

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Obtenção de óxido de tungstênio pelo método sol-gel usando
estruturantes aniônicos e não iônicos**

Tese de Doutorado

Diego Soares de Moura
Licenciado e Mestre em Química

Prof. Dra. Irene Teresinha Santos Garcia
Orientadora

Porto Alegre, dezembro de 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Obtenção de óxido de tungstênio pelo método sol-gel usando
estruturantes aniônicos e não iônicos**

Diego Soares de Moura
Licenciado e Mestre em Química

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção
do grau de Doutor em Química

Prof. Dra. Irene Teresinha Santos Garcia
Orientadora

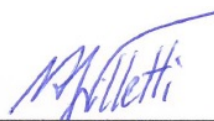
Porto Alegre, dezembro de 2018

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre dezembro de 2014 e dezembro de 2018, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Irene Teresinha Santos Garcia. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

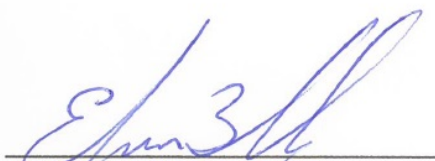
Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Neftali Lenin Villarreal Carreño
UFPel



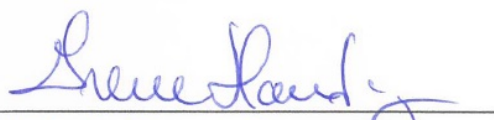
Prof. Dr. Marcos Antonio Villetti
UFSM



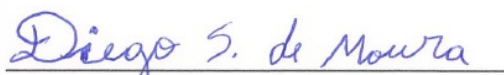
Prof. Dr. Edilson Benvenuti
PPGQ/UFRGS



Prof. Dr. Vladimir Gonzalo Lavayen Jimenez
PPGQ/UFRGS



Profa. Dra. Irene Garcia
Orientadora



Diego Soares de Moura

“Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe tudo. Todos nós sabemos alguma coisa. Todos nós ignoramos alguma coisa. Por isso aprendemos sempre.”

Paulo Freire

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus familiares, que já partiram, mas foram essenciais para a conclusão de mais esta etapa na minha vida; o trilho que percorri até aqui iniciou há muito tempo, e, sem os seus incentivos e insistências de não parar na minha vida escolar e acadêmica, eu poderia sofrer as consequências trágicas que todos os cidadãos, principalmente os negros, originários da periferia sofrem.

Agradecimentos

À CAPES, pelo suporte financeiro;

À minha orientadora Professora Doutora Irene Garcia, pessoa na qual dedicou grande parte do seu tempo nesses últimos 6 anos na minha formação como Mestre e agora como Doutor;

À professora Doutora Naira Maria Balzaretto, do Instituto de Física, pelas análises no Raman e, principalmente, pela amizade que criamos;

À toda equipe do Laboratório de Altas pressões e Materiais Avançados (LAPMA) da UFRGS, pois foram sempre generosos quando precisei usar os seus espaços e equipamentos;

À toda equipe do Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS, especialmente ao Professor Doutor Henri Boudinov, por disponibilizarem seus espaços e equipamentos;

Aos professores Doutores da UNIFESP Omar Mertins e Emerson Rodrigo da Silva pelo auxílio nas Análises de Calorimetria de Titulação Isotérmica (ITC) e Espalhamento de Raios X em ângulo rasante (SAXS);

Ao professor Doutor Marcelo Barbalho Pereira do Instituto de Física e seus alunos pela análise de Reflectância Difusa;

Ao Diego Deferrari pela ajuda com as análises de RMN;

À minha colega de laboratório Julia Pazinato, pois foi a principal companhia que tive no Laboratório nesses últimos 6 anos e me ajudou bastante nos procedimentos experimentais e nas análises;

Aos alunos de Iniciação Científica que passaram pelo laboratório e me ajudaram muito, especialmente ao Giovanni Turcatti, Marcela Lessa, Nadine Buss, Fernanda Souza, Adrine Henz e Anayala Campos.

À minha grande amiga de longa data Caroline Dutra, pois posso sempre contar com sua amizade e seus conselhos;

À minha família (Edinho, Juarez, Isabel, Paula, Débora, Vitinho, Diogo, Jeferson, Joana e Artur), pois são pessoas que eu tenho certeza que posso contar sempre e são muito importantes na minha vida;

À minha esposa Simone, que tem que me aturar todo o dia ouvindo minhas angústias e ao mesmo tempo sendo minha grande e ótima companheira em todos os momentos que preciso.

Sumário

Resumo	xix
Abstract	xx
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3. ESTADO DA ARTE	4
3.1 Estruturas do óxido de tungstênio	4
3.2 Principais características e aplicações do óxido de tungstênio	6
3.3 Métodos de obtenção de óxido de tungstênio	9
3.3.1 Método sol-gel	9
3.3.2 Ácido peroxotúngstico (PTA)	11
3.3.3 Agentes estruturantes em sistemas contendo precursores de óxido de tungstênio	13
3.3.4 Dododecilsulfato de sódio (SDS)	14
3.3.5 Álcool polivinílico (PVAL)	15
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	17
4.1 Materiais	17
4.2 Preparação dos sistemas aquosos contendo o precursor tungstato de sódio	17
4.3 Obtenção de óxido de tungstênio na forma de filmes	18
4.4 Experimento preliminar: interação entre tungstato de sódio e ácido clorídrico	19
4.5 Preparação dos sistemas aquosos contendo PTA e PVAL	20
4.6 Obtenção de óxido de tungstênio na forma de pó	21
4.7 Caracterização dos sistemas aquosos	22
4.8 Caracterização dos filmes e pós de óxido de tungstênio	23
4.9 Avaliação do desempenho fotocatalítico dos filmes obtidos do sistema precursor tungstato de sódio/SDS	25
4.10 Avaliação do desempenho fotocatalítico dos pós de óxido de tungstênio obtidos a partir do PTA estruturados com PVAL	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29

5.1 Sistemas aquosos contendo o Na_2WO_4 como precursor	29
5.2 Pós de óxido de tungstênio obtidos a partir dos sistemas aquosos contendo o precursor Na_2WO_4 nas regiões onde houve precipitação por adição do ácido clorídrico	45
5.3 Filmes obtidos a partir dos sistemas aquosos contendo o precursor Na_2WO_4	57
5.3.1 Caracterização estrutural.....	57
5.3.2. Desempenho dos filmes obtidos como fotocatalisadores	78
5.4 Estudo do precursor PTA puro na forma de pó.....	79
5.5 Sistemas aquosos contendo o PTA como precursor	81
5.5.1 Caracterização do meio aquoso	81
5.5.2 Caracterização estrutural dos pósobtidos dos sistemas PTA/PVAL .	95
5.5.3 Desempenho fotocatalítico	104
6. CONCLUSÕES	106
7. REFERÊNCIAS.....	108
8. ANEXOS	123
Anexo 1: Informações e dados complementares dos testes fotocatalíticos usando o corante alaranjado de metila.	123
Anexo 2: Espectro de RMN de hidrogênio de sistemas SDS e SDS/tungstato de sódio	125
Anexo 3: Informações complementares para caracterização dos filmes e dos pós obtidos.....	126
Anexo 4: Divulgação e publicação dos resultados obtidos nesta tese até o momento	128
Artigo Publicado.....	128
Apresentações de Trabalhos	128

Índice de Figuras

Figura 1: Modelos de estruturas de WO_3 monoclinico em temperatura ambiente (a), cúbico (b), tetragonal (c), monoclinico em baixa temperatura (d), triclinico (e) e ortorrômbico (f). As esferas maiores verde representam o tungstênio e as menores vermelhas representam o oxigênio.	6
Figura 2: Níveis de energia da banda de condução e da banda de valência de alguns semicondutores em pH 1.....	7
Figura 3: Representação ilustrativa de um semicondutor em um processo fotocatalítico de degradação de poluentes em meio aquoso.	8
Figura 4: Representação esquemática da evolução do sistema em um processo sol-gel.	10
Figura 5: Fórmula estrutural do íon peroxotungstato.....	12
Figura 6: Formação do peróxido de tungstênio hidratado a partir dos íons $W_2O_{11}^{2-}$ em meio aquoso.....	13
Figura 7: Fórmula estrutural do dodecilsulfato de sódio.....	14
Figura 8: Fórmula estrutural do álcool polivinílico.	16
Figura 9: Ilustração do procedimento adotado na formação dos filmes de óxido de tungstênio partindo dos sistemas aquosos contendo tungstato de sódio, SDS e HCl.....	19
Figura 10: Ilustração do procedimento adotado na formação dos filmes de óxido de tungstênio partindo dos sistemas aquosos contendo PTA e PVAL. ..	21
Figura 11: Ilustração esquemática do sistema utilizado para avaliação do desempenho fotocatalítico dos filmes de óxido de tungstênio.	26
Figura 12: pH dos sistemas aquosos em função da concentração de tungstato de sódio na presença de dodecilsulfato de sódio $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ antes (a) e após (b) a adição de HCl na temperatura de 25°C	29
Figura 13: Equilíbrio das diferentes espécies de tungstato em meio aquoso..	31
Figura 14: Condutividade molar dos sistemas aquosos em função da concentração de tungstato de sódio na presença de dodecilsulfato de sódio $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ na temperatura de 25°C	33

Figura 15: Potencial zeta dos sistemas aquosos em função da concentração de tungstato de sódio na presença de dodecilsulfato de sódio 60 mmol·L ⁻¹ antes (a) e após (b) a adição de HCl na temperatura de 25°C.	34
Figura 16: Ilustração esquemática da interação do surfactante aniônico com a espécie tungstato seguida de sua conversão em ácido túngstico após a adição de HCl.	35
Figura 17: Espectros RMN de hidrogênio obtidos a 25 °C para SDS e tungstato/SDS nas concentrações de 70 e 100 mmol·L ⁻¹ SDS.....	36
Figura 18: Representação esquemática da formação de micela em meio aquoso (a) e o deslocamento do pireno para o interior de uma micela quando a concentração do surfactante iônico está acima da cmc em meio aquoso (b). .	37
Figura 19: Espectro de fluorescência dos sistemas aquosos em função da concentração de tungstato de sódio na presença de dodecilsulfato de sódio 60 mmol·L ⁻¹ e presença de pireno (7x10 ⁻⁸ mol·L ⁻¹) na temperatura de 25°C. Sem tungstato (o) e com concentração de Na ₂ WO ₄ de 5 mmol·L ⁻¹ (◆), 20 mmol·L ⁻¹ (X), 35 mmol·L ⁻¹ (+), 70 mmol·L ⁻¹ (∇), 90 mmol·L ⁻¹ (▲), 130 mmol·L ⁻¹ (●), 140 mmol·L ⁻¹ (■).....	38
Figura 20: Razão I ₁ /I ₃ das bandas de emissão do pireno em função da concentração de tungstato de sódio nos sistemas aquosos na presença de dodecilsulfato de sódio 60 mmol·L ⁻¹ (concentração de pireno = 7x10 ⁻⁸ mmol·L ⁻¹) na temperatura de 25°C.	39
Figura 21: Espectro de fluorescência dos sistemas aquosos em função da concentração de tungstato de sódio na presença de dodecilsulfato de sódio (60 mmol·L ⁻¹), HCl (300 mmol·L ⁻¹) e pireno (1x10 ⁻⁸ mol·L ⁻¹) na temperatura de 25°C. Inseto: Espectro de fluorescência dos sistemas aquosos em função da concentração de tungstato de sódio na presença de dodecilsulfato de sódio (60 mmol·L ⁻¹), HCl (300 mmol·L ⁻¹) e pireno (7x10 ⁻⁸ mol·L ⁻¹) na temperatura de 25°C. Concentração de Na ₂ WO ₄ de 0 mmol·L ⁻¹ (■), 5 mmol·L ⁻¹ (○), 10 mmol·L ⁻¹ (★), 20 mmol·L ⁻¹ (△), 30 mmol·L ⁻¹ (●), 40 mmol·L ⁻¹ (◇), 50 mmol·L ⁻¹ (+), 70 e 130 mmol·L ⁻¹ (—).	40
Figura 22: Gráfico de Stern-Volmer dos sistemas contendo o Na ₂ WO ₄ em diferentes concentrações na presença de SDS e HCl em meio.....	42

Figura 23: Espectros na região do UV-vis na faixa de 350 a 600 nm dos sistemas contendo tungstato de sódio e SDS em meio aquoso sem a presença de HCl à 25 °C. Inseto: Espectros na região do UV-vis na faixa de 200 a 350 nm dos sistemas contendo tungstato de sódio e SDS em meio aquoso sem a presença de HCl à 25 °C [Na ₂ WO ₄]: 0 mmol·L ⁻¹ (—), [Na ₂ WO ₄]: 5 mmol·L ⁻¹ (—), [Na ₂ WO ₄]: 70 mmol·L ⁻¹ (—), [Na ₂ WO ₄]: 150 mmol·L ⁻¹ (—).	43
Figura 24: Espectros na região do UV-vis dos sistemas contendo tungstato de sódio e SDS em meio aquoso com a presença de HCl à 25 °C. [Na ₂ WO ₄]: 0 mmol·L ⁻¹ (—), [Na ₂ WO ₄]: 5 mmol·L ⁻¹ (—), [Na ₂ WO ₄]: 150 mmol·L ⁻¹ (—).	45
Figura 25: TGA e DTG dos pós obtidos dos sistemas que houve a formação de precipitado constituído de concentração constante de SDS de 60 mmol·L ⁻¹ e HCl de 300 mmol·L ⁻¹ e concentração de Na ₂ WO ₄ de (a) 50, (b) 70 e (c) 90 mmol·L ⁻¹ (c). TGA (—) e DTG(····). O gás utilizado na análise foi o fluxo de N ₂ e as velocidades de aquecimento e resfriamento foi de 20 °C/min.	46
Figura 26: Fotografias dos pós obtidos antes de ser lavados dos sistemas contendo tungstato de sódio na concentração de 10 (a), 20 (b), 30 (c), 40 (d), 60 (e) e 70 (f) mmol·L ⁻¹ e HCl na concentração de 150 mmol·L ⁻¹	49
Figura 27: MEV dos pós obtidos dos sistemas contendo concentração de tungstato de sódio de 10 (a,b), 40 (c,d) e 70 (e,f) mmol·L ⁻¹ e HCl na concentração de 150 mmol·L ⁻¹ antes de serem lavados.	50
Figura 28: Espectroscopia na região do infravermelho dos pós obtidos dos sistemas contendo concentração de tungstato de sódio de 10, 40 e 70 (a) mmol·L ⁻¹ e HCl na concentração de 150 mmol·L ⁻¹ antes de serem lavados e dos pós comercial de WO ₃ e Na ₂ WO ₄ (b). [Na ₂ WO ₄]: 10 mmol·L ⁻¹ (—), [Na ₂ WO ₄]: 40 mmol·L ⁻¹ (—), [Na ₂ WO ₄]: 70 mmol·L ⁻¹ (—), WO ₃ comercial (—), Na ₂ WO ₄ comercial (—).	51
Figura 29: Espectros Raman dos pós obtidos dos sistemas contendo concentração de tungstato de sódio de 10, 40 e 70 (a) mmol·L ⁻¹ e HCl na concentração de 150 mmol·L ⁻¹ antes de serem lavados e dos pós comercial de WO ₃ e Na ₂ WO ₄ (b). [Na ₂ WO ₄]: 10 mmol·L ⁻¹ (—), [Na ₂ WO ₄]: 40 mmol·L ⁻¹ (—), [Na ₂ WO ₄]: 70 mmol·L ⁻¹ (—), WO ₃ comercial (—), Na ₂ WO ₄ comercial (—).	53

Figura 30: Fotografias dos pós obtidos depois de serem lavados com água deionizada dos sistemas contendo tungstato de sódio na concentração de 20 (a), 30 (b), 40 (c), 50 (d), 60 (e) e 70 (f) mmol·L ⁻¹ e HCl na concentração de 150 mmol·L ⁻¹	54
Figura 31: Espectroscopia na região do infravermelho dos pós obtidos dos sistemas contendo concentração de tungstato de sódio de 20, 40 e 70 (a) mmol·L ⁻¹ e HCl na concentração de 150 mmol·L ⁻¹ após serem lavados com água e dos pós comercial de WO ₃ e Na ₂ WO ₄ (b). [Na ₂ WO ₄]: 20 mmol·L ⁻¹ (—), [Na ₂ WO ₄]: 40 mmol·L ⁻¹ (—), [Na ₂ WO ₄]: 70 mmol·L ⁻¹ (—), WO ₃ comercial (—), Na ₂ WO ₄ : comercial (—).....	55
Figura 32: Espectros Raman dos pós obtidos dos sistemas contendo concentração de tungstato de sódio de 10, 40 e 70 (a) mmol·L ⁻¹ e HCl na concentração de 150 mmol·L ⁻¹ antes de serem lavados e dos pós comercial de WO ₃ e Na ₂ WO ₄ (b). [Na ₂ WO ₄]: 10 mmol·L ⁻¹ (—), [Na ₂ WO ₄]: 40 mmol·L ⁻¹ (—), [Na ₂ WO ₄]: 70 mmol·L ⁻¹ (—), WO ₃ comercial (—), Na ₂ WO ₄ comercial (—).	56
Figura 33: MEV dos filmes obtidos através da deposição por <i>spin coating</i> dos sistemas contendo concentração constante de SDS de 60 mmol·L ⁻¹ e HCl de 300 mmol·L ⁻¹ e concentrações de (a) 10, (b) 35, (c) 110 e (d) 150 mmol·L ⁻¹ de Na ₂ WO ₄ e calcinados a 500 °C por 2 h na presença de ar.	58
Figura 34: MEV dos filmes obtidos através da deposição por <i>spin coating</i> dos sistemas contendo SDS 60 mmol·L ⁻¹ , HCl 300 mmol·L ⁻¹ e Na ₂ WO ₄ 150 mmol·L ⁻¹ e calcinados a 500 °C por 2 h na presença de ar.....	59
Figura 35: MEV dos filmes obtidos através da deposição dos sistemas contendo concentração constante de SDS de 60 mmol·L ⁻¹ , HCl de 300 mmol·L ⁻¹ e concentrações de Na ₂ WO ₄ de (a,b) 5,(c,d) 30 e (e,f) 70 mmol·L ⁻¹ após calcinados a 700 °C por 3 h na presença de ar.....	60
Figura 36: MEV dos filmes obtidos através da deposição dos sistemas contendo concentração constante de SDS de 60 mmol·L ⁻¹ , HCl de 300 mmol·L ⁻¹ e concentrações de Na ₂ WO ₄ de (a,b,c) 110 e (d,e,f) Na ₂ WO ₄ 150 mmol·L ⁻¹ e calcinados a 700 °C por 3 h na presença de ar.....	61

Figura 37: EDS (a,b,c) e MEV (d) do filme obtido através da deposição do sistema contendo concentração de SDS de $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, HCl de $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e Na_2WO_4 de $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e calcinado a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h na presença de ar.	62
Figura 38: EDS (a,b,c) e MEV (d) do filme obtido através da deposição do sistema contendo concentração de SDS de $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, HCl de $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e Na_2WO_4 de $70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e calcinado a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h na presença de ar.	63
Figura 39: EDS (a,c) e MEV (b,d) do filme obtido através da deposição do sistema contendo concentração de SDS de $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, HCl de $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e Na_2WO_4 de $150 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e calcinado a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h na presença de ar. ...	64
Figura 40: Difractogramas dos filmes obtidos através da deposição dos sistemas aquosos constituídos de SDS $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, HCl $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e Na_2WO_4 (a) 20, (b) 80 e (c) $140 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e calcinados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h na presença de ar.	65
Figura 41: Difractogramas dos filmes obtidos através da deposição dos sistemas aquosos constituídos de SDS $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, HCl $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e Na_2WO_4 (a) 70 e (b) Na_2WO_4 $150 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e calcinados a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h na presença de ar.	66
Figura 42: Espectroscopia na região do infravermelho dos filmes obtidos através da deposição dos sistemas aquosos constituídos de SDS $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, HCl $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e Na_2WO_4 (a) 5, (b) 70 e (c) $150 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e calcinados a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h na presença de ar.	67
Figura 43: Espectros Raman dos filmes obtidos através da deposição dos sistemas aquosos constituídos de SDS $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, HCl $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e Na_2WO_4 (a) 110 e (b) $135 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e calcinados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h na presença de ar.	69
Figura 44: Espectros Raman do (a) substrato usado para deposição dos sistemas precursores e dos pós comercial de (b) $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (c) óxido de tungstênio e (d) sulfato de sódio.	70
Figura 45: Espectros Raman dos filmes obtidos através da deposição dos sistemas aquosos constituídos de SDS $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, HCl $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e Na_2WO_4 (a) 5, (b) 70e (c) $150 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e calcinados a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h na presença de ar.	71

Figura 46: MEV dos filmes obtidos através da deposição por <i>casting</i> dos sistemas aquosos contendo concentração de Na ₂ WO ₄ de (a,b) 10, (c,d) 30 e (e,f) 50 mmol·L ⁻¹ , SDS de 60 mmol·L ⁻¹ e HCl de 300 mmol·L ⁻¹ e calcinado a 700 °C por 3 h na presença de ar.	72
Figura 47: MEV dos filmes obtidos através da deposição por <i>casting</i> dos sistemas aquosos contendo concentração de Na ₂ WO ₄ de (a,b,c,d) 90e (e,f) 140 mmol·L ⁻¹ , SDS de 60 mmol·L ⁻¹ e HCl de 300 mmol·L ⁻¹ e calcinados a 700 °C por 3 h na presença de ar.	73
Figura 48: EDS (a, b, c) e MEV (d) do filme obtidos através da deposição por <i>casting</i> do sistema aquoso contendo concentração de Na ₂ WO ₄ de 10 mmol·L ⁻¹ , SDS de 60 mmol·L ⁻¹ e HCl de 300 mmol·L ⁻¹ e calcinado a 700 °C por 3 h na presença de ar.	75
Figura 49: EDS (a) e MEV (b) do filme obtido através da deposição por <i>casting</i> do sistema aquoso contendo concentração de Na ₂ WO ₄ de 90 mmol·L ⁻¹ , SDS de 60 mmol·L ⁻¹ e HCl de 300 mmol·L ⁻¹ e calcinado a 700 °C por 3 h na presença de ar.	76
Figura 50: Espectros Raman dos filmes obtidos através da deposição por <i>casting</i> do sistema aquoso contendo concentração de Na ₂ WO ₄ de (a) 10, (b) 30, (c) 50, (d) 90 e (e) 140 mmol·L ⁻¹ , SDS de 60 mmol·L ⁻¹ e HCl de 300 mmol·L ⁻¹ e calcinado a 700 °C por 3 h na presença de ar.	77
Figura 51: TGA do peróxido de tungstênio (—), WO ₃ comercial + H ₂ O ₂ (—) e do WO ₃ comercial (—) e DTG do peróxido de tungstênio (····).	80
Figura 52: Difrátograma do peróxido de tungstênio sintetizado no laboratório com seu respectivo padrão.	81
Figura 53: pH dos sistemas aquosos em função da concentração de PVAL nas temperaturas de 25 (▲) e 35°C (●). (a) sem e (b) com a presença de íons peroxotungstatos no meio.	82
Figura 54: condutividade dos sistemas aquosos em função da concentração de PVAL nas temperaturas de 15 (■), 25 (▲) e 35 °C (●). (a) sem e (b) com a presença de íons peroxotungstatos no meio.	84
Figura 55: potencial zeta sistemas aquosos em função da concentração de PVAL. (a) sem e (b) com íons peroxotungstatos no meio.	85

Figura 56: Espectros de Fluorescência dos sistemas aquosos em diferentes concentrações de PVAL sem a presença de íons peroxotungstatos usando pireno como sonda fluorescente. Inseto: Espectro de Fluorescência dos sistemas aquosos em diferentes concentrações de PVAL sem a presença de íons peroxotungstatos e pireno. Concentração de PVAL de 0,12 (□), 6(○), 12 (▲), 18 (▼) e 24 g·L ⁻¹ (●).....	87
Figura 57: Espectros de Fluorescência dos sistemas aquosos em diferentes concentrações de PVAL com a presença de íons peroxotungstatos usando pireno como sonda fluorescente. Concentração de PVAL de 0 (■), 0,12 (□), 12 (▲) e 24 g·L ⁻¹ (●).....	88
Figura 58: Espectros na região do UV-vis dos sistemas contendo PVAL em meio aquoso sem a presença de íons peroxotungstatos. Concentração de PVAL de 0,12 (—), 1,2 (—), 6 (—), 12 (—), 18 (—) e 24 g·L ⁻¹ (—).	89
Figura 59: Espectros na região do UV-vis dos sistemas contendo PVAL em meio aquoso sem a presença de íons peroxotungstatos. Concentração de PVAL de 0 (—), 0,12 (—), 1,2 (—), 6 (—), 12 (—), 18 (—) e 24 g·L ⁻¹ (—).....	90
Figura 60: Calor liberado com a adição isotérmica (25 °C) de PTA na solução de PVAL (a) e o calor liberado como uma função da razão de PTA/PVAL durante o processo titulométrico (b).	91
Figura 61: Curvas de SAXS dos sistemas PVAL/água (a) e PTA/PVAL/água (b). As Linhas vermelhas correspondem aos ajustes dos mínimos quadrados realizados de acordo com os modelos das Equações 13 (a) e 15 (b).....	93
Figura 62: Fotografias dos pós obtidos dos sistemas contendo concentração constante de íons peroxotungstatos e concentração de PVAL de (a) 0, (b) 0,12, (c) 12 e (d) 24 g·L ⁻¹ após permanecerem na estufa na temperatura de 80 °C por ~20 h.	96
Figura 63: Fotografias dos pós obtidos dos sistemas contendo concentração constante de íons peroxotungstatos e concentração de PVAL de (a) 0, (b) 0,12, (c) 12 e (d) 24 g·L ⁻¹ após serem calcinados à temperatura de 700 °C por 3 h na presença de ar.	97
Figura 64: Micrografias dos pós obtidos dos sistemas contendo concentração constante de íons peroxotungstatos e concentração de PVAL de (a,b) 0,12,	

(c,d) 12 e (e,f) 24 g·L ⁻¹ após serem calcinados à temperatura de 700 °C por 3 h na presença de ar.	98
Figura 65: Difrátogramas dos pós obtidos dos sistemas contendo concentração constante de íons peroxotungstatos com presença de PVAL na concentração de (a) 0,12, (b) 12 e (c) 24 g·L ⁻¹ após serem calcinados a 700 °C na presença de ar com seus respectivos padrões. ^{151,152}	99
Figura 66: Espectros Raman do (a) PVALcomercial em pó (a) e dos pós obtidos dos sistemas contendo concentração constante de íons peroxotungstatos (b) sem e (c) e com a presença de PVAL na concentração de 0,12 g·L ⁻¹	101
Figura 67: Espectros Raman do (a) WO ₃ comercial em pó e dos pós obtidos dos sistemas contendo concentração constante de íons peroxotungstatos (b) sem e com presença de PVAL nas concentrações de (c) 0,12 e (d) 24 g·L ⁻¹ após serem calcinados à temperatura de 700 °C por 3 h na presença de ar.	102
Figura 68: Gráfico de Tauc dos pós de óxido de tungstênio obtidos através dos sistemas contendo (a) somente PTA (b) PTA + PVAL 0,12 g·L ⁻¹ , (c) PTA + PVAL 12 g·L ⁻¹ e (d) PTA + PVAL 24 g·L ⁻¹	104
Figura A1.1: Absorbância do corante alaranjado de metila em diferentes concentrações em função do comprimento de onda na temperatura de 25 °C e pH 6 para determinação de concentração ótima de trabalho.....	123
Figura A2.1: Espectros RMN de hidrogênio obtidos a 25 °C para SDS (mmol·L ⁻¹) e tungstato/SDS nas concentrações de 70 e 100 mmol·L ⁻¹ SDS.....	125
Figura A3.1: Espectroscopia na região do infravermelho do (a) substrato Si/SiO ₂ usado para deposição dos sistemas precursores e dos pós comercial de (b) Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O e (c) óxido de tungstênio.....	127

Índice de Tabelas

Tabela 1: Coloração do óxido de tungstênio em função da estequiometria.	4
Tabela 2: Estruturas cristalinas do óxido de tungstênio e faixas de temperatura de estabilidade a 1 atm.	5
Tabela 3: Diferenças de estruturas obtidas dos sistemas contendo o precursor tungstato de sódio e o estruturante SDS em meio aquoso, em diferentes temperaturas de calcinação.	74
Tabela 4: Remoção do corante de alaranjado de metila em meio aquoso na presença do H ₂ O ₂ e dos filmes.....	79
Tabela 5: Parâmetros estruturais obtidos das Equações 18 e 20 através do ajuste das curvas de SAXS dos sistemas PVAL/água e PTA/PVAL/água a 25 °C.	94
Tabela 6: Tamanho dos cristalitos dos pós de óxido de tungstênio dos sistemas obtido contendo diferentes concentrações de PVAL.....	100
Tabela 7: Quantidades do azul de metileno (em % mássica) adsorvidas e degradadas usando os diferentes pós de óxido de tungstênio na temperatura de 25 °C e pH 6.....	105
Tabela A1.1: Remoção do corante alaranjado de metila sem a presença do catalisador usando o peróxido de hidrogênio como iniciador na temperatura de 25 °C e pH 6.....	124
Tabela A3.1: Região de emissão de raios X (eV) referentes aos elementos que podem estar presentes nos filmes nos espectros de energia dispersiva.....	126

Lista de Símbolos e Abreviaturas

cmc: concentração micelar crítica

d : espaçamento interplanar

DRX: difração de raios X

DTG: termogravimetria derivada

EDS: espectroscopia de energia dispersiva

E_g : *band gap* ou diferença de energia entre banda de valência e banda de condução

F_0 : intensidade da fluorescência na ausência do *quencher*

F : intensidade da fluorescência na presença do *quencher*

I_1 : intensidade de emissão da banda do pireno em um espectro de fluorescência em 372 nm

I_3 : intensidade de emissão da banda do pireno em um espectro de fluorescência em 383 nm

ITC: calorimetria de titulação isotérmica (ITC)

K : constante de quenching de Stern-Volmer

MEV: microscopia eletrônica de varredura

PTA: ácido peroxotúngstico

PVAL: álcool polivinílico

$[Q]$: concentração do *quencher*

R_g : raio de giro

SD^- : íon dodecilsulfato

SDS: dodecilsulfato de sódio

SLS: espalhamento de luz estático

TGA: análise termogravimétrica

UV-Vis: Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

ν : parâmetro de volume excluído de Flory

λ : comprimento de onda

ζ : potencial zeta

θ : ângulo de Bragg

Resumo

Neste trabalho foram estudados os comportamentos dos precursores de óxido de tungstênio, tungstato de sódio e ácido peroxotungstico, em meio aquoso, bem como a influência de um agente estruturante aniônico e um não iônico na estrutura, composição química e na atividade fotocatalítica do produto final. Sistemas aquosos contendo diferentes concentrações do precursor tungstato de sódio ($0-150 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) e concentração constante de dodecilsulfato de sódio (SDS, $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) apresentaram espécies com diferentes estruturas e números de coordenação, chamadas de poli(isotungstos). A interação com SDS foi observada por ressonância magnética nuclear de hidrogênio. Filmes foram obtidos por acidificação desses sistemas, deposição (*spin coating* e *casting* sobre silício) e calcinação (ar, 500 e 700 °C por 2 e 3 h). Os produtos, tungstato de sódio e politungstos de sódio ($\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$) são resultados da não conversão total do precursor em ácido túngstico. Essas espécies apresentaram baixo rendimento fotocatalítico para degradação de alaranjado de metila (AM). O método de deposição e a temperatura de calcinação influenciaram as características dos filmes, resultando em estruturas nano e micrométricas na forma de fractais, bastões, esferas e discos. Sistemas aquosos contendo concentração constante do precursor ácido peroxotúngstico (PTA, $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) e diferentes concentrações de álcool polivinílico (PVAL, $0,12-24 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), foram estudados em meio aquoso e convertidos posteriormente em pós por calcinação à 700 °C por 3 h. A interação, em meio aquoso, verificada por espalhamento de raios X em ângulo rasante e calorimetria isotérmica. A concentração de PVAL no meio aquoso influenciou na morfologia das estruturas, pois houve formação de nanodiscos e microcubos nos pós obtidos com sistemas contendo menor e maior concentração de PVAL, respectivamente. O uso do PTA como precursor permitiu a obtenção de óxido de tungstênio sem impurezas, fornecendo bom rendimento na degradação fotocatalítica do azul de metileno que chegou a ser 100% após 90 minutos sob iluminação com lâmpada UV-C.

Palavras-chave: química coloidal, fotocatalise, estruturação de óxido de tungstênio, ácido politúngstico, politungstato de sódio, dodecilsulfato de sódio, ácido peroxotúngstico, álcool polivinílico.

Abstract

In this work the behavior of the tungsten oxide precursors, sodium tungstate and peroxotungstic acid, in aqueous medium was studied, as well as the influence of an anionic and nonionic structuring agent on the structure, chemical composition and the photocatalytic activity of the final products. Aqueous systems containing different concentrations of sodium tungstate precursor ($0\text{-}150\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) and constant concentration of sodium dodecyl sulfate (SDS, $60\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) presented species with different structures and coordination numbers, named polyisotungstates. The tungstate/SDS interaction was observed by nuclear magnetic resonance of hydrogen. Films were obtained by acidification of these systems, followed by deposition (spin coating and casting on silicon) and calcination (air, 500 and $700\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 and 3 h). The products, sodium tungstate and sodium polytungstate ($\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$) are results of partial conversion of the precursor into tungstic acid. These species showed low photocatalytic yield for degradation of methyl orange (AM). The deposition method and the calcination temperature influenced the characteristics of the films, resulting in nano and micrometric fractal-like structures, rods and discs. Aqueous systems containing constant concentration of the peroxotungstic acid precursor (PTA, $6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) and different concentrations of poly(vinyl alcohol) (PVAL, $0.12\text{-}24\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) were studied in aqueous medium and subsequently converted into powders by calcination at $700\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h. The interaction in aqueous medium was verified by X-ray scattering at low angle and isothermal calorimetry. The concentration of PVAL influenced the morphology of the structures, since nanodiscs and microcubes were observed in the powders obtained with systems containing lower and higher concentration of PVAL, respectively. The use of PTA as precursor allowed to obtain tungsten oxide without impurities, providing a good yield in the photocatalytic degradation of methylene blue that reached 100% after 90 minutes under illumination with UV-C lamp.

Keywords: colloidal chemistry, photocatalysis, structuring of tungsten oxide, polytungstic acid, sodium polytungstate, sodium dodecyl sulfate, peroxotungstic acid, poly(vinyl alcohol).

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos muita atenção tem sido dada à obtenção de materiais objetivando resolver problemas ambientais¹ e também facilitar nosso dia-a-dia funcionando como materiais inteligentes.² Existem diversos materiais semicondutores que podem ser obtidos com essas características, tais como TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , ZnO e SnO_2 .³ Entre esses semicondutores o óxido de tungstênio tem sido amplamente estudado devido as suas propriedades crômicas.⁴

Os óxidos de tungstênio anidros e com diferentes graus de hidratação possuem fórmula geral WO_{3-x} e $\text{WO}_{3-x}\cdot y\text{H}_2\text{O}$,⁵ respectivamente, *band gap* que geralmente varia entre 2,5 e 3,2 eV, dependendo de fatores como estequiometria, estrutura cristalina, forma de organização e, também, da pureza do produto obtido.⁶ Essa característica torna esses óxidos sensíveis à radiação de baixa energia, na região visível do espectro eletromagnético, advindo daí importantes aplicações como no campo da fotocatalise.

Os principais métodos adotados na síntese de óxido de tungstênio na forma de filme e/ou pó são a anodização,⁷ a evaporação térmica,⁸ a deposição química de vapor⁹ e as sínteses em fase líquida, conhecidas como eletrodeposição,¹⁰ hidrotérmica¹¹ e sol-gel.¹² Dentre os métodos de obtenção de óxido de tungstênio, o método sol-gel tem sido muito utilizado, pois esta técnica de síntese permite controlar tamanho e forma das estruturas e também é um método de baixo custo.¹³ Esta técnica envolve a conversão de uma solução de um precursor molecular em um sol passando a gel, no qual é posteriormente seco transformando-se em um material cristalino.¹⁴

Na síntese de óxido de tungstênio pelo método sol-gel os precursores tradicionais são os alcóxidos de tungstênio,¹⁵ porém variações da técnica permitem o uso de outros precursores como o ácido túngstico,¹⁶ o tungstato de amônio¹⁷ e o ácido peroxotúngstico (PTA).¹⁸ Os precursores podem ser adquiridos na sua forma final ou obtidos através de outras substâncias que contém o tungstênio em sua fórmula, por exemplo: cloreto de tungstênio, para obtenção do alcóxido de tungstênio;¹⁹ tungstato de sódio para obtenção do

ácido túngstico;²⁰ tungstênio ou ácido túngstico para obtenção do ácido peroxotúngstico.^{21,12}

No método sol-gel, além do precursor, é possível também adicionar outros componentes que tem como função agir como agentes estruturantes. Essas substâncias se organizam em meio solvente, sob certas condições de temperatura, pH, força iônica e se ligam ao precursor, forçando o mesmo a se distribuir de acordo com essa organização. Muitos estruturantes são surfactantes como o polietileno glicol,²² P123,¹² F127,²³ triton X²⁴ e brometo de cetiltrimetilamônio²⁵ ou outros compostos orgânicos com capacidade de se ligar ao precursor.^{16,26}

Estudos sobre a caracterização de óxido de tungstênio, tanto na forma de filme quanto na de pó, pelo método sol-gel, são encontrados na literatura. Por outro lado, os diversos trabalhos que utilizam esta técnica não acompanham o processo de estruturação em meio líquido. Alguns trabalhos citam estudos como precursor ácido túngstico em meio aquoso, sem relacionar estruturas de filmes ou pó de óxido de tungstênio.^{27,28} Outros artigos citam erroneamente que o óxido de tungstênio pode formar solução verdadeira em água.²⁹

Neste trabalho foram estudados os processos de obtenção de filmes e pós de óxido de tungstênio pelo método sol-gel, com 2 tipos de sistemas: o primeiro, constituído do precursor ácido túngstico, em diferentes concentrações tendo como o estruturante o dodecilsulfato de sódio em concentração constante; no segundo, sintetizamos ácido peroxotúngstico e usamos esse precursor com concentração constante, tendo o álcool polivinílico com diferentes concentrações como agente estruturante.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar as características físico-químicas de sistemas aquosos, tendo como precursores o ácido túngstico e ácido peroxotúngstico (PTA) e como agentes estruturantes o surfactante aniônico dodecilsulfato de sódio e o não iônico álcool polivinílico, e a influência dessas espécies na estrutura do óxido de tungstênio.

2.2 Objetivos específicos

- Obter sistemas aquosos tendo como precursor o ácido túngstico em diferentes concentrações e como agente estruturante o surfactante aniônico dodecilsulfato de sódio com concentração constante;
- Obter sistemas aquosos tendo como precursor o ácido peroxotúngstico com concentração constante e como agente estruturante o polímero álcool polivinílico em diferentes concentrações;
- Caracterizar em meio aquoso os sistemas descritos acima através de medidas de pH, condutividade, fluorescência, UV-vis, calorimetria de titulação isotérmica e espalhamento de raios X em ângulo rasante (SAXS) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (H^1 NMR);
- Obter filmes e pós nano e microestruturados de óxido de tungstênio a partir dos sistemas aquosos estudados;
- Caracterizar química e estruturalmente os filmes e os pós obtidos através das técnicas de análise termogravimétrica (TGA), termogravimetria derivada (DTG), espectroscopia Raman, espectroscopia na região do infravermelho, difração de raios X (DRX), espectroscopia de reflectância difusa, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS);
- Avaliar a influência das diferentes condições de concentração dos precursores e dos agentes estruturantes na morfologia, cristalinidade, estequiometria e no desempenho fotocatalítico na região UV-C (100-280 nm) do produto final.

3. ESTADO DA ARTE

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os estudos referentes à estruturação dos óxidos de tungstênio pelo método sol-gel, com sistemas aquosos contendo precursores destes com diferentes agentes estruturantes. Também será discutida a influência do estruturante nas características do filme/pó de óxido de tungstênio obtido.

3.1 Estruturas do óxido de tungstênio

Os óxidos de tungstênio são materiais semicondutores tipo-n e possuem estequiometrias que se situam entre WO_2 e WO_3 , normalmente designados como WO_{3-x} , onde x varia entre 0 e 1, sendo que o WO_3 é o mais encontrado na literatura.³⁰ Os óxidos de tungstênio também podem possuir água em suas estruturas cristalinas, apresentando-se nas formas $WO_3 \cdot 2H_2O$, $WO_3 \cdot 1,6H_2O$, $WO_3 \cdot H_2O$, $WO_3 \cdot 0,75H_2O$, $WO_3 \cdot 0,6H_2O$, $WO_3 \cdot 0,5H_2O$ e $WO_3 \cdot 0,33H_2O$.^{4,31,32} Em alguns casos, a nomenclatura do óxido de tungstênio difere da usual, por exemplo, em alguns trabalhos encontrados o óxido de tungstênio é chamado de ácido tungstico e possui fórmula igual aos óxidos de tungstênio hidratado, ou seja, $WO_3 \cdot nH_2O$, onde $n=1/3, 1$ ou 2 .³³ O óxido de tungstênio se apresenta também na forma não estequiométrica, ou seja, a razão O/W não gera um número inteiro como o $W_{32}O_{84}$ ($WO_{2,62}$), W_3O_8 ($WO_{2,66}$) $W_{18}O_{49}$ ($WO_{2,72}$), $W_{17}O_{47}$ ($WO_{2,76}$), W_5O_{14} ($WO_{2,8}$) $W_{24}O_{68}$ ($WO_{2,83}$), $W_{20}O_{58}$ ($WO_{2,90}$), $W_{25}O_{73}$ ($WO_{2,92}$) e $W_{40}O_{118}$ ($WO_{2,95}$).³⁴⁻³⁷

A cor que o óxido de tungstênio pode assumir depende, além da pureza do material, da estequiometria, e a Tabela 1 mostra alguns exemplos.

Tabela 1: Coloração do óxido de tungstênio em função da estequiometria.³⁸

Fórmula	Razão O/W	Cor
WO_3	3,00	Amarelo
$W_{20}O_{58}$	2,90	Azul-violeta
$W_{18}O_{49}$	2,72	Avermelhado-violeta
WO_2	2,00	Marron

O óxido de tungstênio com estequiometria WO_3 é o mais encontrado na literatura, e, independente do método de obtenção, a coloração característica é

o amarelo como é mostrado na Tabela 1. A cor de um material é sempre originada da interação da luz visível com o material devido às transições eletrônicas que acontecem. O WO_3 possui cor amarela porque absorção de luz ocorre entre 387 e 495 nm (entre o azul e o ultravioleta), com isso após a reflexão observamos sua cor característica.

A temperatura é um parâmetro importante na estrutura dos óxidos de tungstênio, pois a fase cristalina majoritária dependerá da temperatura em que o material é processado. Entre as fases mais comuns de serem encontradas estão a monoclinica, hexagonal, triclinica, ortorrômbica, tetragonal e cúbica. A fase hexagonal é metaestável e se transforma em fase monoclinica quando é calcinada em temperatura acima de 400 °C.^{4,39} A Tabela 2 mostra as fases cristalinas dos óxidos de tungstênio e as faixas de temperatura em que são estáveis.

Tabela 2: Estruturas cristalinas do óxido de tungstênio e faixas de temperatura de estabilidade a 1 atm. Adaptado de Zheng *et. al.*⁴

	Fase Cristalina	Temperatura (°C)
$\epsilon\text{-WO}_3$	Monoclinica II	<-43
$\delta\text{-WO}_3$	Triclinica	-43 a 17
$\gamma\text{-WO}_3$	Monoclinica I	17 a 330
$\beta\text{-WO}_3$	Ortorrômbica	330 a 740
$\alpha\text{-WO}_3$	Tetragonal	> 740

O WO_3 possui arranjo octaédrico, onde o tungstênio localizado no centro está ligado a seis átomos de oxigênio e cada um desses octaedros se liga uns aos outros através dos oxigênios formando estruturas tridimensionais como mostra a Figura 1.^{20,40-42} Essa estrutura é conhecida como estrutura perovskita.

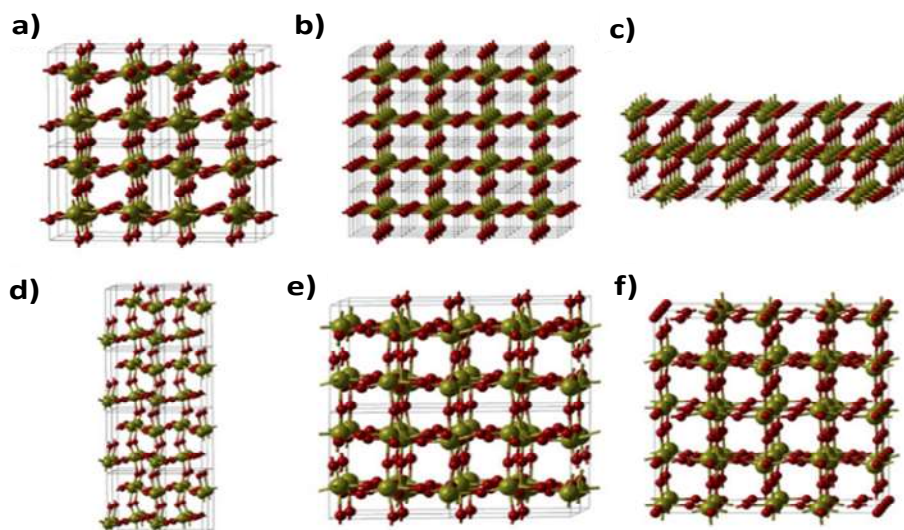


Figura 1: Modelos de estruturas de WO_3 monoclinico em temperatura ambiente (a), cúbico (b), tetragonal (c), monoclinico em baixa temperatura (d), triclinico (e) e ortorrômbico (f). As esferas maiores verde representam o tungstênio e as menores vermelhas representam o oxigênio.^{4,43}

3.2 Principais características e aplicações do óxido de tungstênio

Os óxidos de tungstênio possuem características que fazem com que sejam bastante explorados em diversas áreas da Química, Física e da Medicina. Os óxidos de tungstênio possuem propriedades ópticas,^{1,44,45} elétricas,^{44,45} químicas,^{46,47} fazendo que ele seja usado como janela inteligente,^{2,48} sensor de gás,^{1,49,50} catalisador para produção de hidrogênio,^{51,52} dispositivo eletrocromico,⁴⁵ célula solar⁵³ e fotocatalisador.⁵⁴ Uma das aplicações mais exploradas usando filmes/pós de óxido de tungstênio^{8,55} é na fotocatalise devido ao seu *band gap*, que varia entre 2,5 e 3,2,^{43,56,57} que se aproxima do valor adequado para essa finalidade, conforme pode ser observado na Figura 2, adaptada do Artigo do Grätzel de 2001.⁵⁶

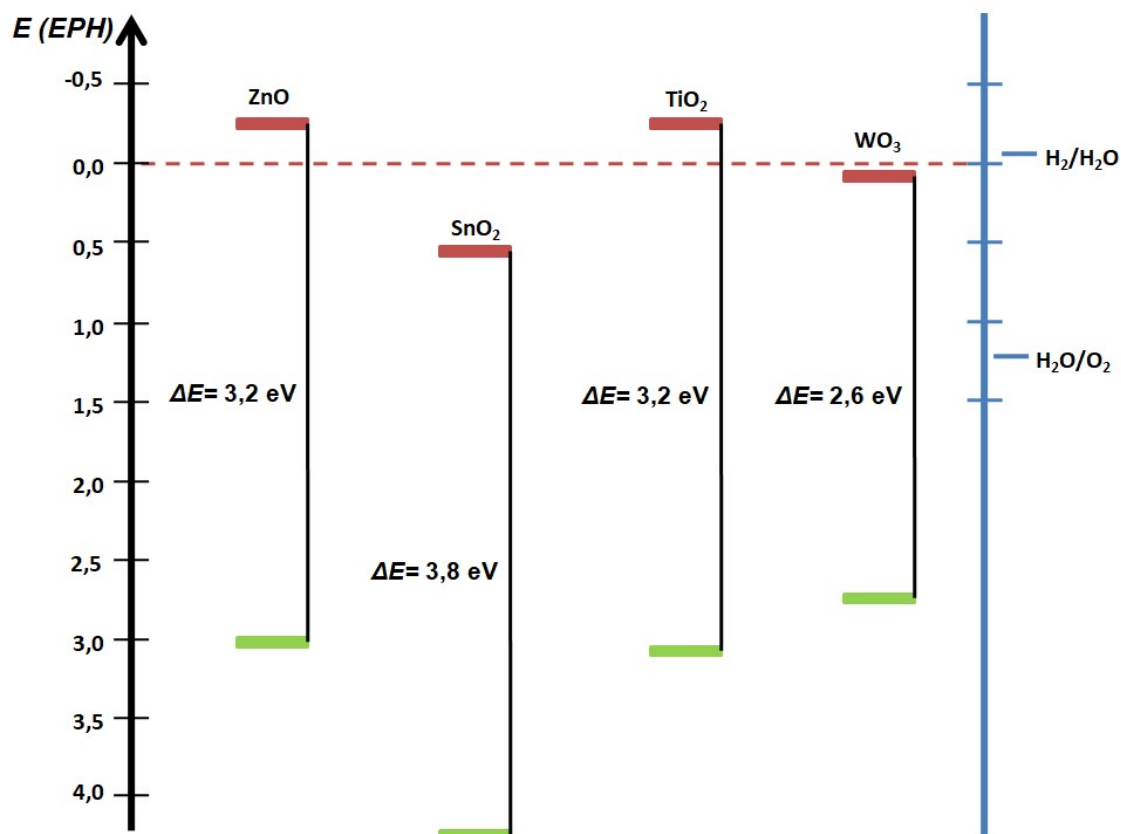


Figura 2: Níveis de energia da banda de condução e da banda de valência de alguns semicondutores em pH 1. Adaptado de Grätzel.⁵⁶

Para que o semicondutor possa agir como fotocatalisador, o potencial de redução da banda de condução deste deve ser menor que o potencial de redução da espécie a ser reduzida. No caso do óxido de tungstênio, é possível perceber que o potencial da banda de condução do WO_3 é levemente maior que o potencial de redução do H_2/H_2O . Por outro lado, o potencial de redução da banda de valência deve ser maior que o potencial de redução da espécie a ser oxidada. Observa-se que, no caso do WO_3 , o potencial de redução da banda de valência é muito mais positivo que o potencial de redução do H_2O/O_2 . A primeira condição faz com que a obtenção de hidrogênio e oxigênio a partir da água não seja um processo espontâneo nessas condições. O óxido de tungstênio, porém, é capaz de foto-oxidar muitos poluentes orgânicos, tais como corantes têxteis e microorganismos.⁴ Uma ilustração simplificada desse processo pode ser observada na Figura 3.

