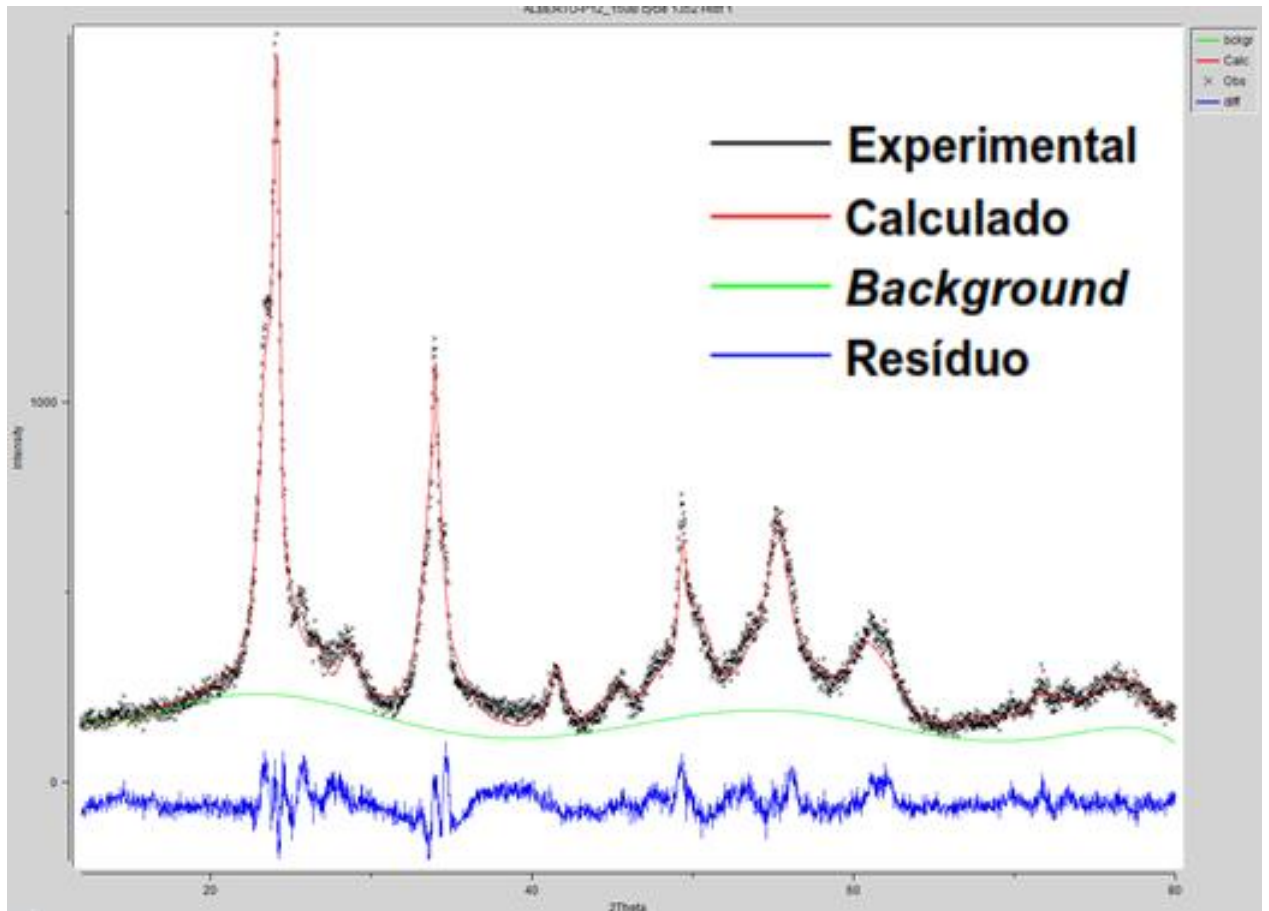


Figura A3: Difratomogramas de raios X da amostra P12h150 e seus respectivo refinamento Rietveld