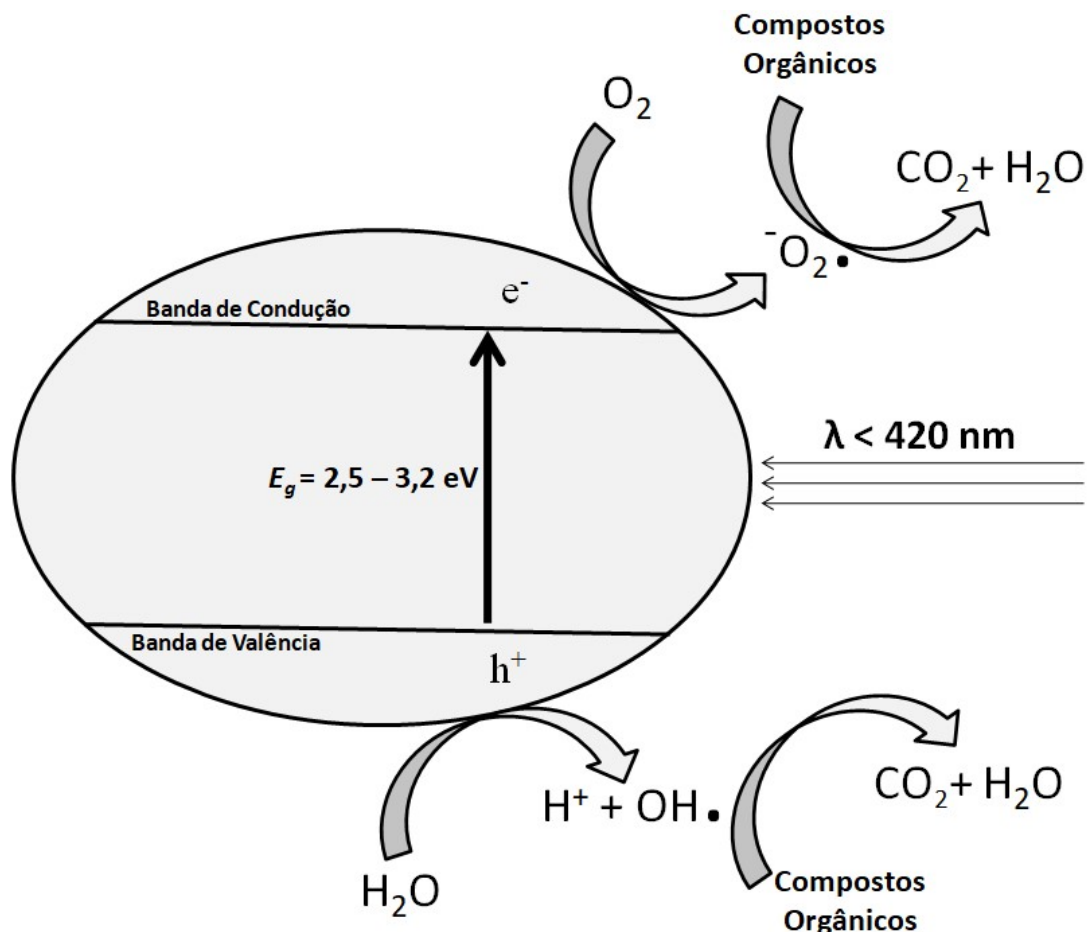
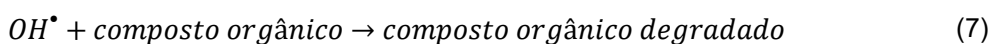


Figura 3: Representação ilustrativa de um semicondutor em um processo fotocatalítico de degradação de poluentes em meio aquoso. Adaptado de Zhang *et. al.*⁵⁸

Um sistema fotocatalítico heterogêneo é formado por partículas de um semicondutor em contato com o meio líquido ou gasoso. Semicondutores intrínsecos possuem estrutura eletrônica caracterizada por uma banda de valência preenchida e uma banda de condução vazia podendo ser utilizados como fotocatalisadores em processos redox.⁵⁹ Quando um fóton com energia $h\nu$ incide sobre um semicondutor com energia superior à energia do *band gap*, um elétron do semicondutor (e^-) é promovido, da banda de valência para banda de condução, deixando uma lacuna vazia (h^+). Em materiais condutores, as cargas produzidas são imediatamente recombinadas. Em semicondutores, uma parte destes elétrons e lacunas excitados difunde para a superfície do semicondutor e participa de reação química com moléculas adsorvidas, doadoras ou aceitadoras de elétrons. As lacunas, positivas, podem oxidar moléculas doadoras de elétrons, como H_2O ou OH^- , enquanto que os elétrons da banda de condução podem reduzir moléculas aceitadoras de elétrons, como

o O_2 .⁵⁷⁻⁶⁰ Para uma reação de fotocatalise podem ser usados também compostos de sacrifício, que são usados para gerarem espécies que podem atuar como oxidantes ou redutores. De acordo com a literatura os mecanismos de reação de uma fotocatalise heterogênea usando o óxido de tungstênio como fotocatalisador são mostrados nas equações a seguir.^{54,61}



3.3 Métodos de obtenção de óxido de tungstênio

O óxido de tungstênio pode ser obtido através de diversos processos, diferenciados entre físicos e químicos. Entre os processos físicos podem ser citados a evaporação térmica^{8,62,63} e *sputtering* não reativo⁶⁴; entre os processos químicos podem ser citados a deposição química de vapor (CVD),^{65,66} deposição em camadas atômica (ALD)⁶⁷ e as diversas sínteses em fase líquida, tais como a anodização,^{7,68} pulverização seguida de pirólise (*spray pyrolysis*),⁴⁵ *electrospinning*,^{69,70} eletrodeposição,² método hidrotérmico⁷¹ e método sol-gel.^{16,17,54} Dentre os métodos de obtenção de óxido de tungstênio, iremos focar a revisão da literatura no método sol-gel porque permite obter, além de filmes, óxido de tungstênio na forma de pó.

3.3.1 Método sol-gel

Na obtenção de óxido de tungstênio pelo método sol-gel é necessário o uso de um precursor do óxido, em meio aquoso ou alcoólico, a temperatura ambiente.^{4,24} Os sóis formados são dispersões de partículas coloidais (partículas com diâmetros de 1-100 nm) em um líquido e o gel resultante é uma rede rígida interconectada com poros de dimensões submicrométricas e

cadeias poliméricas.^{4,72} A Figura 4 mostra a representação esquemática da evolução do sistema em um processo sol-gel.^{73,74}

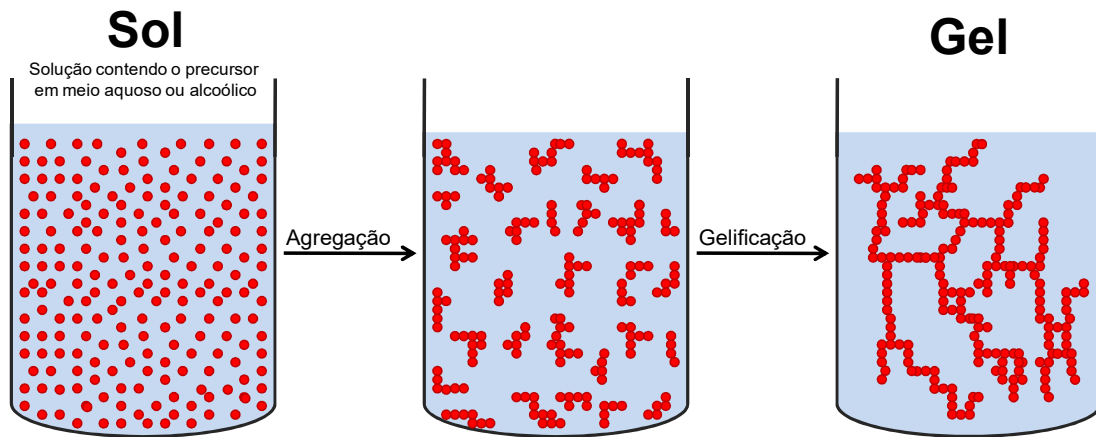
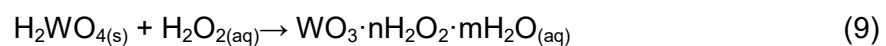
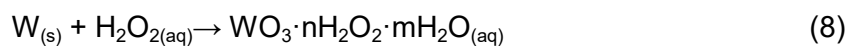


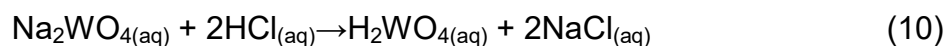
Figura 4: Representação esquemática da evolução do sistema em um processo sol-gel.

Os precursores utilizados para obtenção de óxido de tungstênio são o ácido peroxotúngstico (PTA, $WO_3 \cdot xH_2O_2 \cdot yH_2O$),²⁴ ácido túngstico (H_2WO_4),¹⁶ tungstato de amônio¹⁷ e os alcóxidos de tungstênio ($W(OR)_6$).¹⁹

O ácido peroxotúngstico, por exemplo, pode ser obtido através da reação do tungstênio (W) ou ácido túngstico com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como mostra as Equações 8 e 9.^{21,12}



O ácido túngstico pode ser obtido através da reação do tungstato de sódio (Na_2WO_4) e HCl (ácido clorídrico) como pode ser observado na Equação 10.²⁰



Neste caso, o uso de tungstato de sódio para obtenção do precursor pode afetar a pureza do óxido de tungstênio, pois durante o processo de calcinação, o tungstato de sódio que não foi convertido em ácido túngstico

reage com óxido de tungstênio produzindo uma mistura de politungstatos de sódio, principalmente $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$.^{75,76} A presença do $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, que possui o *band gap* de 3,2 eV,^{54,57} valor que está maior que o *band gap* do óxido de tungstênio, pode dificultar o seu uso como fotocatalisador.

O alcóxido de tungstênio pode ser obtido através de diversos métodos, entre esses, pode ser citada a reação entre o hexacloreto de tungstênio (WCl_6) e álcool (R-OH), que pode ser o metanol, etanol e o isopropanol, como mostra a Equação 11.¹⁹



O processo hidrotérmico é uma técnica de obtenção de óxido de tungstênio, em meio aquoso ou alcoólico, que se aproxima do método sol-gel, inclusive utiliza na síntese os mesmos precursores.²⁰ O que diferencia uma técnica da outra é que no método hidrotérmico o óxido de tungstênio é obtido no meio líquido após o aquecimento a uma determinada temperatura,⁷¹ às vezes sob pressão, sem necessidade de posterior calcinação. Neste caso, o óxido de tungstênio se encontra no sistema em forma de precipitado ou em dispersão coloidal, com isso a maior parte dos estudos da obtenção de óxido de tungstênio pelo método hidrotérmico são de pós e não há necessidade de calciná-los.⁷⁷ Diferente do hidrotérmico, o método sol-gel é usado para produzir tanto pós quanto filmes e os estudos dos sistemas precursores podem auxiliar na obtenção de óxidos de tungstênio com morfologia e estrutura cristalina definidas.^{54,78,79}

3.3.2 Ácido peroxotúngstico (PTA)

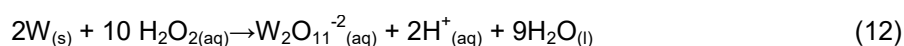
O ácido peroxotúngstico (PTA) é um dos precursores de óxido de tungstênio, e é também relatado na literatura como ácido peroxopolitúngstico (PPTA). Este precursor pode ser comprado comercialmente ou obtido através da reação entre o tungstênio⁸⁰ ou ácido túngstico⁸¹ e o peróxido de hidrogênio, conforme foi observado nas Equações 8 e 9.

Estudos mostraram diferentes estruturas para o PTA, dependendo do precursor usado para sua obtenção (tungstênio ou ácido túngstico) e da razão

precursor e peróxido usada na reação, sendo geralmente relatada como $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.^{82,83}

O tungstênio, quando dissolvido em peróxido de hidrogênio (Equação 8) forma uma solução aquosa contendo o PTA, totalmente solúvel no meio,^{84,85} mas ao evaporar todo solvente através de seu aquecimento ocorre a formação de um sólido amorfo amarelo que não se dissolve novamente em água.^{84,86,87}

Há relatos na literatura de que o produto formado solúvel em água obtido através da reação entre o tungstênio ou ácido túngstico e peróxido de hidrogênio possui a fórmula $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$,⁸⁸⁻⁹⁰ com isso a Equação 8, por exemplo, pode ser reescrita da seguinte forma:



A fórmula do molecular do $\text{W}_2\text{O}_{11}^{-2}$ também pode ser escrita como $[(\text{O}_2)_2\text{W}(\text{O}) \cdot \text{O} \cdot \text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]^{-2}$ ou $[\text{W}_2(\text{O})_3(\text{O}_2)_4]^{-2}$.^{82,83,85,91-95}

Com base no relato anterior podemos concluir que o produto formado em meio aquoso é o ânion peroxotungstato ($\text{W}_2\text{O}_{11}^{-2}$), derivado do ácido peroxotungstico ($\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$), o qual é bastante solúvel em meio aquoso quando há excesso de peróxido de hidrogênio, tornando o pH em torno de 1.⁸² A fórmula estrutural do íon peroxotungstato pode ser observada na Figura 5.

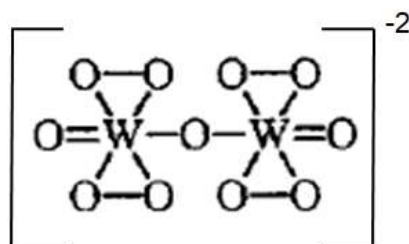


Figura 5: Fórmula estrutural do íon peroxotungstato.⁹⁰

A solução aquosa contendo os íons $\text{W}_2\text{O}_{11}^{-2}$ é termodinamicamente instável, então o excesso de peróxido de hidrogênio pode garantir sua estabilidade somente por alguns dias, pois depois ele se decompõe, se tornando insolúvel em água. A fórmula informada no início desse subcapítulo ($\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) pode nos confundir um pouco quando se estuda a

obtenção do PTA, pois muitos autores afirmam que essa é fórmula do PTA e que ele é solúvel em meio aquoso, mas não discutem porque ele se torna insolúvel após a formação de pó do mesmo. Por outro lado, como foi discutido por último nesse subcapítulo, outros autores afirmam que a fórmula do PTA é $H_2W_2O_{11}$. Com base na junção de diversas visões sobre o estudo do PTA é possível chegar à conclusão de que o PTA realmente é o $H_2W_2O_{11}$; e o $WO_3 \cdot xH_2O_2 \cdot yH_2O$ pode ser considerado uma espécie de peróxido de tungstênio hidratado, e é o produto formado a partir da decomposição do PTA, no qual é formado através de ânions peroxotungstatos por ligação de hidrogênio, conforme é mostrado no esquema da Figura 6.

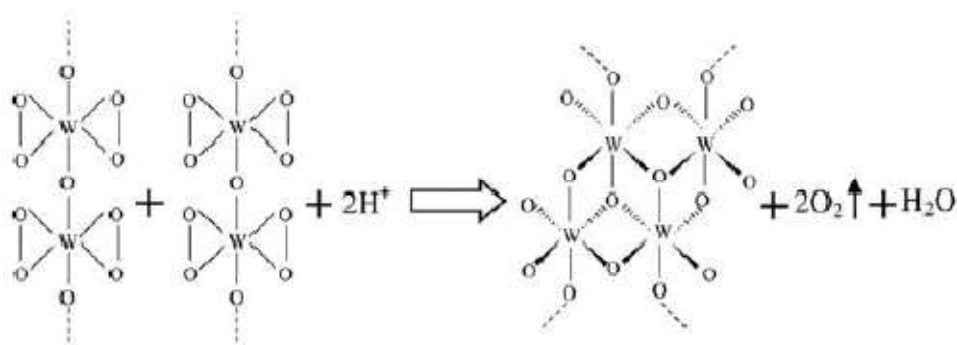


Figura 6: Formação do peróxido de tungstênio hidratado a partir dos íons $W_2O_{11}^{2-}$ em meio aquoso. ^{84,91}

3.3.3 Agentes estruturantes em sistemas contendo precursores de óxido de tungstênio

A adição de agente estruturante aos sistemas contendo precursor de óxido de tungstênio pode mudar as características do meio, bem como a conformação estrutural do precursor usado no meio aquoso ou alcoólico. É esperado também que com a presença do agente estruturante no meio haja ligações/interações do mesmo com o precursor de óxido de tungstênio, fazendo com que se forme uma grande rede polimérica no sistema aquoso. As mudanças das condições do meio, força iônica principalmente, fazem com que a solubilidade do precursor seja facilitada ou dificultada.⁹⁶

A interação do estruturante com o precursor vai depender das características do último, pois o estruturante poderá interagir com o tungstênio

do precursor, se o estruturante adicionado possuir carga negativa, ou com o oxigênio do precursor, se o estruturante adicionado possuir carga positiva.⁹⁷⁻⁹⁹

Geralmente os agentes estruturantes são surfactantes ou compostos orgânicos capazes de se ligarem ao precursor tornando possível formar nano e micro estruturas com morfologias que dependerão do modo de preparo, do tipo e da concentração do precursor, das características do solvente, da temperatura e das características e concentração do agente estruturante adicionado.^{25,99}

A escolha do agente estruturante deve ser criteriosa, pois, além de influenciar a morfologia e na estrutura cristalina do óxido formado, influenciará também na porosidade, tamanho e contorno de grãos do produto final. Além disso, em filmes suportados, pode também melhorar a adesão do sistema precursor ao substrato.^{23,25}

A maior parte dos agentes estruturantes adotados são os surfactantes, nos quais são moléculas anfifílicas, ou seja, moléculas que contém grupos hidrofílicos e hidrofóbicos e que podem formar diferentes tipos de estruturas agregadas na solução.¹⁰⁰ Na obtenção de óxido de tungstênio, normalmente os pesquisadores optam preferencialmente por estruturantes não iônicos, tais como Polietileno Glicol (PEG), Brij, Triton x. Neste trabalho os agentes estruturantes adotados foram o surfactante aniônico dodecilsulfato de sódio e o polímero álcool polivinílico.

3.3.4 Dododecilsulfato de sódio (SDS)

O dododecilsulfato de sódio é um surfactante aniônico com massa molar de $288,37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e sua fórmula estrutural é mostrada na Figura 7.

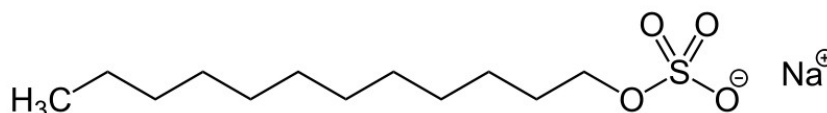


Figura 7: Fórmula estrutural do dodecilsulfato de sódio.

A concentração micelar crítica (cmc) do SDS em água, a qual pode ser determinada através de medidas de condutividade, espalhamento de luz

estático, viscosidade e fluorescência, é $8,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, e diminui com o aumento da força iônica do meio. Neste trabalho usou-se $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ SDS, bem acima da cmc que, em presença do tungstato de sódio e o HCl deve estar na forma de micelas.⁷⁹⁻⁸¹

Para sistemas contendo SDS em meio aquoso, a condutividade aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração de SDS.¹⁰¹ Com a adição de um precursor de óxido de tungstênio como o tungstato de sódio no meio aquoso contendo o SDS é esperado que a condutividade do surfactante diminua, pois como é aniônico ele deverá se ligar com o tungstênio central do tungstato de sódio, no qual fica no entorno da superfície negativa das micelas do SDS, e essa carga negativa da superfície do SDS pode ser confirmada através de medidas de potencial zeta.¹⁰²

O SDS como agente estruturante em meio aquoso é usado, além da obtenção do óxido de tungstênio pelo método sol-gel, também para obter outros semicondutores nanoestruturados como o óxido de níquel (NiO),¹⁰³ pentóxido de tântalo (Ta_2O_5),¹⁰⁴ dióxido de vanádio (VO_2),¹⁰⁵ dióxido de estanho (SnO_2)¹⁰⁶ e dióxido de zircônio (ZnO_2)¹⁰⁷ com diferentes morfologias, nas quais dependem do precursor e da rota de síntese usada no preparo. Igualmente ao óxido de tungstênio, não há relato de estudo em relação aos sistemas aquosos contendo o precursor desses semicondutores e o SDS.

3.3.5 Álcool polivinílico (PVAL)

O álcool polivinílico é obtido da hidrólise parcial ou total do poli acetato de vinila (PVA) e é um produto semicristalino. A estrutura parcialmente hidrolisada e é mostrada na Figura 8.¹⁰⁸

As suas características de solubilidade em água dependem do grau de hidrólise, da estrutura cristalina e da massa molar.

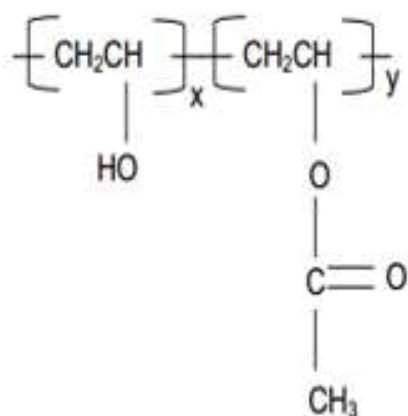


Figura 8: Fórmula estrutural do álcool polivinílico.

Diferentemente do sistema aquoso formado pelo surfactante aniônico e o precursor de óxido de tungstênio, cujo grupo SD^- se liga ao tungstênio, é esperado que em um sistema aquoso formado pelo precursor de óxido de tungstênio e o PVAL, o mesmo interaja com os oxigênios ligados ao átomo central através de ligações de hidrogênio como é proposto por Wang *et. al.*¹⁰⁹

Sendo o PVAL um polímero (sintético) podem ser obtidos, além de pós e filmes nanoestruturados, também membranas contendo nanopartículas de óxido de tungstênio. O *Electrospinning*.^{60,91-93} é um método bastante usado para obtenção de filmes de óxido de tungstênio através da estruturação em meio aquoso usando o PVAL.

Não foram encontrados na literatura estudos sobre estruturação em meio aquoso com precursores de óxido de tungstênio e PVAL, sendo assim, nosso trabalho tem uma função importante para saber qual a relação entre a concentração do PVAL e as diferentes morfologias e estruturas cristalinas de óxido de tungstênio formados.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Materiais

Nos experimentos foram utilizados tungstato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), tungstênio (W), ácido clorídrico (HCl), hidróxido de amônio (NH_4OH), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), álcool polivinílico (PVAL), dodecilsulfato de sódio (SDS), pireno, óxido de tungstênio, sulfato de sódio, NaOH, acetona, álcool etílico, alaranjado de metila e azul de metileno. O substrato utilizado para preparação dos filmes foi o silício (100). O HCl 37,0%, H_2O_2 30,0% e o SDS foram adquiridos da Synth. O $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_4OH e a acetona foram adquiridos da Fmaia® com 99,0%, 28,0% e 99,5% de pureza, respectivamente. O tungstênio e o óxido de tungstênio foram adquiridos da Aldrich® com 99,9% e 99,0% de pureza, respectivamente. Dessa marca também é a água deuterada utilizada nos ensaios de RMN. Álcool polivinílico, com grau de hidrólise entre 86,5 e 89,5% e massa molar entre 146×10^3 - 186×10^3 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, bem como o NaOH com 97,0% de pureza foram adquiridos da Vetec. O Pireno foi adquirido da Sigma com 99,9% de pureza e o álcool etílico, com 99,5% de pureza, da Nuclear. O alaranjado de metila e o azul de metileno foram adquiridos da Merck. A água utilizada para preparação dos sistemas usada foi a ultrapura (Milli-Q com resistividade 18 $\text{M}\Omega\text{cm}$).

4.2 Preparação dos sistemas aquosos contendo o precursor tungstato de sódio

Para este experimento foram preparados sistemas aquosos contendo diferentes concentrações de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0-150 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) e concentrações constantes de SDS e HCl, 60 e 300 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente.

O procedimento de preparação ocorreu da seguinte maneira:

- Preparou-se sistemas aquosos de tungstato de sódio nas concentrações desejadas juntamente com o SDS;
- Deixou-se os sistemas aquosos sob agitação por 30 minutos;
- Adicionou-se, sob agitação, 1,3 mL de HCl (37%) gota-a-gota e deixou-se os sistemas aquosos por mais 30 minutos sob agitação.

Nos sistemas aquosos onde houve formação de precipitado após a adição do ácido, foram obtidos pós do mesmo através da remoção do sobrenadante e secagem em estufa por 2 h a 110 °C. A estabilidade térmica desses pós foi determinada através de Análise termogravimétrica (TGA).

4.3 Obtenção de óxido de tungstênio na forma de filmes

Para a obtenção dos filmes através da deposição dos sistemas aquosos contendo o tungstato de sódio, SDS e HCl foi utilizado silício (100) recoberto com uma camada de 50 nm de óxido de silício (Si/SiO₂) como substrato.

A limpeza dos substratos, antes da deposição dos sistemas aquosos, ocorreu através das seguintes etapas:

- imersão em etanol por 15 minutos e enxágüe com água purificada;
- imersão em acetona 15 minutos e enxágüe com água purificada;
- imersão em álcool etílico por 15 minutos e enxágüe com água purificada;
- imersão em água Milli-Q por 15 minutos;
- secagem em estufa por 1 h a 110 °C.

As deposições dos sistemas aquosos nos substratos ocorreram através de dois métodos: *spin coating* e *casting*.

A deposição dos sistemas precursores por *spin coating* foi feita no equipamento *Spinner* Modelo Convac 1001 HK na sala limpa do laboratório de microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS. A velocidade de rotação dos substratos foi de 1000 rpm e o tempo foi de 45 segundos.

Após a deposição os filmes foram colocados para secar em uma estufa a 110 °C por 1 h e calcinados em um forno tubular horizontal em presença de ar na temperatura de 500 °C por 2 h e 700 °C por 3 h.

Os filmes obtidos por *casting* foram feitos em substratos, que foram colocados em placas de petri com uma área de 8 cm². Os sistemas precursor/estruturante foram adicionados (~10 mL) e deixados em repouso por 72 h. Após esse período, as placas de petri contendo os substratos e os sistemas aquosos foram colocadas em uma estufa na temperatura de 60 °C por 6 h. Os filmes foram calcinados em presença de ar na temperatura de 700 °C por 3 h.

A Figura 9 mostra um esquema de ilustrativo do procedimento adotado na formação dos filmes de óxido de tungstênio a partir dos sistemas aquosos contendo o tungstato de sódio, SDS e HCl.

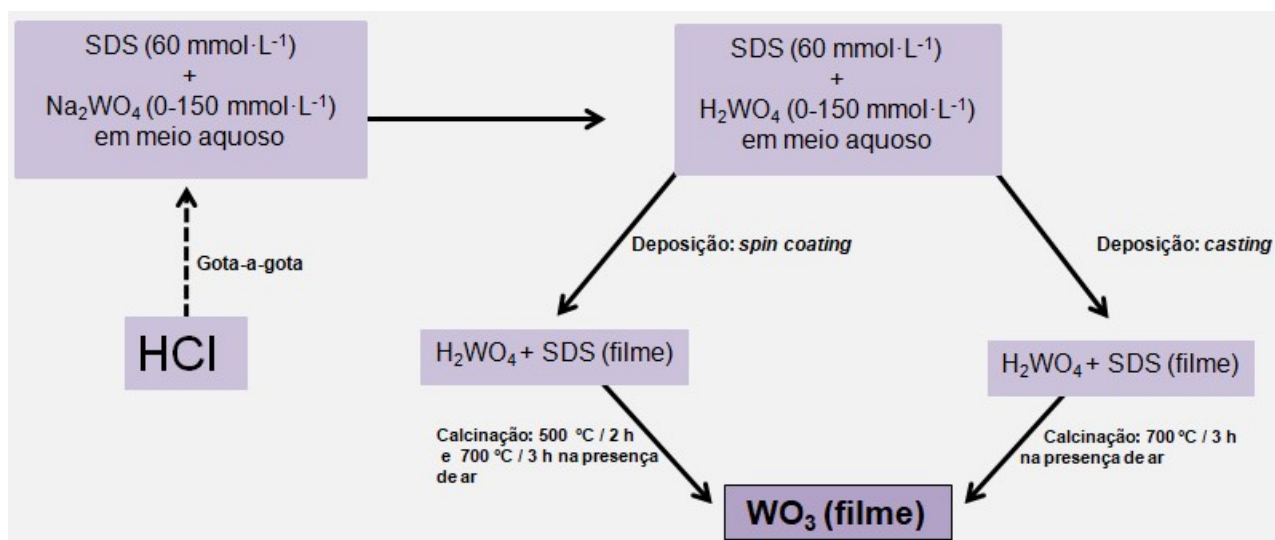


Figura 9: Ilustração do procedimento adotado na formação dos filmes de óxido de tungstênio partindo dos sistemas aquosos contendo tungstato de sódio, SDS e HCl.

4.4 Experimento preliminar: interação entre tungstato de sódio e ácido clorídrico

Na tentativa inicial de preparar os sistemas aquosos contendo tungstato de sódio, HCl e SDS foram usadas concentrações de tungstato de sódio de 0 a 70 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e concentração constante de HCl de 150 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Esse experimento foi realizado da seguinte maneira:

- Preparou-se 1 L de solução de HCl na concentração de 150 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (solução 1);
- Preparou-se 500 mL de solução de $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na concentração de 100 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (solução 2);
- Nesses sistemas iniciais a tentativa foi preparar 100 mL de soluções contendo o tungstato de sódio e HCl pelo método da diluição das soluções 1 e 2, realizar as análises em meio aquoso e por fim adicionar o SDS no meio, cuja concentração seria de 30 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, e por fim realizar novamente as análises em meio aquoso para verificar a influência do estruturante no meio;

- O experimento foi abortado antes da adição de SDS no meio porque ao adicionar a solução de HCl no meio aquoso contendo o tungstato de sódio houve a formação instantânea de um precipitado branco, impossibilitando a continuidade do trabalho;
- Separou-se os precipitados dos sistemas aquosos através da remoção do sobrenadante. O corpo de fundo foi coletado e levado a estufa por 2 h à 110 °C;
- Após retirar os corpos de fundo da estufa foi observado que houve a formação de pós amarelos e azuis;
- Lavou-se parte desses pós com água milli-Q e realizou-se caracterização estrutural e composicional do produto obtido.

4.5 Preparação dos sistemas aquosos contendo PTA e PVAL

Uma solução de PTA (solução mãe 1) foi preparada pela reação de 12 g de W com 400 mL de H₂O₂ (29%)¹¹⁰ sob agitação por 24 h em banho de gelo. Após esse período, a solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 500 mL e completada com água Milli-Q.

Para determinar a concentração dessa solução mãe de PTA foram medidas as massas de diferentes volumes da solução (2, 3 e 5 mL), após remoção do solvente por 2 h na temperatura de 110 °C. A concentração de PTA determinada foi de 30 g·L⁻¹. Após a secagem um pó amarelo cristalino foi obtido. A estabilidade térmica desse pó foi determinada através de Análise termogravimétrica (TGA), termogravimetria derivada (DTG) e Difração de raiosX (DRX).

Preparou-se uma solução de PVAL 30 g·L⁻¹ (Solução mãe 2) que foi usada para preparar sistemas contendo somente PVAL em meio aquoso e sistemas contendo PVAL e PTA.

A partir da solução mãe 2, preparou-se 50 mL de solução de PVAL com concentrações variando de 0,12 a 24 g·L⁻¹ e para isso adicionou-se diferentes volumes da solução mãe 2 em um balão volumétrico de 50 mL e completou-se com água deionizada, a fim de se obter soluções com concentrações de 0,12; 1,20; 6,00; 12,00; 18,00 e 24,00 g·L⁻¹ de PVAL.

Os sistemas contendo PTA e PVAL foram obtidos a partir das soluções mãe 1 e 2. Preparou-se 50 mL de sistemas contendo PTA na concentração de $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e PVAL nas concentrações de 0 a $24 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Para isso adicionou-se em balões volumétricos de 50 mL, 10 mL da solução mãe 1, diferentes volumes da solução mãe 2 e completou-se com água deionizada.

4.6 Obtenção de óxido de tungstênio na forma de pó

Na obtenção de pó de óxido de tungstênio através dos sistemas aquosos contendo PTA e PVAL foi necessário obter 250 mL do mesmo nas mesmas concentrações estudadas. Após o preparo, os sistemas foram secos em estufa na temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ onde permaneceram por $\sim 20 \text{ h}$ até que o pó se formasse. O pó obtido foi calcinado a uma temperatura de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h na presença de ar.

A Figura 10 mostra um esquema ilustrativo do procedimento adotado na formação dos pós de óxido de tungstênio desde os sistemas aquosos contendo PTA e PVAL.

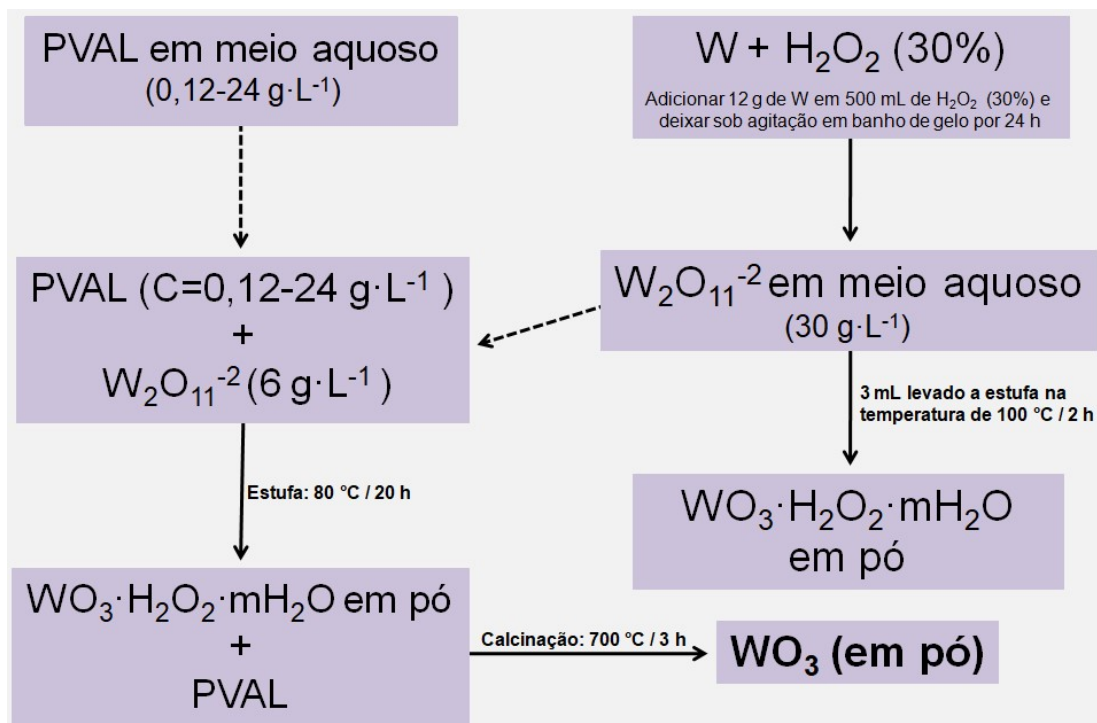


Figura 10: Ilustração do procedimento adotado na formação dos filmes de óxido de tungstênio partindo dos sistemas aquosos contendo PTA e PVAL.

4.7 Caracterização dos sistemas aquosos

A caracterização dos sistemas aquosos foi realizada através das medidas de pH e condutividade em temperaturas de 15, 25 e 35 °C; UV-vis, fluorescência, potencial zeta, espalhamento de raios X em ângulo rasante (SAXS), na temperatura de 25 °C, ressonância magnética nuclear de H (^1H RMN) e calorimetria de titulação isotérmica (ITC).

O pH foi medido com um peagômetro da Bel Engineering, modelo W3B;

A condutividade foi medida com um condutivímetro da Ion, modelo DDS-120 W;

Os espectros nas regiões do ultravioleta visível (UV-vis) foram adquiridos em um Espectrofotômetro da Varian, modelo Cary 50;

As medidas de fluorescência foram feitas em um Espectrofluorímetro da HoribaJobin Yvon, modelo Fluoromax-4. Para essas medidas foi usado pireno (solução de pireno em acetona nas concentrações de $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) como sonda de fluorescência e para isso adicionou-se em um frasco volume de pireno necessário para preparar 10 mL do sistema na concentração desejada ($1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ para os sistemas contendo o tungstato como precursor e $7 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ para os sistemas contendo o tungstato e o PTA como precursor). Esse frasco foi deixado em repouso por 24 horas em temperatura ambiente para que a acetona evaporasse e, após esse período, foi adicionado 10 mL dos sistemas aquosos previamente preparados. O comprimento de excitação do feixe incidente foi de 336 nm e a radiação emitida foi coletada na faixa de 350 a 500 nm;

O potencial zeta foi medido levando em consideração o pH dos sistemas na temperatura de 25 °C em um Analisador de potencial zeta da Brookhaven, modelo ZetaPALS;

Para o sistema tungstato de sódio/SDS a interação entre o ânion do estruturante e o metal foi acompanhada por RMN de ^1H , em espectrômetro Ascend, da marca Bruker®, $B_0 = 9,4 \text{ T}$. Os espectros de hidrogênio foram obtidos a 400 MHz em tubos de 5 mm de diâmetro interno, utilizando sequência de pulso padrão e 32 varreduras. D_2O foi usada como solvente e a água residual (H_2O) como referência interna. Os experimentos foram realizados a 25

°C. O sinal dos hidrogênios do carbono vicinal ao átomo de enxofre do SDS foi acompanhado nas concentrações de tungstato de sódio a 70 e 100 mM. Para fins de comparação, foi obtido o espectro do SDS puro em solução aquosa.

Para o sistema PTA/PVAL medidas de calorimetria de titulação isotérmica (ITC) foram realizadas em um microcalorímetro da MicroCal Inc. (Northampton, MA). Na célula foi adicionado 1,446 mL de PVAL na concentração de $7,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ com pH $7,32 \pm 0,02$. Em uma alíquota de $2 \mu\text{L}$ da solução contendo o PVAL, foram adicionadas 27 alíquotas de $10 \mu\text{L}$, gota a gota, em um intervalo de 600 s de uma solução de PTA na concentração de $2,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Os experimentos em branco para referência foram equivalentemente realizados para determinar o calor de diluição das soluções de PVAL e do PTA. Para evitar a presença de bolhas, todas amostras foram desgaseificadas por 5 minutos antes do início das medidas. As amostras na célula foram agitadas em uma taxa de 307 rpm e as medidas foram realizadas à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O experimento e as análises dos dados foram realizados usando software Origin[®] disponibilizado pelo equipamento.

As análises de espalhamento de raios X em ângulo rasante (SAXS) foram realizados na linha de luz SAXS-1 em LNLS (Campinas, Brasil). Cerca de $300 \mu\text{L}$ de soluções PVAL/PTA foram carregados em células de líquido compostas por janelas de mica separadas por uma distância de 1 mm. Os raios X com $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ foram utilizados para investigar as amostras e a distância da amostra para o detector foi fixada em 1 m. Os dados de dispersão foram coletados por um detector Pilatus 300 K com tamanho de pixel $172 \mu\text{m} \times 172 \mu\text{m}$ com um intervalo q situado no intervalo de $0,13 \text{ nm}^{-1} < q < 4,7 \text{ nm}^{-1}$ ($q = 4\pi / \lambda \sin\theta$). Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Os dados foram normalizados automaticamente pelo fluxo do feixe e a dispersão da água foi subtraída usando o software da linha de luz.

4.8 Caracterização dos filmes e pós de óxido de tungstênio

A caracterização dos filmes e de todos os pós de óxido de tungstênio foi realizada através das técnicas de análise termogravimétrica (TGA), termogravimetria derivada (DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV),

espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia Raman e espectroscopia de reflectância difusa.

As análises térmicas (TGA), incluindo a termogravimetria derivada (DTG), dos pós foram realizadas em um analisador térmico simultâneo, modelo SDT Q600. Para comparar a estabilidade do produto final com a estabilidade do precursor foi realizado um experimento adicional no qual consistiu em preparar o PTA, mas usando o óxido de tungstênio comercial ao invés do tungstênio. As análises de perda de massa ocorreram entre as temperaturas de 25 e 690 °C. Para remover parte da umidade presente nas amostras elas foram aquecidas, no próprio equipamento, da temperatura ambiente até uma temperatura que ficou entre 100 e 111 °C por 8 minutos até retornar novamente a temperatura ambiente para iniciar as análises. O gás utilizado na análise foi o fluxo de N₂ e as velocidades de aquecimento e resfriamento foi de 20 °C/min.

As imagens das estruturas formadas foram geradas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura e a análise da presença dos elementos químicos nos filmes foi pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva em um equipamento da EVO CARL ZEISS. As amostras, antes de serem analisadas por MEV, foram cobertas com uma camada de 15 a 20 nm de carbono.

As estruturas cristalinas foram caracterizadas pela técnica de difração de raios X em um difratômetro D500 da Siemens com faixa analisada entre 10 e 60°, tempo de aquisição em cada ângulo de 1 s e o intervalo de ângulo medido foi de 0,05 °·s⁻¹. A fonte de raios X utilizada foi a radiação K α do cobre com $\lambda = 0,1542$ nm. Para interpretação dos Difractogramas de raios X foi utilizado um programa chamado “Crystallographica Search-Match”®. O tamanho do cristal foi calculado através do pico de intensidade máxima dos difratogramas usando a Equação de Scherrer.

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada em um Espectrofotômetro da Shimadzu, modelo IR Prestige-21

Os Espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Horiba Jobin Yvon pela incidência de um laser He-Ne de 10 mW de comprimento de onda de 632,9 nm.

A determinação do *band-gap* foi feita por reflectância difusa. Os espectros foram obtidos na faixa de comprimento de onda entre 200 e 800 nm utilizando-se um espectrômetro CARY 5000 provido de acessório para reflectância difusa, ou seja, uma esfera integradora com detector PMT.

4.9 Avaliação do desempenho fotocatalítico dos filmes obtidos do sistema precursor tungstato de sódio/SDS

O desempenho fotocatalítico dos filmes obtidos através do sistema tungstato de sódio/SDS foi avaliado através da degradação do corante alaranjado de metila tendo como iniciador o peróxido de hidrogênio. A temperatura durante os testes foi de 25 °C. A variação da concentração do corante com o tempo foi obtida por medidas de absorbância em um Espectrofotômetro da Varian, modelo Cary 50.

Previamente foi realizada uma curva de calibração com soluções alaranjado de metila com concentrações de $3,06 \times 10^{-3}$, $1,53 \times 10^{-2}$, $3,06 \times 10^{-2}$, $3,82 \times 10^{-2}$, $4,58 \times 10^{-2}$ e $7,64 \times 10^{-2}$ mmol·L⁻¹ para determinar em qual concentração a absorbância é mais próxima de 1 no comprimento de onda de 464 nm, pico de absorção do alaranjado de metila em pH 7 (ver Figura A1.1 no Anexo 1). Dentre os gráficos concentração de alaranjado de metila x absorbância foi verificado que a concentração de alaranjado de metila mais adequada para realizar os testes fotocatalíticos é de $3,82 \times 10^{-2}$ mmol·L⁻¹.

Nos testes fotocatalíticos foi usada uma caixa de madeira (50 cm de largura, 30 cm de profundidade e 30 cm de altura) contendo uma abertura na parte superior, uma célula de degradação onde havia um suporte para fixar os filmes e uma lâmpada UV-C da Philips conforme é ilustrado na Figura 11.

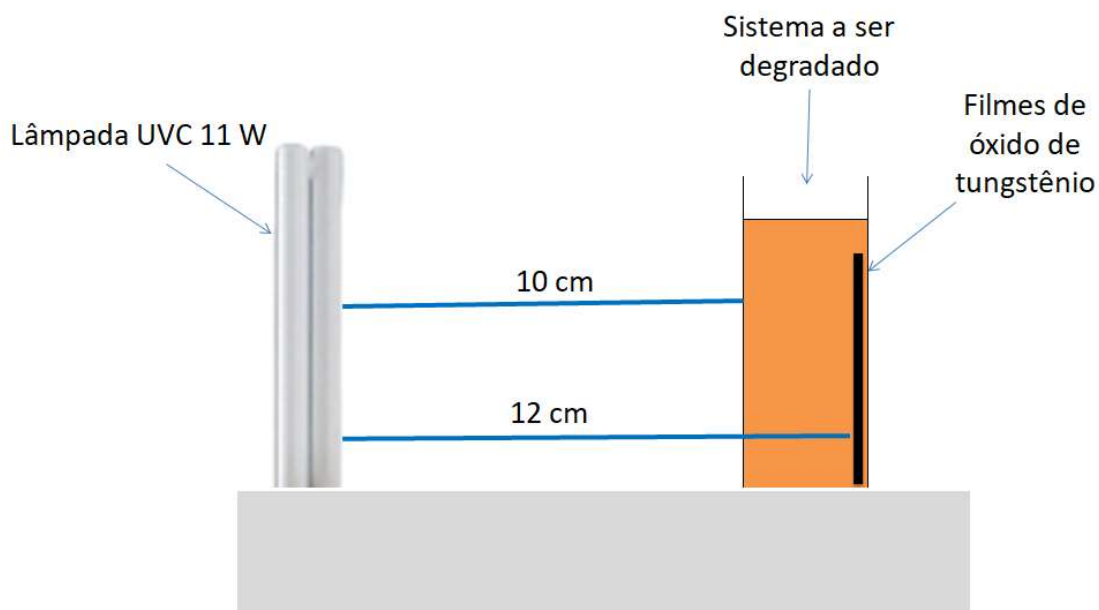


Figura 11: Ilustração esquemática do sistema utilizado para avaliação do desempenho fotocatalítico dos filmes de óxido de tungstênio.

Durante o teste a célula contendo o filme e a solução de AM na concentração de $3,82 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, ficou exposta a uma lâmpada UV-C da Philips de 11 W, em uma distância de 10 cm, sendo que o filme ficou em uma distância de 12 cm da lâmpada conforme.

Para determinar a concentração ideal de peróxido de hidrogênio foram realizados testes preliminares em diferentes concentrações do mesmo sem a presença dos filmes através das seguintes etapas:

- Preparou-se uma solução de alaranjado de metila na concentração de $3,82 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ contendo H_2O_2 0% em pH 3, 7 e 8 e $1,16 \times 10^{-5}\%$, $2,32 \times 10^{-4}\%$ e $1,16 \times 10^{-3}\%$ em pH 7 e realizou-se separadamente os procedimentos descritos posteriormente;

- Adicionou-se 15 mL da solução de alaranjado de metila contendo o H_2O_2 na célula e posicionou-se a 10 cm da lâmpada UV-C, conforme é ilustrado na Figura 11;

- Retirou-se uma alíquota para medir a absorvância usando uma cubeta e após medida da absorvância, colocou-se a solução de alaranjado de metila novamente na célula;

- A solução de alaranjado de metila foi mantida por 20 minutos no escuro, mediu-se a absorvância e recolocou-se a solução na célula;

- A solução de alaranjado de metila foi mantida por 60 minutos sendo irradiada pela luz UV-C e após esse período mediu-se a absorvância;

- Foi possível verificar nos testes em pH 3 que a absorvância aumenta bruscamente comparado aos testes realizados com pH 7 e o comprimento de onda onde ocorre a absorção se desloca de 464 nm, onde é banda de absorção do alaranjado de metila, para 507 nm, o que foge do comportamento padrão do alaranjado de metila para o pH 7. Nos testes em pH 8 a degradação do alaranjado de metila aumentou significativamente, ou seja, o aumento de pH não contribui para identificar se o que está fazendo o corante degradar é o catalisador ou o pH do meio;

- Foi verificado, conforme pode ser observado na Tabela A1.1 mostrada no Anexo 1, que a concentração máxima de peróxido de hidrogênio na solução de alaranjado de metila com concentração de $3,82 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ deve ser de $1,16 \times 10^{-5} \%$ em pH 7 para que o iniciador não mascare o efeito do fotocatalisador no momento dos testes de degradação/adsorção, pois se a adição de peróxido de hidrogênio for acima dessa concentração, o mesmo será responsável pela degradação do corante e não o fotocatalisador.