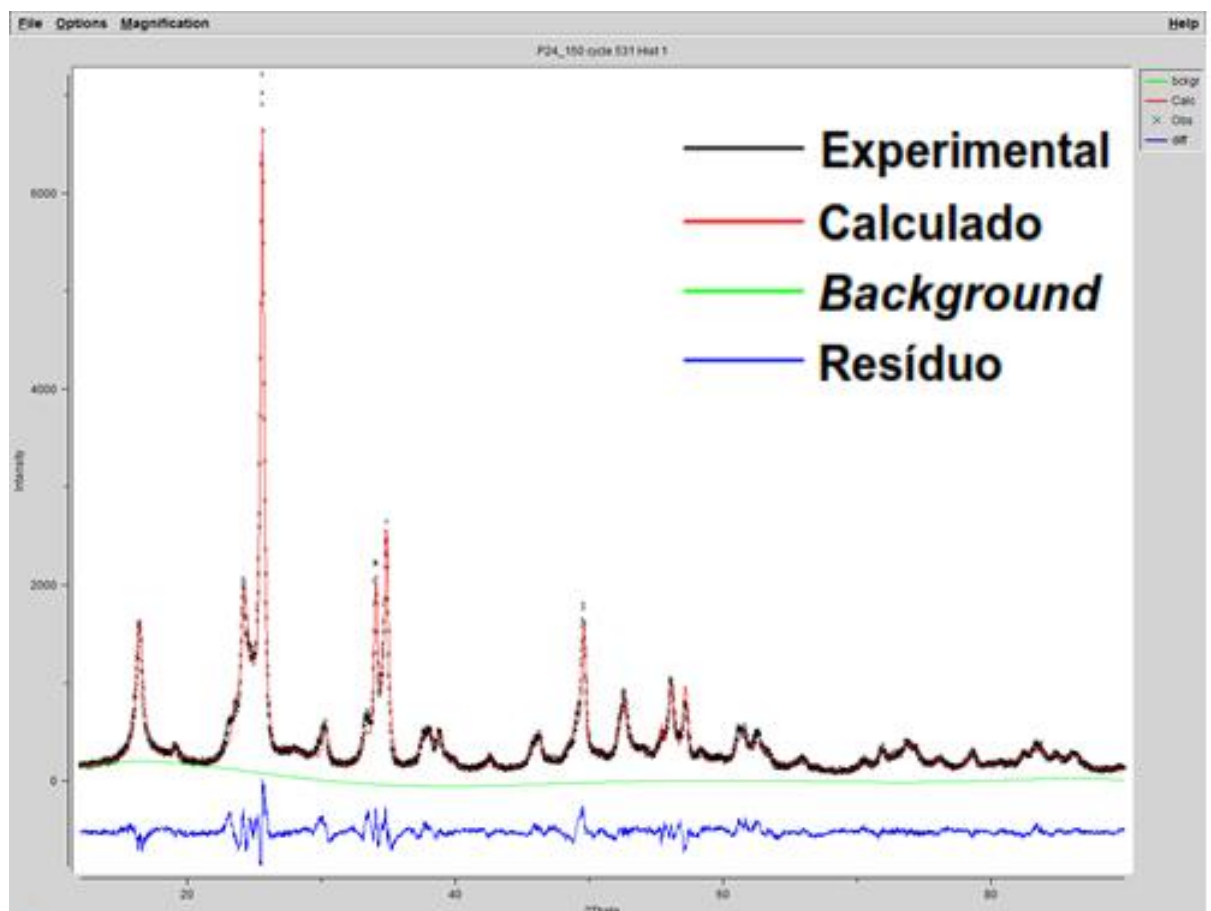


Figura A4: Difratomogramas de raios X da amostra P24h150 e seus respectivo refinamento Rietveld

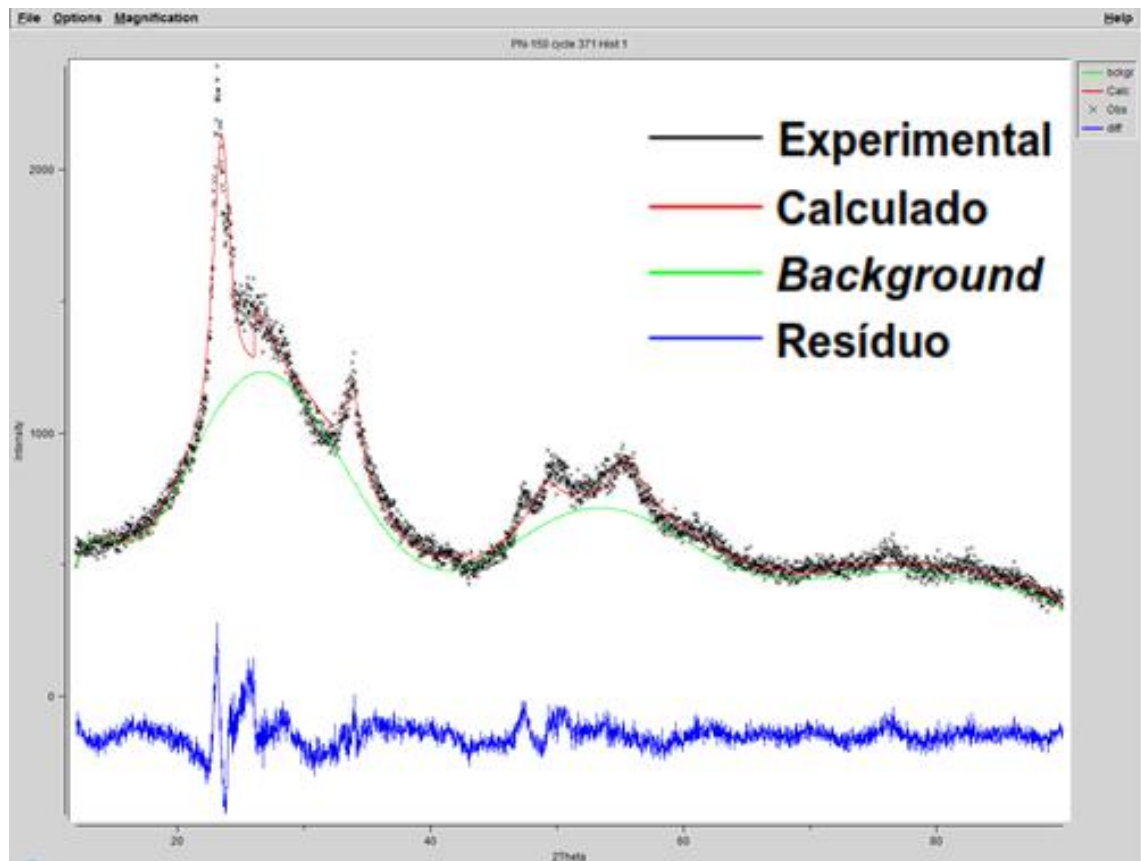


Figura A5: Difratogramas de raios X da amostra Pn150 e seus respectivo refinamento Rietveld