Os testes fotocatalíticos usando os filmes de óxido de tungstênio foram realizados das seguintes etapas:

- Colocou-se o filme na célula e adicionou-se 15 mL da solução de alaranjado de metila contendo concentração de $3,82 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ e peróxido de hidrogênio $1,16 \times 10^{-5} \%$ e posicionou-se dentro de uma caixa de madeira em uma distância de 10 cm^{-1} da lâmpada UV-C conforme é ilustrado na Figura 11;

- Retirou-se uma alíquota para medir a absorvância e recolocou-se essa mesma alíquota na célula novamente;

- A solução foi mantida por 20 minutos no escuro (dentro da caixa) e depois retirou-se uma alíquota novamente para medir a absorvância, recolocou-se a alíquota a célula e deixou-se por 90 minutos na caixa com a lâmpada UV-C e após esse período mediu-se a absorvância novamente.

4.10 Avaliação do desempenho fotocatalítico dos pós de óxido de tungstênio obtidos a partir do PTA estruturados com PVAL

O desempenho fotocatalítico dos pós de óxido de tungstênio obtido dos sistemas aquosos contendo o PTA e o PVAL foi avaliado através da degradação do corante azul de metileno e nesses testes não foi necessária a presença de peróxido de hidrogênio como iniciador. A temperatura durante os testes foi de 25 °C. A variação da concentração do corante com o tempo foi obtida por medidas de absorvância no mesmo espectrômetro descrito anteriormente.

Para a determinação da concentração adequada de azul de metileno que deve ser usada nos testes, foi realizada uma curva de calibração medindo-se a absorvância de soluções de azul de metileno nas concentrações de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 mg·L⁻¹, e graficando concentração versus absorvância no comprimento de onda de 664 nm. Através dessas medidas iniciais foi verificado que a concentração de azul de metileno adequada para realização dos testes é 6 mg·L⁻¹, pois esta é a concentração máxima que garante a condição de validade da Lei de Lambert Beer.

Os testes fotocatalíticos usando os pós de óxido de tungstênio foram realizados através das seguintes etapas:

- Colocou-se 50 mg do pó de óxido de tungstênio na célula fotocatalítica e adicionou-se 25 mL da solução de azul de metileno contendo concentração de 6 mg·L⁻¹ e deixou-se por 20 minutos sob agitação no escuro e, após esse período, centrifugou-se 10 mL da solução de azul de metileno com rotação 2500 rpm por 10 minutos e mediu-se a absorvância. Após a medida de absorvância, os 10 mL da solução de azul de metileno mais o pó decantado foram adicionados novamente à célula fotocatalítica;

- Após o procedimento inicial de agitação no escuro, o sistema contendo o pó de óxido de tungstênio e a solução de azul de metileno permaneceu sob agitação por 90 minutos, mas com exposição de luz UV-C e após esse período, centrifugou-se novamente 10 mL da solução de azul de metileno com rotação 2500 rpm por 10 minutos e mediu-se a absorvância.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Sistemas aquosos contendo o Na_2WO_4 como precursor

A avaliação da relação entre razão precursor/surfactante na estrutura desenvolvida em meio aquoso foi feita com a intenção de melhor direcionar o processo de estruturação de óxidos de tungstênio.

Para definir a concentração adequada de ácido clorídrico, foi levada em consideração a relação estequiométrica mostrada na Equação 10 (1 mol de tungstato de sódio a cada 2 mols de ácido clorídrico). Considerando que a concentração máxima de tungstato de sódio foi de $150 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ neste experimento, a concentração de ácido clorídrico deve ser de $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

As medidas de pH apresentadas na Figura 12 mostram a influência do aumento da concentração de tungstato de sódio nos sistemas contendo SDS em meio aquoso, antes (Figura 12a) e após (Figura 12b) a adição de ácido clorídrico.

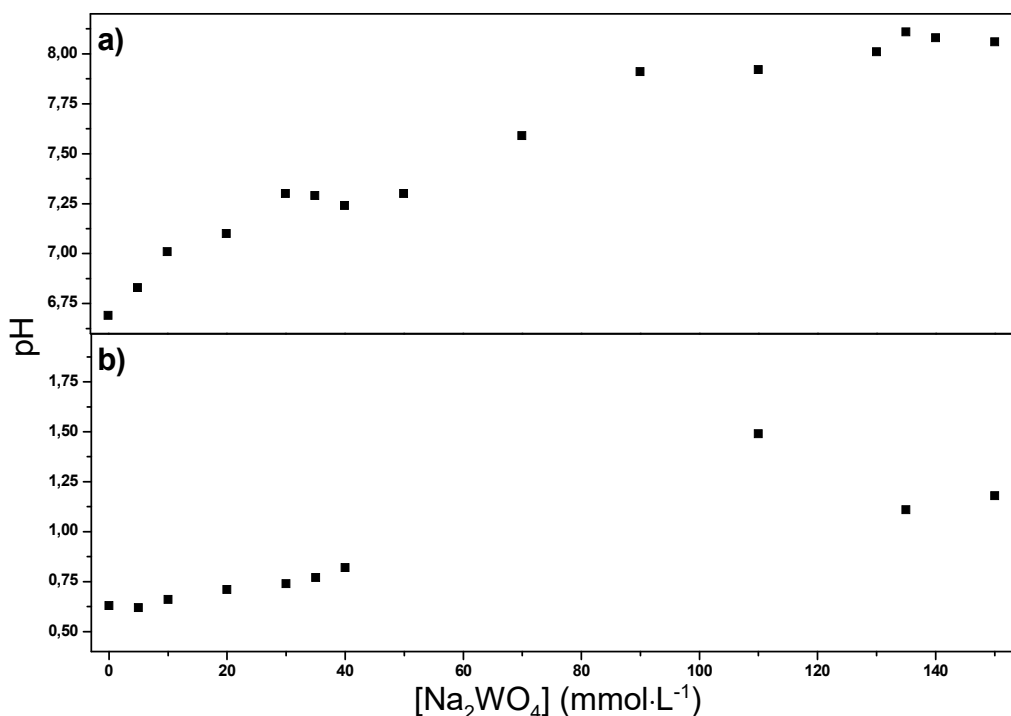
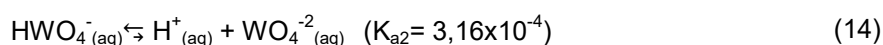
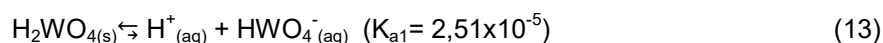
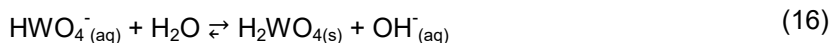
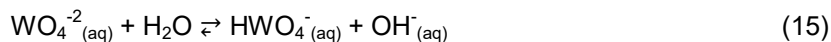


Figura 12: pH dos sistemas aquosos em função da concentração de tungstato de sódio na presença de dodecilsulfato de sódio $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ antes (a) e após (b) a adição de HCl na temperatura de 25°C .

É possível perceber de forma geral, nos sistemas sem o ácido, Figura 12a, que, com o aumento da concentração de tungstato de sódio no meio aquoso, aumenta também o pH. O tungstato de sódio em água é dissociado formando os íons Na^+ e WO_4^{-2} . O íon sódio é uma espécie que não irá afetar o pH do meio, pois é um ácido conjugado fraco derivado de uma base forte (NaOH). Com base nos valores de K_{a1} e K_{a2} mostrados nas Equações 13 e 14, o íon tungstato é uma base conjugada forte derivada de um ácido fraco (H_2WO_4).¹¹¹



Desse modo, de acordo com as constantes de acidez, a formação das espécies hidrogenadas é favorecida. O pH aumenta porque as espécies HWO_4^- e WO_4^{-2} reagem com a água, deixando os OH^- livres no meio aquoso, como é representado nas equações 15 e 16:



Outro fator que poderia influenciar no pH seria a presença do surfactante aniônico, mas como a concentração de SDS é constante, sua contribuição na alteração do pH não foi considerada.

Apesar da tendência ao aumento do pH do meio, quando a concentração de tungstato aumenta, em algumas faixas o pH não aumenta significativamente, parecendo permanecer constante (Figura 12a). Isso pode ocorrer porque o WO_4^{-2} em meio aquoso também favorece a formação de espécies com diferentes estruturas e números de coordenação, nas quais são chamadas de poli(isotungstatos) e competem entre si em busca de sua estabilidade,¹¹² o que pode contribuir para que ocorra pequenas variações de pH em algumas faixas de concentração de tungstato de sódio.

A Figura 13 mostra as diferentes espécies solúveis em água, em diferentes valores de pH, partindo do tungstato, que também é solúvel em

água, até a formação do óxido de tungstênio hidratado, no qual é insolúvel no meio aquoso.

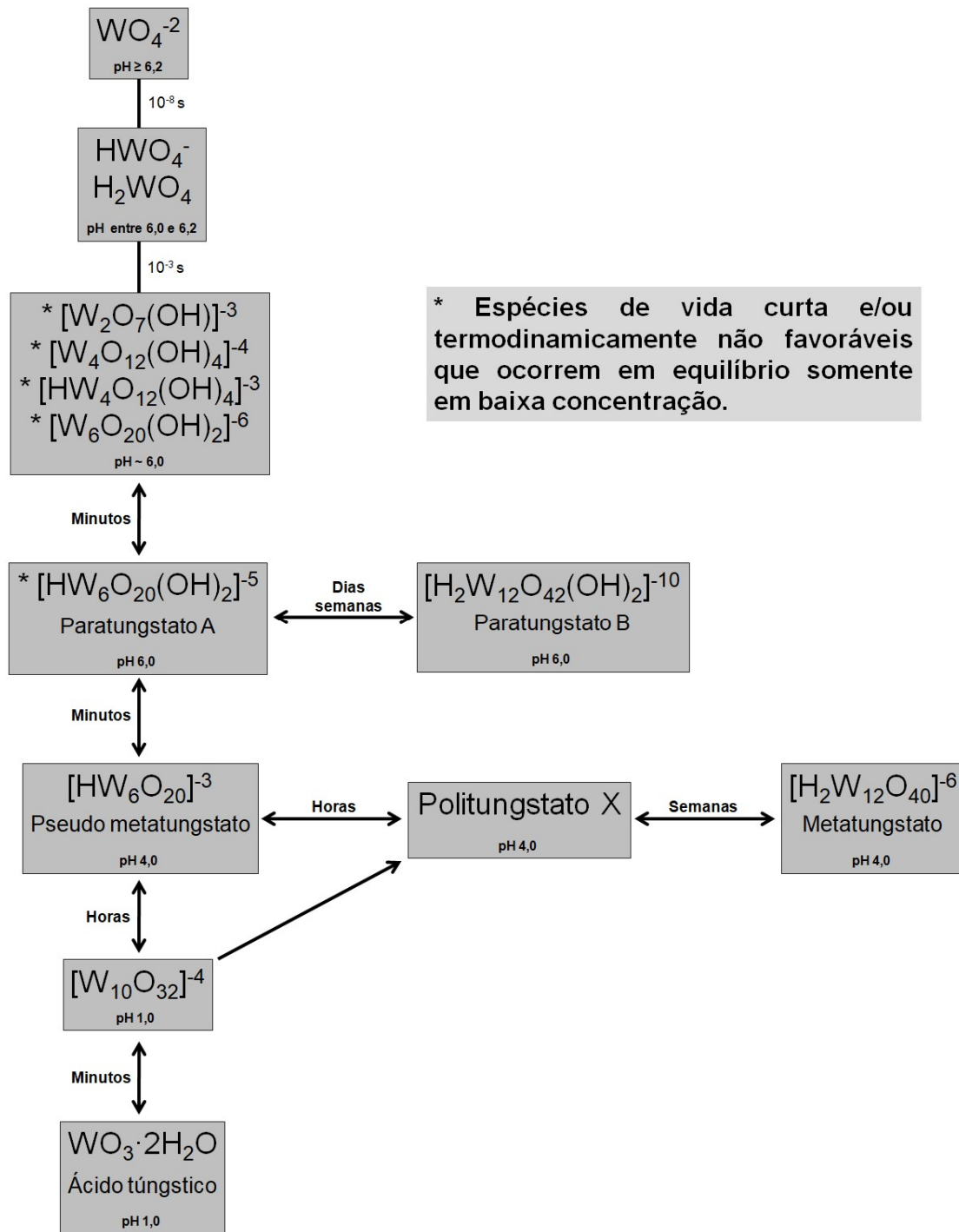


Figura 13: Equilíbrio das diferentes espécies de tungstato em meio aquoso.^{113,114}

Todos os sistemas estudados contendo tungstato de sódio e SDS sem a presença de HCl são solúveis em meio aquoso. Quando HCl, é adicionado, possível se observar a formação de precipitado branco nos sistemas com concentrações compreendidas entre 50 e 90 mmol·L⁻¹, com diminuição brusca do pH, como é possível observar na Figura 12b. A formação de precipitado ocorreu porque há formação de óxido de tungstênio hidratado (WO₃·xH₂O, insolúvel em água), que é normal ocorrer quando o pH de sistemas aquosos contendo os poli(isotungstatos) diminui.^{27,28}

Embora o SDS nesse sistema não influencie significativamente no pH, sua presença é um fator importante na estabilidade do meio contendo o tungstato, pois o ânion sulfato pode coordenar com os orbitais d do tungstato presente. Essa coordenação faz com que micelas do surfactante, que está acima de sua concentração micelar crítica, se carreguem negativamente, mantendo o sistema estável por repulsão eletrostática. Quando os politungstatos são formados, a possibilidade de coordenação do SDS com os orbitais d do tungstênio diminui, diminuindo assim a interação entre cabeça do surfactante e precursor. Essa possibilidade foi comprovada por análise de RMN de hidrogênio, a ser mostrada a seguir. A adição de HCl, por outro lado, provoca a formação de espécies protonadas do ânion do surfactante (HWO₄⁻ e H₂WO₄). Isso contribui para a diminuição da carga superficial, favorecendo as interações hidrofóbicas. Com o aumento da concentração de tungstato, ânions podem ser adsorvidos a essas micelas, voltando a estabilizar o sistema em meio aquoso.

As medidas de condutividade realizadas na presença de tungstato de sódio juntamente com o SDS em meio aquoso, confirmam o caráter de eletrólito fraco. O gráfico da Figura 14 mostra a condutividade molar dos sistemas tungstato de sódio/SDS. Observa-se o caráter de eletrólito fraco proposto na discussão acima, já que não obedece à lei de Kohlrausch.

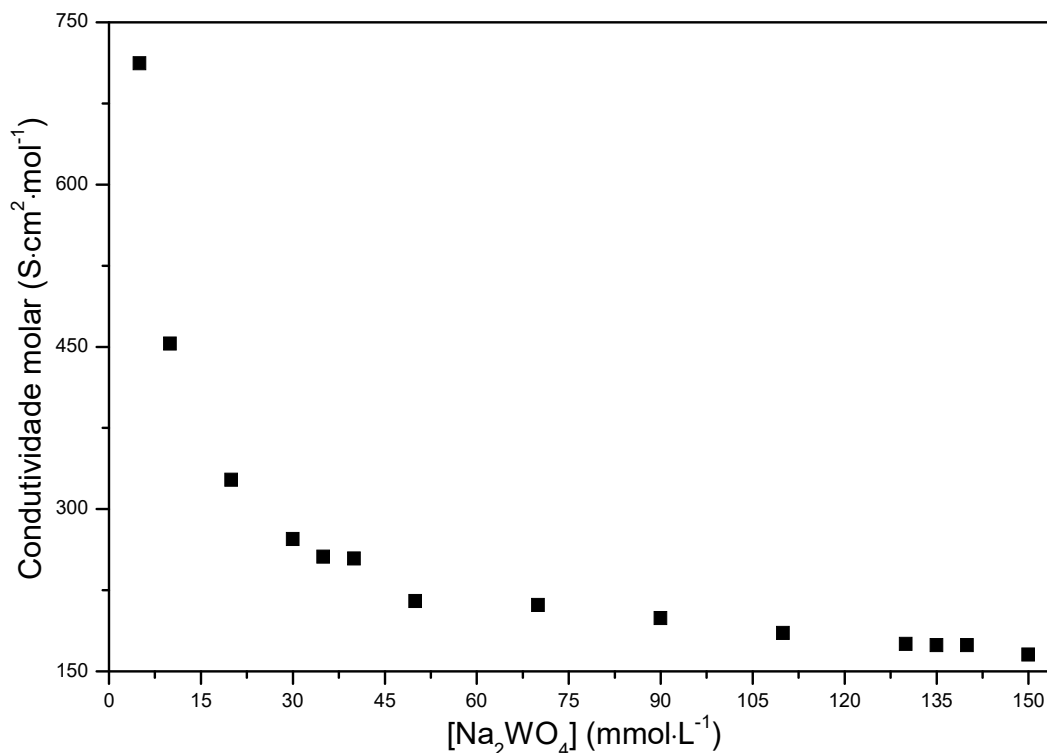


Figura 14: Condutividade molar dos sistemas aquosos em função da concentração de tungstato de sódio na presença de dodecilsulfato de sódio 60 mmol·L⁻¹ na temperatura de 25°C.

É possível observar que a condutividade molar diminui exponencialmente quando a concentração de tungstato de sódio aumenta. A diminuição da mobilidade iônica com o aumento da concentração é atribuída à presença de poliânions (ver Figura 13), bem como o caráter de eletrólito fracado tungstato de sódio. A concentração de íons SD⁻ proveniente do surfactante diminui por causa das interações entre o SD⁻ e as espécies contendo tungstênio presentes no meio e, conseqüentemente, a condutividade molar também diminui.

As medidas de potencial zeta, são indicadores da estabilidade dos sistemas aquosos obtido¹¹⁵ e é possível observar na Figura 15 valores negativos independentemente da presença ou não de HCl.

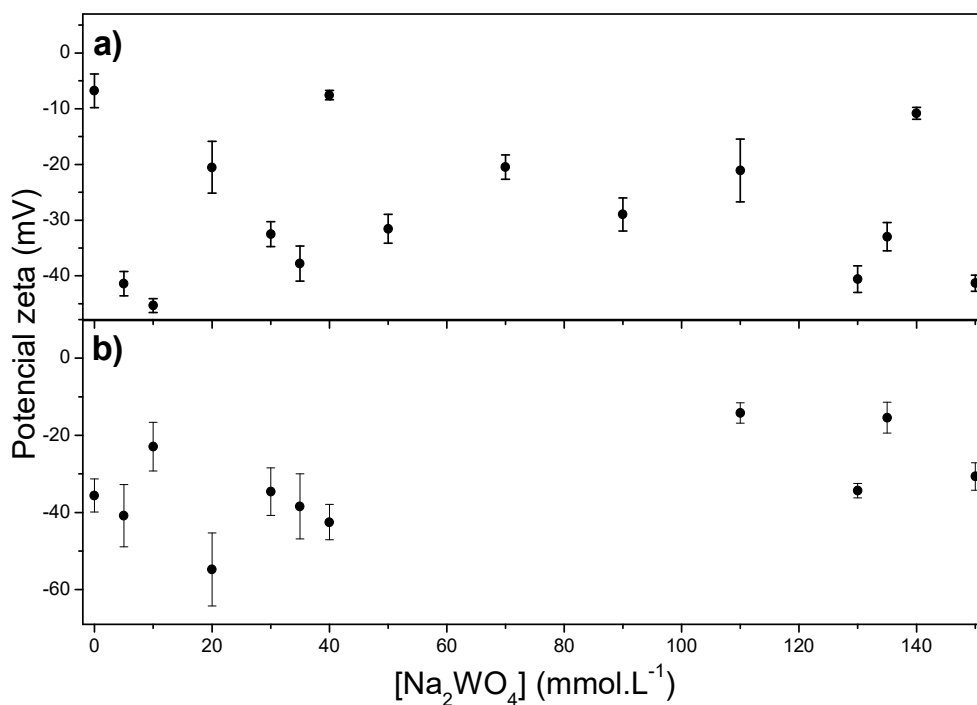


Figura 15: Potencial zeta dos sistemas aquosos em função da concentração de tungstato de sódio na presença de dodecilsulfato de sódio 60 mmol·L⁻¹ antes (a) e após (b) a adição de HCl na temperatura de 25°C.

Não existe uma tendência dos valores do potencial zeta em aumentar ou diminuir com o aumento da concentração de tungstato de sódio. É difícil obter uma conclusão exata sobre a estabilidade nestes sistemas aquosos devido a possibilidade de formação de diversas estruturas quando o tungstato está na presença de água como foi observado na Figura 13. As partículas terem superfícies negativas já era esperado porque o surfactante usado como estruturante é aniônico, então as micelas que se formam têm cargas negativas, nas quais influenciam nos valores negativos obtidos no potencial zeta. Como já foi relatado, é esperado que a cabeça aniônica do surfactante interaja com o tungstênio do precursor, então a concentração de tungstato de sódio muda as características das superfícies das partículas porque os poli(isotungstatos) devem permanecer na superfície das micelas, causando a diferença de cargas aleatória.

A Figura 16 mostra uma ilustração esquemática da interação do SDS com o tungstato e com ácido túngstico após a adição de ácido no meio.

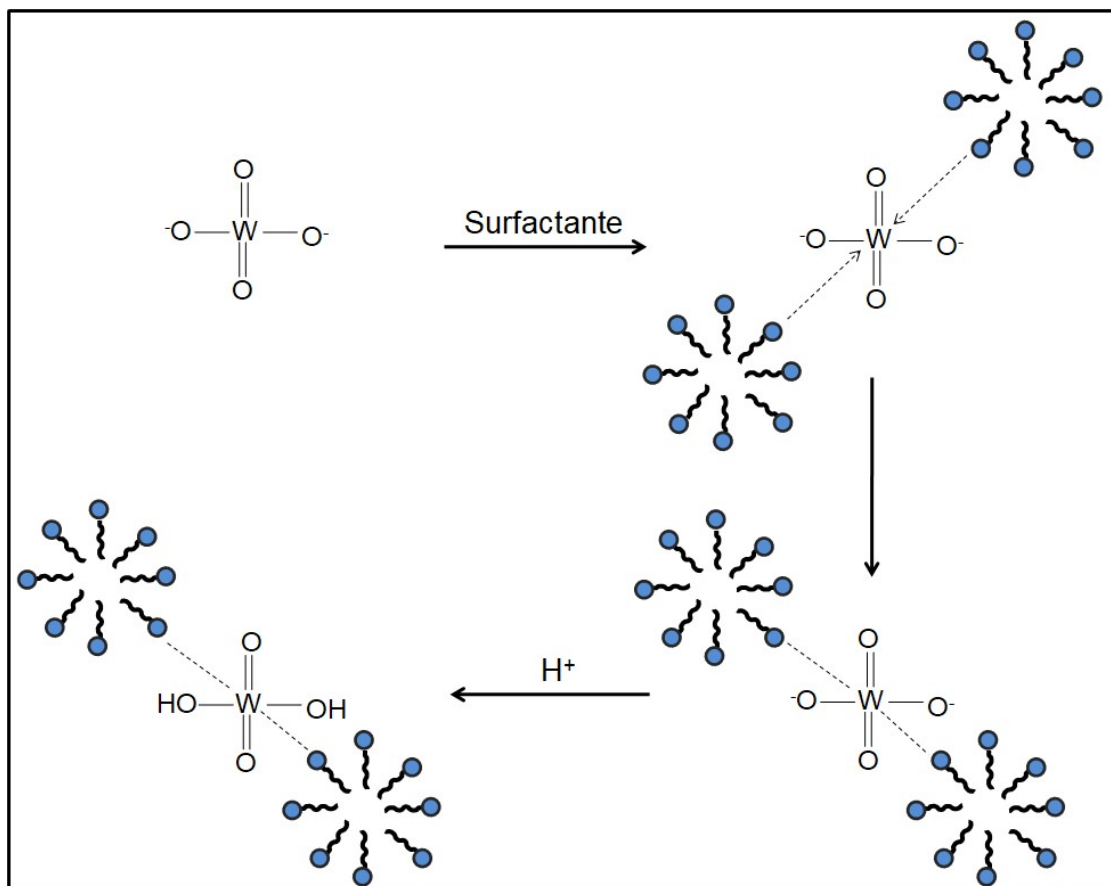


Figura 16: Ilustração esquemática da interação do surfactante aniônico com a espécie tungstato seguida de sua conversão em ácido tungstico após a adição de HCl.

Como o SDS forma micelas, os poli(isotungstatos) formados ficam nas superfícies das micelas do SDS.

Os espectros de RMN de hidrogênio foram obtidos para o SDS em água deuterada e para os sistemas tungstato/SDS em concentrações crescentes de tungstato de sódio (ver Anexo 2). A região correspondente aos hidrogênios do grupo CH_2 ligados ao grupo sulfato é mostrada na Figura 17.

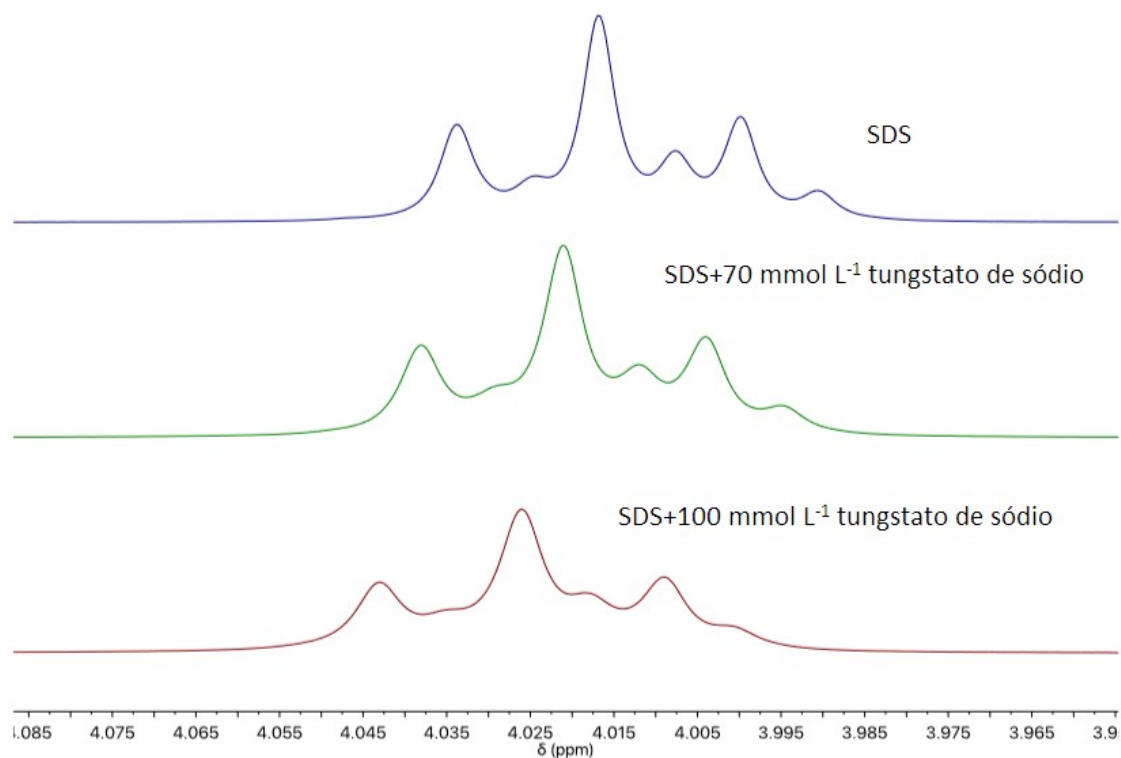


Figura 17: Espectros RMN de hidrogênio obtidos a 25 °C para SDS e tungstato/SDS nas concentrações de 70 e 100 mmol·L⁻¹ SDS.

Observa-se que ocorre o deslocamento do sinal de 4,015 para campo mais baixo, 4,021 e 4,026 ppm, para 70 e 100 mM, respectivamente, como mostrado na Figura 17. Essa mudança de ambiente químico e, conseqüente desblindagem dos hidrogênios do grupo CH₂ vizinho pode ser explicada por através da interação entre o elétron do ânion sulfato do SDS com orbitais d do tungstênio. Os demais Essa interação contribuiria para uma diminuição da blindagem nos hidrogênios do grupo CH₂ ligados ao SDS.

As medidas de fluorescência foram realizadas para determinar a concentração em que há formação de micelas do surfactante aniônico nos sistemas aquosos que estudamos. As micelas formadas de um surfactante podem assumir uma forma esférica,¹¹⁶ como pode ser observado na Figura 18a. O pireno é um hidrocarboneto poliaromático e tem baixa solubilidade em água e por isso em sistemas aquosos, na presença de surfactante acima da concentração micelar crítica (cmc), o pireno é movido para o interior das micelas como pode ser visto na Figura 18b.

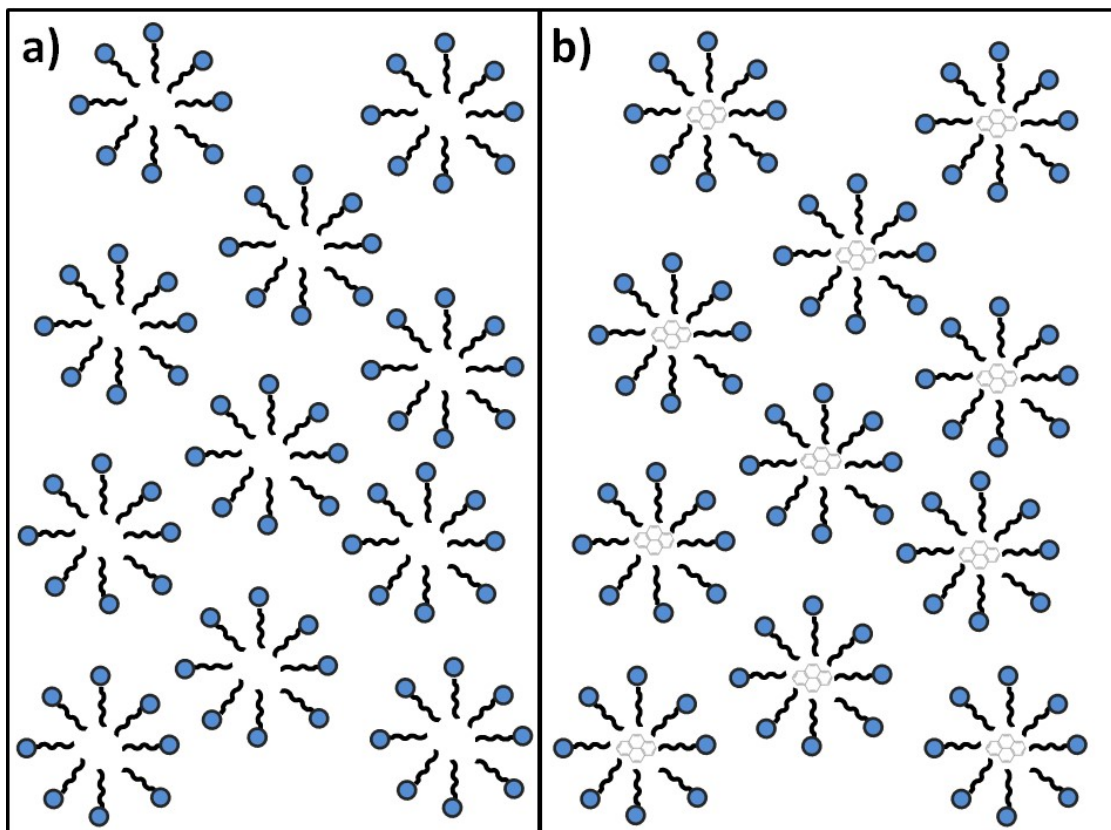


Figura 18: Representação esquemática da formação de micela em meio aquoso (a) e o deslocamento do pireno para o interior de uma micela quando a concentração do surfactante iônico está acima da cmc em meio aquoso (b). Adaptado dos Livros: *Surfactante Science and Technology*¹¹⁶ e *Surfaces, Interfaces and Colloids*.¹¹⁷

O comportamento fluorescente do pireno é sensível à micropolaridade do meio. A razão de intensidade das bandas de emissão do pireno I_1 e I_3 em 372 e 383 nm, respectivamente varia de 1 para pireno em ambiente polar a <1 para pireno em ambiente apolar.

Logo, com o deslocamento do pireno para o interior das micelas, é possível perceber que a razão das intensidades das bandas de emissão do pireno diminui porque ele foi deslocado para o meio apolar.^{118,119}

As medidas de fluorescência utilizando a sonda de pireno foram realizadas, inicialmente para verificar se há formação de micelas na presença do tungstato de sódio. Para esse estudo, a razão entre intensidades das bandas do pireno foi monitorada em função da concentração de tungstato de

sódio. Na Figura 19 observa-se que, independente da concentração do precursor, é possível perceber a presença das bandas de emissão do pireno I₁ e I₃ em 372 e 383 nm, respectivamente.

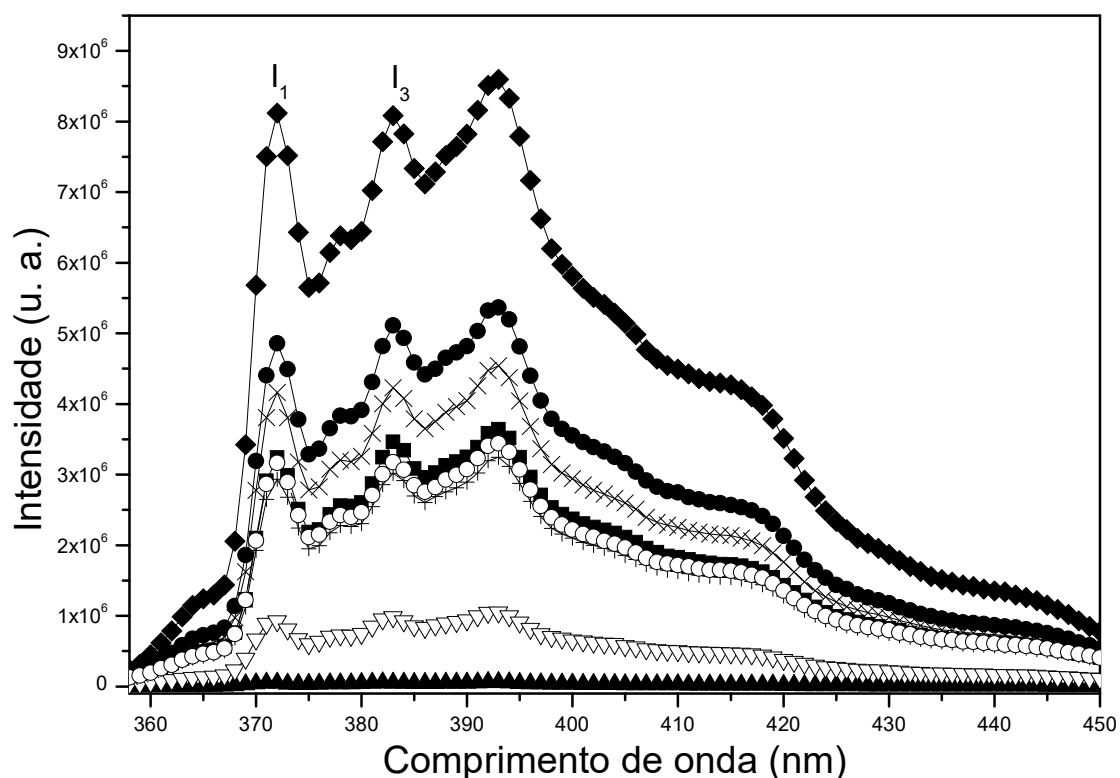


Figura 19: Espectro de fluorescência dos sistemas aquosos em função da concentração de tungstato de sódio na presença de dodecilsulfato de sódio $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e presença de pireno ($7 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) na temperatura de 25°C . Sem tungstato (o) e com concentração de Na_2WO_4 de $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (◆), $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (X), $35 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (+), $70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (∇), $90 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (▲), $130 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (●), $140 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (■).

A presença de micelas nos sistemas aquosos contendo o tungstato e o SDS pode ser constatada através da Figura 20, na qual é referente a razão das bandas de emissão do pireno (I_1/I_3) em função da concentração de tungstato de sódio no meio.

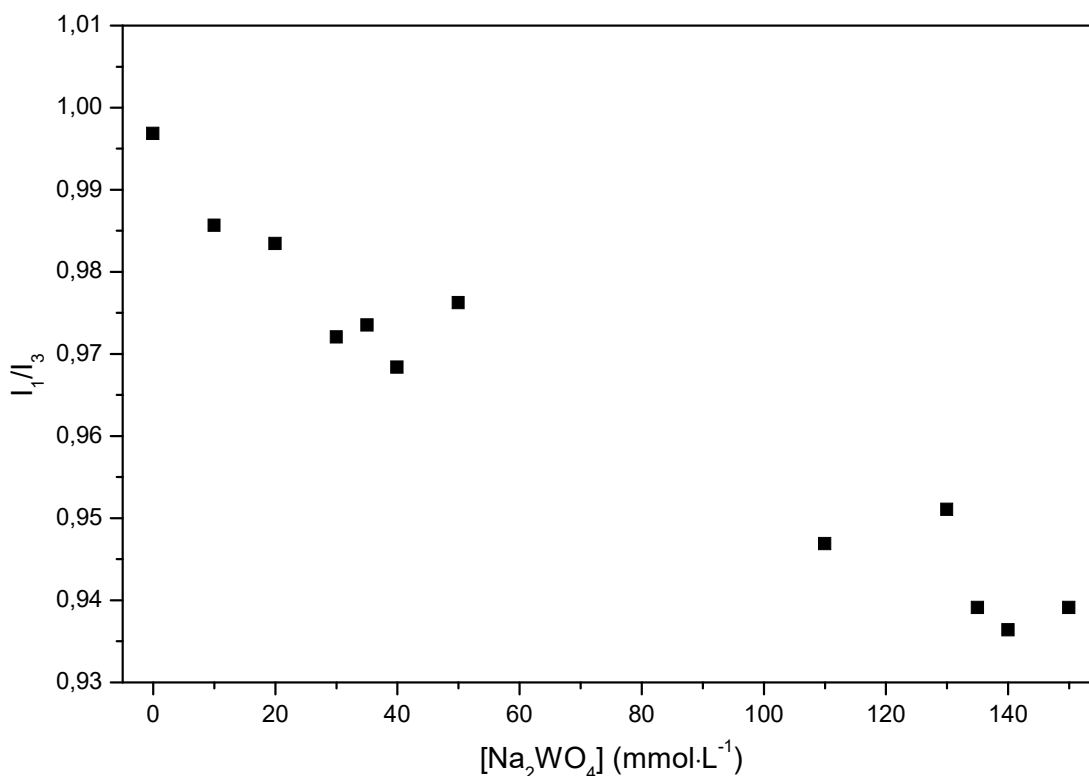


Figura 20: Razão I_1/I_3 das bandas de emissão do pireno em função da concentração de tungstato de sódio nos sistemas aquosos na presença de dodecilsulfato de sódio $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (concentração de pireno = $7 \times 10^{-8} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) na temperatura de 25°C .

Os valores resultantes da razão I_1/I_3 são menores que 1 e diminuem com o aumento da concentração de tungstato de sódio nos sistemas aquosos, o que caracteriza a presença do pireno em um meio apolar (interior das micelas), ou seja, a adição de tungstato favorece ainda mais o deslocamento do pireno para o interior das micelas. Como o surfactante em todos os sistemas está acima de sua concentração micelar crítica, que é $\sim 8,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ quando dissolvido em água,¹²⁰ a diminuição da razão I_1/I_3 ocorreu porque, ao aumentar a força iônica do meio, o pireno se desloca para o interior da micela.

Quando HCl é adicionado aos sistemas aquosos, o comportamento de fluorescência muda, Figura 21, fazendo com que as intensidades dos espectros de emissão diminuam significativamente em relação ao sistema não acidificado, à medida que a concentração de tungstato de sódio no meio aumenta.

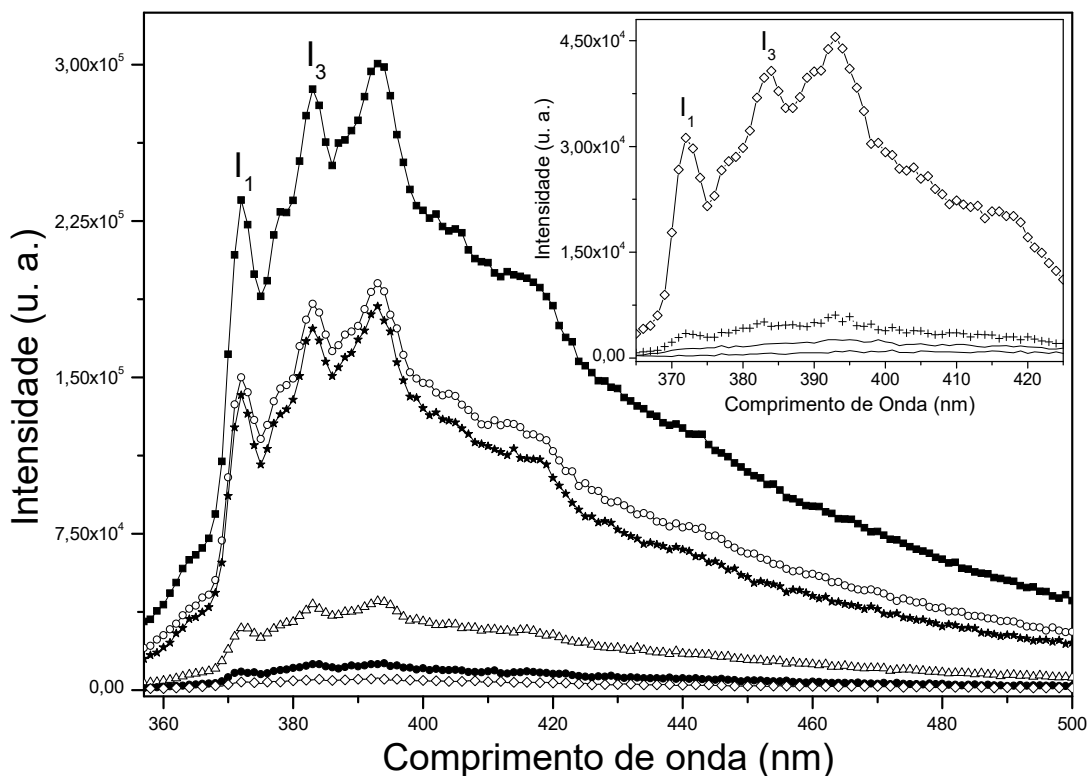


Figura 21: Espectro de fluorescência dos sistemas aquosos em função da concentração de tungstato de sódio na presença de dodecilsulfato de sódio ($60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), HCl ($300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) e pireno ($1\times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) na temperatura de 25°C . Inseto: Espectro de fluorescência dos sistemas aquosos em função da concentração de tungstato de sódio na presença de dodecilsulfato de sódio ($60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), HCl ($300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) e pireno ($7\times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) na temperatura de 25°C . Concentração de Na_2WO_4 de $0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (■), $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (○), $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (★), $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (△), $30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (●), $40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (◇), $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (+), 70 e $130 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (—).

Isto ocorre porque as estruturas formadas no meio aquoso são alteradas quando o pH diminui, pois antes havia uma mistura de diferentes espécies de tungstatos (poli(isotungstatos)) e após a adição de HCl iniciou a formação também de óxidos de tungstênio hidratado no meio aquoso como foi mostrado na Figura 13. Como é esperado que as espécies contendo tungstênio estejam na superfície das micelas, pois a cabeça SD^- se liga com o tungstênio, o que pode ter contribuído para a diminuição da intensidade nos espectros é que em meio ácido ocorre o início da formação de estruturas maiores (processo de gelificação) que apresenta maior espalhamento de luz.

Em geral, a presença de metais pesados no meio pode resultar em uma diminuição da fluorescência porque aumenta a probabilidade de cruzamento intersistema, esta favorecida pelo acoplamento spin-órbita. O cruzamento intersistema é proporcional à quarta potência do número atômico, no caso do

pireno e tungstato, o efeito é chamado *quenching* externo, pois o átomo pesado não faz parte da cadeia do emissor (pireno). Outra hipótese é que os átomos de tungstênio nas superfícies das micelas absorvem a radiação emitida pelo pireno.

A diminuição de intensidade da fluorescência pode ser investigada usando como base os espectros mostrados na Figura 21. Essa diminuição pode ocorrer através de diferentes mecanismos e entre eles pode ser citado o *quenching* colisional, quando o estado de excitação do fluoróforo (pireno) é desativado ao entrar em contato com outra molécula na solução, chamada de *quencher*.¹²¹ Nestes sistemas aquosos o *quencher* é o tungstato. Para o *quenching* colisional a diminuição da intensidade é descrita pela Equação de Stern-Volmer:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K[Q] \quad (17)$$

onde F_0 e F são as intensidades da fluorescência na ausência e presença do *quencher*, respectivamente, K é a constante de *quenching* de Stern-Volmer e $[Q]$ é a concentração do *quencher*.

A constante de *quenching* de Stern-Volmer indica a sensibilidade do fluoróforo a um *quencher*. Quando o fluoróforo está no interior de uma micela ele se torna inacessível ao *quencher* solúvel na água, com isso o valor de K é baixo. Valores altos de K são encontrados se o fluoróforo está livre na solução.

A Figura 22 mostra o gráfico de Stern-Volmer levando em consideração as intensidades da banda I_5 (393 nm) da Figura 21 para determinar a razão F_0/F em função da concentração de Na_2WO_4 e essa banda foi usada porque ela não sofre interferência do meio.

Quando os gráficos de Stern-Volmer possuem um comportamento linear, a constante K da Equação 20 pode ser determinada através do coeficiente angular da reta. Um gráfico de Stern-Volmer linear é um indicativo de uma única classe de fluoróforos onde todos são igualmente acessíveis ao *quencher*. Por outro lado, se duas populações de fluoróforos estão presentes, e uma classe não é acessível ao *quencher*, então o gráfico de Stern-Volmer não tem o comportamento linear.

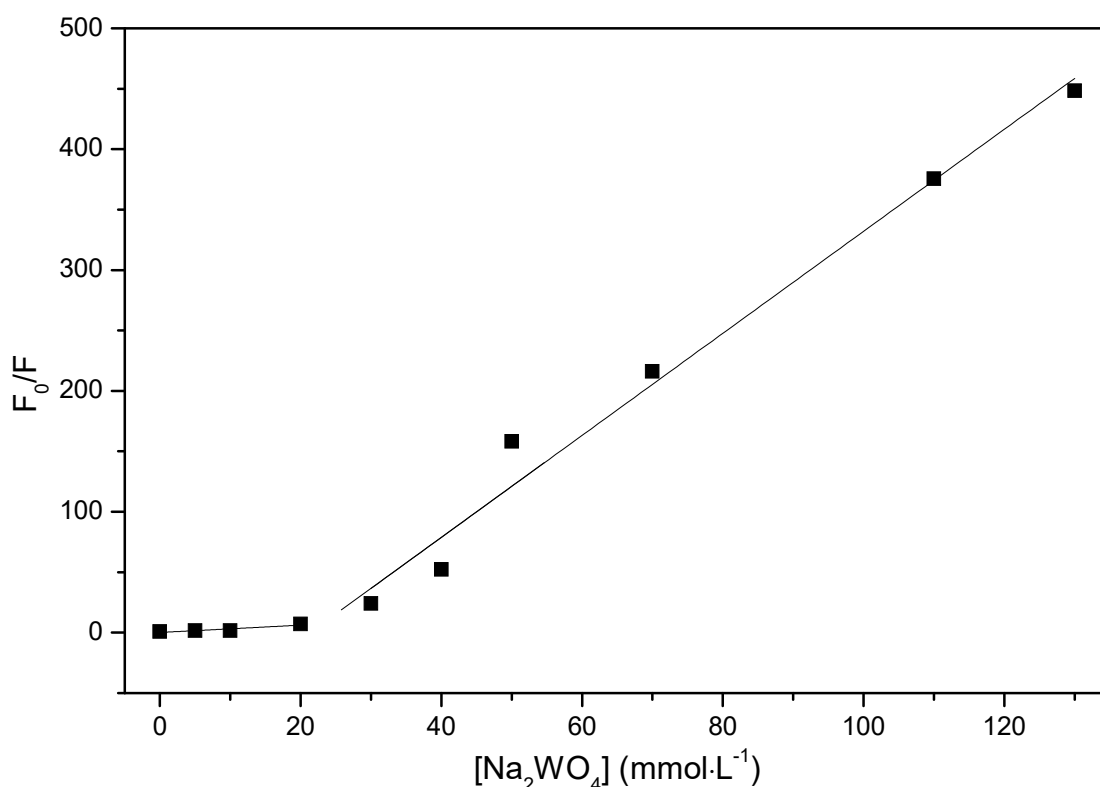


Figura 22: Gráfico de Stern-Volmer dos sistemas contendo o Na₂WO₄ em diferentes concentrações na presença de SDS e HCl em meio.

O gráfico mostrado na Figura 22 não obedece à lei linear de Stern-Volmer para *quenching* colisional, mas no mesmo gráfico há uma curvatura crescente, onde é possível observar um comportamento linear em duas regiões características, a primeira e a segunda reta correspondem às regiões dos sistemas contendo a concentração de Na₂WO₄ de 0 à 20 mmol·L⁻¹ e 30 à 135 mmol·L⁻¹, respectivamente. Isso é um fato comum em espécies contendo tungstênio no meio aquoso e já foi relatado na literatura que esse comportamento indica a ocorrência de *quenching* estático e colisional.¹²²

A constante de *quenching* de Stern-Volmer da primeira reta é de 0,30 L·mmol⁻¹, mostrando que o SDS é efetivo na sua interação com o tungstato de sódio até uma concentração de 30 mmol/L (que corresponde a 60 mmol·L⁻¹ de SDS). Estando o tungstato interagindo com moléculas de surfactante, não estão disponíveis para desativação do pireno. A segunda reta na Figura 22 se refere aos sistemas com concentração de Na₂WO₄ acima de 30 mmol·L⁻¹ e a constante de *quenching* de Stern-Volmer é 4,22 L·mmol⁻¹, o que indica que nos

sistemas aquosos o excesso de tungstato interage com o pireno que ficou disperso no meio aquoso e impede que a fluorescência do pireno seja detectada, ocasionando com isso a diminuição das bandas de emissão do pireno, como foi visto na Figura 22.