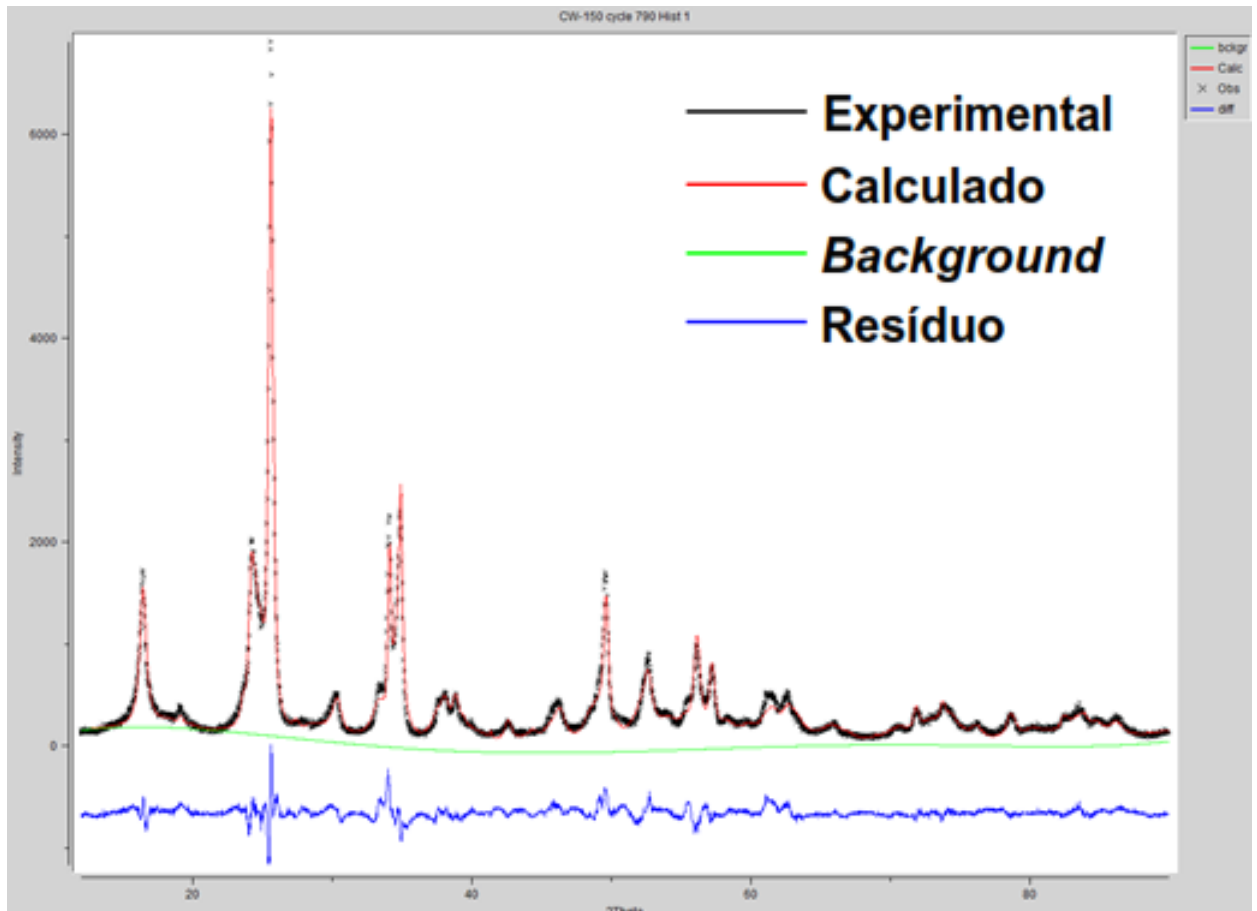


Figura A6: Difratogramas de raios X da amostra C150 e seus respectivo refinamento Rietveld

8.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização da morfologia do material onde há um bombardeamento de um feixe de elétrons que interage com a amostra gerando uma série de sinais. No MEV os sinais mais relevantes são aqueles dos elétrons secundários e dos elétrons retroespalhados. (SKOOG, et al, 2006)

8.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é aplicada em análises quantitativas e qualitativas de sistemas inorgânicos, orgânicos e biológicos. São fontes de informações sobre a estrutura, composição e estabilidade dos compostos. Por

se tratar de uma técnica espectroscópica vibracional, as ligações entre metal e oxigênio são ativas no espectro, o que torna o método eficiente no estudo da estrutura de óxidos.

Os espectros de Raman são obtidos irradiando-se uma amostra com o Laser (radiação monocromática) no visível ou no infravermelho próximo. Durante a irradiação com onda eletromagnética, há uma polarização dos elétrons distribuídos em torno de uma ligação em uma molécula ou espécies químicas, que vibra seguida de reemissão da radiação, quando a espécie ou parte dela retorna ao seu estado fundamental. (SKOOG, et al, 2006). Assim, pode ser aplicada em análises quantitativas e qualitativas de sistemas inorgânicos, orgânicos e biológicos. São fontes de informações sobre a estrutura, composição e estabilidade dos compostos. Por se tratar de uma técnica espectroscópica vibracional, as ligações entre metal e oxigênio são ativas no espectro, o que torna o método eficiente no estudo da estrutura de óxidos.

8.6 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) consiste na análise da radiação absorvida ou transmitida quando uma amostra é irradiada por um feixe de radiação eletromagnética com comprimento de onda na região do infravermelho. Tal radiação corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e micro-ondas. A porção de maior utilidade

na análise e identificação de materiais está situada entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} o chamado infravermelho médio (SKOOG, et al, 2006; DANIEL. et al, 1987).

A espectroscopia no infravermelho é baseada nas vibrações dos átomos numa molécula. Um espectro no infravermelho é comumente obtido pela passagem de radiação infravermelha através de uma amostra e determinação da fração da radiação incidente que é absorvida em cada frequência ou comprimento de onda.

Ao absorver radiação infravermelha as moléculas são excitadas a estados de energia maiores. Esse processo é quantizado, ou seja, apenas certas frequências (energias) são absorvidas e essa absorção corresponde a variações de energia na ordem de 8 a 40 kJ/mol.

Apesar do processo de absorção no infravermelho ser quantizado, o espectro costuma aparecer como uma serie de bandas, em vez de linhas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional é acompanhada por uma série de mudanças de níveis rotacionais. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas, bandas de vibração-rotação. A frequência ou comprimento de onda de absorção de uma radiação depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos na estrutura do composto. (SILVERSTEIN; ROBERT; WEBSTER, 2000; STUART, 2004).

Cada frequência de absorção presente num espectro no infravermelho corresponde a uma frequência de vibração de uma parte de uma molécula da amostra.

As posições das bandas nos espectros no infravermelho podem ser apresentadas em comprimento de onda (μm) ou número de onda (cm^{-1}), e as intensidades das bandas em porcentagem de transmitância (%T) ou absorvância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorvância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância. (SILVERSTEIN; ROBERT; WEBSTER, 2000; STUART, 2004; PAVIA et al, 2009).

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais e angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação que faz com que a distância inter-atômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações ritmadas de ligação que tem um átomo em comum ou o movimento de um grupo se alterem. Assim, por exemplo, as vibrações de deformação angular envolvem alteração dos ângulos de ligações em relação a um conjunto de coordenadas arbitrário da molécula. De uma forma geral, as ligações moleculares podem vibrar em seis modos: deformação axial simétrica (estiramento simétrico), deformação axial assimétrica (estiramento assimétrico), deformação angular simétrica no plano (tesoura, *scissor*, ou dobramento angular), deformação angular simétrica fora do plano (sacudida, *wagging*), deformação angular assimétrica no plano (balanço, *rocking*) e deformação angular assimétrica fora do plano (torção, *twist*). A apresentação de exemplos desses modos vibracionais para uma molécula de linear e uma não linear esta ilustrada na Figura A2. (SILVERSTEIN; ROBERT; WEBSTER, 2000; STUART, 2004; PAVIA et al, 2009).