Para tentar entender melhor o que acontece com esses sistemas e porque essa diminuição de intensidade ocorre com o aumento da concentração de tungstado, medidas de absorbância na região do UV-vis foram realizadas. A Figura 23 mostra os espectros na região do UV-vis dos sistemas contendo tungstato de sódio nas concentrações de 0, 5, 70 e 150 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e SDS na concentração de 60 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, sem a presença de HCl. É possível observar que absorbância é baixa nas regiões entre 350 e 600 nm.

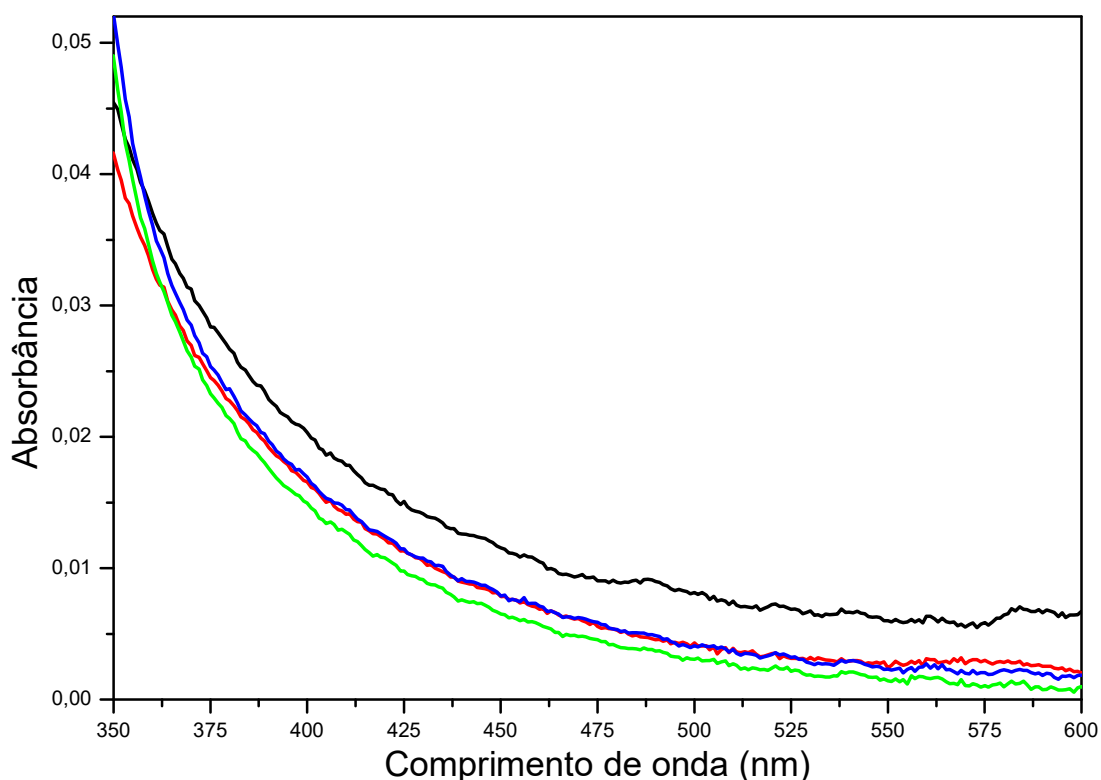


Figura 23: Espectros na região do UV-vis na faixa de 350 a 600 nm dos sistemas contendo tungstato de sódio e SDS em meio aquoso sem a presença de HCl à 25 °C. Inseto: Espectros na região do UV-vis na faixa de 200 a 350 nm dos sistemas contendo tungstato de sódio e SDS em meio aquoso sem a presença de HCl à 25 °C [Na_2WO_4]: 0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (—), [Na_2WO_4]: 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (—), [Na_2WO_4]: 70 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (—), [Na_2WO_4]: 150 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (—).

A absorbância no espectros na região do UV-vis é $\gg 1$ na região de comprimento de onda abaixo de 300 nm, com isso não é mostrado no espectro

da Figura 23. Porém, tanto no comprimento de onda de excitação (326 nm) quanto na faixa de comprimento de onda de emissão (350-800 nm) a absorbância das soluções é baixa. Isso corrobora que a diminuição da fluorescência do pireno ocorre por *quenching*.

Os espectros na região do UV-vis na Figura 24 são referentes aos sistemas contendo tungstato de sódio com concentração de 0 e 5 mmol·L⁻¹, SDS na concentração de 60 mmol·L⁻¹ e HCl na concentração de 300 mmol·L⁻¹. A adição de HCl por si só introduz um átomo capaz de provocar desativação da fluorescência por ter um n^o atômico maior. Contudo, também se nota diferenças significativas em função da concentração de tungstato no meio. Logo, a adição de HCl faz com que os sistemas tenham o comportamento alterado, pois nos sistemas com maior quantidade de tungstato de sódio no meio a absorção é bem maior comparado ao sistema de mesma concentração, porém sem a presença do ácido (Figura 23). Na Equação 10, o HCl no meio contendo o tungstato de sódio forma o ácido túngstico, também forma óxido de tungstênio hidratado. Isso indicaria que a mudança nesse espectro na região do UV-vis seja devida à presença de novas espécies no meio aquoso explicando o comportamento dos espectros de fluorescência mostrados na Figura 21, pois à medida que se aumenta a concentração de tungstato de sódio no meio que contém o HCl, as intensidades de fluorescência do espectro inteiro diminuem. Uma hipótese é de que esse comportamento é observado porque as outras estruturas de tungstatos e o óxido de tungstênio absorvem a radiação emitida pelo pireno, fazendo necessário o aumento da concentração deste para que sua fluorescência seja detectada no meio.

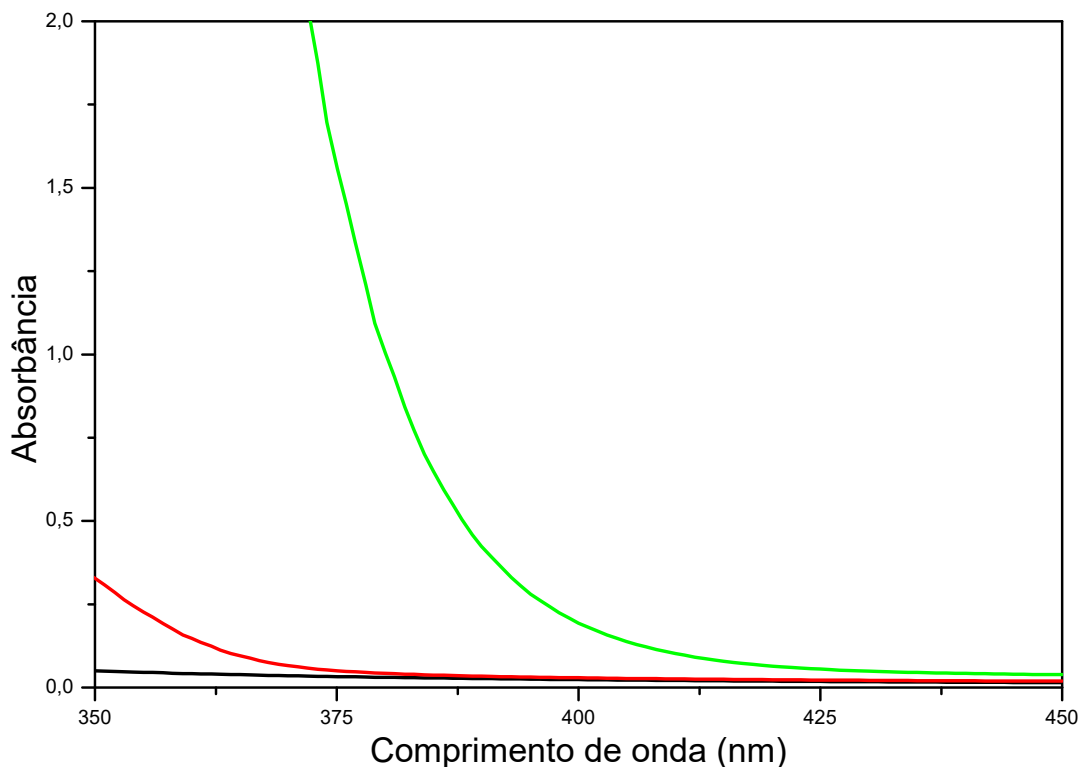


Figura 24: Espectros na região do UV-vis dos sistemas contendo tungstato de sódio e SDS em meio aquoso com a presença de HCl à 25 °C. $[\text{Na}_2\text{WO}_4]$: 0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (—), $[\text{Na}_2\text{WO}_4]$: 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (—), $[\text{Na}_2\text{WO}_4]$: 150 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (—).

Contudo, a hipótese mais provável para a diminuição da fluorescência nos sistemas contendo HCl é que a formação de gel e a instabilidade no sistema provoca espalhamento de luz fazendo com que tanto o feixe de excitação seja espalhado antes de chegar ao pireno. No espectro na região do UV-vis dos sistemas contendo tungstato de sódio na concentração de 70 e 150 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, SDS e HCl, a presença de estruturas mais complexas no meio provocou o espalhamento da radiação.

5.2 Pós de óxido de tungstênio obtidos a partir dos sistemas aquosos contendo o precursor Na_2WO_4 nas regiões onde houve precipitação por adição do ácido clorídrico

A composição dos precipitados formados nos sistemas aquosos contendo Na_2WO_4 em concentrações de 50, 70 e 90 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, nos quais serão representados ao longo dessa discussão como PPT50, PPT70 e PPT90, respectivamente, foi estudada usando a técnica de Análise termogravimétrica (TGA). As perdas de massa ocorreram entre as temperaturas de 25 e 690 °C, como pode ser observado na Figura 25.

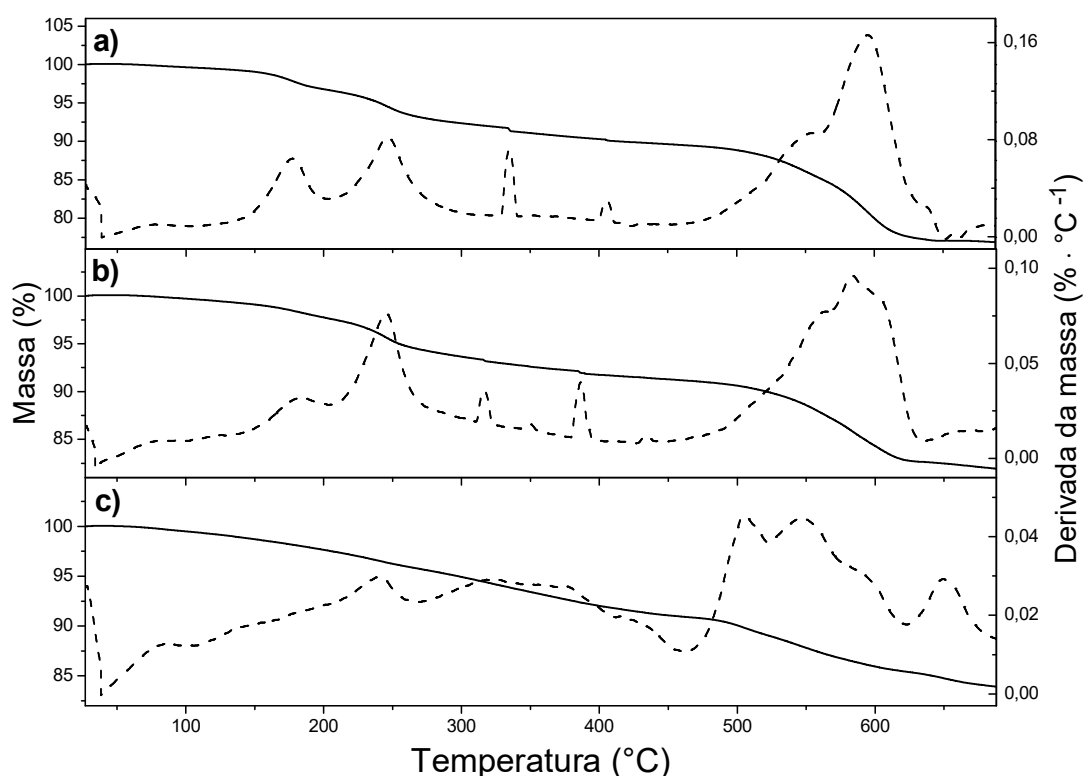


Figura 25: TGA e DTG dos pós obtidos dos sistemas que houve a formação de precipitado constituído de concentração constante de SDS de $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e HCl de $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e concentração de Na_2WO_4 de (a) 50, (b) 70 e (c) $90 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (c). TGA (—) e DTG(.....). O gás utilizado na análise foi o fluxo de N_2 e as velocidades de aquecimento e resfriamento foi de $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

As Figuras 25a e 25b mostram que há uma similaridade nas regiões de onde ocorrem as perdas de massa. No PPT50 e no PPT70 é possível perceber perda de massa da temperatura ambiente até $\sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$ de 2,19 e 1,67%, respectivamente, e isto ocorre devido à perda de água adsorvida nas amostras.¹²³ A quantidade de massa perdida nessa faixa de temperatura foi baixa porque quase toda umidade já tinha sido removida através do procedimento de aquecimento prévio da amostra antes da análise. Na região correspondente às temperaturas entre 180 e $247 \text{ }^\circ\text{C}$ a perda de massa é de 3,51 e 2,73% no PPT50 e PPT70, respectivamente, e essa perda ocorre por causa da degradação da cadeia do SDS presente na amostra, pois as temperaturas de fusão e decomposição do SDS ficam em torno de $230 \text{ }^\circ\text{C}$.¹²⁴ A região de perda de massa acima da temperatura de $247 \text{ }^\circ\text{C}$ é referente à perda de água da estrutura cristalina do óxido de tungstênio e do tungstato.^{125,126} No PPT50 e PPT70 ocorreu perda de massa entre as temperaturas de $247 \text{ }^\circ\text{C}$ até

~320 °C de 2,90 e 2,31%, respectivamente, e esses valores são aproximadamente o valor teórico da perda de 1/3 da água da estrutura cristalina do ácido tungstico, que é 2,40%. Esse resultado confirma que houve a conversão do tungstato de sódio em ácido tungstico após a adição de HCl no meio aquoso. Entre as temperaturas de ~320 e ~400 °C ocorre a perda de massa do PPT50 e PPT70 de 1,41 e 1,26%, respectivamente, referente à perda de mais água da estrutura cristalina. Embora o produto de interesse na amostra tenha sido formado, nem todo o tungstato de sódio foi convertido em ácido tungstico ao adicionar o HCl no meio aquoso. A perda de massa, entre as temperaturas de ~400 e ~554 °C foi de 4,14 e 4,34% para o PPT50 e o PPT70, respectivamente, é referente a perda de 1 água da estrutura cristalina do tungstato de sódio dihidrato que foi usado como precursor, cujo valor teórico é 5,47%. A perda da segunda molécula de água da estrutura cristalina do tungstato de sódio do PPT50 e PPT70 ocorre entre as temperaturas de 550 e 600 °C: as massas perdidas dessas amostras foram de 5,36 e 4,38% e o valor teórico é 5,77%. Acima de 600 °C a perda de massa do PPT50 e PPT70 é de 3,70 e 1,13%, respectivamente, e é referente à decomposição total da matéria orgânica do estruturante usado.^{127,128} Em temperaturas mais altas a perda de massa começa se tornar constante, o que podemos concluir que sobrou somente o material inorgânico, existindo óxido de tungstênio e uma mistura de tungstato de sódio e politungstos de sódio como $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ e o $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ que podem ser formados quando uma mistura de WO_3 e Na_2WO_4 é aquecida.¹²⁹ Nestas análises foi possível observar que, a perda de massa é maior na amostra PPT50. Isso ocorre porque neste precipitado a razão tungstato/agente estruturante é menor. Assim, a perda é devida principalmente à degradação do SDS. No TGA do PPT90, mostrado na Figura 25c, é possível observar que as perdas de massa ocorrem, intervalos de temperatura diferentes dos TGA's mostrados nas Figuras 25a e 25b. No PPT90 a perda de água adsorvida na amostra é de 0,3% e ocorre até a temperatura de 86 °C. A perda de massa entre 86 e 240 °C de 3,12% é referente à degradação da cadeia do SDS presente na amostra. A perda de água da estrutura cristalina do ácido tungstico ocorreu igualmente ao PPT50 e PPT70, sequencialmente entre as temperaturas de 240 e 322 °C e 322 e 377 °C, sendo uma perda de massa de

2,28 e 1,58%, respectivamente. Nas faixas de temperatura entre 377 e 505 °C, 505 e 549 °C e 549 e 595 °C ocorrem perda de massa de 2,81, 1,97 e 1,72% que são referentes à perda de água da estrutura cristalina do precursor tungstato de sódio dihidratado. Acima de 595 °C a perda de massa é de 1,51 referente à decomposição total de matéria orgânica.

A ordem e o modo de adição dos componentes no meio aquoso podem influenciar bastante a estabilidade do sistema em relação à formação de precipitado. Antes de obtermos os sistemas aquosos contendo tungstato de sódio, SDS e HCl que foram analisados no item anterior, outra tentativa de obter os sistemas aquosos contendo esses mesmos constituintes foi realizada usando um método de obtenção dos sistemas diferente. O procedimento original de obtenção dos sistemas era obter primeiramente sistemas aquosos contendo Na_2WO_4 (10-70 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) e HCl (150 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) e depois adicionar o surfactante aniônico, como foi informado no item 4.4 desta tese, mas foi verificado que a mistura das soluções de Na_2WO_4 e HCl ocorria a formação de um precipitado branco, impossibilitando a continuidade do trabalho, onde incluía a adição do surfactante e a caracterização dos sistemas aquosos. Os precipitados foram removidos das soluções e secos. A Figura 26 mostra as diferentes colorações dos pós à medida que a concentração de tungstato de sódio no meio é aumentada.

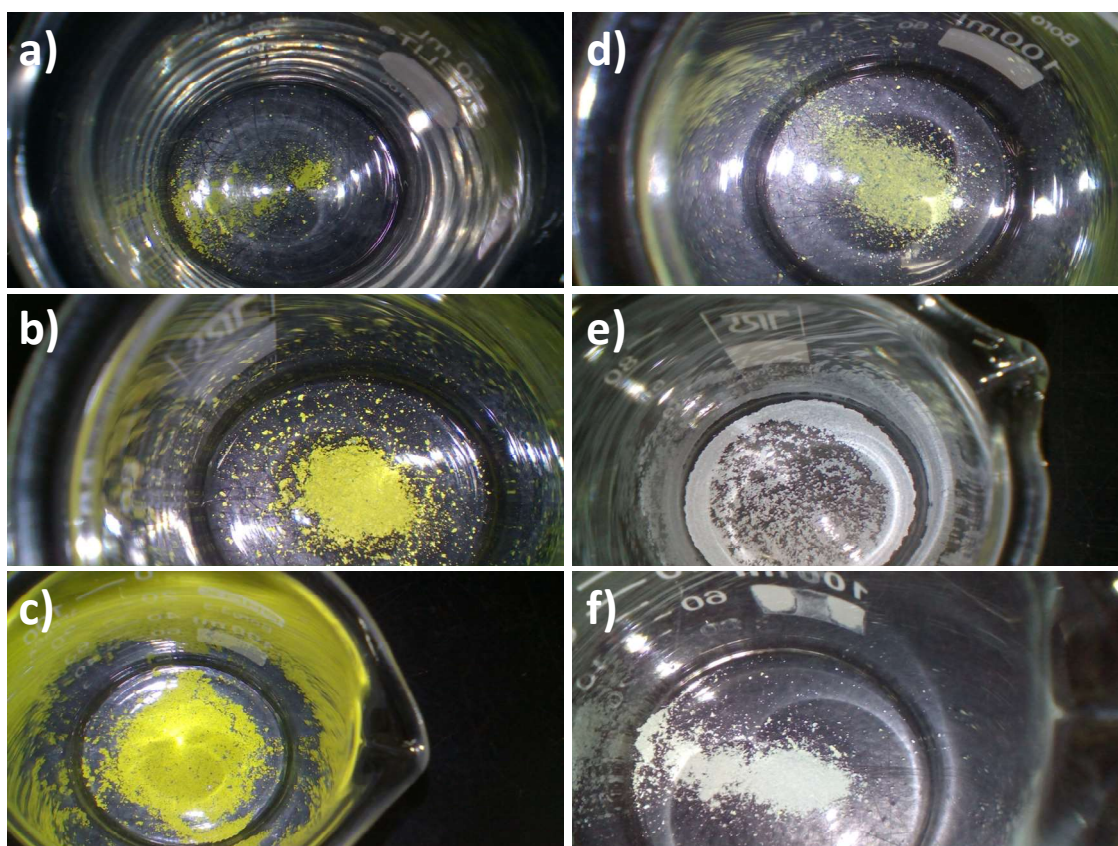


Figura 26: Fotografias dos pós obtidos antes de ser lavados dos sistemas contendo tungstato de sódio na concentração de 10 (a), 20 (b), 30 (c), 40 (d), 60 (e) e 70 (f) $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e HCl na concentração de 150 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

A cor amarela dos pós com menores concentrações de tungstato de sódio é uma indicação da formação de óxido de tungstênio (VI) ou até uma mistura desse óxido com ácido túngstico ($\text{WO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como é observado nas Figuras 26a, 26b e 26c e este resultado já era esperado porque com baixa concentração de tungstato no meio, a concentração de ácido clorídrico no meio é suficiente para conversão de todo o tungstato em ácido túngstico, conforme foi mostrado na Equação 10. À medida que se aumenta a concentração de tungstato de sódio a coloração começa a alterar de amarelo para cinza (pode ser azulada) e essa alteração é melhor visualizada na Figura 26d e se dá possivelmente por causa da não conversão total do tungstatos em ácido túngstico, fazendo predominar a cor branca do tungstato de sódio.¹³⁰

A Figura 27 mostra as micrografias dos pós obtidos do precipitado antes de serem lavados. É possível observar nas micrografias a formação de estruturas com forma de microcubos, nos quais ficam com estruturas menos

definidas à medida que aumenta a concentração de tungstato de sódio no meio aquoso.

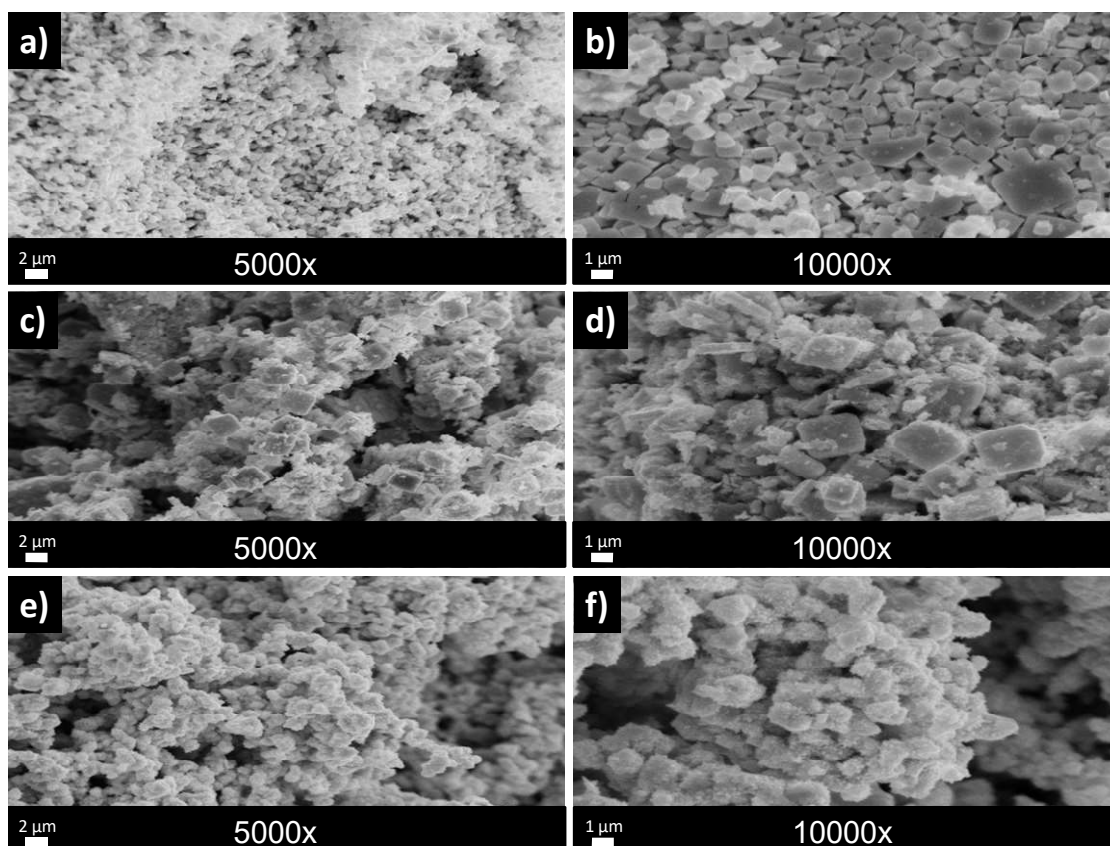


Figura 27: MEV dos pós obtidos dos sistemas contendo concentração de tungstato de sódio de 10 (a,b), 40 (c,d) e 70 (e,f) $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e HCl na concentração de $150 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ antes de serem lavados.

O aumento da concentração também diminui o tamanho das partículas formadas, embora a morfologia continue sendo microcubos com menor definição das estruturas formadas.

A caracterização da composição química dos pós antes da lavagem foi inicialmente realizada por espectroscopia na região do infravermelho e os resultados estão mostrados na Figura 28. A Figura 28a mostra os espectros referentes aos pós antes da lavagem e a Figura 28b mostra os espectros referentes à composição do óxido de tungstênio e do tungstato de sódio, ambos obtidos comercialmente. As bandas duplas que apareceram nos espectros em 2332 e 2360 cm^{-1} são referentes à adsorção de CO_2 na amostra.¹³¹

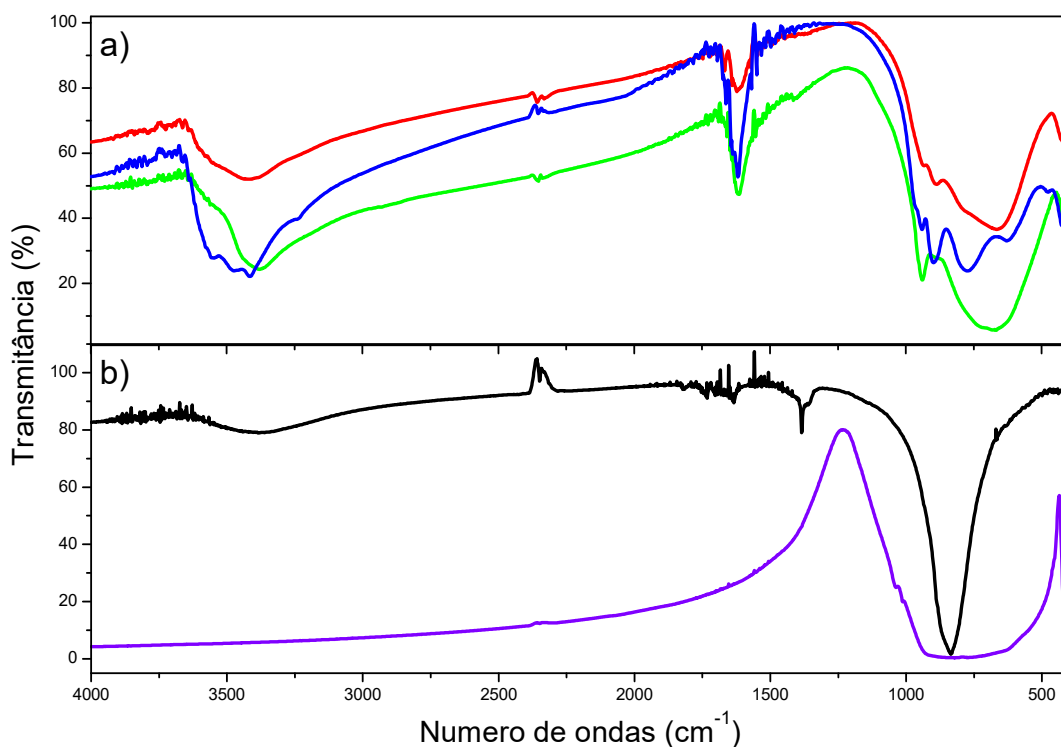


Figura 28: Espectroscopia na região do infravermelho dos pós obtidos dos sistemas contendo concentração de tungstato de sódio de 10, 40 e 70 (a) $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e HCl na concentração de $150\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ antes de serem lavados e dos pós comercial de WO_3 e Na_2WO_4 (b). $[\text{Na}_2\text{WO}_4]$: $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (—), $[\text{Na}_2\text{WO}_4]$: $40\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (—), $[\text{Na}_2\text{WO}_4]$: $70\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (—), WO_3 comercial (—), Na_2WO_4 comercial (—).

A presença de água adsorvida na superfície dos pós analisados aparecem nas bandas acima de 3000 cm^{-1} e nesses espectros estão em 3550 , 3473 , 3423 , 3373 , 3235 cm^{-1} e pode ser confirmada através do surgimento da banda em 1616 cm^{-1} referentes a presença de grupos OH,¹³² pois embora as amostras tenham ficado em uma estufa na temperatura por uma hora na temperatura de $\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ a amostra adsorveu umidade rapidamente. As bandas referentes às ligações do oxigênio ao tungstênio geralmente aparecem nos espectros em regiões abaixo de 1000 cm^{-1} e o espectro da Figura 28b referente ao óxido de tungstênio comercial confirma essa afirmação através de uma banda larga que se inicia em 440 e 1200 cm^{-1} . As bandas 890 e 940 cm^{-1} são referentes à vibração do estiramento da ligação W-O-W e a vibração do estiramento assimétrico da ligação W=O, respectivamente e a banda em 662 cm^{-1} que aparece nos espectros dos pós obtidos com concentração de tungstato de sódio de 10 e $40\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ também é referente à vibração do estiramento da ligação O-W-O, no qual combinado com a presença de W=O

citado anteriormente, se torna uma indicação da presença de óxido de tungstênio na amostra.^{133,134} No espectro referente a amostra contendo concentração de tungstato de 70 mmol·L⁻¹ houve o surgimento das bandas em 475 e 625 cm⁻¹, nas quais não foram encontrados dados na literatura que se associem as ligações entre o tungstênio e o oxigênio e também da banda em 781 cm⁻¹ que é referente a presença de WO₄⁻² na amostra,¹³⁵ o que indica que nessa amostra ainda há presença de tungstato de sódio na amostra que não foi convertido em ácido túngstico após a adição de clorídrico no meio aquoso.

Os espectros Raman mostrados na Figura 29 são referentes às mesmas amostras estudadas anteriormente (na Figura 28). As bandas em 190 e 230 cm⁻¹ visíveis nos espectros das amostras obtidas com concentração de Na₂WO₄ de 10 e 40 mmol·L⁻¹ são referentes à vibração de rede do óxido de tungstênio e vibração de flexão das ligações O-W^{VI+}-O,¹³⁶ respectivamente. Essas bandas bem definidas não aparecem de forma separada no espectro da amostra obtida a partir da concentração de Na₂WO₄ de 70 mmol·L⁻¹, mas sim sobrepostas em uma banda larga fraca em 224 cm⁻¹. A banda em 466 cm⁻¹ que aparece somente na amostra obtida com 40 mmol·L⁻¹ se refere à vibração do estiramento das ligações W^{V+}=O.¹³ A valência +5 do tungstênio pode ser devida às estruturas mais complexas formadas por redução parcial do W pela matéria orgânica presente no surfactante. Essa amostra coincide com a mudança de característica física das amostras que ocorreu à medida que a concentração de tungstato de sódio no meio foi aumentado como foi observado a coloração da amostra na Figura 26d.

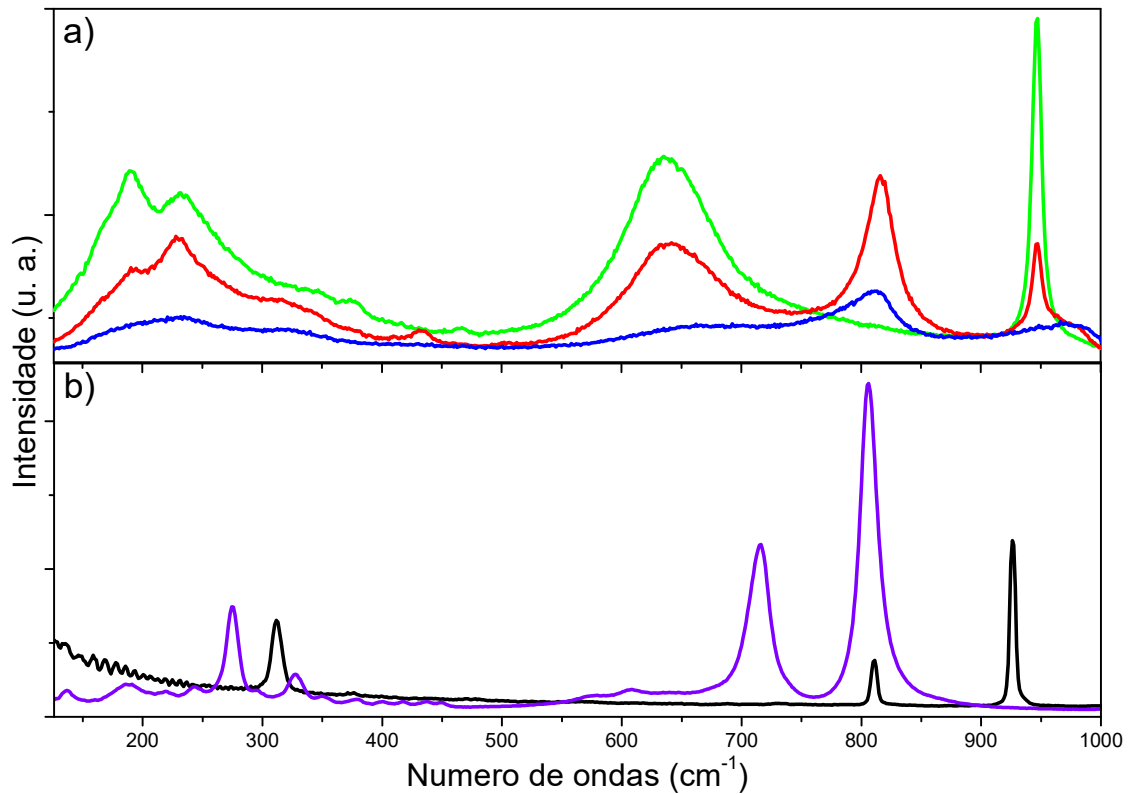


Figura 29: Espectros Raman dos pós obtidos dos sistemas contendo concentração de tungstato de sódio de 10, 40 e 70 (a) $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e HCl na concentração de $150\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ antes de serem lavados e dos pós comercial de WO_3 e Na_2WO_4 (b). $[\text{Na}_2\text{WO}_4]$: $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (—), $[\text{Na}_2\text{WO}_4]$: $40\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (—), $[\text{Na}_2\text{WO}_4]$: $70\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (—), WO_3 comercial (—), Na_2WO_4 comercial (—).

Nos espectros da Figura 29a a banda larga em 640 cm^{-1} é mostrada nas 3 amostras, mas é possível ver que no espectro da amostra obtida com $70\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2WO_4 esta banda é menos intensa. A banda em 640 cm^{-1} é referente à vibração das pontes de oxigênio¹³⁷ e também está presente no espectro do WO_3 comercial mostrado na Figura 29b. A banda em 815 cm^{-1} presente nos espectros das amostras obtidas com concentração de Na_2WO_4 de 40 e $70\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ é referente ao estiramento das ligações $\text{O}-\text{W}^{\text{VI}+}-\text{O}$ nas pontes de oxigênio¹³⁸ e é visível também nos espectros da Figura 29b. As bandas em 946 cm^{-1} nos espectros das amostras obtidas dos sistemas com concentração de Na_2WO_4 de 10 e $40\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ é referente ao estiramento da ligação $\text{W}^{\text{VI}+}=\text{O}$.¹³⁹

Como o óxido de tungstênio é insolúvel, as amostras na forma de pó preparadas com tungstato de sódio nas concentrações de 10 a $70\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e de HCl na concentração de $150\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ foram lavadas com água deionizada

para tentativa de remoção total da amostra do tungstato de sódio, que é bastante solúvel em água e outras espécies impregnadas na amostras que também podem ser solúveis em água.

A Figura 30 mostra fotografias dos pós depois de serem lavados com água deionizada e é possível observar que coloração segue as mesmas características das fotografias apresentadas na Figura 26. A mudança mais significativa entre a coloração dos pós antes e após serem lavados é referente à amostra obtida com a concentração de tungstato de sódio de $40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ nas Figuras 26d e 30c, onde a quantidade de partículas cinza aumenta após a lavagem da amostra.

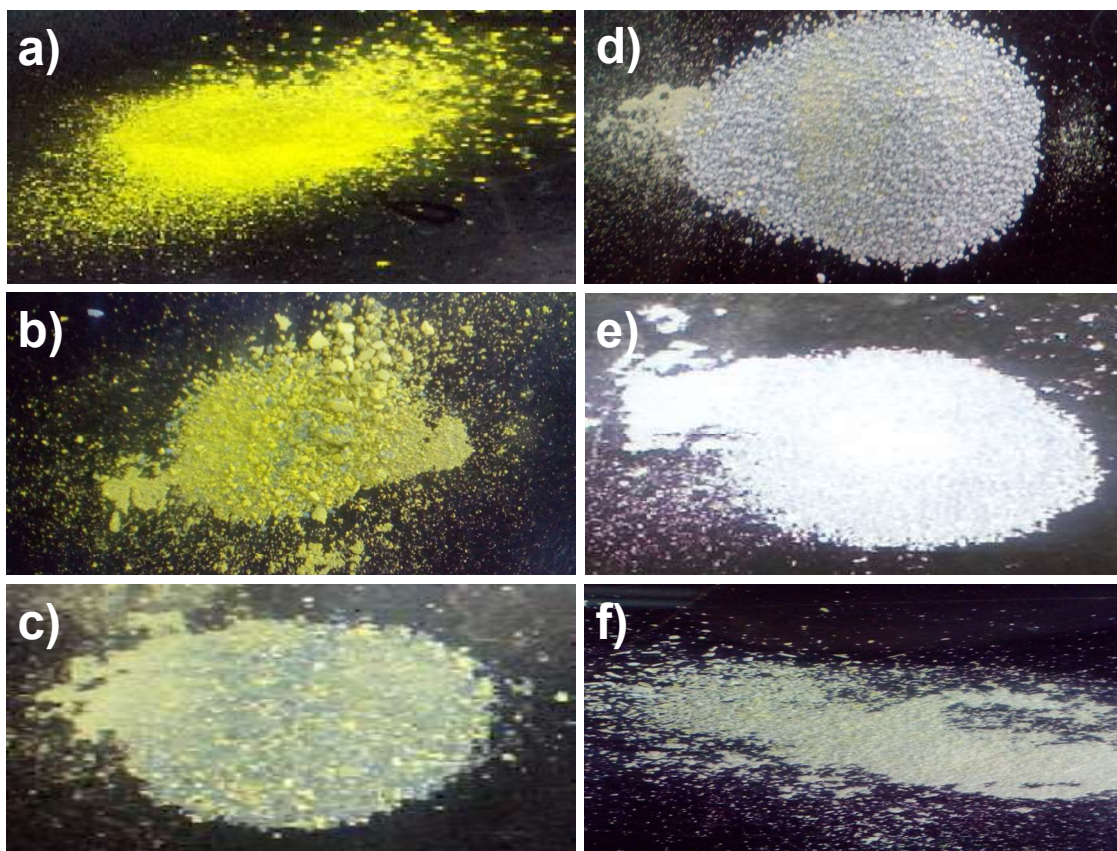


Figura 30: Fotografias dos pós obtidos depois de serem lavados com água deionizada dos sistemas contendo tungstato de sódio na concentração de 20 (a), 30 (b), 40 (c), 50 (d), 60 (e) e 70 (f) $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e HCl na concentração de $150 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

O aumento das partículas cinza na amostra são referentes a presença de uma mistura de ácido tungstico com politungstatos de sódio.¹⁴⁰

A Figura 31 mostra os espectros na região do infravermelho dos pós depois de serem lavados. Igualmente aos espectros dos pós antes de serem lavados é possível observar na Figura 31a ainda a presença de água adsorvida na superfície das amostras que pode ser confirmada através das bandas entre 1630 e 1640 cm^{-1} e da banda larga $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$, que são referentes a deformação angular e estiramento do grupo OH, respectivamente, da água.

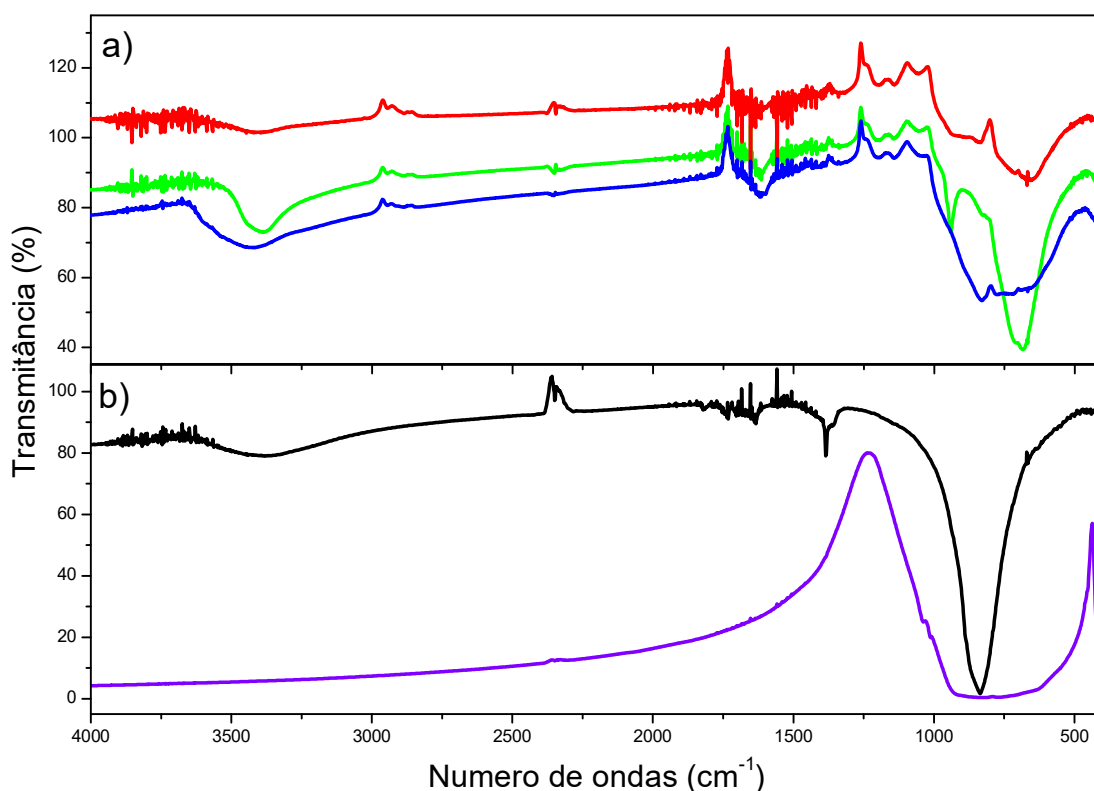


Figura 31: Espectroscopia na região do infravermelho dos pós obtidos dos sistemas contendo concentração de tungstato de sódio de 20, 40 e 70 (a) $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e HCl na concentração de $150 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ após serem lavados com água e dos pós comercial de WO_3 e Na_2WO_4 (b). $[\text{Na}_2\text{WO}_4]$: 20 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (—), $[\text{Na}_2\text{WO}_4]$: 40 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (—), $[\text{Na}_2\text{WO}_4]$: 70 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (—), WO_3 comercial (—), Na_2WO_4 :comercial (—).

Assim como o espectro na região do infravermelho, mostrado na Figura 31b, em que as bandas características do óxido de tungstênio vão de 440 a 1200 cm^{-1} , na Figura 31a também se observa diversas bandas nessa região. Esse resultado confirma a presença das ligações entre o tungstênio e o oxigênio, mas não é possível diferenciar entre as possíveis estruturas.

Os espectros Raman mostrados na Figura 32 são referentes às amostras em forma de pó após serem lavadas. O espectro obtido da amostra contendo $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ é praticamente igual ao obtido antes da amostra ser lavada e como a composição química da amostra não foi alterada, pode se afirmar que o produto formado é insolúvel em água e pode ser caracterizado como óxido de tungstênio. Esse espectro Raman da amostra contendo menor concentração de Na_2WO_4 pode servir como parâmetro para deduzir a presença de espécies presentes nas outras amostras.

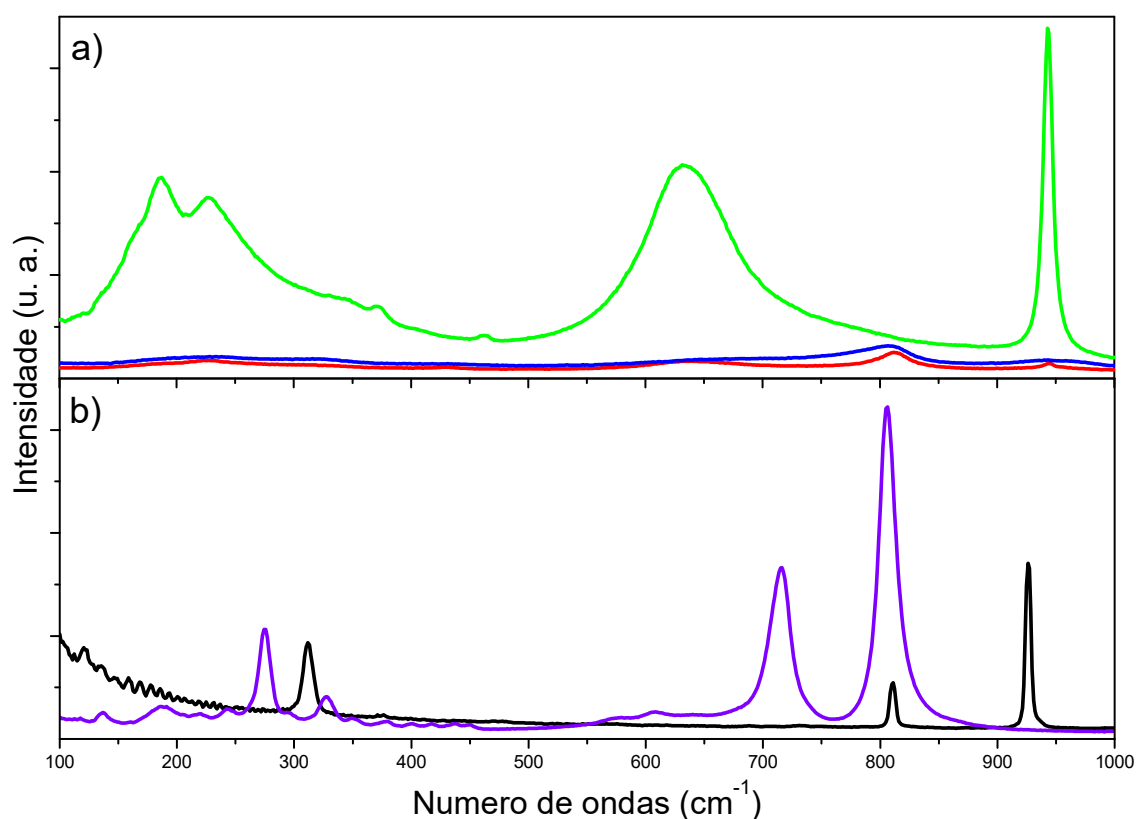


Figura 32: Espectros Raman dos pós obtidos dos sistemas contendo concentração de tungstato de sódio de 10, 40 e 70 (a) $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e HCl na concentração de $150 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ antes de serem lavados e dos pós comercial de WO_3 e Na_2WO_4 (b). $[\text{Na}_2\text{WO}_4]$: $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (—), $[\text{Na}_2\text{WO}_4]$: $40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (—), $[\text{Na}_2\text{WO}_4]$: $70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (—), WO_3 comercial (—), Na_2WO_4 comercial (—).

Foi possível observar na Figura 32 uma única banda em $\sim 813 \text{ cm}^{-1}$ após a lavagem dos pós obtidos com os sistemas contendo concentração de Na_2WO_4 de 40 e $70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ que possivelmente seja relacionada ao tungstato de sódio que não foi totalmente removido após lavagem das amostras.

5.3 Filmes obtidos a partir dos sistemas aquosos contendo o precursor Na₂WO₄

Este item se refere à caracterização dos materiais na forma de filmes depositados por *spin coating* e *casting* a partir dos sistemas contendo Na₂WO₄ em diferentes concentrações que vai de 5 à 150 mmol·L⁻¹ e concentração constante de SDS e HCl 60 e 300 mmol·L⁻¹, respectivamente. Para esses filmes devem ser considerados os parâmetros físico-químicos em meio aquoso discutidos no item 5.1.