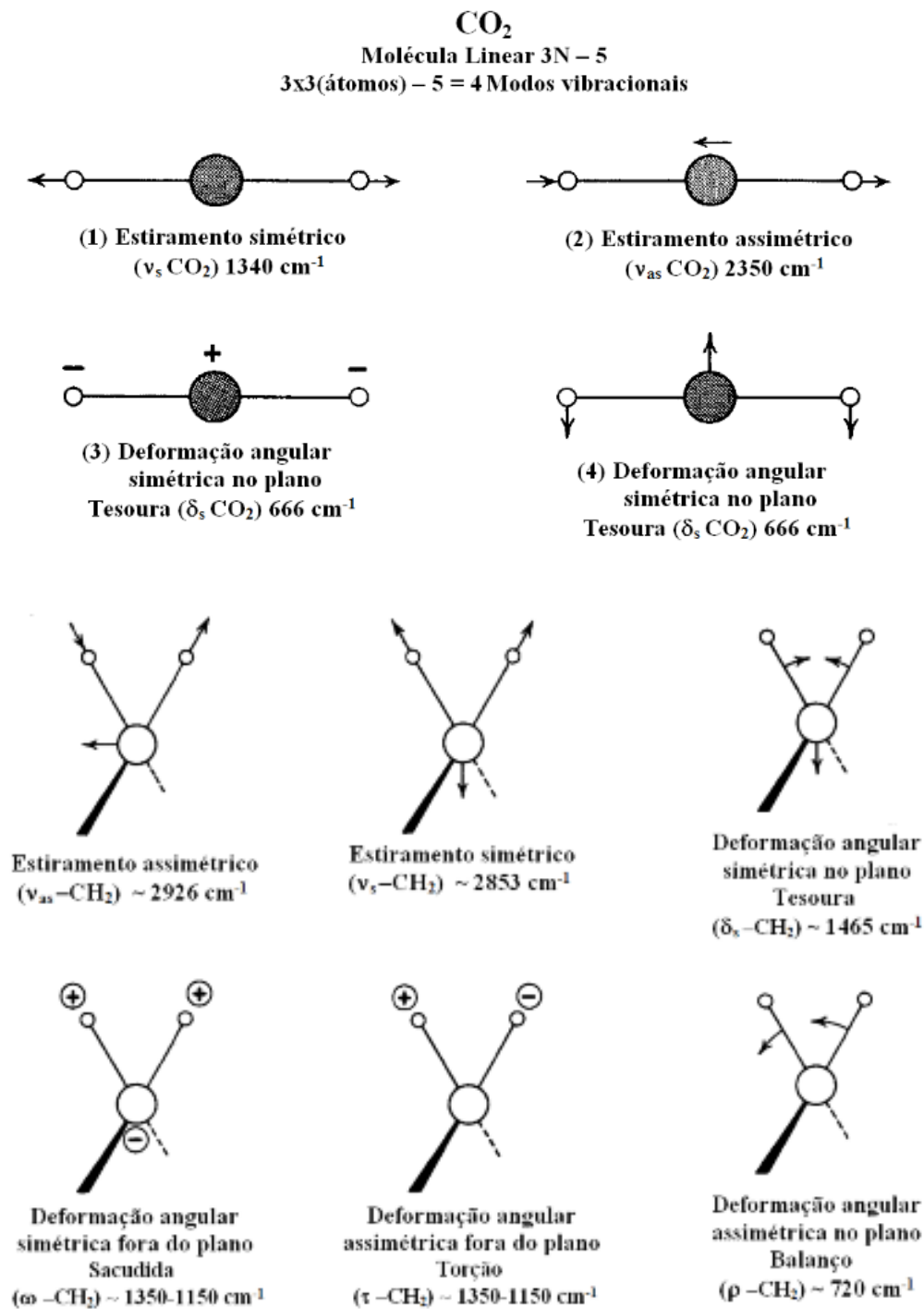


Figura A7: Principais modos vibracionais para uma molécula linear e uma não linear. (Fonte: SILVERSTEIN; ROBERT; WEBSTER, 2000)

8.7 Análise Textural por Adsorção de N₂ (BET)

Quando o nitrogênio entra em contato com um sólido finamente dividido, ocorre a diminuição progressiva da pressão parcial do gás sob o sólido devido à adsorção do gás na sua superfície. A adsorção ocorre preferencialmente nas paredes dos poros menores (microporos, $d < 2\text{nm}$) do sólido, seguida em poros de tamanho intermediário (mesoporos, $2,5 \leq d \leq 100\text{nm}$) e posteriormente nos poros maiores (macroporos, $d > 50\text{nm}$), devido à capilaridade. Ao determinar a quantidade de N_2 necessária para adsorver uma monocamada do gás na superfície do material é possível determinar a área superficial específica (área por unidade de massa de um sólido), já que uma única molécula do gás de N_2 adsorvido ocupa uma área de $16,2A^2$ ou $16,2 \times 10^{-20}\text{m}^2$. (THOMMES, et al, 2015).

Assim, tomando-se o valor de V_m , que é a quantidade ou volume do gás adsorvido necessário para que a superfície inteira esteja recoberto com apenas uma camada (monomolecular) de gás N_2 (corrigido para as condições normais de temperatura e pressão, pois as medidas de adsorção são feitas a 77 K) tem-se que: (PADOVINI. et al, 2014).

EQUAÇÃO - A4

$$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g}) = 4,35. V_m / m$$

A medida desse volume de N_2 adsorvido para a determinação da área é feita no intervalo de baixa pressão relativa (P/P_0), entre 0,03 e 0,20.

A área superficial é determinada segundo a equação abaixo (equação 5). A inclinação e a intercepção da reta: $\frac{1}{V_a \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)}$ versus $\left(\frac{P}{P_0} \right)$ nos fornece o valor de V_m , que por sua vez nos fornece a área superficial (equação 6).

$$\frac{1}{V_a \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{EQUAÇÃO A5}$$

e,

$$S_{BET} = \frac{\sigma N_A V_m}{m V_0} = \frac{4,35 V_m}{m}$$

onde

P/P_0 é a pressão relativa;

P_0 é a pressão de saturação do gás N_2 a 77K;

V_a é a quantidade ou volume do gás adsorvido à pressão P ;

V_m é a quantidade ou volume do gás adsorvido necessário para que a superfície inteira esteja recoberto com apenas uma camada (monomolecular) de gás N_2 (cm^3 , corrigido para as condições normais de temperatura e pressão);

C é a constante de BET;

S_{BET} é a área superficial (m^2/g);

σ é a área da superfície ocupada por uma única molécula do gás que está sendo adsorvido (no caso do N_2 , $\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2 = 16,2 \times 10^{-20} m^2$);

N_A é a constante de Avogadro;

m é a massa do sólido em (g);

V_0 é o volume molar do gás (22.414 cm^3).

Na determinação da área superficial, somente dados onde a relação $\frac{1}{V_a \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)}$ versus $\left(\frac{P}{P_0} \right)$ é linear é útil. Normalmente isso se dá no intervalo de $0,03 < P/P_0 < 0,20$.

Quando a isoterma de adsorção do N_2 é levantada no intervalo de pressão relativa (P/P_0) de 0,03 até ~1,0, o perfil da isoterma pode fornecer informações sobre a população (distribuição) de poros em função do seu diâmetro. Adicionalmente, se levantar a isoterma no mesmo intervalo de pressão relativa, mas com pressão relativa decrescente, a histerese entre as isotermas levantadas com medidas feitas sob pressão relativa crescente e decrescente fornece informações sobre a morfologia dos poros (ou seja, formato de poros: cilíndricos, abertos ou fechados com estrangulações nas

extremidades, poros com formatos em cunhas, cones e/ou placas paralelas etc). (THOMMES, et al, 2015; PADOVINI. et al, 2014).

8.8 Espectroscopia na região do UV-visível

Quando a radiação UV-vis interage com um material, a radiação pode ser absorvida, transmitida, refletida ou espalhada. (HOLLER; SKOOG, 2009). O tipo de acessório requerido na análise varia dependendo das características do material. O acessório de reflectância difusa é requerido para amostras opacas.