5.3.1 Caracterização estrutural

As micrografias dos filmes obtidos por *spin coating* a partir dos sistemas contendo pequena concentração de Na₂WO₄, após calcinação a 500 °C/2 h, mostram que não houve a formação de estruturas bem definidas nos filmes obtidos com menores concentrações de Na₂WO₄, como mostram as Figuras 33a e 33b.

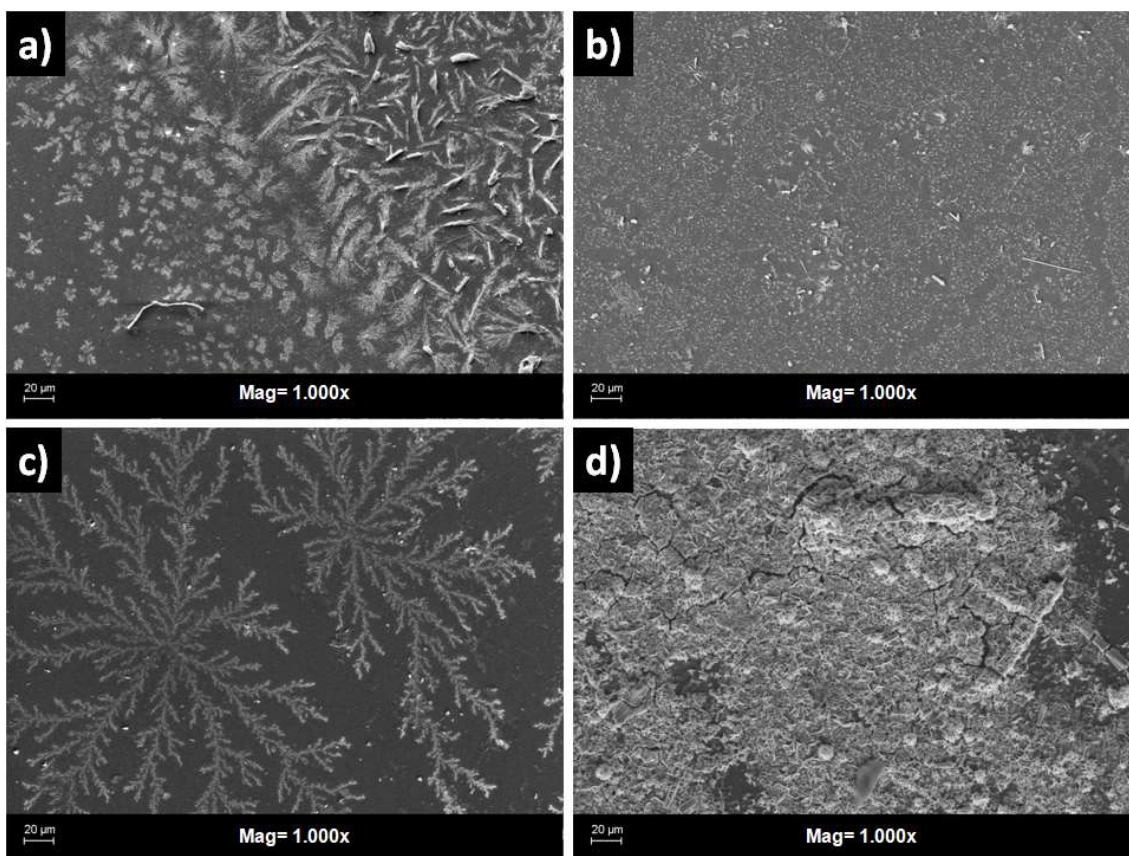


Figura 33: MEV dos filmes obtidos através da deposição por *spin coating* dos sistemas contendo concentração constante de SDS de $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e HCl de $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e concentrações de (a) 10, (b) 35, (c) 110 e (d) $150 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2WO_4 e calcinados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h na presença de ar.

Quando a concentração de Na_2WO_4 atinge $110 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, observa-se a formação de estruturas ramificadas, como pode ser observado na Figura 33c e, na concentração máxima de Na_2WO_4 , há formação de estruturas micrométricas que se assemelham a pétalas de rosa, Figura 33d.

Ampliando a micrografia do filme obtido com o sistema contendo $150 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2WO_4 (Figura 33d) é possível observar (Figura 34) que as estruturas formadas são micrométricas e tem a forma de rosa. Essas estruturas foram formadas somente em maiores concentrações de tungstato de sódio por causa da questão estequiométrica, ou seja, quando a quantidade espécies de tungstato excedeu a de SDS, o tungstato estruturado na micela serve de núcleo de crescimento para as pétalas, pois ele se liga ao SDS e, em excesso, formaria a rede de politungstato ligado à cabeça do surfactante. Ao eliminarmos a matéria orgânica a água por calcinação, forma as estruturas em forma de rosa.

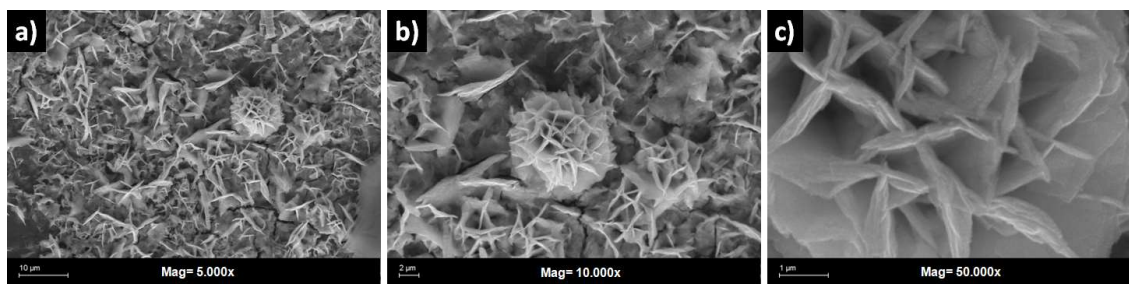


Figura 34: MEV dos filmes obtidos através da deposição por *spin coating* dos sistemas contendo SDS 60 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, HCl 300 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e Na_2WO_4 150 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e calcinados a 500 °C por 2 h na presença de ar.

Como já discutido na sessão referente à análise térmica dos pós obtidos dos sistemas contendo Na_2WO_4 , SDS e HCl (Figura 25) a temperatura pode influenciar bastante a pureza, formação e estruturação do óxido de tungstênio. Em temperaturas de 500 °C há presença do óxido de tungstênio, mas também ainda está presente matéria orgânica (proveniente do SDS) que não foi totalmente degradada.

Na Figura 35 são mostradas as micrografias dos filmes obtidos através da deposição por *spin coating* dos sistemas contendo tungstato de sódio, SDS e HCl e calcinados à 700 °C durante 3 h. Nos filmes obtidos como sistemas com baixa concentração de tungstato, é possível observar a formação de estruturas esféricas nanométricas. Filmes obtidos na mesma região de concentração e calcinados a 500 °C (Figuras 35a e 35b) apresentam estruturas sem forma definida. Esses filmes possivelmente contém resíduos do SDS parcialmente decomposto, o que confirma a presença de matéria orgânica em temperaturas de até 500 °C, como foi discutido previamente no capítulo referente à análise térmica.

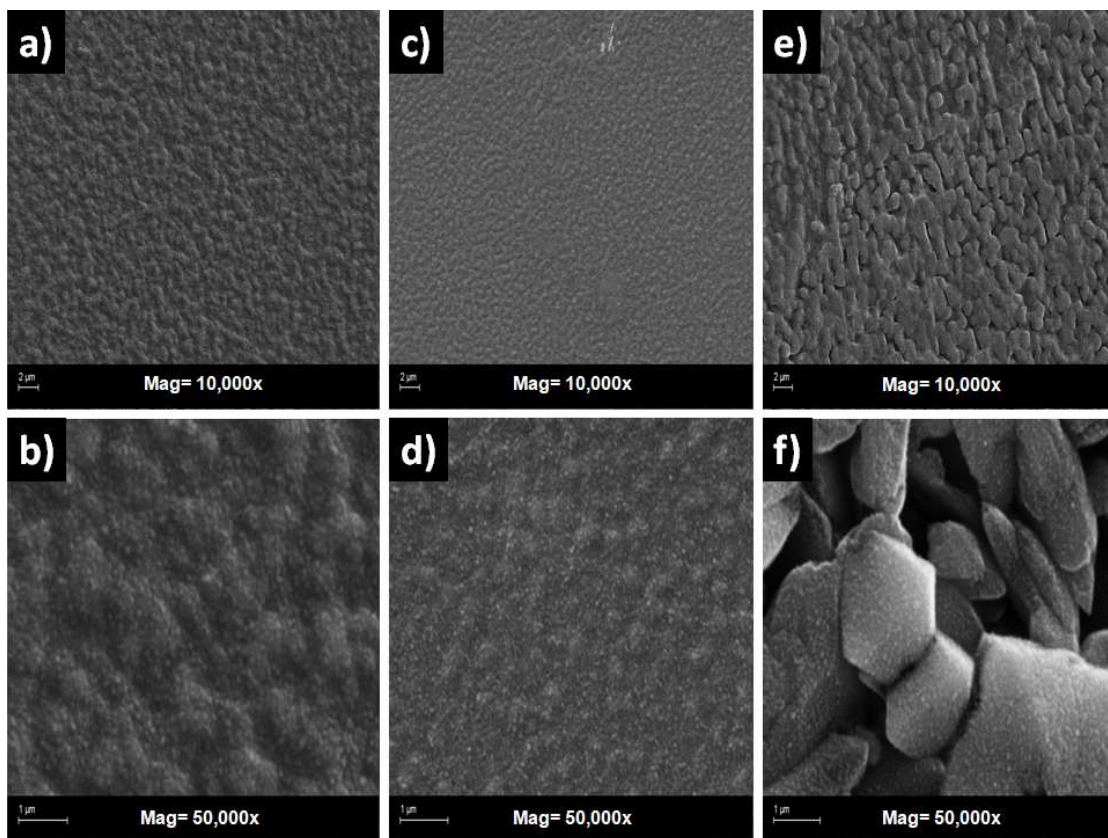


Figura 35: MEV dos filmes obtidos através da deposição dos sistemas contendo concentração constante de SDS de $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, HCl de $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e concentrações de Na_2WO_4 de (a,b) 5, (c,d) 30 e (e,f) $70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ após calcinados a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h na presença de ar.

A Figura 36 mostra micrografias dos filmes obtidos com concentrações de 110 e $150 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de tungstato de sódio e calcinados a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e é possível observar estruturas definidas na forma de nanobastões. Diferente dos filmes calcinados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (ver Figura 34), em que houve a formação de estruturas na forma de rosas, neste caso a estruturas se referem somente ao óxido de tungstênio já estruturado, sem a presença do SDS.

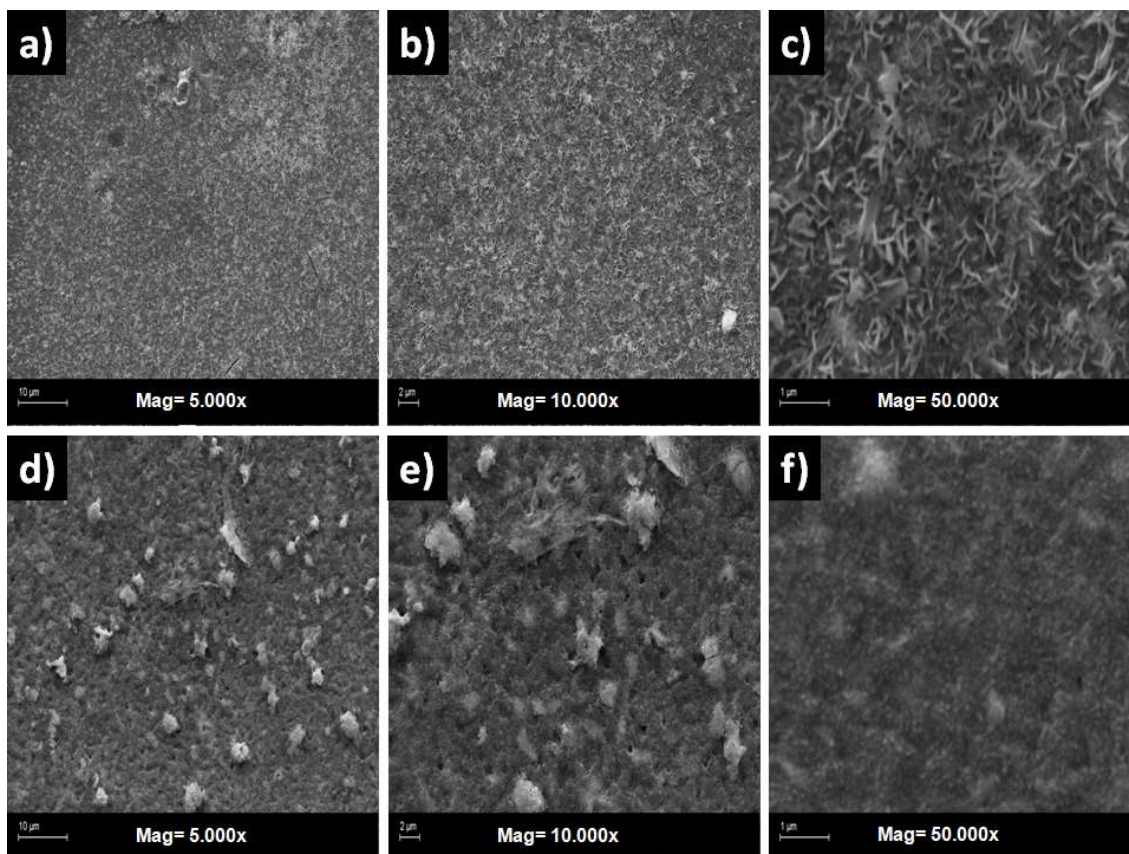


Figura 36: MEV dos filmes obtidos através da deposição dos sistemas contendo concentração constante de SDS de $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, HCl de $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e concentrações de Na_2WO_4 de (a,b,c) 110 e (d,e,f) Na_2WO_4 $150 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e calcinados a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h na presença de ar.

A fim de verificar se os substratos de fato foram recobertos com óxido de tungstênio, análise de EDS foi feita em diferentes pontos sobre o filme. As Figuras 37, 38 e 39 mostram os resultados das análises de EDS referentes aos filmes obtidos *spin coating* e calcinados a $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Através dos 3 espectros na Figura 37 é possível observar que nos filmes obtidos através da deposição do sistema contendo $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de tungstato de sódio que houve somente cobertura parcial do substrato no momento da deposição do sistema. Nesse filme é possível identificar a presença dos átomos de C, O, Na, Si e W conforme pode ser confirmado através da Tabela A3.1 no Anexo 3.

A presença de C e O é sempre esperada nos espectros dos filmes que obtivemos, tendo em vista que o carbono é proveniente da cobertura prévia que foi realizada para as análises de MEV e EDS e o oxigênio vem do filme e do substrato (Si/SiO_2). O que pode confirmar a cobertura do filme é a presença de Na e do W nos espectros, tendo em vista que eles estão presentes no

precursor usado para a obtenção dos filmes de óxido de tungstênio e, neste caso, esses dois elementos foram verificados na parte mais clara (ver Figura 37d) e são mostradas nos Espectros 1 e 2 das Figura 37a e 37b.

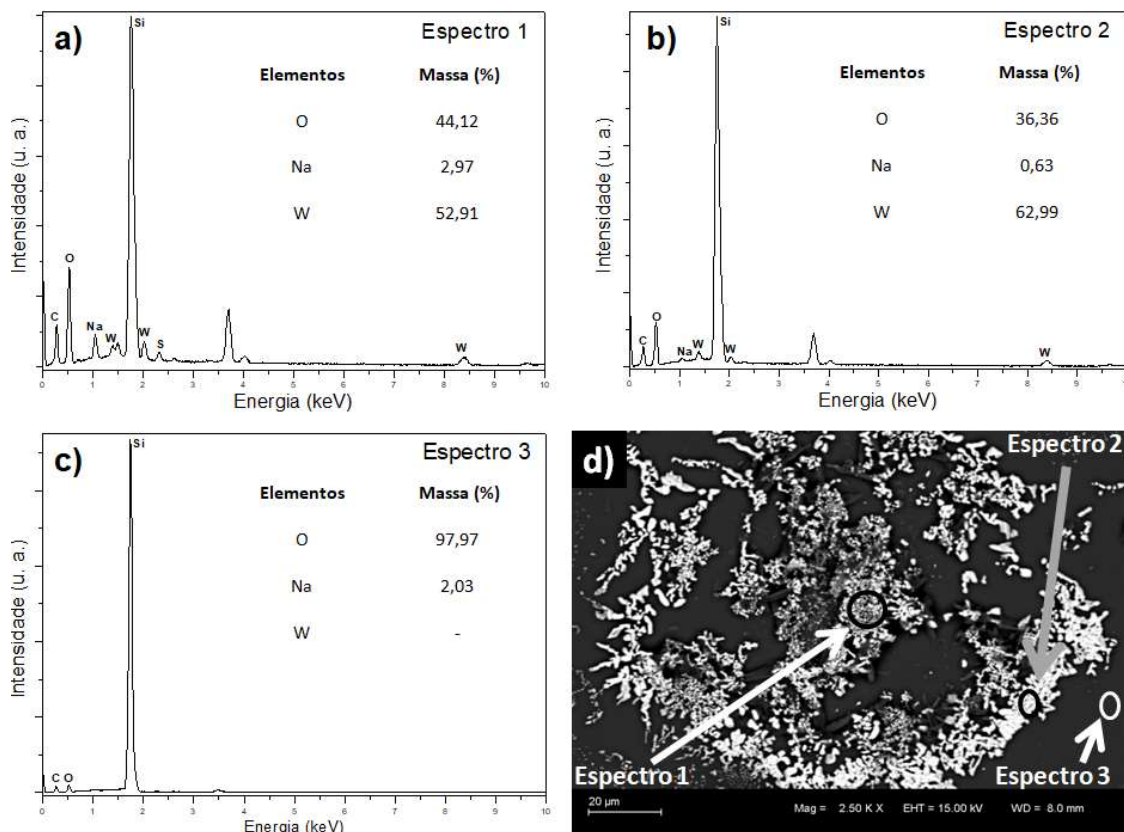


Figura 37: EDS (a,b,c) e MEV (d) do filme obtido através da deposição do sistema contendo concentração de SDS de $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, HCl de $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e Na_2WO_4 de $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e calcinado a 700°C por 3 h na presença de ar.

Na parte mais escura na Figura 37d não há filme presente, ou seja, nem todo substrato foi recoberto, como mostra os Espectro 3 na Figura 37c. Conforme pode ser observado na Tabela A3.1 no Anexo 3, o pico em $1,75 \text{ keV}$ é referente ao tungstênio, mas também pode ser referente ao silício. Com base nos três espectros da Figura 37 o pico em $1,75 \text{ keV}$ pode ser referido ao silício tendo em vista que no Espectro 3, onde não há filme, há um pico de grande intensidade, que poderia ser referido ao tungstênio, mas como os outros picos que se referem ao tungstênio não aparece, esse pico é do silício. O enxofre, provido do SDS, permaneceu no filme provavelmente por causa da formação

de sulfato de sódio. Não foi encontrado na literatura a referência dos picos em 3,71 e 4,01 eV presentes nos espectros da Figura 37.

A Figura 38 mostra que os filmes obtidos a partir da deposição dos sistemas contendo Na_2WO_4 na concentração de $70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ a cobertura do substrato começa a se tornar praticamente total como é verificado nos espectros obtidos em diferentes regiões do filme. Na Figura 38d é possível observar que diferente da micrografia mostrada na Figura 37d, tanto a parte escura quanto a parte clara houve cobertura com filme.

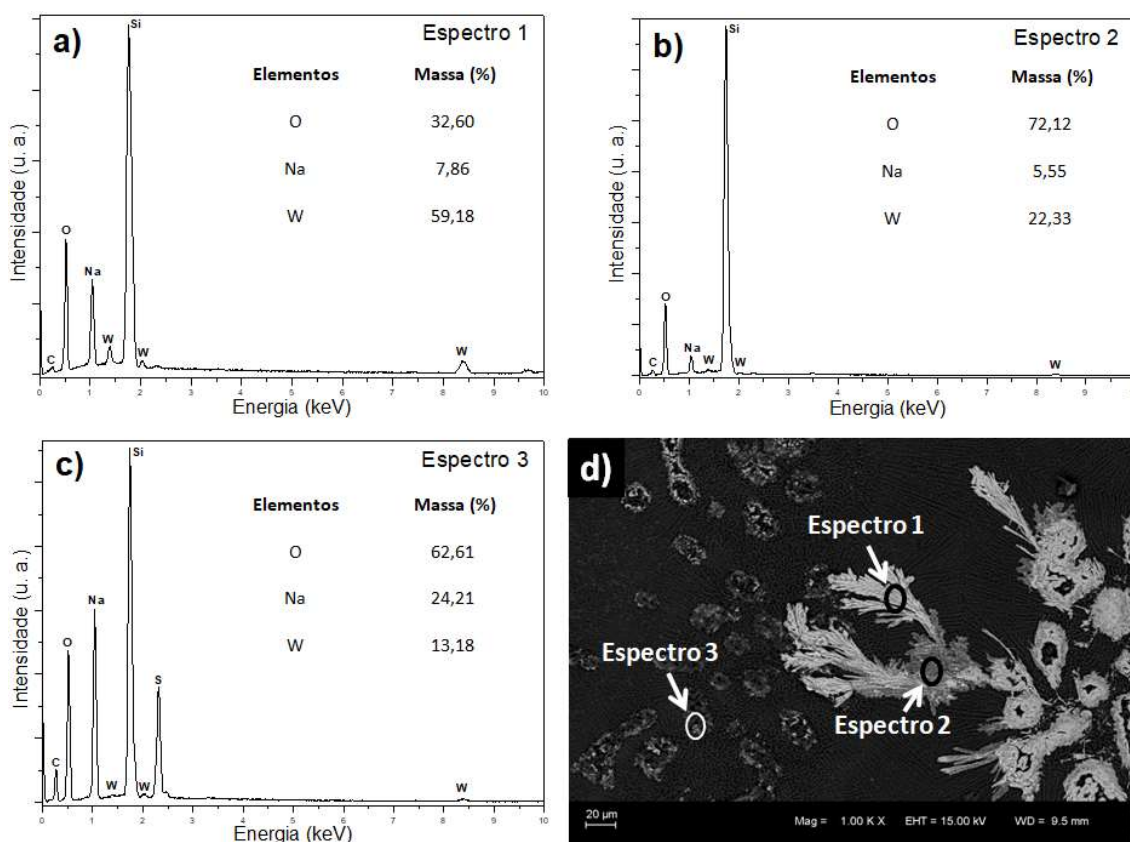


Figura 38: EDS (a,b,c) e MEV (d) do filme obtido através da deposição do sistema contendo concentração de SDS de $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, HCl de $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e Na_2WO_4 de $70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e calcinado a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h na presença de ar.

A Figura 39 mostra os Espectros referentes aos filmes obtidos através da deposição do sistema contendo concentração de Na_2WO_4 de $150 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Neste caso, diferente dos Espectros mostrados nas Figuras 37 e 38, a análise ocorreu em uma região inteira do filme, não somente em alguns pontos pré-determinados. A intensidade dos picos referentes ao tungstênio e sódio foi baixa na região analisada. Logo, para se obter uma conclusão em relação à

cobertura do filme, o melhor caminho é selecionar alguns pontos como foi realizado nos espectros das Figuras anteriores.

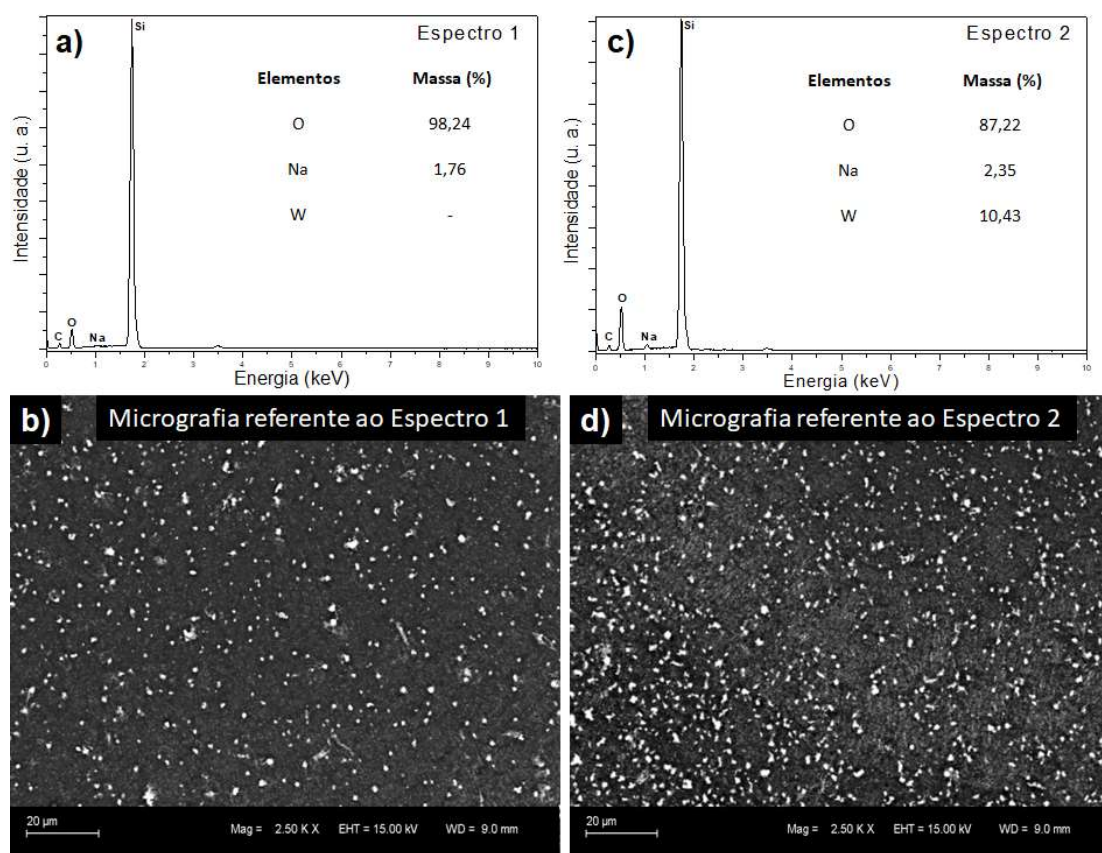


Figura 39: EDS (a,c) e MEV (b,d) do filme obtido através da deposição do sistema contendo concentração de SDS de $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, HCl de $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e Na_2WO_4 de $150 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e calcinado a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h na presença de ar.

Os difratogramas de raios X, mostrados na Figura 40, são referentes aos filmes obtidos a partir da deposição por *spin coating* dos sistemas aquosos contendo 20, 80 e $140 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2WO_4 com concentrações constantes de SDS e HCl após calcinação a $500 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ em ar. É possível observar que nos 3 filmes obtidos não houve a formação de uma fase única na superfície do substrato. No difratograma da Figura 40a, referente ao filme obtido através dos sistemas contendo $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2WO_4 houve a formação de óxido de tungstênio com fase triclinica (WO_3 , PDF: 20-1323), o que confirma a formação de ácido túngstico no meio aquoso. Neste difratograma foi identificado também dois outros tipos de politungstatos, o ditungstato de sódio ($\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, PDF: 32-1185) e o tetratungstato de sódio ($\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, PDF: 21-1167).

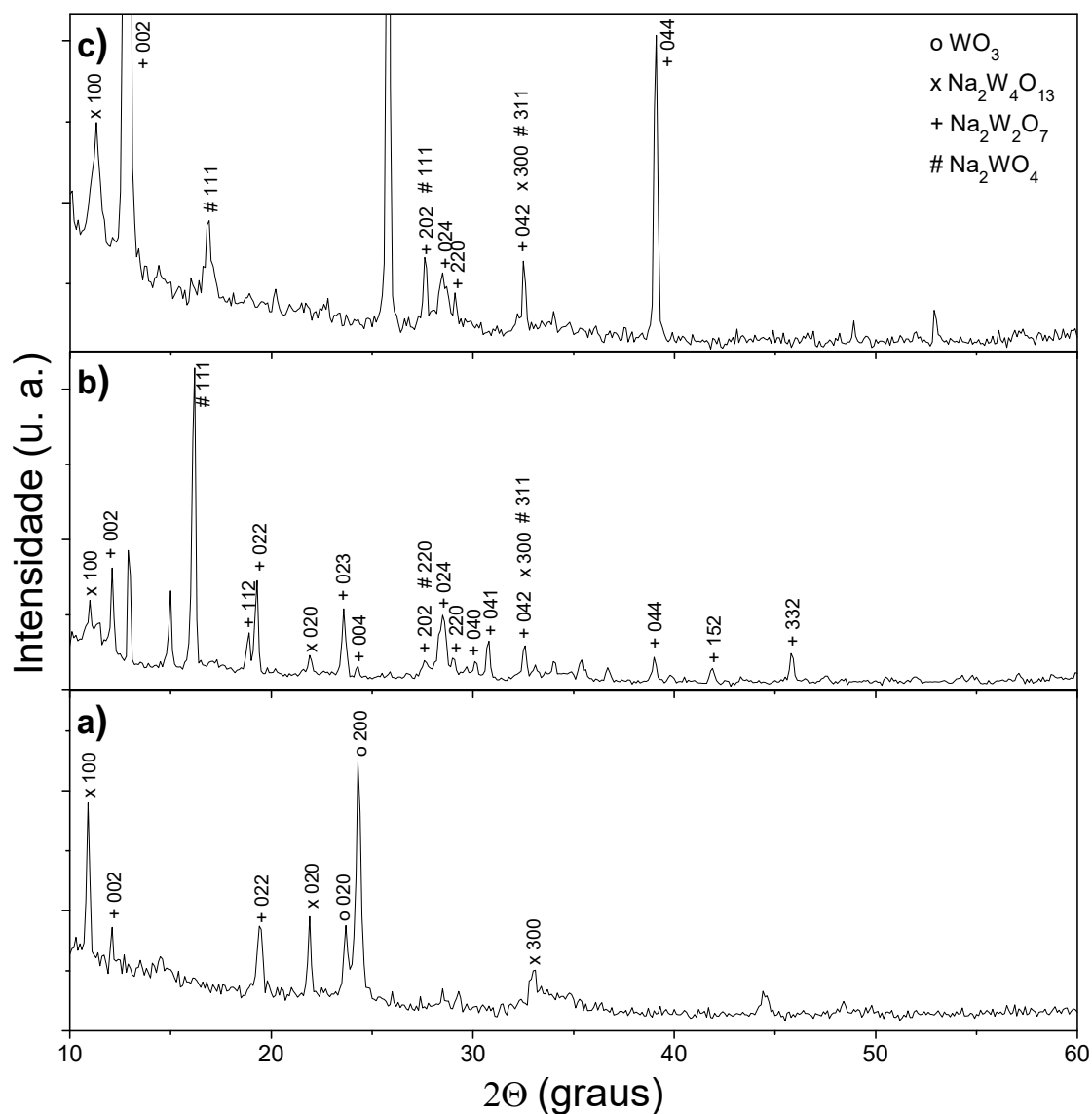


Figura 40: Difratogramas dos filmes obtidos através da deposição dos sistemas aquosos constituídos de SDS $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, HCl $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e Na_2WO_4 (a) 20 , (b) 80 e (c) $140 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e calcinados a 500°C por 2 h na presença de ar.

Se no filme obtido a partir do sistema aquoso contendo menor concentração de Na_2WO_4 apareceram outros tipos de tungstatos, já era esperado que nos filmes obtidos com os sistemas contendo concentrações de 80 e $140 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ também houvesse a formação de di e tetratungstatos de sódio. A razão é que, nesses casos, também o HCl no meio seria insuficiente para converter o tungstato de sódio em ácido túngstico para posteriormente se obter o óxido de tungstênio. No difratograma mostrado na Figura 40b é possível observar que houve a formação majoritariamente de ditungstato de sódio, e no difratograma na Figura 40c, que houve a formação, além de di e

tetratungstato de sódio, de tungstato de sódio (Na_2WO_4 , PDF: 12-0772). Foi observado tungstato de sódio porque no sistema aquoso que foi depositado para obtenção do filme havia alta concentração do precursor, com isso a quantidade de ácido clorídrico no meio não foi suficiente para que o mesmo fosse convertido em ácido túngstico. O tamanho do cristalito foi calculado levando em conta o pico localizado em 24° da Figura 40a referente ao óxido de tungstênio através da Equação 16. O tamanho do cristalito foi de 26,7 nm.

Os difratogramas apresentados na Figura 41 são referentes aos filmes obtidos a partir da deposição por *spin coating* e posterior calcinação a $700^\circ\text{C}/3\text{ h}$ na presença de ar. Devido a pouca cobertura do substrato no momento da deposição, não foi possível obter os difratogramas dos filmes obtidos através da deposição dos sistemas aquosos contendo a menor concentração de Na_2WO_4 ($5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). Nos difratogramas mostrados na Figura 41 foi possível observar formação de duas composições diferentes, o $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ (PDF: 21-1167) e o $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ (PDF: 32-1186).

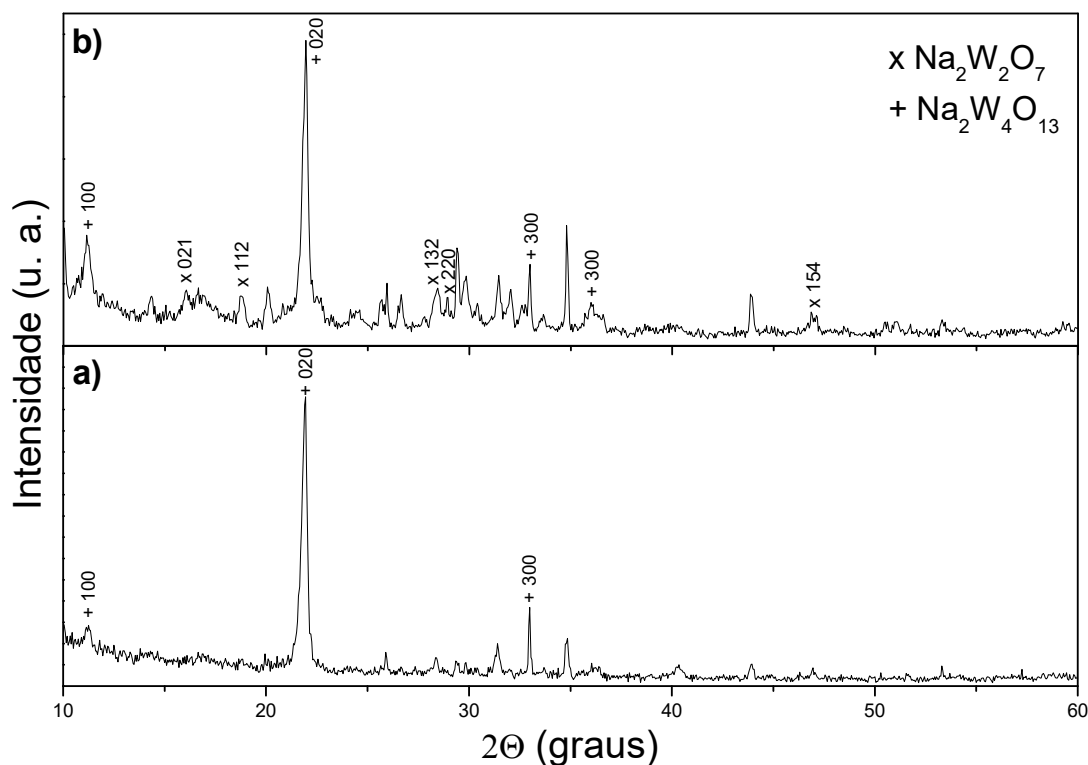


Figura 41: Difratogramas dos filmes obtidos através da deposição dos sistemas aquosos constituídos de SDS $60\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, HCl $300\text{ mmol}\cdot\text{L}$ e Na_2WO_4 (a) 70 e (b) Na_2WO_4 $150\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e calcinados a 700°C por 3 h na presença de ar.

Neste caso pode se concluir, com base nos difratogramas das Figuras 40 e 41, que a temperatura de calcinação é um fator que influencia na composição química do filme obtido, pois a 700 °C todo óxido de tungstênio obtido reagiu com o tungstato de sódio que não foi convertido em ácido tungstico e formou as espécies di e tetratungstato de sódio.

Nos espectros na região do infravermelho dos filmes calcinados a 700 °C, mostrados na Figura 42, foi possível identificar uma banda larga em 3473 cm^{-1} que se refere à presença de água adsorvida na superfície somente no filme obtido através da deposição por *spin coating* do sistema contendo maior concentração do precursor no meio. Diferentemente dos espectros na região do infravermelho vistos anteriormente, nos quais água está presente e pode ser visualizada facilmente nos espectros, nesses filmes as bandas referentes ao substrato aparecem constantemente e podem ser visualizadas através das bandas em 474, 620 e 1083 cm^{-1} (ver Figura A3.1 no Anexo 3).

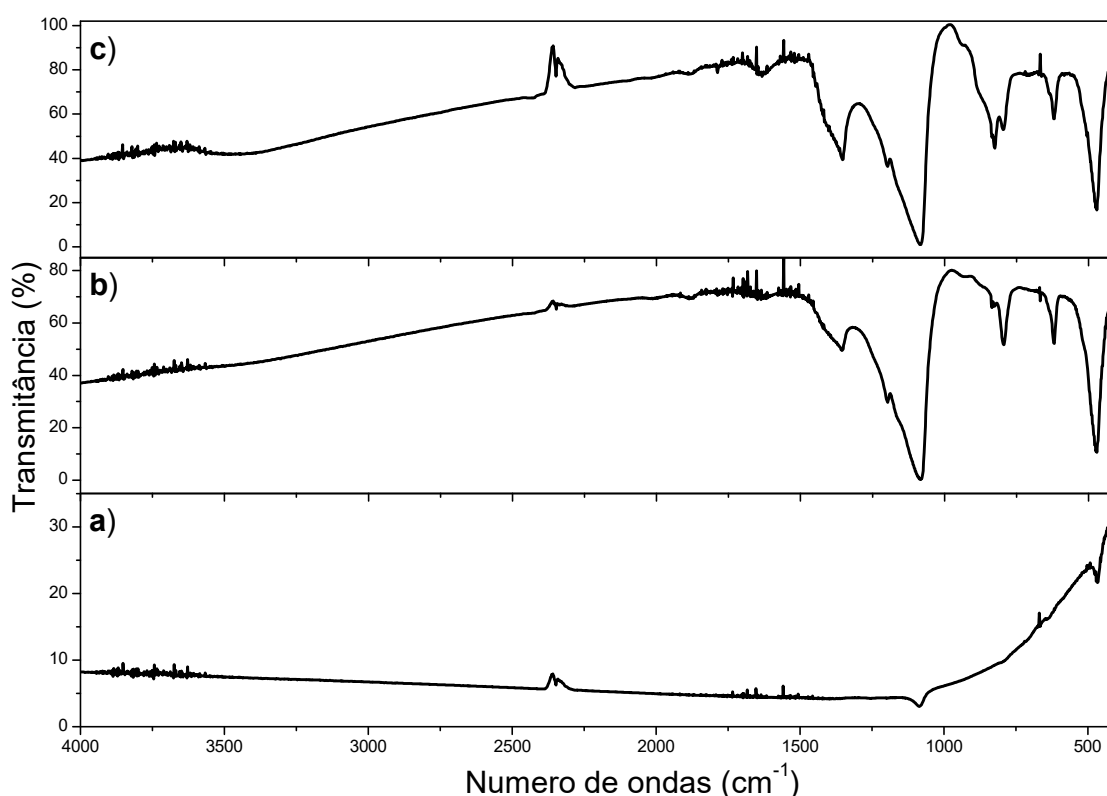


Figura 42: Espectroscopia na região do infravermelho dos filmes obtidos através da deposição dos sistemas aquosos constituídos de SDS 60 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, HCl 300 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e Na_2WO_4 (a) 5, (b) 70 e (c) 150 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e calcinados a 700 °C por 3 h na presença de ar.

No filme obtido como sistema contendo menor concentração de tungstato de sódio não houve uma cobertura efetiva ao depositar o sistema aquoso contendo o precursor no substrato e com isso foi possível observar no espectro na região do infravermelho somente as bandas referentes ao substrato como é mostrado na Figura 42a. A banda em 1200 cm^{-1} é devido ao estiramento da ligação S=O,¹⁴⁰ possivelmente oriundo da formação de sulfato na superfície do filme, onde a presença de enxofre também foi detectada na análise de EDS nas Figuras 37 e 38. As bandas em 794 e 830 cm^{-1} são referentes aos estiramentos das ligações W-O-W¹⁴¹ e O-W-O,¹⁴² respectivamente.

Nos espectros Raman mostrados na Figura 43 é possível concluir que, quando a calcinação ocorre a uma temperatura de 500 °C , não há degradação total do material orgânico. Isso pode ser comprovado pelo surgimento da banda larga em $\sim 1355\text{ cm}^{-1}$, característica de carbono, neste caso amorfo, provido da combustão incompleta do surfactante usado como estruturante.^{139,143} A possibilidade da presença de matéria orgânica provinda do surfactante nos filmes calcinados a esta temperatura já era esperada porque na análise térmica do pó na Figura 25 foi verificado que o surfactante não é eliminado totalmente da amostra em temperaturas abaixo de 500 °C .

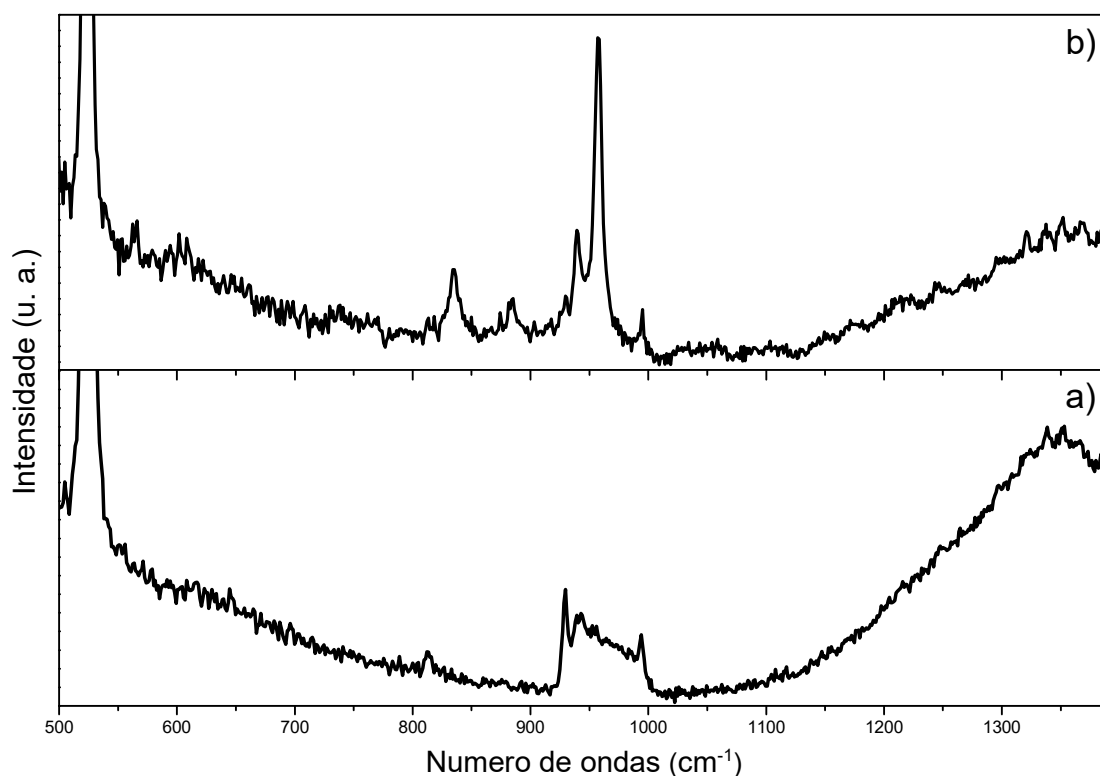


Figura 43: Espectros Raman dos filmes obtidos através da deposição dos sistemas aquosos constituídos de SDS $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, HCl $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e Na_2WO_4 (a) 110 e (b) $135 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e calcinados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h na presença de ar.

Na Figura 44 são mostrados espectros Raman do substrato de Si recoberto com óxido de silício usado na deposição dos sistemas precursores e de pós comerciais de óxido de tungstênio, tungstato de sódio e sulfato de sódio que servirão como padrão para os outros espectros Raman discutidos nesta tese. No espectro Raman do substrato mostrado na Figura 44a é possível verificar a presença de uma banda fraca em $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ e uma banda forte em 520 cm^{-1} , que pode ser visualizada melhor no inserto. Neste inserto, além da presença das bandas já relatadas, há também uma banda larga entre 900 e 1000 cm^{-1} , que juntamente com a banda em 520 cm^{-1} , característica do substrato Si/SiO₂. As bandas com maiores destaques observadas nas Figuras 44b e 44c referentes aos pós comerciais são em $275, 328, 715$ e 805 cm^{-1} no espectro de óxido de tungstênio e $312, 810$ e 926 cm^{-1} no espectro do tungstato de sódio, respectivamente.

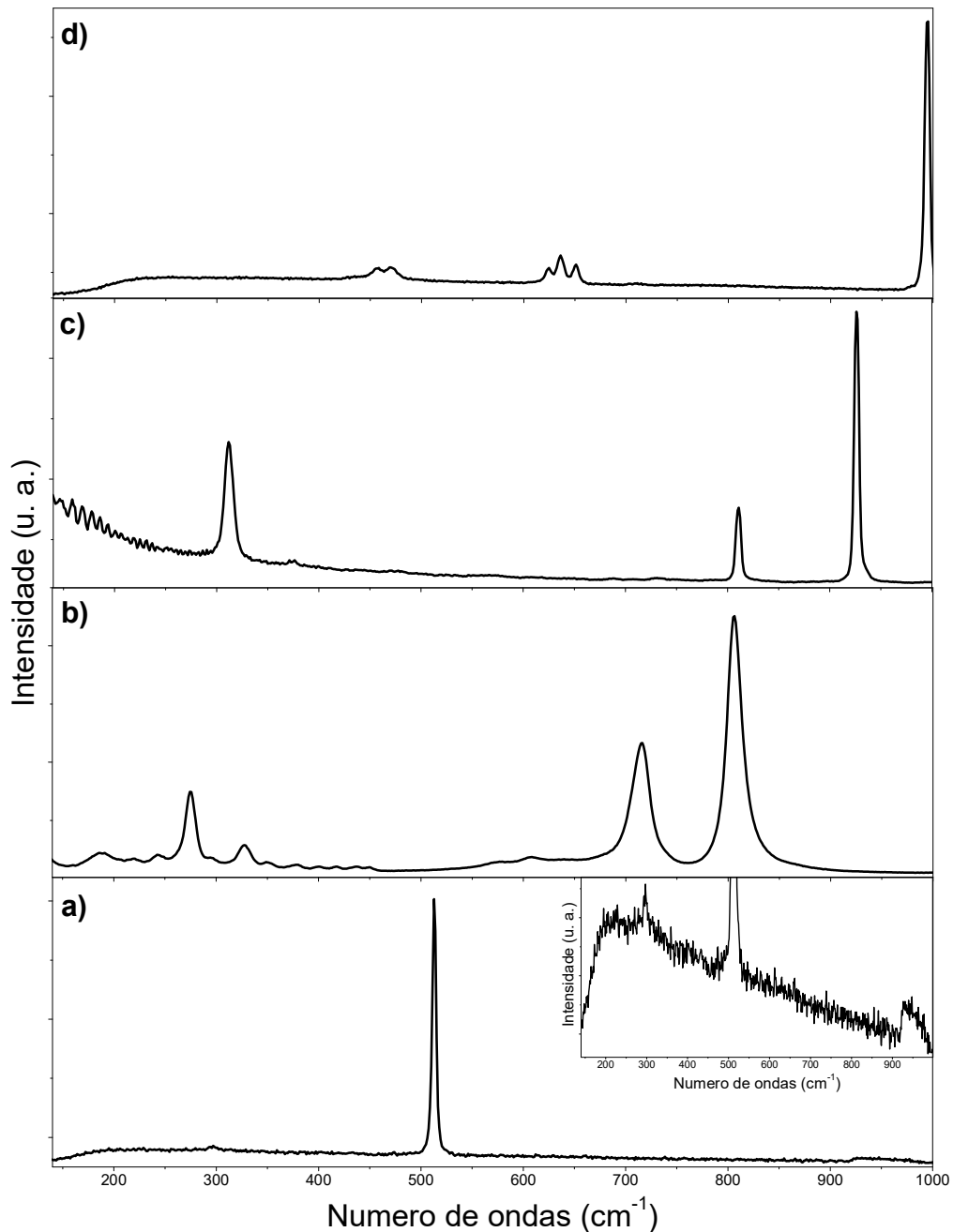


Figura 44: Espectros Raman do (a) substrato usado para deposição dos sistemas precursores e dos pós comercial de (b) $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (c) óxido de tungstênio e (d) sulfato de sódio.

O espectro Raman do pó de sulfato de sódio comercial mostrado na Figura 44d foi obtido porque há no surfactante um grupo sulfato, que juntamente com o sódio proveniente do precursor e/ou do próprio surfactante, pode haver sua formação. As bandas características do sulfato de sódio aparecem no espectro através de bandas fracas duplas em 457 e 470 cm^{-1} , bandas fracas triplas em 525 , 635 e 651 cm^{-1} e uma banda forte em 994 cm^{-1} .