A teoria para análise por reflectância foi proposta pelo Kubelka-Munk, onde se pressupõe que a reflectância difusa origina-se a partir da absorção e espalhamento da luz pelo material analisado. (HOLLER; SKOOG, 2009; KUBELKA; MUNK, 2014). Do seu trabalho originou uma expressão matemática onde transforma os dados de reflectância difusa em absorbância que está representada abaixo:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\alpha}{s}, \quad \text{EQUAÇÃO - A6}$$

onde $R_{\infty} = (I/I_0)$ é a reflectividade difusa do pó, α é o coeficiente de absorção (em cm^{-1}) e s é um fator de espalhamento. Para facilitar a conversão, os valores de $\log(I/I_0)$ difusa em função do comprimento de onda são colocadas em gráfico e possibilitam uma representação correta do espectro. Tal método é

frequentemente adotado quando a amostra é um pó, como é o caso deste trabalho.

O comprimento de onda preciso, quando a absorbância ou transmitância está relacionada à transição BV/BC (banda de valência para banda de condução), é determinado a partir de uma extrapolação da porção linear da borda de absorção, onde a mesma intersecciona o eixo da abcissa, ou seja, do comprimento de onda. A energia do *gap* (E_g) pode ser obtida plotando um gráfico do termo $[F(R_\infty)hv]^y$ em função da energia, e extrapolando a tangente da curva na região de mais alta energia.¹⁰¹ Os termos hv são relativos à energia do fóton e y está relacionado ao tipo de transição do material. Quando a amostra é submetida à análise no modo de refletância difusa, o coeficiente de absorção de Kubelka-Munk pode substituir α . Assim tem-se a expressão onde y assume valor igual a 2 quando o semiconductor apresenta transição direta e 1/2 para transição indireta. Neste trabalho adotou-se o valor da transição direta. (HOLLER; SKOOG, 2009; KUBELKA; MUNK, 2014; MORALES; MORA; PAL, 2007).

8.9 Potencial Zeta

Geralmente, materiais que entram em contato com um líquido adquirem carga elétrica, passando a ter um potencial em sua superfície. Segundo (MOSQUEIRA et al, 2000), o potencial zeta mostra o potencial superficial das partículas. Este é influenciado por mudanças na interface com o meio dispersante, como a dissociação de grupos funcionais na superfície da

partícula ou a adsorção de espécies iônicas presentes no meio aquoso de dispersão. Segundo (HIEMENZ; RAJAGOPLAN, 1997) o potencial zeta não pode ser medido diretamente, sendo calculado usando modelos teóricos e determinados experimentalmente por mobilidade eletroforética.

O potencial zeta é o resultado da junção entre as camadas Stern e difusa e relacionada com a mobilidade das partículas. Essas camadas podem ser explicadas pelo modelo da dupla camada, que consiste a sobreposição de uma camada de íons de cargas opostas sobre um colóide de determinada carga, e seus efeitos eletrostáticos. (HIEMENZ; RAJAGOPLAN, 1997)

Inicialmente, um colóide de determinada carga atrairá íons de carga oposta, os contra íons, que se prenderão firmemente à superfície do mesmo. Esta camada é conhecida como camada Stern. Em seguida, o colóide continuará atraindo os contra íons, e estes serão repelidos pela camada Stern, o que ocasiona um equilíbrio dinâmico formando uma camada difusa de contra íons. Esta camada difusa apresenta grande concentração próxima a superfície, e conforme a distância desta aumenta a sua concentração diminui. Em contrapartida, os íons que apresentam a mesma carga que o colóide, os co-íons, apresentam-se em concentrações baixa próximas ao colóide, aumentando conforme aumenta a distância do colóide. Em ambos os casos, a partir de uma dada distância, os íons param de sofrer os efeitos eletrostáticos citados acima, e entram em equilíbrio com a solução. (HIEMENZ; RAJAGOPLAN, 1997; SCHAFFAZICK, S.R. et al, 2003; MOSQUEIRA et al, 2000)

Um alto valor de potencial zeta em módulo indica uma boa estabilidade físico-química da suspensão, já que grandes forças repulsivas evitarão a agregação em função de colisões ocasionais.