Os Espectros Raman apresentados na Figura 45 são referentes aos filmes obtidos por *spin coating*, após calcinação à 700 °C por 3 h. Os três espectros apresentam as bandas características do substrato usado para obtenção dos filmes, como foi mostrado na Figura 44a. A banda em 181 cm⁻¹ é referente à vibração de rede do óxido de tungstênio e as bandas em 353 e 420 cm⁻¹ são referentes à vibração do estiramento das ligações W-OH₂.^{136,144}

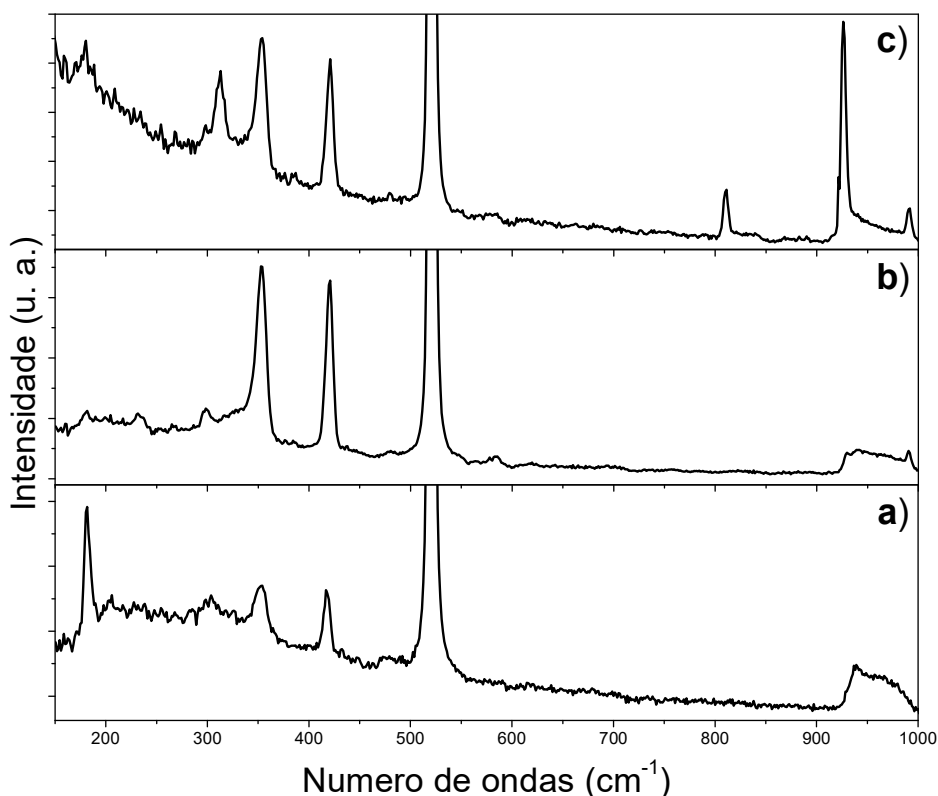


Figura 45: Espectros Raman dos filmes obtidos através da deposição dos sistemas aquosos constituídos de SDS 60 mmol·L⁻¹, HCl 300 mmol·L⁻¹ e Na₂WO₄ (a) 5, (b) 70e (c) 150 mmol·L⁻¹ e calcinados a 700 °C por 3 h na presença de ar.

A banda em ~992 cm⁻¹ é referente à presença de sulfato de sódio e foi verificada apenas nos filmes obtidos através dos sistemas contendo Na₂WO₄ nas concentrações de 70 e 150 mmol·L⁻¹ como mostrado nas Figuras 45b e 45c e isso pode ter ocorrido porque, havendo maior concentração de tungstato no meio, menor se torna a concentração do grupo SD⁻ livremente disperso no meio aquoso. Como ocorre a aderência dos sistemas aquosos ao substrato, grande parte dos grupos SD⁻ dispersos no meio aquoso é removido juntamente com a parte aquosa quando ocorre o giro do substrato no equipamento de espalhamento. No espectro Raman, do filme obtido através da deposição dos

sistemas com máxima concentração de tungstato de sódio, mostrado na Figura 45c, é possível visualizar bandas em 311, 811 e 927 cm^{-1} , referentes à presença de Na_2WO_4 anidro e essas bandas foram também verificadas no espectro Raman do Na_2WO_4 comercial mostrado na Figura 44c.

As micrografias obtidas por *casting* nas Figuras 46 e 47 mostram as diferentes estruturas formadas com o aumento da concentração de Na_2WO_4 no meio aquoso, bem diferentes dos filmes obtidos por *spin coating* (Figuras 33, 34, 35 e 36).

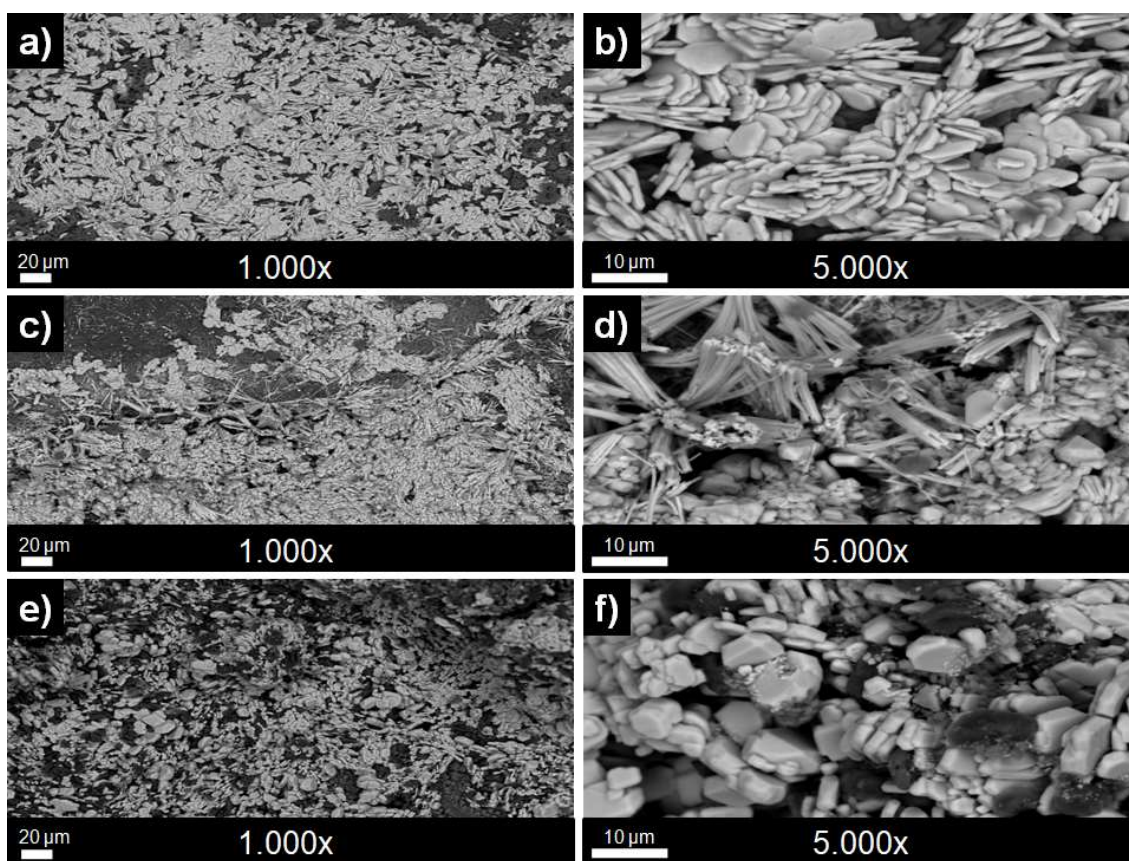


Figura 46: MEV dos filmes obtidos através da deposição por *casting* dos sistemas aquosos contendo concentração de Na_2WO_4 de (a,b) 10, (c,d) 30 e (e,f) 50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, SDS de 60 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e HCl de 300 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e calcinado a 700 °C por 3 h na presença de ar.

Nas Figuras 46a e 46b é possível perceber que, em baixa concentração de Na_2WO_4 , há formação de estruturas micrométricas circulares similares a cilindros achatados. À medida que a concentração aumenta, inicia-se a formação de estruturas mistas com algumas formas indefinidas e bastões aglomerados com seus comprimentos com dimensões micrométricas, Figuras 46c e 46d. Nas micrografias dos filmes obtidos a partir da deposição por

casting dos sistemas contendo Na_2WO_4 na concentração de $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ é possível observar a formação de estruturas micrométricas com formas que se aproximam à esférica como mostra as Figuras 46e e 46f.

Filmes obtidos por *casting* com o sistema contendo $90 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, apresentam estruturas com formas indefinidas, como mostra as Figuras 47a e 467; detalhes aproximam um pouco essas estruturas daquelas já formadas anteriormente em filmes obtidos por *spin coating*, como observado nas Figuras 47c e 47d. Nas micrografias com maior aumento é possível observar estruturas similares às flores vistas na Figura 34.

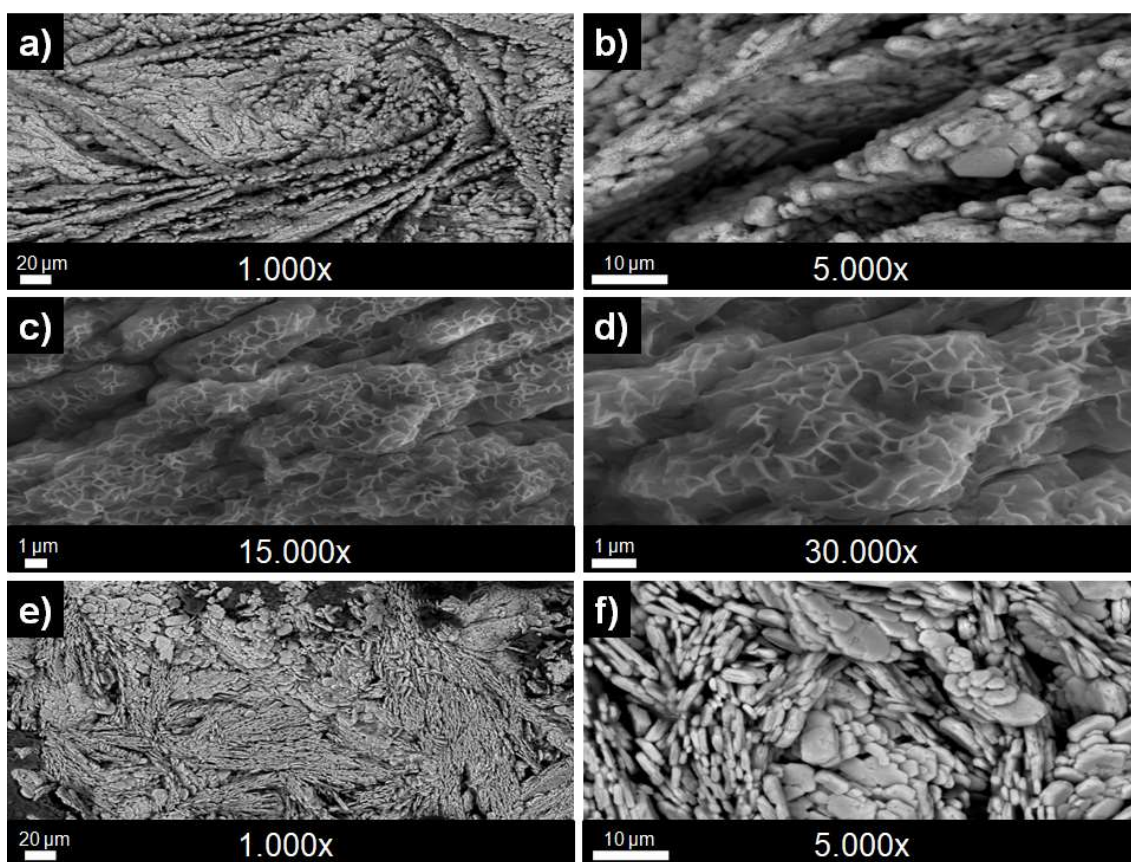


Figura 47: MEV dos filmes obtidos através da deposição por *casting* dos sistemas aquosos contendo concentração de Na_2WO_4 de (a,b,c,d) 90 e (e,f) $140 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, SDS de $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e HCl de $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e calcinados a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h na presença de ar.

Nas micrografias dos filmes obtidos por *casting* com o sistema contendo $140 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2WO_4 , Figuras 47e e 47f, observa-se apenas a formação de estruturas similares àquelas que se formaram em meio contendo $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2WO_4 .

A Tabela 3, montada com base nas micrografias dos filmes, mostra a comparação entre as estruturas dos filmes obtidos por diferentes métodos de deposição e, também, diferentes temperaturas de calcinação.

Tabela 3: Diferenças de estruturas obtidas dos sistemas contendo o precursor tungstato de sódio e o estruturante SDS em meio aquoso, em diferentes temperaturas de calcinação.

Concentração de Na_2WO_4 ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Estruturas obtidas após calcinação a 500 °C, em filmes obtidos por spin coating	Estruturas obtidas por calcinação a 700 °C, em filmes obtidos por spin coating	Estruturas obtidas por calcinação a 700 °C de filmes por casting
5	Esferas	Esferas Folhas	-
10	Esferas	-	Cilindros achatados
20	Esferas	-	-
30	Esferas	Esferas	Bastões
35	Esferas	-	-
40	Formas Indefinidas	-	-
50	-	-	Quasi esferas
70	-	Discos Esferas Fractais	-
90	-	-	Rosas
110	Esferas Fractais	Bastões	-
130	Esferas Fractais Bastões	-	-
135	Pétalas	-	-
140	Esferas	-	Cilindros achatados
150	Pétalas Rosas Esferas	Bastões	-

A concentração de tungstato de sódio nos sistemas aquosos que originaram os filmes, os métodos de deposição e as temperaturas de calcinação foram os responsáveis pela formação de diferentes estruturas.

As análises de EDS mostradas nas Figuras 48 e 49 são referentes ao filme obtido por *casting* através da deposição dos sistemas aquosos contendo concentração de Na_2WO_4 de 10 e 90 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Era esperado que, nesse processo de deposição, a cobertura do substrato seja igual ou maior a deposição por *spin coating*. Nesse caso, como pode ser observado nos espectros das Figuras 48a, 48b e 48c, referentes aos filmes obtidos com baixa concentração de Na_2WO_4 , a cobertura dos substratos foi total, mas a composição química difere dependendo da região em que foi obtido o espectro.

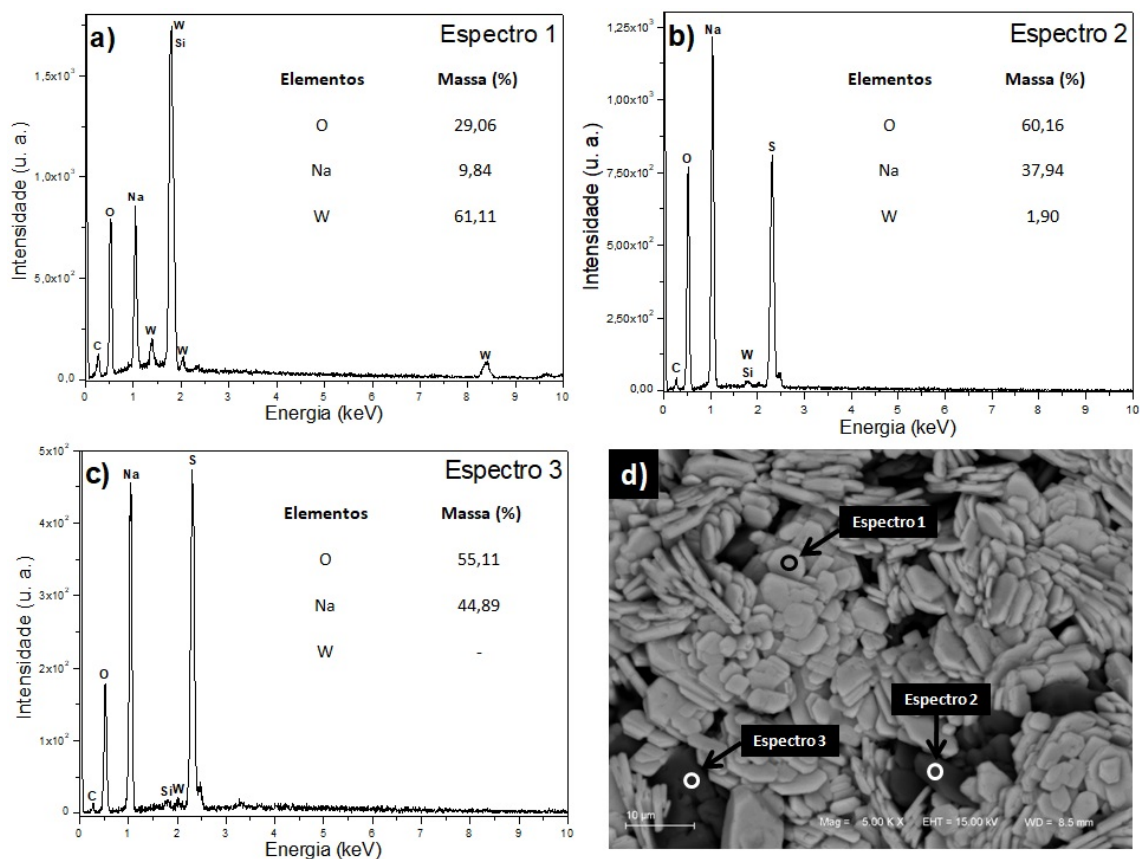


Figura 48: EDS (a, b, c) e MEV (d) do filme obtidos através da deposição por *casting* do sistema aquoso contendo concentração de Na_2WO_4 de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, SDS de $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e HCl de $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e calcinado a 700°C por 3 h na presença de ar.

Na Figura 48d, região mais clara onde estão presentes as estruturas em forma de cilindros achatados, é possível observar a presença de tungstênio e de sódio no espectro mostrado na Figura 48a, o que indica a presença de óxido de tungstênio e/ou tungstato ou alguma espécie de di e/ou tetratungstato de sódio. Os espectros são mostrados nas Figuras 48b e 48c referem-se à parte escura da Figura 48, não sendo possível observar a presença de tungstênio. Desse modo, a presença de óxido de tungstênio e politungstato de sódio pode ser descartada mas, como ainda há sódio, o surgimento do pico em 2,3 keV, atribuído ao enxofre, indica que essa região mais escura se possui sulfato de sódio. A formação de sulfato de sódio no filme é devido à reação/interação do grupo sulfato do surfactante e do sódio do precursor e do próprio surfactante.

É possível observar na micrografia mostrada na Figura 49b que, no filme com maior concentração do precursor, a cobertura do substrato é quase total. Neste filme foi analisada a parte mais clara, e seu espectro é mostrado na

Figura 49a; de modo similar ao espectro da Figura 48a, foi formado óxido de tungstênio e/ou tungstato ou alguma espécie de politungstato de sódio.

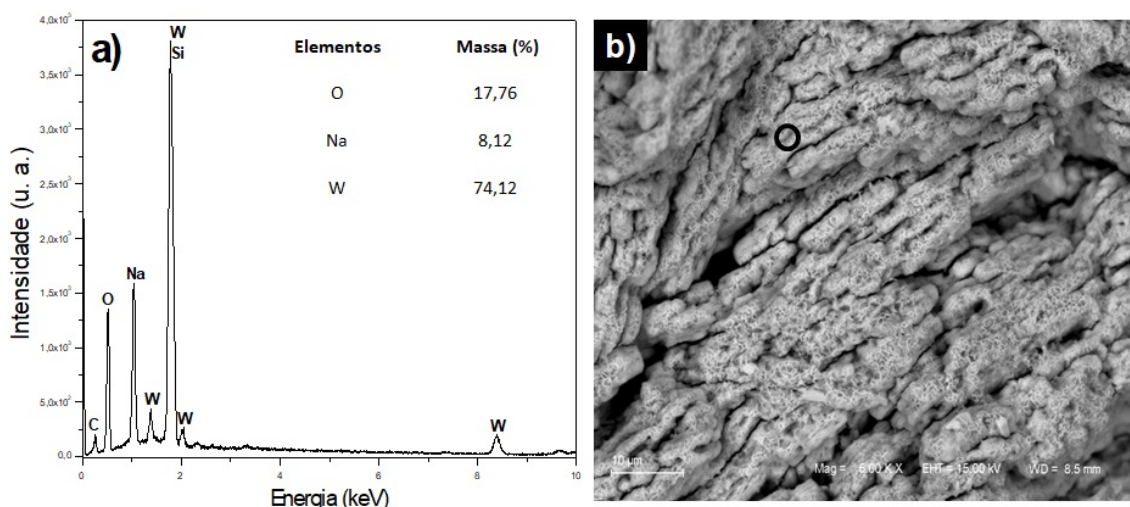


Figura 49: EDS (a) e MEV (b) do filme obtido através da deposição por *casting* do sistema aquoso contendo concentração de Na_2WO_4 de $90 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, SDS de $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e HCl de $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e calcinado a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h na presença de ar.

As análises de EDS podem confirmar quais elementos estão presentes no filme obtido, mas não confirma o composto formado; para isso são necessárias análises complementares, como Espectroscopia Raman.

Os espectros Raman mostrados na Figura 50 são referentes aos filmes obtidos por *casting* através da deposição dos sistemas contendo diferentes concentrações do precursor. O aumento da concentração do precursor aumenta a cobertura do substrato que, nas análises de EDS, é observado através da diminuição da banda forte em 520 cm^{-1} , devido ao substrato usado para obtenção dos filmes (espectro mostrado na Figura 44). Há um aumento no número de bandas no espectro à medida que a concentração do precursor também aumenta, o que indica a formação de mais de um composto. As bandas em 314 , 810 e 926 cm^{-1} , aparecem somente nos filmes obtidos através da deposição dos sistemas aquosos contendo Na_2WO_4 acima de $30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; essas são referentes ao tungstato de sódio, detectado porque nem todo o precursor foi convertido a ácido túngstico após a adição de ácido clorídrico e também porque o método de deposição por *casting* favorece a reação inversa, ou seja, a formação do precursor. Nos mesmos filmes onde houve a formação de tungstato de sódio houve também a formação de sulfato de sódio, no qual

pode ser confirmado através das bandas fracas em 619, 632 e 645 cm^{-1} e da banda forte em $\sim 990 \text{ cm}^{-1}$; esse resultado confirma que a presença de enxofre na análise de EDS é devido ao sulfato de sódio.

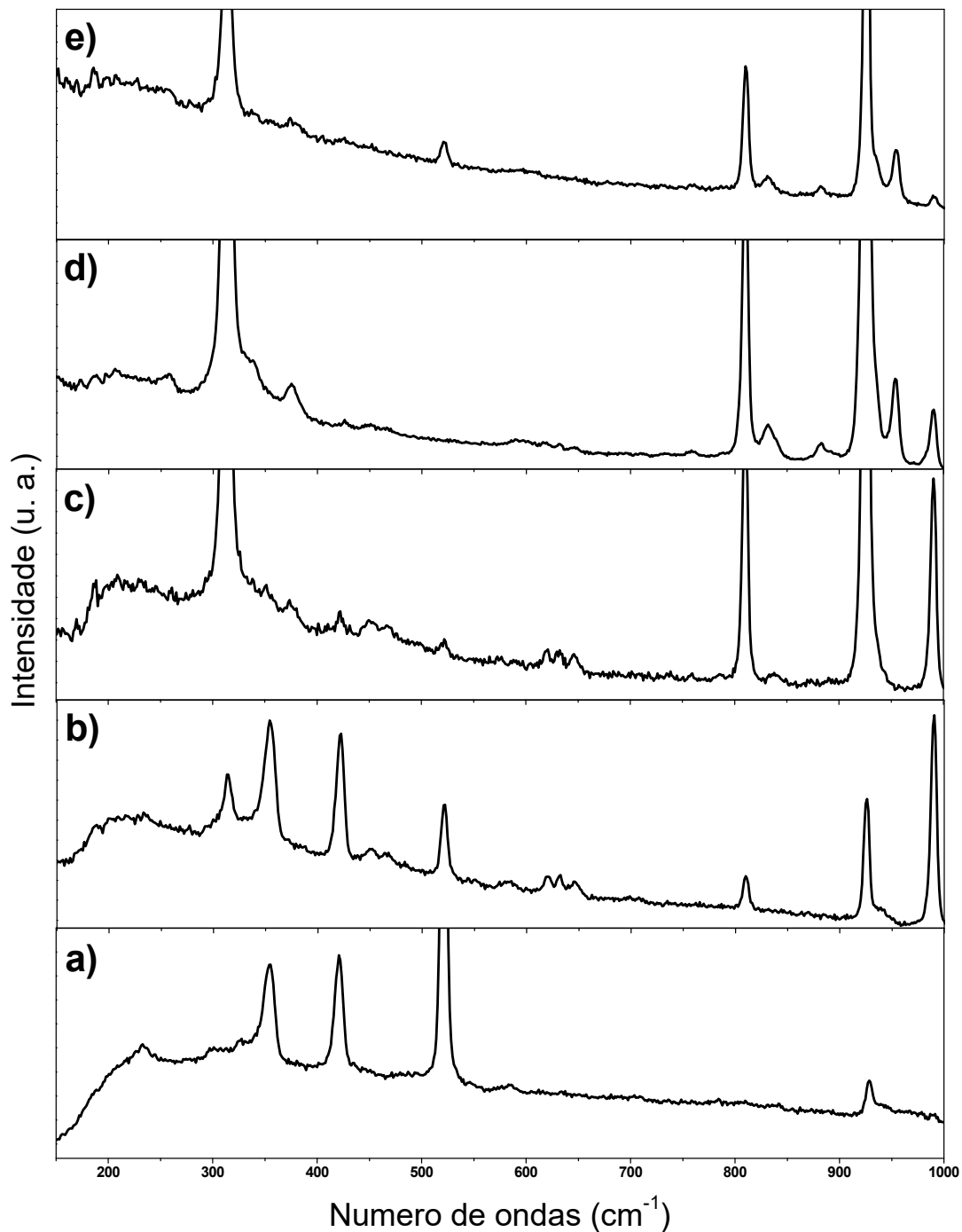


Figura 50: Espectros Raman dos filmes obtidos através da deposição por *casting* do sistema aquoso contendo concentração de Na_2WO_4 de (a) 10, (b) 30, (c) 50, (d) 90 e (e) 140 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, SDS de 60 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e HCl de 300 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e calcinado a 700 $^\circ\text{C}$ por 3 h na presença de ar.

O terceiro componente nos filmes é o ditungstato de sódio ($\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$) e pode ser confirmado através das bandas em diferentes regiões do espectro, como em 334, 355, 375, 422, 830 e 882 cm^{-1} .^{145,113} A banda em 953 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação $\text{W}=\text{O}$.¹³⁹ Não houve a formação de óxido de tungstênio como produto final nos filmes, mas pode ter havido óxido de tungstênio antes da formação de $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, pois sua formação ocorre de forma fácil através do aquecimento da mistura de Na_2WO_4 e WO_3 . Com isso é possível concluir que não é possível obter filmes de óxido de tungstênio através da deposição por *casting* usando o precursor Na_2WO_4 nas condições de trabalho.¹⁴⁶

5.3.2. Desempenho dos filmes obtidos como fotocatalisadores

A capacidade de fotodegradação de compostos orgânicos foi testada para os filmes obtidos por *spin coating* e *casting* dos sistemas e calcinados a 700 °C/3 h em ar.

As concentrações de alaranjado de metila e H_2O_2 ideais para realizar os testes foram determinadas como $3,82 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ e $2,32 \times 10^{-5} \%$, respectivamente. A medida de absorvância foi realizada após a solução de alaranjado de metila estar na presença dos filmes por um período no escuro e teve como objetivo separar a remoção por adsorção do corante da fotodegradação.

A Tabela 4 mostra que parte do corante é adsorvida na superfície dos filmes após permanecerem por 20 minutos no escuro; após o início da irradiação com lâmpada UV-C iniciou o processo de fotodegradação do corante.

Tabela 4: Remoção do corante de alaranjado de metila em meio aquoso na presença do H₂O₂ e dos filmes.

Filme	Após 20 min no escuro	Após 60 min exposto à luz UV-C	Após 90 min exposto à luz UV-C	Remoção total
Sem catalisador	0%	-	2,77%	2,77%
Obtidos por <i>spin coating</i> : Na ₂ WO ₄ 5 mmol·L ⁻¹	0,69%	-	3,22%	3,91%
Obtidos por <i>spin coating</i> : Na ₂ WO ₄ 70 mmol·L ⁻¹	0,77%	-	3,07%	3,84%
Obtidos por <i>spin coating</i> : Na ₂ WO ₄ 150 mmol·L ⁻¹	0,75%	-	3,63%	4,38%
Obtidos por <i>casting</i> : Na ₂ WO ₄ 140 mmol·L ⁻¹	1,85%	4,99%	-	6,84%

Com isso podemos verificar que os filmes obtidos não tem ação considerável na degradação do corante; nesse caso possivelmente a concentração de óxido de tungstênio é pequena, tendo em vista que diversos outros produtos estão na superfície do filme. A Tabela 4 mostra também o resultado do ensaio de degradação do corante de alaranjado de metila com o filme obtido através da deposição por *casting* do sistema aquoso contendo 140 mmol·L⁻¹ de tungstato de sódio. O resultado de eliminação do corante nesse filme obtido por *casting* foi melhor que os filmes obtidos por *spin coating*, pois houve degradação de 6,84%.

5.4 Estudo do precursor PTA puro na forma de pó

Quando foi determinada a concentração da solução de PTA obteve-se um pó amarelo cristalino. O sólido obtido, conforme já foi previamente discutido no ítem 3.3.2 desta tese, não é solúvel em água, com isso podemos confirmar que há diferença entre o produto formado em meio aquoso e o pó obtido após a evaporação de toda a água do sistema.

O peróxido de tungstênio hidratado obtido após evaporação da água do sistema contendo o PTA foi estudado através de análise termogravimétrica, termogravimetria derivada e difração de raios X conforme pode ser visto nas Figuras 51 e 52.

Primeiramente é possível perceber na Figura 51 que o WO_3 comercial não altera sua massa com o aumento de temperatura, o que confirma que essa amostra é WO_3 puro e sem umidade. A amostra de peróxido de tungstênio obtido da reação entre o tungstênio e o peróxido de hidrogênio teve uma redução total de massa de 5,10%, o que sugere a fórmula do produto que obtivemos como $\text{WO}_3 \cdot 0,36\text{H}_2\text{O}_2$. A perda de massa de 0,29% que ocorreu abaixo de 80 °C é correspondente a perda de água adsorvida na superfície da amostra.¹⁴⁷ A perda de massa nessa faixa de temperatura foi pequena, porque grande parte da umidade já tinha sido removida no aquecimento prévio da amostra. A perda de massa de 2,35% que ocorre na faixa de temperatura que vai de 80 até 218 °C é referente à perda de H_2O_2 da estrutura cristalina da amostra.¹⁴⁷

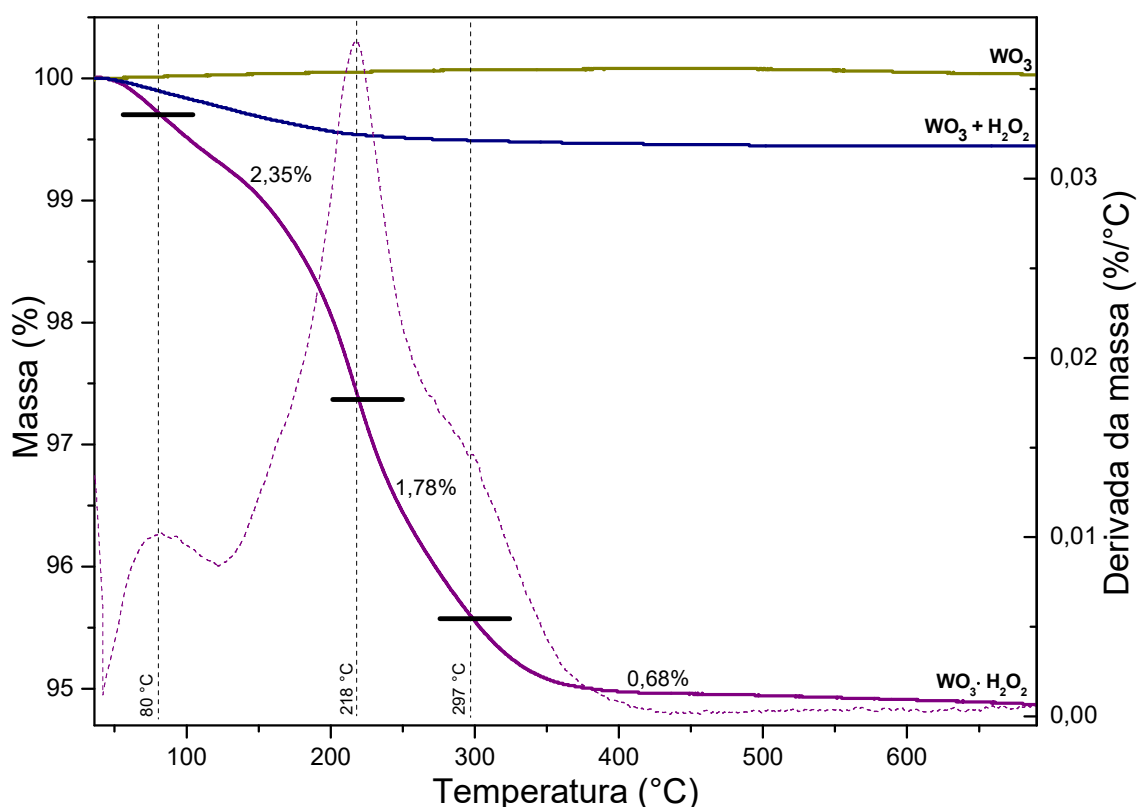


Figura 51: TGA do peróxido de tungstênio (—), WO_3 comercial + H_2O_2 (—) e do WO_3 comercial (—) e DTG do peróxido de tungstênio (.....).

A perda de massa entre 218 e 297 °C de 1,78% é referente à perda de água da estrutura cristalina amostra;¹²⁶ a partir de 297 °C, ocorre a última

perda de massa de 0,68%, que possivelmente também é referente à perda de água da estrutura cristalina de um óxido de tungstênio hidratado. As faixas de temperaturas bem delimitadas em relação à perda de massa mostram que a amostra não possui produtos secundários, diferente das amostras mostradas na Figura 25, em que nos pós havia além do precursor, havia também o SDS.

O difratograma na Figura 52 permite concluir que a fórmula do pó obtido da reação entre o tungstênio e o peróxido de hidrogênio, após a evaporação de toda a água é $WO_2(O_2)(H_2O)$, ou seja, é um peróxido de tungstênio, confirmando a fórmula proposta na análise de TGA e possui estrutura cristalina monoclinica (PDF: 89-758). O tamanho do cristalito, no qual foi calculado levando em consideração o pico 2θ em 16° , é 24,8 nm.

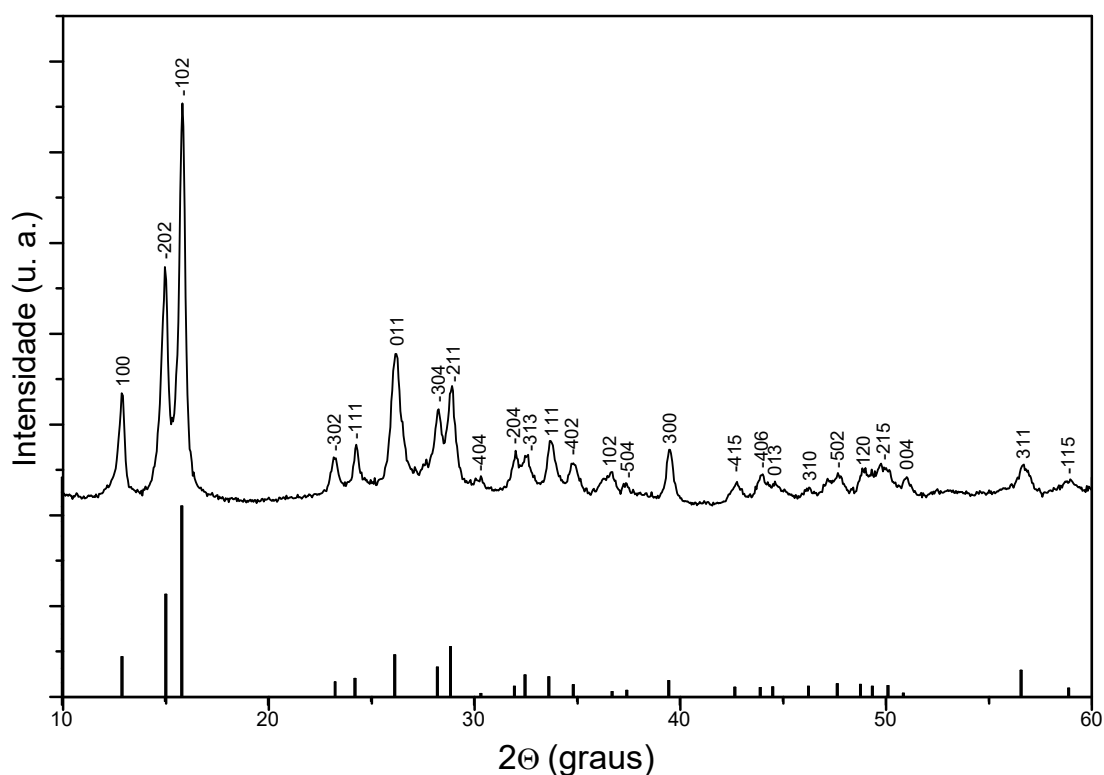


Figura 52: Difratograma do peróxido de tungstênio sintetizado no laboratório com seu respectivo padrão.⁸⁴

5.5 Sistemas aquosos contendo o PTA como precursor

5.5.1 Caracterização do meio aquoso

A caracterização dos sistemas contendo PTA e PVAL foi realizada para verificar o comportamento do PTA em meio aquoso, tendo como base a

Equação 12, onde mostra que o tungstênio ao reagir com peróxido de hidrogênio forma espécies do tipo $W_2O_{11}^{-2}$.

A Figura 53 mostra o pH em função da concentração do PVAL em diferentes temperaturas; a presença do PTA altera o pH dos sistemas aquosos. Nos sistemas onde há somente PVAL, Figura 53a, é possível observar que o pH nos sistemas nas temperaturas de 25 °C diminui à medida que se aumenta concentração de PVAL no meio; isso ocorre porque as hidroxilas presentes na cadeia do PVAL se ionizam, fazendo com que a concentração de íons H^+ aumente no meio, com isso a diminuição do pH nessa temperatura depende unicamente da concentração do polímero. O pH ficou praticamente constante com o aumento da temperatura até 35 °C, em torno de 6, independentemente da concentração de PVAL no meio. O pH não teve alteração significativa porque o aumento da temperatura aumenta a solubilidade do PVAL em água e também facilita o seu processo de ionização.

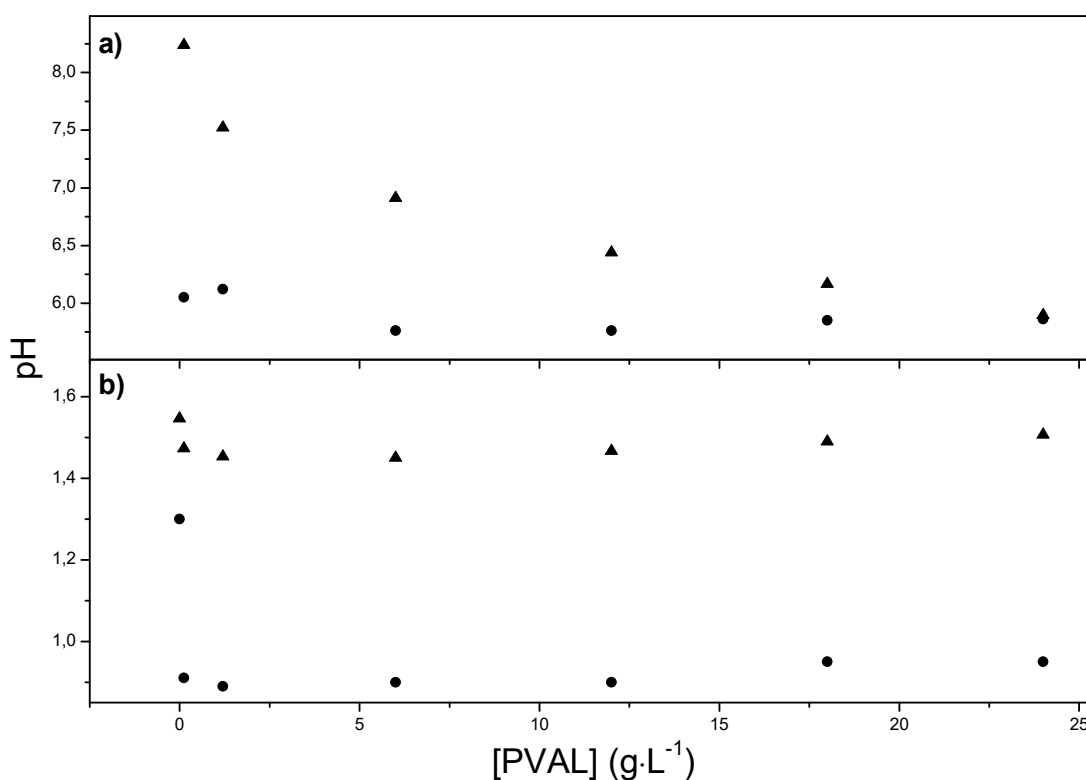


Figura 53: pH dos sistemas aquosos em função da concentração de PVAL nas temperaturas de 25 (▲) e 35 °C (●). (a) sem e (b) com a presença de íons peroxotungstato no meio.

Na Figura 53b são mostrados os gráficos de pH em diferentes temperaturas em função da concentração de PVAL, na presença de PTA com concentração constante no meio aquoso. Não há relatos na literatura quanto à ionização do PTA em meio aquoso, pois os diversos trabalhos encontrados se referem apenas a sua formação na forma de pó e a posterior conversão em óxido de tungstênio. O pH nos 2 casos é praticamente constante, mas um fato que se deve levar em consideração é que o primeiro ponto graficado, referente ao sistema ainda sem PVAL, mostra um valor de pH um pouco acima em relação às outras medidas de pH com PVAL; Isso que indica que a presença do polímero no meio aquoso é um dos responsáveis pela diminuição do pH como foi afirmado anteriormente na discussão da Figura 53a. Outro fator que influencia no valor de pH é a temperatura, que se encontra os sistemas no momento da medida; como pois o como foi visto na Figura 53b o pH, embora constante nos sistemas contendo PVAL, é consideravelmente maior na temperatura de 25 °C do que na temperatura de 35 °C. Os valores de pH maiores nos sistemas analisados em 25 °C ocorreram porque nesta temperatura a solubilidade do PVAL é menor, então há menor concentração de íons H^+ no meio aquoso.

A condutividade foi medida em função da concentração de PVAL nas temperaturas de 15, 25 e 35 °C sem e com a presença dos íons peroxotungstatos conforme é mostrado nas Figuras 54a e 54b, respectivamente. Não há diferença significativa da condutividade em diferentes temperaturas para os sistemas contendo somente o PVAL em meio aquoso, como pode ser observado na Figura 54a. Nestes sistemas a condutividade aumenta de forma linear à medida que se aumenta também a concentração de PVAL no meio. Esse comportamento pode ocorrer devido à ionização dos grupos OH ou da hidrólise dos grupos acetatos remanescente.

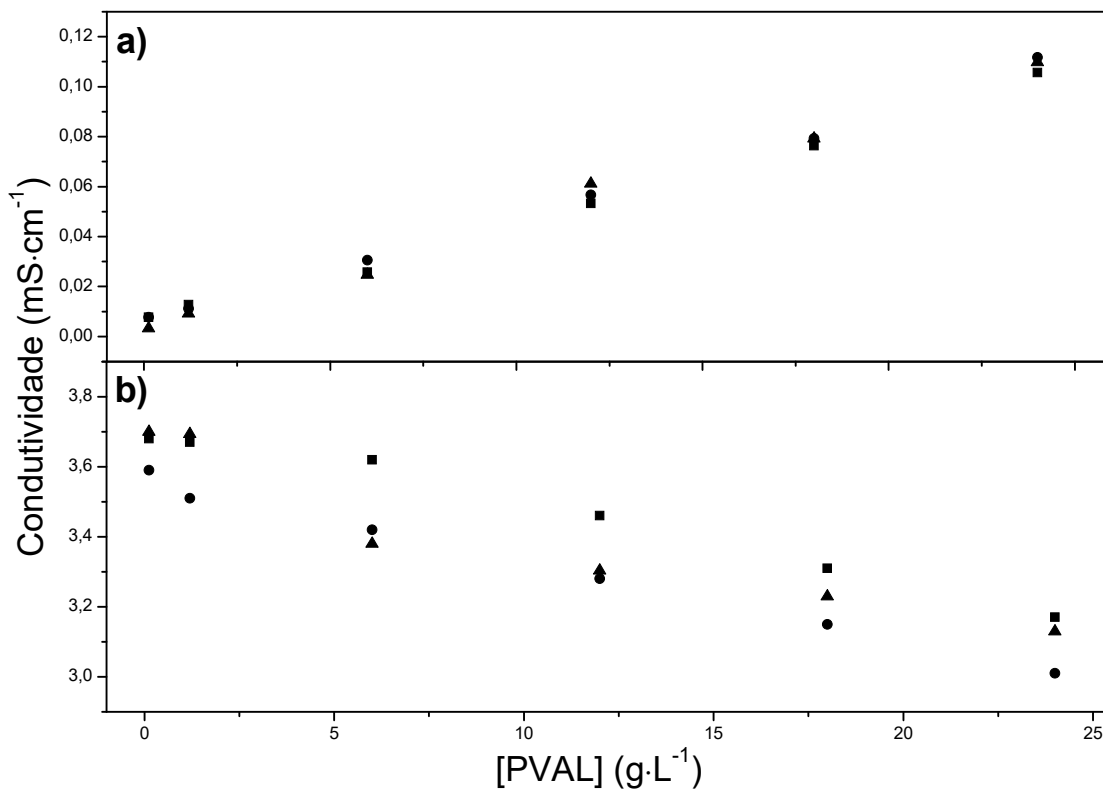


Figura 54: condutividade dos sistemas aquosos em função da concentração de PVAL nas temperaturas de 15 (■), 25 (▲) e 35 °C (●). (a) sem e (b) com a presença de íons peroxotungstatos no meio.

Na Figura 54b a condutividade é graficada em função da concentração de PVAL, em diferentes temperaturas, na presença PTA; os resultados mostram que há os primeiros indícios da interação do precursor de óxido de tungstênio com o PVAL. Diferentemente da condutividade dos sistemas contendo somente o PVAL, Figura 54a, a condutividade dos sistemas contendo PVAL e PTA diminui linearmente à medida que se aumenta concentração de PVAL. Esse comportamento ocorre porque as hidroxilas interagem com os íons peroxotungstatos, através de ligações de hidrogênio, diminuindo a concentração de íons peroxotungstatos no meio e, conseqüentemente, diminuindo também a condutividade do meio. Este resultado mostra claramente que o PTA interage com o PVAL e que o precursor está ligado à cadeia polimérica, resultando em uma diminuição da mobilidade iônica no meio aquoso.

A Figura 55 mostra a influência da concentração de PVAL na carga na superfície das partículas formadas no meio aquoso com e sem a presença dos íons peroxotungstatos através das medidas de potencial zeta. Na Figura 55a é

mostrado as medidas de potencial zeta sem a presença de íons peroxotungstos; é possível perceber que as partículas no meio aquoso se tornam menos negativas (ou potencial zeta aumenta) à medida que se aumenta a concentração de PVAL. Como o potencial zeta pode ser relacionado com o pH, podemos concluir com base na Figura 55a, no qual há diminuição do pH com o aumento da concentração, que as partículas são negativas devido aos íons derivados do PVAL já ionizados no meio aquoso.

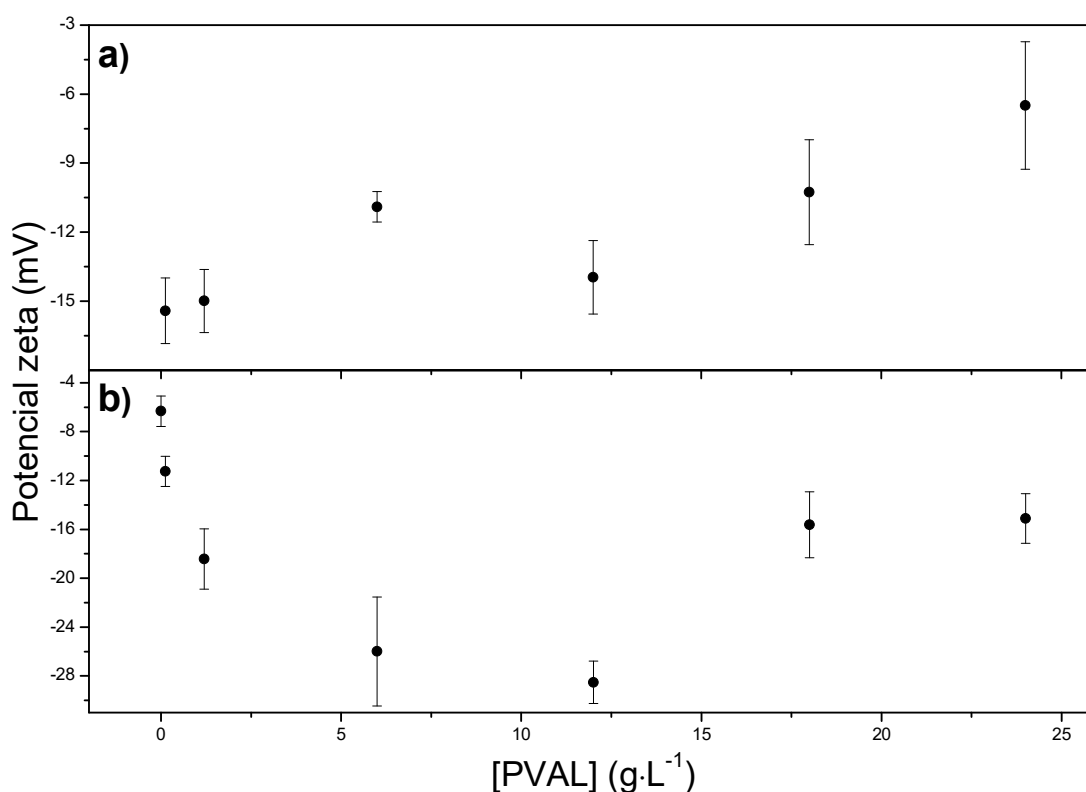


Figura 55: potencial zeta sistemas aquosos em função da concentração de PVAL. (a) sem e (b) com íons peroxotungstos no meio.

O aumento do potencial zeta com o aumento da concentração de PVAL ocorre porque a adição do mesmo faz com que ele interaja com outras moléculas de PVAL ionizadas no meio, diminuindo os íons livres das moléculas, possivelmente formando um grande aglomerado ou uma grande rede polimérica no meio aquoso. Na Figura 55b são mostradas as medidas de potencial zeta dos sistemas em função da concentração de PVAL na presença de íons peroxotungstos. É possível perceber 3 comportamentos, à medida que a concentração de PVAL aumenta no meio o potencial zeta diminui, aumenta e depois se mantém constante. O potencial zeta, independentemente

da concentração de PVAL, é negativo pois o sistema, além de possuir os íons derivados da ionização do PVAL, possui também os íons peroxotungstatos. O potencial zeta diminui com o aumento da concentração de PVAL na faixa de 0 a $12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ porque na superfície dos aglomerados poliméricos existem os íons peroxotungstatos; isso faz com que o potencial zeta medido se torne negativo. Com o aumento da concentração de PVAL o potencial zeta aumenta e isso possivelmente ocorre porque à medida que se continua a adicionar PVAL no meio aquoso, os mesmos interagem somente com os íons peroxotungstatos presentes na superfície dos aglomerados poliméricos através de ligações de hidrogênio.

A Figura 56 mostra espectros de fluorescência dos sistemas aquosos contendo diferentes concentrações de PVAL e sem a presença do precursor, usando o pireno como sonda fluorescente. No inserto desta Figura são mostrados os espectros de fluorescência das mesmas soluções, mas sem a presença de pireno. Nesses espectros, é possível observar 3 bandas agudas em 372, 378 e 393 nm; as intensidades das bandas em 372 e 393 nm diminuem à medida que diminui a concentração de PVAL no meio. Nesses espectros também é possível observar 2 bandas largas: a primeira aparece na região entre 400 e 422 nm e a segunda entre 424 e 449 nm. A banda em 379 nm é referente à banda Raman da água e, com base no inserto da Figura 56, as bandas em 372 e 393 são referentes à emissão do pireno no meio aquoso. As bandas largas visíveis na região acima de 400 nm são referentes à parte orgânica do PVAL no meio.

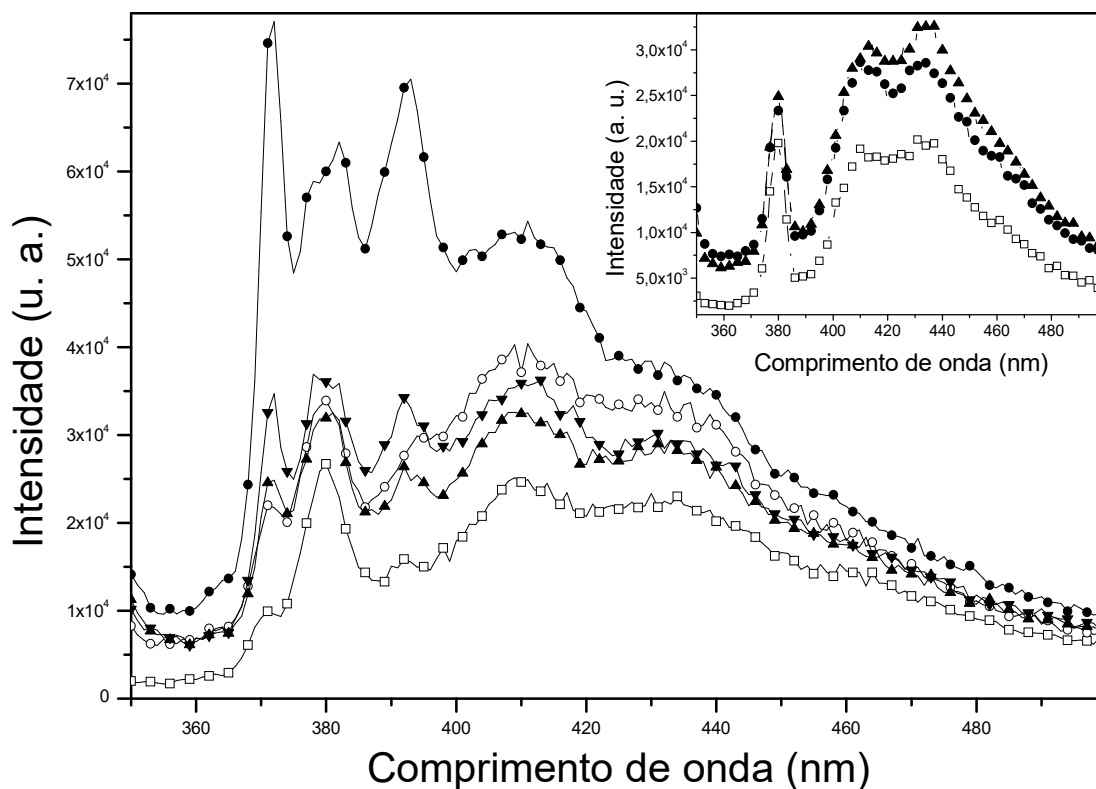


Figura 56: Espectros de Fluorescência dos sistemas aquosos em diferentes concentrações de PVAL sem a presença de íons peroxotungstatos usando pireno como sonda fluorescente. Inseto: Espectro de Fluorescência dos sistemas aquosos em diferentes concentrações de PVAL sem a presença de íons peroxotungstatos e pireno. Concentração de PVAL de 0,12 (□), 6 (○), 12 (▲), 18 (▼) e 24 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (●).

No inserto da Figura 56, referente aos sistemas sem a presença do pireno, é possível verificar na região abaixo de 400 nm somente a banda em 379 nm. As bandas acima de 400 nm, referentes ao PVAL no meio aquoso se tornaram mais intensas porque sua detecção não sofre interferência da presença do pireno no meio.

A Figura 57 mostra espectros de fluorescência dos sistemas aquosos contendo além do PVAL, íons peroxotungstatos e pireno. É possível observar nesses espectros que a adição do precursor no meio impossibilita a detecção das bandas referentes ao PVAL e ao pireno, diferente dos espectros mostrados na Figura 56.

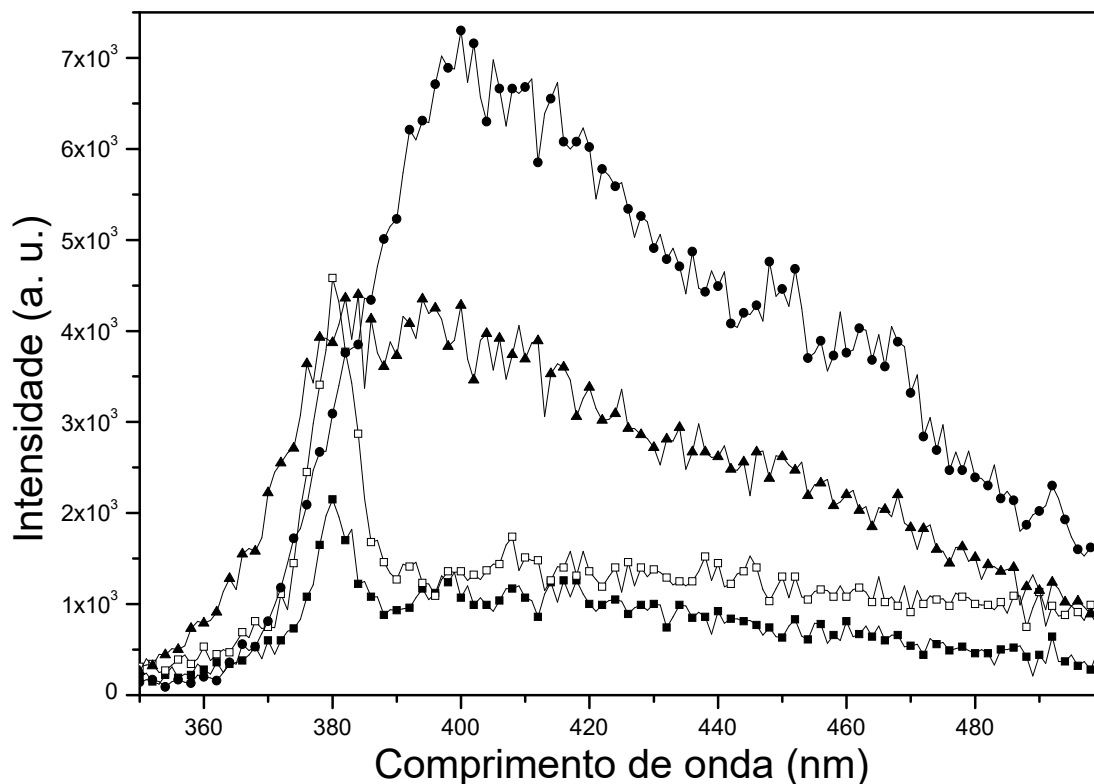


Figura 57: Espectros de Fluorescência dos sistemas aquosos em diferentes concentrações de PVAL com a presença de íons peroxotungstatos usando pireno como sonda fluorescente. Concentração de PVAL de 0 (■), 0,12 (□), 12 (▲) e 24 g·L⁻¹ (●).

Na Figura 57, à medida que a concentração de PVAL aumenta, ocorre a formação de uma banda larga em ~400 nm, que possivelmente é referente às interações/ligações das moléculas de PVAL com os íons peroxotungstatos livres no meio aquoso.

Os espectros na região do UV-vis, apresentados na Figura 58, são referentes aos sistemas aquosos contendo PVAL sem PTA e neles é possível observar que os sistemas possuem baixa absorbância na região que fica entre 350 e 500 nm. Nesta mesma região nos espectros de fluorescência dos sistemas sem a presença dos íons peroxotungstatos mostrados na Figura 56 foi possível visualizar bandas em 372, 378, 382, 393 nm e a banda larga acima de 400 nm. Essas bandas apareceram nos espectros de fluorescência porque o PVAL dissolvido em água favorece a emissão de fluorescência.

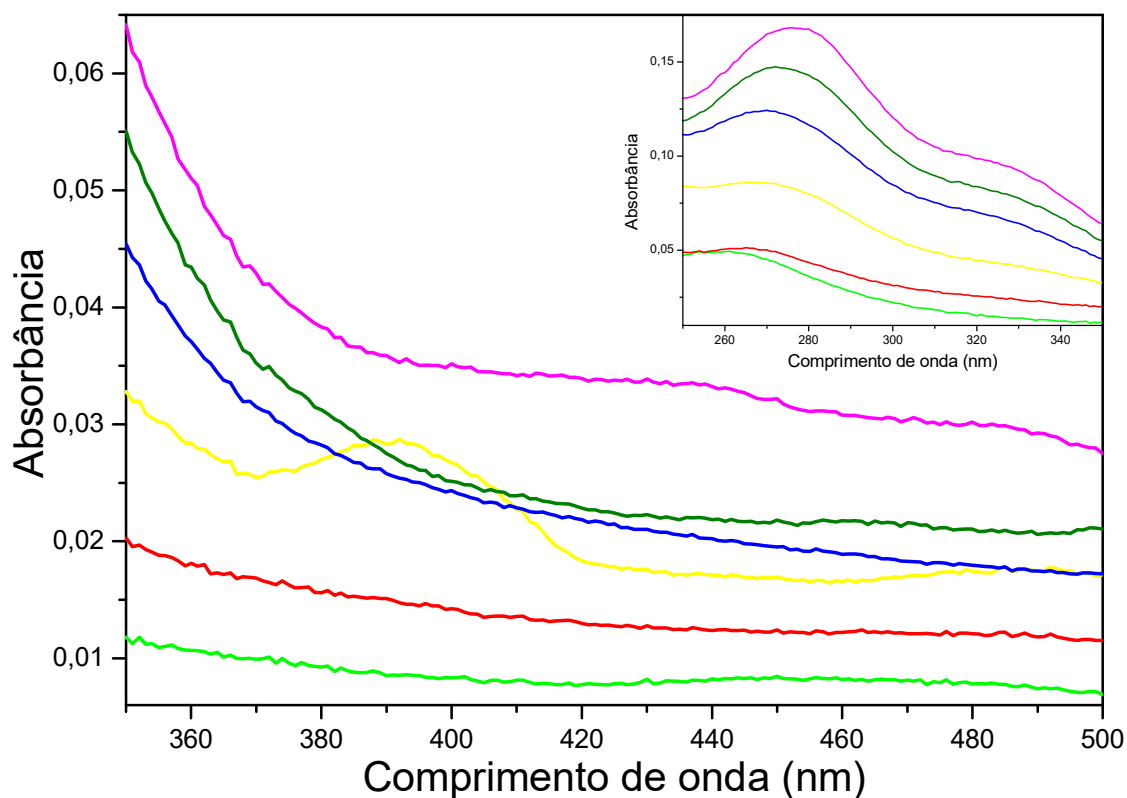


Figura 58: Espectros na região do UV-vis dos sistemas contendo PVAL em meio aquoso sem a presença de íons peroxotungstato. Concentração de PVAL de 0,12 (—), 1,2 (—), 6 (—), 12 (—), 18 (—) e 24 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (—).

Já com o PTA no meio aquoso é possível observar na Figura 59 que a absorbância é alta até 551 nm; a partir desse comprimento de onda a absorbância começa a diminuir e, se observarmos o espectro de fluorescência dos mesmos sistemas mostrados na Figura 57, percebemos que é a partir desse mesmo comprimento de onda que a fluorescência aumenta bruscamente e inicia a formação de uma banda aguda em 380 nm nos sistemas contendo menor concentração de PVAL no meio e uma banda larga em ~ 400 nm nos sistemas contendo maior concentração de PVAL meio aquoso e se compararmos essa mesma região dos espectros de fluorescência na Figura 57 com os espectros na região do UV-vis na Figura 59 percebemos que nos sistemas contendo maior concentração de PVAL no meio faz com que a interação do mesmo com o PTA aumente a absorbância do meio no comprimento de onda de 380 nm. A partir de 400 nm é possível observar que a absorbância no meio aquoso contendo o PVAL e o PTA tem um

comportamento muito parecido com o sistema contendo somente o PVAL, ou seja, pequena absorbância.

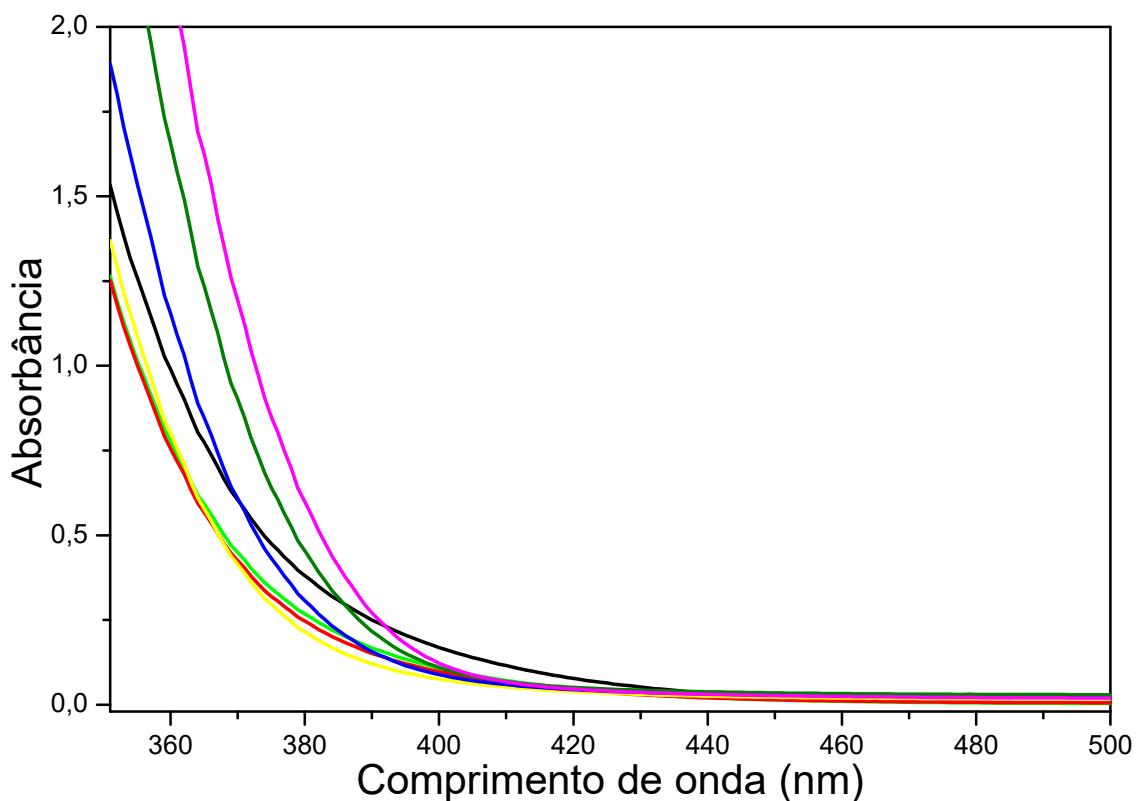


Figura 59: Espectros na região do UV-vis dos sistemas contendo PVAL em meio aquoso sem a presença de íons peroxotungstato. Concentração de PVAL de 0 (—), 0,12 (—), 1,2 (—), 6 (—), 12 (—), 18 (—) e 24 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (—).

As medidas de calorimetria de titulação isotérmica na Figura 60 amostram o calor liberado durante a interação entre o PTA e o PVAL. Os picos agudos apontando para baixo correspondem ao calor liberado a cada injeção da solução de PTA na solução de PVAL, com isso é comprovado o forte efeito exotérmico na interação entre o PTA e o PVAL. Como a técnica é limitada em um pH constante, analisamos também a adição de PTA na solução de PVAL em valores próximos ao pH 7,3 à 25 °C.

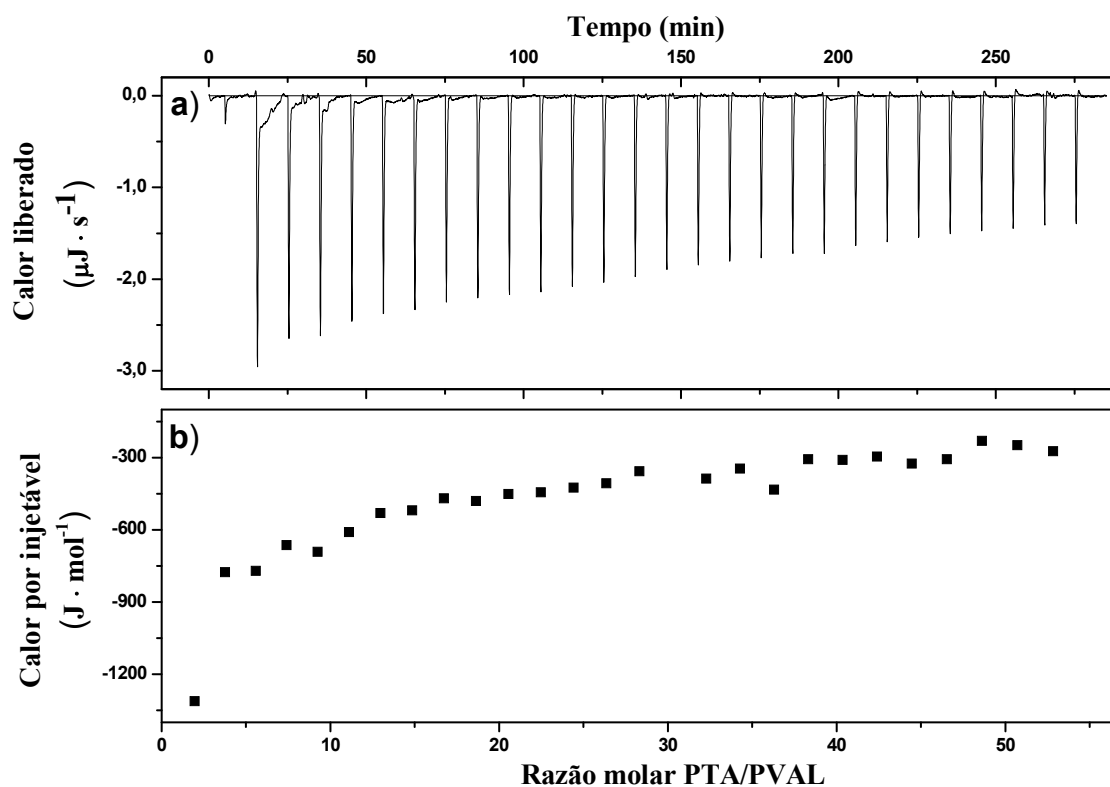


Figura 60: Calor liberado com a adição isotérmica (25 °C) de PTA na solução de PVAL (a) e o calor liberado como uma função da razão de PTA/PVAL durante o processo titulométrico (b).

O calor integrado, resultante da interação como uma função da razão molar de PTA e PVAL na Figura 60b mostra que, com cada subsequente injeção, o sinal diminui, indicando que menos PVAL está disponível para interagir com o PTA comparado as injeções anteriores. A saturação não é alcançada, pois o calor é continuamente liberado até o último volume injetado, sugerindo que cada molécula de PTA interage com as estruturas do PVAL, levando à estruturação das partículas no meio aquoso, comprovando uma das hipóteses desse estudo. Na Figura 60b, a maior quantidade de calor liberado (subtraído do efeito da diluição) na primeira injeção de 10 μL de PTA em PVAL corresponde à $\Delta H = -804 \pm 148 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. Isto corrobora com os resultados das medidas de condutividade e potencial zeta.

A organização nanoscópica do PVAL e seu comportamento em solução contendo o PTA pode ser analisada através do SAXS, como é mostrado na Figura 61. O tratamento de dados foi realizado com o pacote SASFit. Para extrair informações quantitativas mais aprofundadas na estrutura das partículas realizamos alguns ajustes usando um modelo que depende da forma,

considerando intensidades de espalhamento $I(q)$ do passeio aleatório das cadeias do polímero.¹⁴⁸

$$I(q) = \frac{I_0 \cdot U^{\frac{1}{2\nu}} \cdot \Gamma\left(\frac{1}{2\nu}\right) - \Gamma\left(\frac{1}{\nu}\right) - U^{\frac{1}{2\nu}} \cdot \Gamma\left(\frac{1}{2\nu}, U\right) + \Gamma\left(\frac{1}{\nu}, U\right)}{\nu \cdot U^{\frac{1}{\nu}}} \quad (18)$$

onde $I_0(q)$ é a intensidade do raio-X incidente em vetor de onda (q), Γ é a função Gama e U é a variável modificada dada como:

$$U = (2\nu + 1)(2\nu + 2) \frac{q^2 \cdot r_g^2}{6} \quad (19)$$

onde r_g é o raio de giro e ν é o parâmetro de volume excluído, no qual traz informações sobre as interações entre o polímero e o solvente.^{149,150} Embora o aparecimento das funções gama na Equação 18 transmita um certo grau de sofisticação matemática para o modelo, o *random walk* é o modelo mais simples para descrever a conformação das cadeias do polímero em solução. Um componente adicional para espécies semelhantes a fractais foi adicionado ao modelo para ajustar os dados de PTA/PVAL/água com uma combinação do modelo de *random walk* mais um fractal de Fisher-Burford:¹⁴⁸

$$I(q) \cong I_0 \left(1 + \frac{2}{3d} q^2 R_g^2\right)^{\frac{d}{2}} \quad (20)$$

Na Equação 20, R_g é o raio de giro do agregado fractal e d é a dimensionalidade fractal.

Esta análise revela claramente que as formas das partículas em um meio aquoso são fortemente afetadas pela interação com as espécies ácidas. Uma primeira observação é que, independentemente da concentração de PVAL, as curvas das amostras contendo PTA exibem melhor relação sinal-ruído, particularmente na maior faixa de q . Esta descoberta é uma consequência da maior seção transversal de espalhamento de átomos de tungstênio, fazendo com que soluções ricas em PTA dispersem eficientemente a radiação eletromagnética. Além disso, uma comparação entre soluções de

PVAL e PTA/PVAL mostra que a inclinação das curvas muda drasticamente quando ocorre a adição de PTA no meio aquoso; isso é considerado evidência do aparecimento de diferentes morfologias no meio.

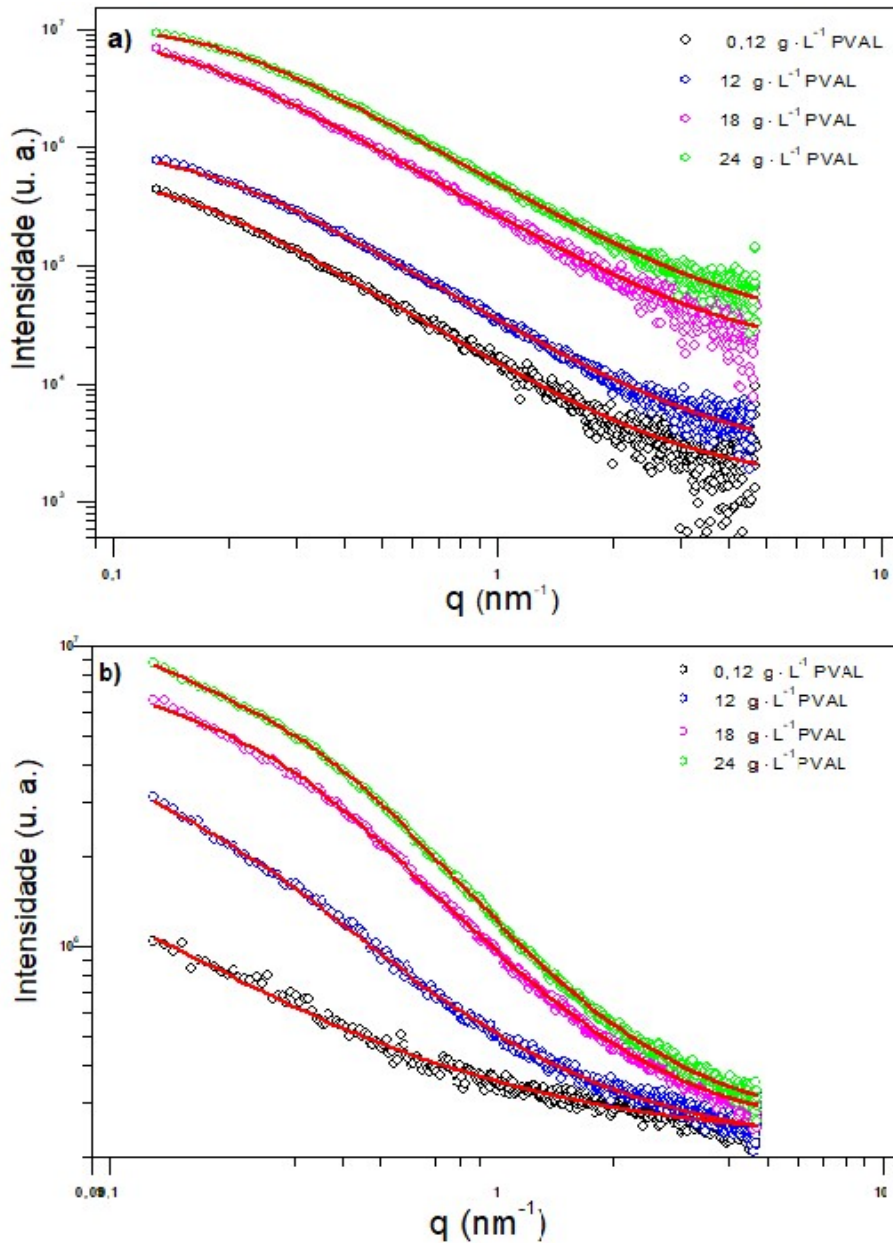


Figura 61: Curvas de SAXS dos sistemas PVAL/água (a) e PTA/PVAL/água (b). As Linhas vermelhas correspondem aos ajustes dos mínimos quadrados realizados de acordo com os modelos das Equações 13 (a) e 15 (b).

Os ajustes dos mínimos quadrados usando a Equação 18 podiam ser realizados nos dados das soluções de PVAL usando somente dois parâmetros

estruturais, raio de giro (r_g) e parâmetro de volume excluído de Flory ν , nos quais representam uma vantagem no ponto de vista de confiabilidade.¹⁵⁰ O r_g considera os tamanhos característicos assumidos pela conformação da cadeia polimérica e ν fornece informação sobre a interação entre polímero e solvente. De fato, $\nu \sim 1/2$ indica uma distribuição puramente aleatória de cadeias em solventes teta, enquanto que os pontos $\nu \sim 1/3$ e $\nu \sim 3/5$, respectivamente, indicam uma distribuição de cadeias colapsadas e cadeias inchadas com volume de exclusão.^{148,150} Os parâmetros r_g e ν obtidos de acordo com a Equação 18 para os sistemas PVAL/água são mostrados na Tabela 5. É possível observar que o r_g diminui para 8 nm na amostra contendo a maior fração de polímero, revelando um maior grau de compactação das cadeias com aumento da concentração. O parâmetro de Flory é aproximadamente 0,5, indicando que a água se comporta com um solvente teta para o PVAL.

Tabela 5: Parâmetros estruturais obtidos das Equações 18 e 20 através do ajuste das curvas de SAXS dos sistemas PVAL/água e PTA/PVAL/água a 25 °C.

Concentração de PVAL (g·L ⁻¹)	PVAL/água		PTA/PVAL/água			
	Passeio aleatório das cadeias		Passeio aleatório das cadeias		Fractal de Fisher- Burford	
	r_g (nm)	ν	r_g (nm)	ν	r_g (nm)	D
0,12	10,3	0,50	-	-	22,2	0,94
12	9,6	0,52	5,1	0,50	33,4	1,1
18	8,5	0,50	4,6	0,58	45,1	1,4
24	7,8	0,53	3,8	0,50	47,6	1,2

Em contraste com os dados de PVAL/água, as curvas de SAXS do sistema PTA/PVAL/água não pode ser totalmente ajustada usando somente a Equação 18 e este modelo falha para descrever curvas em regiões de baixo vetor de onda ($q < 0,25 \text{ nm}^{-1}$). A região de baixo q carrega informações sobre as

estruturas maiores no meio; o desvio do comportamento do modelo *Random walk* nesta região sugere o aparecimento de grandes agregados na solução. A combinação dos modelos da Equação 18 e 20 permite um amplo ajuste de valores de q e os parâmetros obtidos permitem a discriminação de dois níveis de organização das partículas no meio: um nível estrutural local, dado pela característica dos tamanhos da cadeia polimérica e uma estrutura macroscópica descrita pelos agregados semelhantes a fractais construídos a partir de cadeias poliméricas coalescidas mediada por PTA. O modelo fractal foi capaz de ajustar corretamente dados de misturas de PTA/PVAL/água contendo o polímero a $0,12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. A estrutura local de cadeia conformada não podia ser acessada devido à baixa concentração de polímero, cujo sinal foi mascarado pelo forte espalhamento do PTA. Neste caso, somente o sinal das estruturas grandes (fractais) é observada. Para outras formulações, a estrutura local é caracterizada por valores de r_g entre 3,8 e 5,1 nm, indicando que a cadeia polimérica sofre forte compactação na presença de PTA. Isto está de acordo com resultados discutidos anteriormente nos resultados da condutividade e potencial zeta. Concomitantemente, os raios de giro dos agregados fractais estão situados entre 22 e 47,6 nm, indicando que o aumento da concentração do polímero leva à formação de grandes agregados em solução. Adicionalmente, dimensionalidades fractais são encontrados entre 1,1 e 1,4, indicando a predominância de estruturas alongadas com uma tendência geral para formar redes ramificadas.¹⁵⁰

5.5.2 caracterização estrutural dos pósobtidos dos sistemas PTA/PVAL

Os pós de óxido de tungstênio foram obtidos através dos sistemas aquosos contendo o precursor PTA, e o agente estruturante, o PVAL, conforme foi descrito no item 4.6. Para a caracterização desses pós deve ser levado em consideração as conclusões obtidas em relação aos sistemas aquosos discutidos no item 5.5.

As fotografias dos pós obtidos após permanecerem na estufa a uma temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por $\sim 20 \text{ h}$ são apresentadas na Figura 62. É possível observar que nos pós obtidos através dos sistemas que não continha PVAL ou

que a concentração do mesmo é baixa, a coloração é amarela (Figuras 62a e 62b). Na Figura 62b, a presença do PVAL no meio, em baixa concentração, não altera a forma dos grãos do pó de modo significativo.

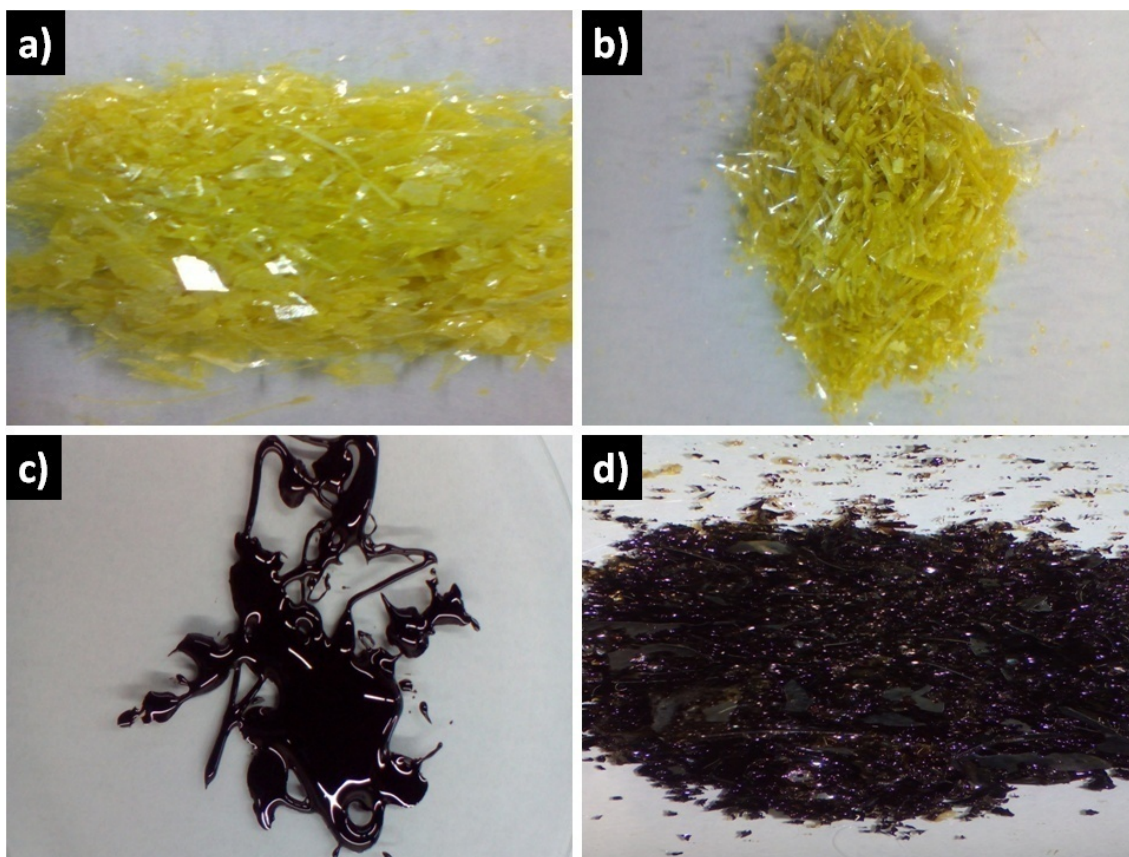


Figura 62: Fotografias dos pós obtidos dos sistemas contendo concentração constante de íons peroxotungstos e concentração de PVAL de (a) 0, (b) 0,12, (c) 12 e (d) 24 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ após permanecerem na estufa na temperatura de 80 °C por ~20 h.

Nos pós contendo maiores concentrações de PVAL, não houve a formação direta do pó amarelo, como pode ser observado nas Figuras 62a e 62b; todavia ocorre a formação de um sólido gelatinoso e um pó predominante preto com alguns grãos amarelo, conforme mostrados nas Figuras 62c e 62d, respectivamente. Esse comportamento não era esperado, já que essa coloração preta pode ser uma indicação de carbonização do material orgânico (PVAL), o que vai de encontro com dados encontrados na literatura no qual indica que desidratação do mesmo ocorre em temperaturas acima de 160 °C.¹⁴⁶

A presença de matéria orgânica no pó pode causar a redução do tungstênio do óxido de tungstênio obtido após a calcinação a 700 °C/3 h na presença de ar, pois conforme as fotografias mostradas na Figura 63 a intensidade da coloração amarela diminui com o aumento da concentração do PVAL. O amarelo intenso que foi visualizado nos pós mostrados nas Figuras 62a e 62b se tornou um amarelo mais pálido após serem calcinados conforme é possível observar nas Figuras 63a e 63b e essa leve mudança de cor possivelmente ocorreu devido a desidratação das amostras.

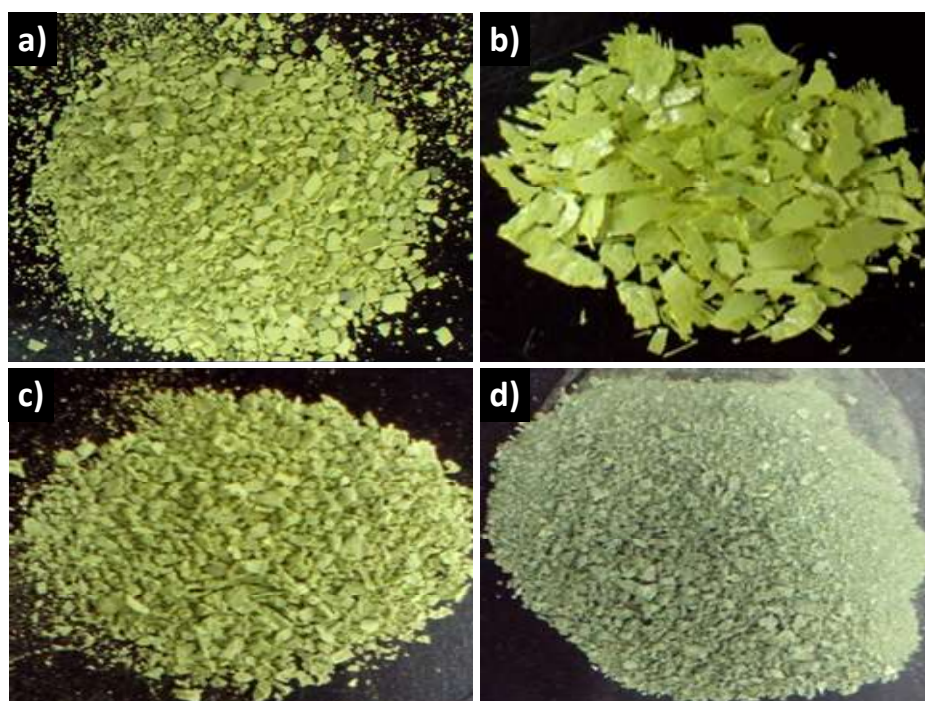


Figura 63: Fotografias dos pós obtidos dos sistemas contendo concentração constante de íons peroxotungstatos e concentração de PVAL de (a) 0, (b) 0,12, (c) 12 e (d) 24 g·L⁻¹ após serem calcinados à temperatura de 700 °C por 3 h na presença de ar.

A cor se tornou amarelo e amarelo azulado nas Figuras 63c e 63d, respectivamente, o que pode ser uma indicação da redução do tungstênio principalmente no pó obtido através do sistema contendo maior concentração de PVAL na Figura 63d.

A massa perdida após calcinação na temperatura de 700 °C por 3 h foi de 7,6% para o pó obtido a partir do sistema sem PVAL e 8%, 74% e 80% para os pós obtidos dos sistemas contendo PVAL nas concentrações de 0,12, 12 e 24 g·L⁻¹, respectivamente. Essas perdas de massa confirmam que a mudança de cor de amarelo intenso (Figuras 62a e 62b) para amarelo pálido (Figuras

63a e 63b) é referente à perda de água da amostra. Nos pós obtidos a partir dos sistemas contendo maior concentração de PVAL a perda de massa foi grande devido a uma grande perda de matéria orgânica presente nas amostras.

As micrografias mostradas na Figura 64 são referentes aos pós de óxido de tungstênio obtidos dos sistemas contendo concentração constante de íons peroxotungstatos e PVAL nas concentrações de 0,12, 12 e 24 g·L⁻¹. O principal objetivo dessa análise foi verificar se o PVAL teve uma organização no meio aquoso para estruturar o PTA que resultasse em um pó de óxido de tungstênio com morfologia definida. Nas micrografias mostradas nas Figuras 64a e 64b é possível observar nanoestruturas com forma de discos foram formados no pó obtido através dos sistemas contendo menor concentração de PVAL.

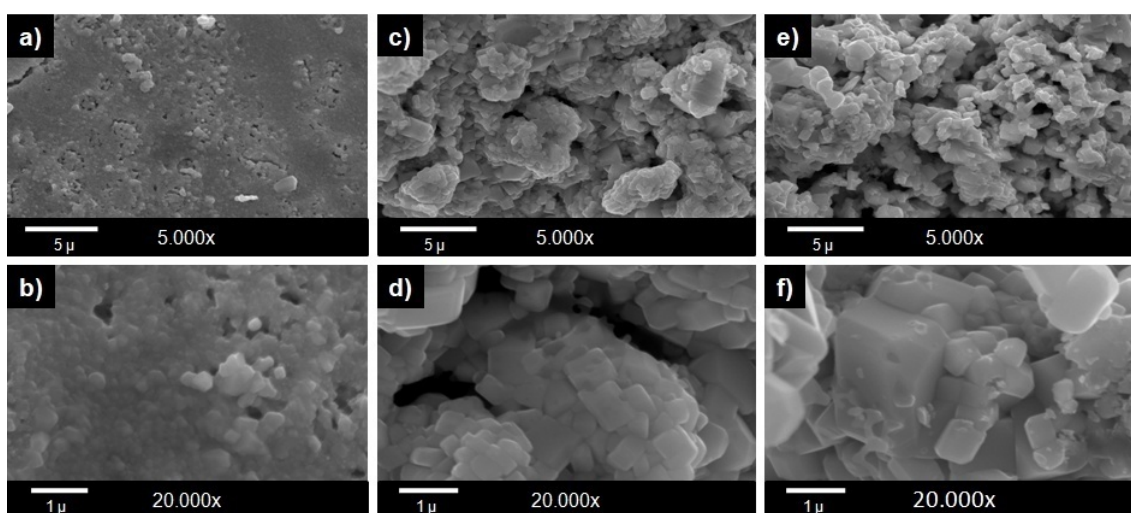


Figura 64: Micrografias dos pós obtidos dos sistemas contendo concentração constante de íons peroxotungstatos e concentração de PVAL de (a,b) 0,12, (c,d) 12 e (e,f) 24 g·L⁻¹ após serem calcinados à temperatura de 700 °C por 3 h na presença de ar.

À medida que se aumenta a concentração de PVAL no meio aquoso, as estruturas mudam sua forma de discos para cubos com dimensões micrométricas, como é mostrado nas Figuras 64c-f, e são maiores quanto maior é a concentração de PVAL. Podemos concluir que o resultado dessa análise foi satisfatório, pois discos e os cubos são um indicio que o PVAL serviu como agente estruturante e sua concentração no meio aquoso contendo PTA é a principal responsável pelo tamanho e as formas obtidas.

Os difratogramas mostrados na Figura 65 são referentes aos pós de óxido de tungstênio obtidos através dos sistemas contendo, além dos PTA, PVAL nas concentrações de 0,12, 12 e 24 g·L⁻¹. A fase cristalina do óxido de tungstênio difere, dependendo da concentração de PVAL usado: é possível observar no difratograma da Figura 65a, referente ao pó de óxido de tungstênio obtido através do sistema aquoso contendo menor concentração de PVAL, que a estrutura cristalina é ortorrômbica (PDF: 20-1324), cujo padrão é mostrado na mesma Figura como um gráfico de barra.

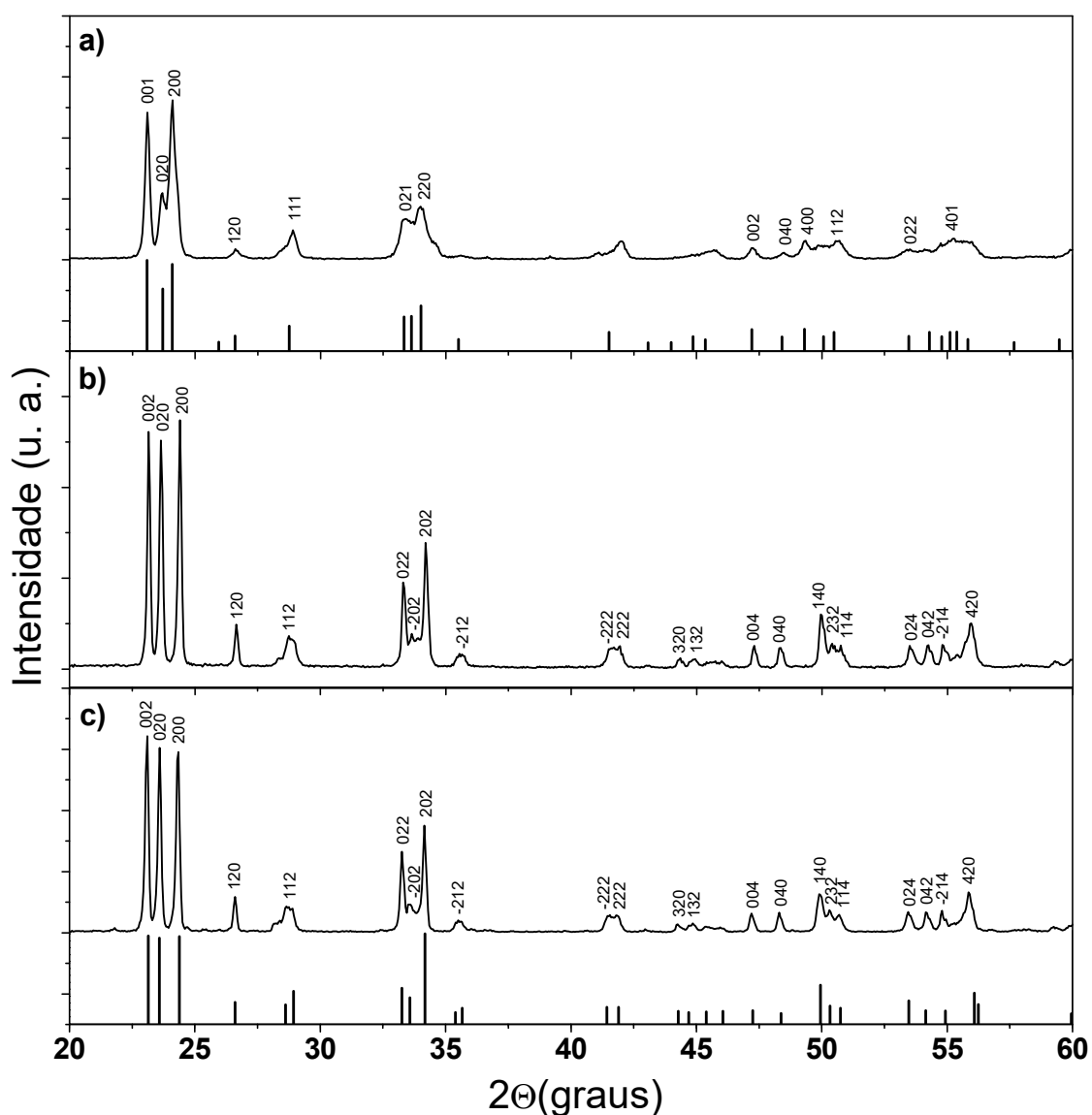


Figura 65: Difratogramas dos pós obtidos dos sistemas contendo concentração constante de íons peroxotungstos com presença de PVAL na concentração de (a) 0,12, (b) 12 e (c) 24 g·L⁻¹ após serem calcinados a 700 °C na presença de ar com seus respectivos padrões.^{151,152}

Nas Figuras 65b e 65c são mostrados os difratogramas referente aos pós de óxido de tungstênio obtidos do sistema contendo maiores concentrações de PVAL; é possível observar que são significativamente diferentes do difratograma mostrado na Figura 65a. Os difratogramas das Figuras 65b e 65c indicam a formação de óxido de tungstênio com estrutura cristalina monoclinica (PDF: 71-2141). Os tamanhos dos cristalitos mostrados na Tabela 6 foram calculados através da Equação de Scherrer e indicam a mesma tendência mostrada nas micrografias da Figura 64 de aumentar com o aumento da concentração de PVAL usada no meio.

Tabela 6: Tamanho dos cristalitos dos pós de óxido de tungstênio dos sistemas obtido contendo diferentes concentrações de PVAL.

[PVAL] (g·L⁻¹)	2θ (graus)	d (nm)	Estrutura cristalina
0,12	23,07	100	Ortorrômbica
12	23,15	200	Monoclinica
24	23,08	200	Monoclinica

Nos espectros Raman na Figura 66 mostra os dados somente dos pós obtidos dos sistemas contendo baixa concentração de PVAL no meio aquoso, porque dos outros sistemas foi obtido somente um sólido gelatinoso como foi mostrado nas Figuras 62c e 62d.

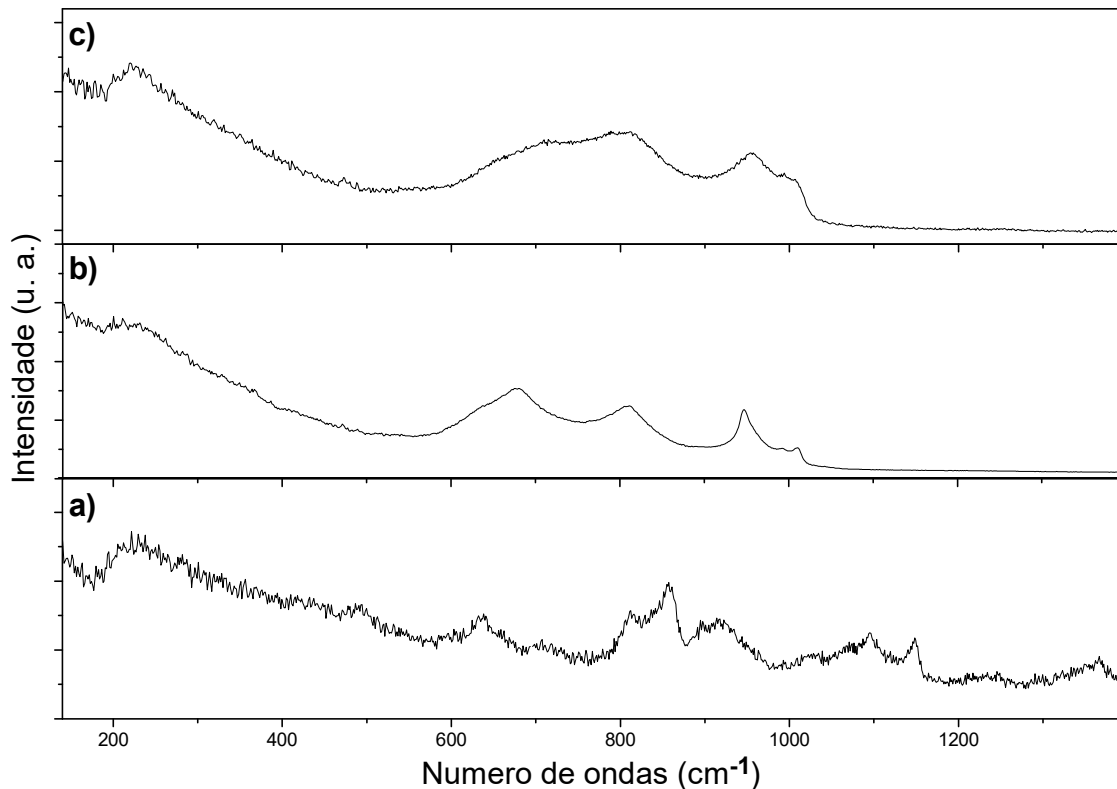


Figura 66: Espectros Raman do (a) PVAL comercial em pó (a) e dos pós obtidos dos sistemas contendo concentração constante de íons peroxotungstato (b) sem e (c) e com a presença de PVAL na concentração de $0,12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Como os espectros Raman da Figura 66b e 66c foram obtidos com pós não estavam calcinados, o espectro Raman da Figura 66a referente ao PVAL serviu como parâmetro para diferenciar as bandas do precursor e do estruturante. As bandas referentes aos espectros Raman em 638 , 679 , 811 , 947 , 993 e 1010 cm^{-1} mostrados nas Figuras 66b e 66c são referentes somente ao precursor de óxido de tungstênio. A banda em 638 cm^{-1} é referente à vibração das ligações de oxigênio enquanto as bandas localizadas em 680 e 811 cm^{-1} podem ser atribuídas as vibrações de estiramento das ligações $\text{O}-\text{W}^{+\text{VI}}-\text{O}$.¹³⁷ A banda em 950 cm^{-1} é devido ao estiramento das ligações $\text{W}^{+\text{VI}}=\text{O}$.¹³⁹ Não foi encontrado na literatura referências em relação às bandas em 995 e 1010 cm^{-1} , mas possivelmente essas bandas são referentes as ligações entre o precursor e o estruturante.

Os resultados foram confirmados através do espectro da Figura 67a, referente a uma amostra padrão de um óxido de tungstênio comercial, ou seja, os pós, ao serem calcinados, foram convertidos de PTA a óxido de tungstênio.

As 4 bandas em 275, 328, 715 e 815 cm são características do óxido de tungstênio.¹³⁹

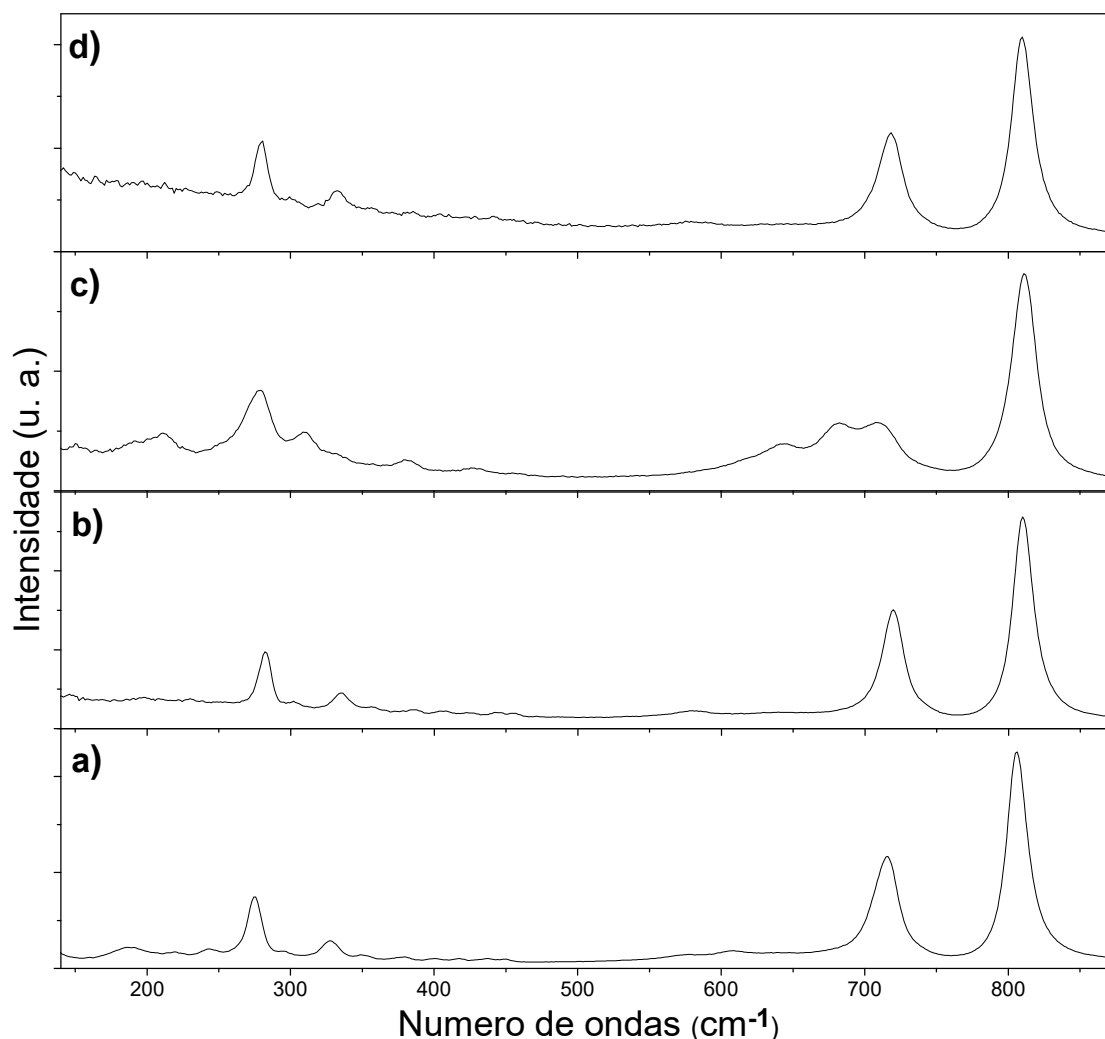


Figura 67: Espectros Raman do (a) WO_3 comercial em pó e dos pós obtidos dos sistemas contendo concentração constante de íons peroxotungstatos (b) sem e com presença de PVAL nas concentrações de (c) 0,12 e (d) $24 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ após serem calcinados à temperatura de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h na presença de ar.

Os espectros da Figura 67b e 67d dos pós de óxido de tungstênio obtidos do sistema sem PVAL e com PVAL na concentração de $24 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ no meio, respectivamente, são muito similares ao espectro do óxido de tungstênio comercial espectro Raman na Figura 67a, ou seja, houve a formação de óxido de tungstênio com estrutura cristalina monoclinica, conforme já relatado no difratograma da Figura 67c. O espectro Raman na Figura 67c é referente ao pó obtido do sistema contendo o precursor e o PVAL

na concentração de $0,12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e nele é possível observar bandas que não estão presentes nos outros espectros em $213, 310, 380, 643$ e 680 cm^{-1} , mas não foi encontrado na literatura referências que relacionam essas bandas a alguma estrutura ou fase cristalina específica de óxido de tungstênio, mas com base no difratograma da Figura 65a podemos afirmar que essas bandas são referentes ao óxido de tungstênio com fase cristalina ortorrômbica. As bandas em 213 e 310 cm^{-1} são referentes à deformação das ligações $\text{W}^{+VI}\text{-O-W}^{+VI}$ ^{154,155} e a banda em 380 cm^{-1} é referente a vibração das ligações $\text{W}^{+VI}\text{-OH}_2$, onde possivelmente essa água se encontra na superfície do pó, pois como o material foi calcinado a $700 \text{ }^\circ\text{C}/3 \text{ h}$, essa banda não era esperada¹³. As bandas em 643 e 680 cm^{-1} são referentes as vibrações das pontes de oxigênio das ligações $\text{O-W}^{+VI}\text{-O}$.¹³⁷

As larguras de banda (*band gap*) dos pós obtidos foram calculadas usando a relação de tauc conforme a Equação 21.¹⁵⁵

$$h\alpha\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (21)$$

onde α é o coeficiente de absorção, A é a constante de proporcionalidade, h é a constante de Planck e ν é a frequência de radiação. O valor do expoente n depende da natureza da transição óptica, nas quais podem ser $1/2, 3/2, 2$ ou 3 , para transições direta permitida, direta proibida, indireta permitida e indireta proibida, respectivamente. No nosso caso o n é 2 , pois transição óptica do óxido de tungstênio é indireta permitida. Uma vez que, $E_g = h\nu$ quando $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$, uma extrapolação ao eixo das abcissas da reta obtida graficando $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ permite que se obtenha o valor do *band gap* (E_g).

A Figura 68 mostra os gráficos de Tauc dos pós de óxido de tungstênio obtidos através dos sistemas aquosos contendo PTA puro e PTA com PVAL. Os valores de *band gap* obtidos estão de acordo com os dados relatados na literatura ($2,5$ e $3,2 \text{ eV}$).

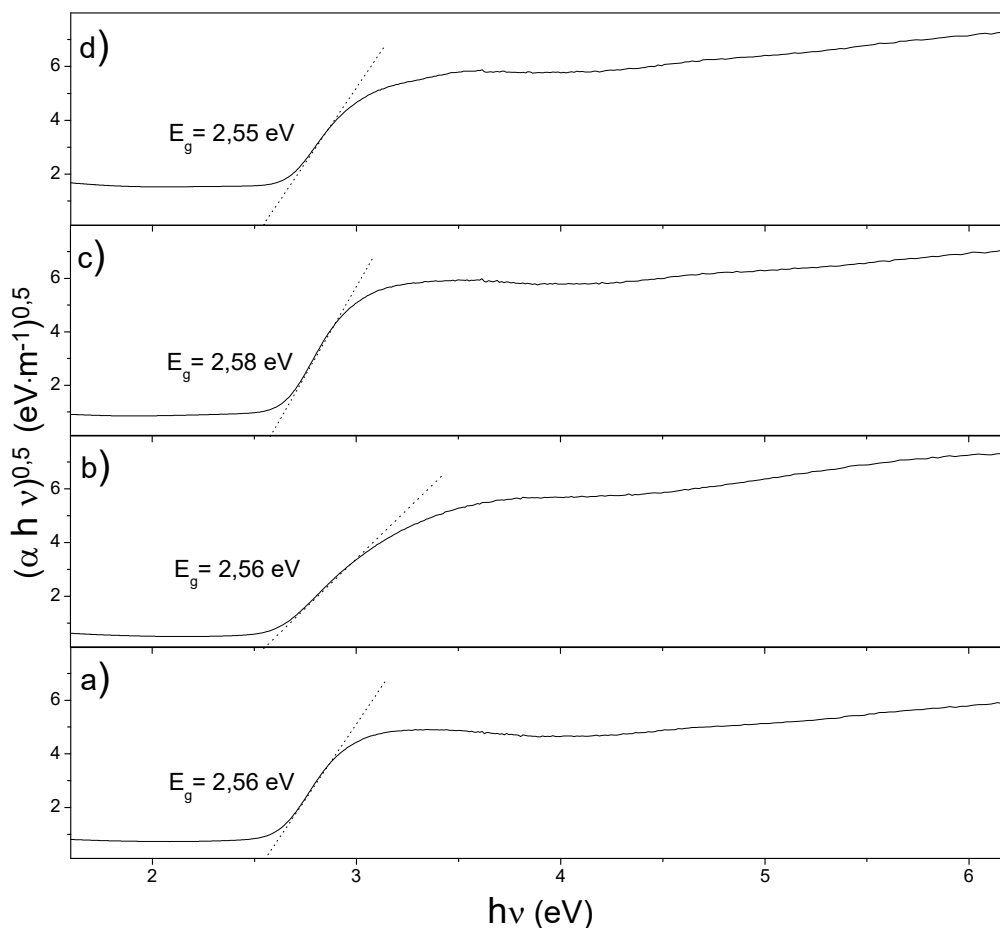


Figura 68: Gráfico de Tauc dos pós de óxido de tungstênio obtidos através dos sistemas contendo (a) somente PTA (b) PTA + PVAL 0,12 g·L⁻¹, (c) PTA + PVAL 12 g·L⁻¹e (d) PTA + PVAL 24 g·L⁻¹.

5.5.3 Desempenho fotocatalítico

Os testes fotocatalíticos apresentados neste tópico são referentes aos materiais obtidos através dos sistemas aquosos contendo o PTA e o PVAL na forma de pó, conforme descrito no ítem 4.10 desta tese. Nestes testes, não foi usado peróxido de hidrogênio.

A Tabela 8 mostra que a eliminação do corante de azul de metileno do meio aquoso por adsorção é muito maior que a eliminação pelo processo de fotocatalise.

Tabela 7: Quantidades do azul de metileno (em % mássica) adsorvidas e degradadas usando os diferentes pós de óxido de tungstênio na temperatura de 25 °C e pH 6.

Pó de óxido de tungstênio	Adsorção (%)	Fotocatálise (%)	Adsorção + Fotocatálise (%)
PTA 6 g·L ⁻¹ +PVAL 12 g·L ⁻¹	88,96	4,04	93
PTA 6 g·L ⁻¹ +PVAL 24 g·L ⁻¹	70,30	29,70	100

Os resultados mostrados na Tabela 7 indicam que o pó de óxido de tungstênio obtido é capaz de eliminar até 100% do corante azul de metileno do meio aquoso.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram obtidos filmes e pós de óxido de tungstênio pelo método sol-gel através de dois sistemas aquosos: o primeiro contendo tungstato de sódio como precursor em diferentes concentrações e o SDS como agente estruturante com concentração constante; o segundo com PTA como precursor com concentração constante e o PVAL como agente estruturante em diferentes concentrações. Os sistemas aquosos foram caracterizados para relacionar suas características físico-químicas com a estrutura dos produtos finais

Nos sistemas aquosos contendo o tungstato de sódio foi necessário a adição de HCl para que o mesmo fosse convertido em ácido tungstico e posteriormente em óxido de tungstênio após serem depositados nos filmes e calcinados. Foi observado que o comportamento em solução difere significativamente quando o ácido é adicionado no meio, pois no mesmo ocorre a formação de novas estruturas para, metatungstos, ácido tungstico e óxido de tungstênio hidratado, como foi observado na análise de pH. Foi possível observar também que houve interação entre o SDS com o tungstênio do tungstato, o que ratifica a possibilidade da estruturação do precursor em meio aquoso.

Nos filmes obtidos com tungstato de sódio foi verificado que a temperatura de calcinação, a concentração do precursor, o modo de deposição (*spin coating* e *casting*) são fatores que influenciam a morfologia das estruturas, a aderência (cobertura dos filmes) e a composição química do produto final. Nos filmes obtidos por *spin coating*, nas duas temperaturas houve a formação majoritária de $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, mas óxido de tungstênio foi formado somente no filme calcinado a 500 °C quando a concentração do precursor era baixa, o que indica que a solução precursora usada na deposição, todo tungstato foi convertido em ácido tungstico. À 700 °C, não foi identificada a formação de óxido de tungstênio nos filmes e isso pode ter ocorrido porque o mesmo pode ter reagido com o tungstato não convertido em ácido tungstico formando os outros produtos. A cobertura do substrato foi mais efetiva nos filmes depositados a partir dos sistemas aquosos contendo a maior concentração de tungstato de sódio, bem como definição das estruturas

caracterizadas como: a) pétalas, com espessura nanométrica e rosas com diâmetro micrométrico, para os filmes calcinados a 500 °C; b) nanobastões para os filmes calcinados a 700 °C. Foi possível observar que os materiais obtidos possuem reduzida atividade fotocatalítica. Os filmes obtidos através do sistema aquoso contendo maior concentração de precursor forneceu o melhor resultado na degradação do corante e este resultado foi prejudicado devido a presença dos politungstatos nos filmes.

Quando se parte do PTA como precursor e do PVAL como estruturante, observa-se que o PTA interage com os grupamentos hidroxilas do PVAL. Dois níveis de organização das partículas no meio aquoso foram observados: a) no nível estrutural local, dada pelos tamanhos característicos das cadeias polimérica; b) em nível microscópicos descrita pelos agregados semelhantes a fractais formados a partir de cadeias poliméricas coalescidas mediadas por PTA. A estruturação se torna mais efetiva à medida que a concentração de PVAL no meio aumenta e essa afirmativa vem ao encontro das medidas de condutividade, potencial zeta e calorimetria de titulação isotérmica.

A composição dos sistemas aquosos afeta o tamanho do cristal e a morfologia dos pós de óxido de tungstênio e o PVAL desempenha um papel interessante na definição desses parâmetros no produto final. Um fator significativo é que a dimensão dos cristais aumenta à medida que aumenta também a concentração de PVAL, mostrando que o PVAL controla a organização do precursor e a forte interação exotérmica entre o PTA e o PVAL claramente confirmam essa hipótese.

Os óxidos preparados apresentam um *band gap* de ~2,56 eV, o que significa que eles são capazes de absorver radiação na parte visível do espectro eletromagnético. Nos pós houve a formação somente de óxido de tungstênio, mas com estruturas cristalinas diferentes: o pó obtido com do sistema contendo menor concentração de PVAL apresentou estrutura ortorrômbica; o obtido com maior concentração apresentou estrutura monoclinica. Nos testes fotocatalíticos desses pós foi observado que a remoção do corante azul de metileno chegou a ser de 100% quando a concentração de estruturante usada foi de 24 g·L⁻¹, sem necessidade do uso do iniciador peróxido de hidrogênio.

7. REFERÊNCIAS

1. Hadia, N.M.A.; Alqahtani, M.S.; Mohamed, S.H. WO₃ nanowires for optoelectronic and gas sensing applications. *Appl Phys A Mater Sci Process.* **2015**, *119*, 1261.
2. More, A.J.; Patil, R.S.; Dalavi, D.S.; Mali, S.S; Hong, C.K.; Gang, M.G.; Kim, J.H.; Patil, P.S. Electrodeposition of nano-granular tungsten oxide thin films for smart window application. *Mater Lett.* **2014**, *134*, 298.
3. Dey, A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Mater Sci Eng B-Advanced Funct. Solid State Mater.* **2018**, *229*, 206.
4. Zheng, H.; Ou J.Z.; Strano, M.S; Kaner, R.B.; Mitchell, A.; Kalantar-Zadeh, K.; Nanostructured tungsten oxide - Properties, synthesis, and applications. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2175.
5. Miao, B.; Zeng, W.; Xu, S.; Zeng, S.; Chen, Y.; Wu, S. Synthesis and controlled growth of monodisperse WO₃·H₂O square nanoplates with the assistance of malic acid. *Mater. Lett.* **2013**, *113*, 13.
6. Ge, C.; Wang, M.; Hussain, S.; Xu, Z.; Liu, G.; Qiao, G. Electron transport and electrochromic properties of sol-gel WO₃ thin films: Effect of crystallinity. *Thin Solid Films* **2018**, *653*, 119.
7. da Costa, N.B.D.; Pazinato, J.C.O.; Sombrio, G.; Pereira, M.B.; Boudinov, H.; Gundel, A.; Moreira, E.C.; Garcia, I.T.S. Tungsten oxide thin films obtained by anodisation in low electrolyte concentration. *Thin Solid Films* **2015**, *578*, 124.
8. Garcia, I.T.S.; Corrêa, D.S.; de Moura, D.S.; Pazinato, J.C.O.; Pereira, M.B.; da Costa, N.B.D. Multifaceted tungsten oxide films grown by thermal evaporation. *Surf. Coatings Technol.* **2015**, *283*, 177.
9. Kafizas, A.; Francas, L.; Sotelo-Vazquez, C.; Ling, M.; Li, Y.M.; Glover, E.; McCafferty, L.; Blackman, C.; Darr, J.; Parkin, I. Optimizing the Activity of Nanoneedle Structured WO₃ Photoanodes for Solar Water Splitting: Direct Synthesis via Chemical Vapor Deposition. *J. Phys. Chem. C.* **2017**, *121*, 5983.
10. Gurcuoglu, O.; Evecan, D.; Zayim, E.O. Synthesis and characterization of tungsten oxide films by electrodeposition with various precursors and electrochromic device application. *J. Solid State Electrochem.* **2014**, *19*, 403.
11. Vasudevan, V; Thangavel, S; Nallamuthu, G; Kirubakaran, K; Ramasubramanian, P.A.; Venugopal, G. Enhanced Photocatalytic Properties of

Nanostructured WO₃ Semiconductor-Photocatalyst Prepared via Hydrothermal Method. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2018**, *18*, 3320.

12. Mirtaheri, B.; Shokouhimehr, M.; Beitollahi, A. Synthesis of mesoporous tungsten oxide by template-assisted sol-gel method and its photocatalytic degradation activity. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2017**; *82*, 148.

13. Breedon, M.; Spizzirri, P.; Taylor, M.; du Plessis, J.; McCulloch, D.; Zhu, J.M.; Yu, L.S.; Hu, Z.; Rix, C.; Wlodarski, W.; Kalantar-Zadeh, K. Synthesis of nanostructured tungsten oxide thin films: A simple, controllable, inexpensive, aqueous sol-gel method. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 430.

14. Picquart, M.; Castro-Garcia, S.; Livage, J.; Julien, C.; Haro-Poniatowski, E. Structural Studies During Gelation of WO₃ Investigated by In-situ Raman Spectroscopy-Raman. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, *18*, 199.

15. Novak, Z.; Kotnik, P.; Knez, Ž. Preparation of WO₃ aerogel catalysts using supercritical CO₂ drying. *J. Non Cryst. Solids* **2004**, *350*, 308.

16. Ban, T.; Ito, T.; Ohya, Y. Orientation of tungsten trioxide thin films fabricated by sol-gel method using aqueous sols of colloidal layered tungstates. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2013**, *68*, 88.

17. Kulal, A.B.; Dongare, M.K.; Umbarkar, S.B. Sol-gel synthesised WO₃ nanoparticles supported on mesoporous silica for liquid phase nitration of aromatics. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *182*, 142.

18. Jittiarporn, P.; Sikong, L.; Kooptarnond, K.; Taweepreda, W.; Stoenescu, S.; Badilescu, S.; Truong, V.V. Electrochromic properties of MoO₃-WO₃ thin films prepared by a sol-gel method, in the presence of a triblock copolymer template. *Surf. Coat. Technol.* **2017**, *327*, 66.

19. Hsiao, P.T.; Chen, L.C.; Li, T.L.; Teng, H. Vapor treatment of nanocrystalline WO₃ photoanodes for enhanced photoelectrochemical performance in the decomposition of water. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 19402.

20. Kalhori, H.; Ranjbar, M.; Salamati, H.; Coey, J.M.D. Flower-like nanostructures of WO₃: Fabrication and characterization of their in-liquid gasochromic effect. *Sensors Actuators, B Chem.* **2016**, *225*, 535.

21. Ganbavle, V. V.; Kim, J.H.; Rajpure, K.Y. Effect of Substrate Temperature on the Properties of Sprayed WO₃ Thin Films Using Peroxotungstic Acid and Ammonium Tungstate: A Comparative Study. *J. Electron. Mater.* **2015**, *44*, 874.

22. Shu-Juan, L.; Chang, W.; Bo-Wen, Z.; Hao, W., Jing-Bing, L., Hui, Y. Electrochromic Properties of PEG-modified Tungsten Oxide Thin Films. *J. Inorg. Mater.* **2017**, *32*, 185.
23. Lai, W.H.; Shieh, J.; Teoh, L.G.; Hon, M.H. Fabrication of one-dimensional mesoporous tungsten oxide. *Nanotechnology* **2005**, *17*, 110.
24. Memar, A.; Phan, C.M.; Tade, M.O. Controlling particle size and photoelectrochemical properties of nanostructured WO₃ with surfactants. *Appl Surf Sci.* **2014**, *305*, 760.
25. Epifani, M. Andreu, T. Arbiol, J.; Díaz, R.; Siciliano, P.; Morante, J.R. Chloro-alkoxide route to transition metal oxides. Synthesis of WO₃ thin films and powders from a tungsten chloro-methoxide. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5215.
26. Deepa, M.; Sharma, R.; Basu, A.; Agnihotry, S.A. Effect of oxalic acid dihydrate on optical and electrochemical properties of sol-gel derived amorphous electrochromic WO₃ films. *Electrochim. Acta.* **2005**, *50*, 16.
27. Barbosa, A.J.; Maia, L.J.Q.; Montanari, B.; Gonçalves, R.R.; Messaddeq, Y.; Ferreira, R.A.S.; Carlos, L.D.; Ribeiro, S.J.L. Enhanced Eu³⁺ emission in aqueous phosphotungstate colloidal systems: Stabilization of polyoxometalate nanostructures. *Langmuir* **2010**, *26*, 14170.
28. Redkin, A.F.; Bondarenko, G.V. Raman spectra of tungsten-bearing solutions. *J. Solution Chem.* **2010**, *39*, 1549.
29. Gotić, M.; Ivanda, M.; Popović, S.; Musić, S. Synthesis of tungsten trioxide hydrates and their structural properties. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2000**, *77*, 193.
30. Azimirad, R.; Khosravi, P.; Moshfegh, A.Z. Synthesis of W₁₇O₄₇ nanothick plates with preferred orientation and their photocatalytic activity. *Surf. Interface Anal.* **2011**, *43*, 1397.
31. Hariharan, V.; Parthibavarman, M.; Sekar, C. Synthesis of tungsten oxide (W₁₈O₄₉) nanosheets utilizing EDTA salt by microwave irradiation method. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 4788.
32. Livage, J.; Guzman, G. Aqueous precursors for electrochromic tungsten oxide hydrates. *Solid State Ionics* **1996**, *84*, 205.
33. Nogueira, H.I.S.; Cavaleiro, A.M.V.; Rocha, J.; Trindade, T.; de Jesus, J.D.P. Synthesis and characterization of tungsten trioxide powders prepared

from tungstic acids. *Mater. Res. Bull.* **2004**, *39*, 683.

34. Polaczek, A.; Pekala, M.; Obuscko, Z. Magnetic-susceptibility and thermoelectric-power of tungsten intermediary oxides. *J. Physics-Condensed Matter.* **1994**, *6*, 7909.

35. Sundberg, M.; Zakharov, N.D.; Zibrov, I.P.; Barabanenkov, Y.A.; Filonenko, V.P.; Werner, P. 2 high-pressure tungsten-oxide structures of W_3O_8 stoichiometry deduced from high-resolution electron-microscopy images. *Acta Crystallogr. Sect. B-Structural sci.* **1993**, *49*, 951.

36. Dobson, M.M.; Tilley, R.J.D. A new pseudo-binary tungsten-oxide, $W_{17}O_{47}$. *Acta Crystallogr. Sect. B-Structural sci.* **1988**, *44*, 474.

37. Barabanenkov, Y.A.; Zakharov, N.D.; Zibrov, I.P.; Filonenk, V.P.; Werner, P.; Popov, A.I.; Valcovskii, M.D. High-Pressure Phases in the System W-O. II. Structure Determination of $WO_{2.625}$ by HRTEM and X-ray Powder Diffraction Analysis. *Acta Crystallogr. Sect. B-Structural sci.* **1993**, *49*, 169.

38. Bonnet, J.; Nowotny, J.; Onillon, M.; Surface electrical properties of tungsten oxides in equilibrium with the gas phase. *Oxid Met.* **1979**, *13*, 273.

39. Gerand, B.; Nowogrocki, G.; Guenot, J.; Figlarz, M.; Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide. *J. Solid State Chem.* **1979**, *29*, 429.

40. Chemseddine, A.; Bloeck, U. How isopolyanions self-assemble and condense into a 2D tungsten oxide crystal: HRTEM imaging of atomic arrangement in an intermediate new hexagonal phase. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 2731.

41. Navarro, J.R.G.; Mayence, A.; Andrade, J.; Lerouge, F.; Chaput, F.; Oleynikov, P.; Bergstrom, L.; Parola, S.; Pawlicka, A. WO_3 nanorods created by self-assembly of highly crystalline nanowires under hydrothermal conditions. *Langmuir* **2014**, *30*, 10487.

42. Kharade, R.R.; Patil, K.R.; Patil, P.S.; Bhosale, P.N.; Novel microwave assisted sol-gel synthesis (MW-SGS) and electrochromic performance of petal like h- WO_3 thin films. *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 1787.

43. Di Valentin, C.; Wang, F.; Pacchioni, G. Tungsten oxide in catalysis and photocatalysis: Hints from DFT. *Top. Catal.* **2013**, *56*, 1404.

44. Mendoza-Agüero, N.; Kumar, Y.; Olive-Méndez, S.F.; Campos-Alvarez, J.; Agarwal, V. Optimization of tungsten oxide films electro-deposited on

macroporous silicon for gas sensing applications: Effect of annealing temperature. *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 16603.

45. Sahay, R.M.P.P. Effect of precursors on the microstructural, optical, electrical and electrochromic properties of WO₃ nanocrystalline thin films. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2015**, *26*, 6293.

46. Ma, L.; Denk, M.; Kuhness, D.; Surnev, S.; Mankad, V.; Barcaro, G.; Fortunelli, A.; Netzer, F.P. Chemical properties of two-dimensional oxide systems: Adsorption of (WO₃)₃ clusters on CuWO₄. *Surf. Sci.* **2015**, *640*, 96

47. Bi, Y.; Li, D.; Nie, H. Preparation and catalytic properties of tungsten oxides with different morphologies. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *123*, 225.

48. Poongodi, S.; Kumar, P.S.; Masuda, Y.; Mangalaraj, D.; Ponpandian, N.; Viswanathan, C.; Ramakrishna, S.; Synthesis of hierarchical WO₃ nanostructured thin films with enhanced electrochromic performance for switchable smart windows. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 96416.

49. Shen, Y.; Chen, X.; Wang, W.; Gong, Y.; Chen, S.H.; Liu, J.T.; Wey, D.Z.; Meng, D.; San, X.G. Complexing surfactants-mediated hydrothermal synthesis of WO₃ microspheres for gas sensing applications. *Mater. Lett.* **2016**, *163*, 150.

50. Palla-Papavlu, A.; Filipescu, M.; Schneider, C.W.; Antohe, S.; Ossi, P.M.; Radnoczi, G.; Dinescu, M.; Wokaun, A.; Lippert, T. Direct laser deposition of nanostructured tungsten oxide for sensing applications. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2016**, *49*.

51. Valerini, D.; Hernandez, S.; Di Benedetto, F.; Russo, N.; Saracco, G.; Rizzo A. Sputtered WO₃ films for water splitting applications. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2016**, *42*, 150.

52. Kim, J.K.; Shin, K.; Cho, S.M. Lee, T.W.; Park, J.H. Synthesis of transparent mesoporous tungsten trioxide films with enhanced photoelectrochemical response: application to unassisted solar water splitting. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1465.

53. Senthilkumar, R.; Mahalingam, T.; Ravi, G. Studies on growth and characterization of heterogeneous tungsten oxide nanostructures for photoelectrochemical and gas sensing applications. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *362*, 102.

54. Vamvasakis, I.; Georgaki, I.; Vernardou, D.; Kenanakis, G.; Katsarakis, N.

Synthesis of WO₃ catalytic powders: evaluation of photocatalytic activity under NUV/visible light irradiation and alkaline reaction pH. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2015**, 76, 120.

55. Huang Z.F.; Song, J.; Pan, L.; Zhang, X.; Wang, L.; Zou, J.J. Tungsten Oxides for Photocatalysis, Electrochemistry, and Phototherapy. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 5309.

56. Gratzel, M. Photoelectrochemical cells. *Nature* **2001**, 414, 338.

57. Shamaila, S.; Sajjad, A.K.L.; Chen, F.; Zhang, J. WO₃/BiOCl, a novel heterojunction as visible light photocatalyst. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 356, 465.

58. Zhang, G.; Guan, W.; Shen, H.; Zhang, X.; Fan, W.Q.; Lu, C.Y.; Bai, H.Y.; Xiao, L.S.; Gu, W.; Shi, W.D. Organic Additives-Free Hydrothermal Synthesis and Visible-Light-Driven Photodegradation of Tetracycline of WO₃ Nanosheets. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 5443.

59. Lai, C.W.; Sreekantan, S. Incorporation of WO₃ species into TiO₂ nanotubes via wet impregnation and their water-splitting performance. *Electrochim. Acta.* **2013**, 87, 294.

60. Sui, C.; Gong, J.; Cheng, T.; Zhou, G.; Dong, S. Fabrication of tungsten oxide microfibers with photocatalytic activity by electrospinning from PVA/H₃PW₁₂O₄₀ gel. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, 8600.

61. Bayati, M.R.; Golestani-Fard, F.; Moshfegh, A.Z. Visible photodecomposition of methylene blue over micro arc oxidized WO₃-loaded TiO₂ nano-porous layers. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, 382, 322.

62. Correa, D.S.; Pazinato, J.C.O.; de Freitas, M.A.; Dorneles, L.S.; Radtke, C.; Garcia, I.T.S. Tungsten Oxide Thin Films Grown by Thermal Evaporation with High Resistance to Leaching. *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, 25, 822.

63. Patel, K.J.; Panchal, C.J.; Desai, M.S.; Mehta, P.K. An investigation of the insertion of the cations H⁺, Na⁺, K⁺ on the electrochromic properties of the thermally evaporated WO₃ thin films grown at different substrate temperatures. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, 124, 884.

64. Di Giulio, M.; Manno, D.; Micocci, G.; Serra, A.; Tepore, A. Gas-sensing properties of sputtered thin films of tungsten oxide. *J. Phys. D Appl. Phys.* **1997**, 30, 3211.

65. Pal, S.; Jacob, C. Novel technique for large scale production of spherical tungsten oxide nanoparticles. *J. Mater. Sci.* **2006**, 415429.
66. Medaa, L.; Richard, C.B.; Terry, E.H.; Rein, K. Investigation of electrochromic properties of nanocrystalline tungsten oxide thin film. *Thin Solid Films* **2002**, 402, 126.
67. Kostis, I.; Vasilopoulou, M.; Papadimitropoulos, G.; Stathopoulos, N.; Savaidis, S.; Davazoglou, D. Deposition of undoped and H doped WO_x ($x \leq 3$) films in a hot-wire atomic layer deposition system without the use of tungsten precursors. *Surf. Coatings Technol.* **2013**, 230, 51.
68. Zheng, Q.; Lee, C. Visible light photoelectrocatalytic degradation of methyl orange using anodized nanoporous WO_3 . *Electrochim. Acta.* **2014**, 115, 140.
69. Koo, W.T.; Choi, S.J.; Kim, N.H.; Jang, J.S.; Kim I.D. Catalyst-decorated hollow WO_3 nanotubes using layer-by-layer self-assembly on polymeric nanofiber templates and their application in exhaled breath sensor. *Sensors Actuators, B Chem.* **2016**, 223, 301.
70. Stanishevsky, A.; Wetuski, J.; Walock, M.; Stanishevskaya, I.; Yockell-Levievre, H.; Kostakova, E.; Lukas, D. Ribbon-like and spontaneously folded structures of tungsten oxide nanofibers fabricated via electrospinning. *RSC Adv.* **2015**, 5, 69534.
71. Christou, K.; Louloudakis, D.; Vernardou, D.; Savvakis, C.; Katsarakis, N.; Koudoumas, E.; Kiriakidis, G. Effect of solution chemistry on the characteristics of hydrothermally grown WO_3 for electroactive applications. *Thin Solid Films* **2015**, 594, 333.
72. Hench, L.L.; West, J.K. The sol-gel process. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 33.
73. Brinker, J.C.; Scherer, G.W. Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press: Boston, 1990.
74. Niederberger, M.; Pinna, N. Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents- Synthesis, Formation, Assembly and Application. Springer: London, 2009.
75. Schofield, K. New method to minimize high-temperature corrosion resulting from alkali sulfate and chloride deposition in combustion systems. II. Molybdenum salts. *Energy and Fuels* **2005**, 19, 1898.
76. Liu, S.J.; Chen, Q.Y.; Zhang, P.M. Thermodynamic properties of $Na_2W_2O_7(s)$ and $Na_2W_4O_{13(s)}$ in the temperature range 298.15-1000 K. *Thermochim. Acta.*

2001, 371, 7.

77. Shi, J.; Hu, G.; Cong, R.; Bu, H.; Dai, N. Controllable synthesis of $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ microcrystals with various morphologies by a facile inorganic route and their photocatalytic activities. *New J. Chem.* **2013**, 37, 1538.

78. Kim, C.Y.; Lee, M.; Huh, S.H.; Kim, E.K. WO_3 thin film coating from H_2O -controlled peroxotungstic acid and its electrochromic properties. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2010**, 53, 176.

79. Guidi, V.; Blo, M.; Butturi, M.A.; Carottam, M.C.; Galliera, S.; Gibert, A.; Malagu, C.; Martinelli, G.; Piga, M.; Sacerdoti, M.; Vendemiati, B. Aqueous and alcoholic syntheses of tungsten trioxide powders for NO_2 detection. *Sensors Actuators, B Chem.* **2004**, 100, 277.

80. Zhou, D.; Che, B.; Kong, J.; Lu, X. A nanocrystalline tungsten oxide electrochromic coating with excellent cycling stability prepared via a complexation-assisted sol-gel method. *J. Mater. Chem. C.* **2016**, 4, 8041.

81. Gao, R.; Dai, W.L.; Le, Y.; Yang, X.L.; Cao, Y.; Li, H.; Fan, K. A green process for O-heterocyclization of cycloocta-1,5-diene by peroxotungstic species with aqueous. *Green Chem.* **2007**, 9, 878.

82. Pecquenard, B.; Lecacheux, H.; Castro-Garcia, S.; Livage, J. Electrochromic properties of peroxopolytungstic acid thin films. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, 13, 923.

83. Yebka, B.; Pecquenard, B.; Julien, C.; Livage, J. Electrochemical Li^+ insertion in $\text{WO}_3\text{-XTiO}_2$ mixed oxides. *Solid State Ionics* **1997**, 104, 169.

84. Pecquenard, B.; Castro-Garcia, S.; Livage, J.; Zavalij, P.Y.; Whittingham, M.S.; Thouvenot, R. Structure of hydrated tungsten peroxides $\text{WO}_2(\text{O}_2)\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1882.

85. Novinrooz, A.; Sharbatdaran, M.; Noorkojouri, H. Structural and optical properties of WO_3 electrochromic layers prepared by the sol-gel method. *Cent. Eur. J. Phys.* **2005**, 3, 456.

86. Hinokuma, K.; Ogasawara, K.; Kishimoto, A.; Takano, S.; Kudo, T. Electrochromism of spin-coated $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ thin-films from peroxopolytungstic acid. *Solid State Ionics* **1992**, 53, 507.

87. Okamoto, H.; Ishikawa, A.; Kudo, T. Photoreaction mechanism for amorphous peroxopolytungstic acid as an inorganic photoresist material. *J.*

Photochem. Photobiol. A-Chemistry **1989**, *49*, 377.

88. Wei, X.L.; Shen, P.K. Fabrication and characterization of multidimensional tungsten oxide networks. *Sci China Ser. B-Chemistry* **2005**, *48*, 511.

89. Gelbard, G.; Breton, F.; Charreyre, M.T.; Dong, D. Polypyridine-based catalysts-epoxidation of olefins with supported peroxotungstic complexes. *Makromol. Chemie-Macromolecular Symp.* **1992**, *59*, 353.

90. Gelbard, G.; Raison, F.; Roditi-Lachter, E.; Thouvenot, R.; Ouahab, L.; Grandjean, D. Epoxidation of allylic alcohols by hydrogen peroxide in the presence of complexed peroxotungstic species. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1996**, *114*, 77.

91. Zhang, J.; Tu, J.P.; Zhang, D.; Qiao, Y.Q.; Xia, X.H.; Wang, X.L.; Gu, C.D. Multicolor electrochromic polyaniline-WO₃ hybrid thin films: One-pot molecular assembling synthesis. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17316.

92. Hou, S.Y.; Zhou, Z.H.; Lin, T.R.; Wan, H.L. Peroxotungstates and their citrate and tartrate derivatives. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1670.

93. Meulenkamp, E.A. Mechanism of WO₃ electrodeposition from peroxytungstate solution. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1664.

94. Yamanaka, K.; Oakamoto, H.; Kidou, H.; Kudo, T. Peroxotungstic acid coated films for electrochromic display devices. *Japanese J. Appl. Phys. Part 1-Regular Pap. Short Notes Rev. Pap.* **1986**, *25*, 1420.

95. Kim, C.Y.; Lee, M.; Huh, S.H.; Kim, E.K. WO₃ thin film coating from H₂O-controlled peroxotungstic acid and its electrochromic properties. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2010**, *53*, 176.

96. Rajagopal, S.; Nataraj, D.; Mangalaraj, D.; Djaoued, Y.; Robichaud, J.; Khyzhun, O.Y. Controlled growth of WO₃ nanostructures with three different morphologies and their structural, optical, and photodecomposition studies. *Nanoscale Res. Lett.* **2009**, *4*, 1335.

97. Dylla-Spears, R.; Wong, L.; Miller, P.E.; Feit, M.D.; Steele, W.; Suratwala, T. Charged micelle halo mechanism for agglomeration reduction in metal oxide particle based polishing slurries. *Colloids Surfaces A-Physicochemical Eng. Asp.* **2014**, *447*, 32.

98. Subramanya, B.; Bhat, D.K. Novel one-pot green synthesis of graphene in aqueous medium under microwave irradiation using a regenerative catalyst and

- the study of its electrochemical properties. *New J. Chem.* **2015**, 39, 420.
99. Wang, W.; Pang, Y.; Hodgson, S.N.B. Preparation, characterisation and electrochromic property of mesostructured tungsten oxide films via a surfactant templated sol-gel process from tungstic acid. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2010**, 54, 19.
100. Bertus, L.M.; Duta, A. Synthesis of WO₃ thin films by surfactant mediated spray pyrolysis. *Ceram. Int.* **2012**, 38.
101. Mitsionis, A.I.; Vaimakis, T.C. Estimation of AOT and SDS CMC in a methanol using conductometry, viscometry and pyrene fluorescence spectroscopy methods. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 547, 110.
102. Güngör, N.; Alemdar, A.; Atici, O.; Ece, I.O. The effect of SDS surfactant on the flow and zeta potential of bentonite suspensions. *Mater. Lett.* **2001**, 51, 250.
103. Dalavi, D.S.; Suryavanshi, M.J.; Mali, S.S.; Patil, D.S.; Patil, P.S. Efficient maximization of coloration by modification in morphology of electrodeposited NiO thin films prepared with different surfactants. *J. Solid State Electrochem.* **2012**, 16, 253.
104. Luo, H.; Lin, Q.; Baber, S.; Naalla, A. Surfactant-Templated Mesoporous Metal Oxide Nanowires. *J. Nanomater.* **2010**.
105. Xu, Y.; Huang, W.; Shi, Q.; Zhang, Y.; Wu, J.; Song, L. Porous nanostructured VO₂ films with different surfactants: synthesis mechanisms, characterization, and applications. *J. Mater. Sci. Electron.* **2013**, 24, 3823.
106. Khun, K.K.; Mahajan, A.; Bedi, R.K. Effect of cationic/anionic organic surfactants on evaporation induced self assembled tin oxide nanostructured films. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, 2929.
107. Henderson, M.J.; Gibaud, A.; Bardeau, J.F.; Rennie, A.R.; White, J.W. A zirconium oxide film self-assembled at the air-water interface. *Phys B-Condensed Matter.* **2005**, 357, 27.
108. Kumar, G.N.H.; Rao, J.L.; Gopal, N.O.; Narasimhulu, K.V.; Chakradhar R.P.S.; Rajulu, A.V. Spectroscopic investigations of Mn²⁺ ions doped polyvinylalcohol films. *Polymer* **2004**, 45, 5407.
109. Sone, B.T.; Sithole, J.; Bucher, R.; Mlonso, S.N.; Ramontja, J.; Ray, S.S.; Iwuoha, E.; Maaza, M. Synthesis and structural characterization of tungsten

trioxide nanoplatelet-containing thin films prepared by Aqueous Chemical Growth. *Thin Solid Films* **2012**, 522,164.

110. Xu, W.; Ning, P.; Cao, H.; Zhang, Y. Thermodynamic model for tungstic acid extraction from sodium tungstate in sulfuric acid medium by primary amine N1923 diluted in toluene. *Hydrometallurgy*. **2014**, 147, 170.

111. Koutsospyros, A.; Braida, W.; Christodoulatos, C.; Dermatas, D.; Strigul, N. A review of tungsten: From environmental obscurity to scrutiny. *J. Hazard Mater.* **2006**, 136, 1.

112. Vanput, J.W. Crystallization and processing of ammonium paratungstate (APT). *Int. J. Refract Metals Hard. Mater.* **1995**, 13, 61.

113. Lassner, E.; Schubert, W.D. *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*. Springer: New York, 1998.

114. Ghosh, S.; Ghatak, C.; Banerjee, C.; Mandal, S.; Kuchlyan, J.; Sarkar, N. Spontaneous transition of micelle-vesicle-micelle in a mixture of cationic surfactant and anionic surfactant-like ionic liquid: A pure nonlipid small unilamellar vesicular template used for solvent and rotational relaxation study. *Langmuir* **2013**, 29, 10066.

115. Myers D. *Surfactant Science and Technology*. John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, 2005.

116. Myers D. *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1999.

117. Chen, S.; Duhamel, J.; Peng, B.; Zaman, M.; Tam, K.C. Interactions between a Series of pyrene end-labeled poly(ethylene oxide)s and sodium dodecyl sulfate in aqueous solution probed by fluorescence. *Langmuir* **2014**, 30, 13164.

118. Villetti, M.A.; Bica, C.I.D.; Garcia, I.T.S.; Pereira, F.V.; Ziembowicz, F.I.; Kloster, C.L.; Giacomelli, C. Physicochemical properties of methylcellulose and dodecyltrimethylammonium bromide in aqueous medium. *J. Phys. Chem. B.* **2011**, 115, 5868.

119. Wu, C.; Li, N.J.; Chen, K.C.; Hsu, H.F. Determination of critical micelle concentrations of ionic and nonionic surfactants based on relative viscosity measurements by capillary electrophoresis. *Res. Chem. Intermed.* **2014**, 40, 2371.

120. Lakowicz, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer-Verlag: New York, 2006.
121. Pazinato, J.C.O.; Villetti, M.A.; Mertins, O.; Silva, E.R.; Garcia, I.T.S. Insights on Structuration of Peroxotungstic Acid in Aqueous Media. *J. Braz Chem. Soc.* No prelo.
122. Lopes, L.F.; Pontes, F.M.; Garcia, L.O.; Pontes, D.S.L.; Padovani, D.; Chiquito, A.J.; Teixeira, S.R.; Colmenares, Y.N.; Mastelaro, V.R.; Longo, E. Silver-controlled evolution of morphological, structural, and optical properties of three-dimensional hierarchical WO₃ structures synthesized from hydrothermal method. *J. Alloys Compd.* **2018**, 736, 143.
123. Moradi, S.E. Microwave assisted preparation of sodium dodecyl sulphate (SDS) modified ordered nanoporous carbon and its adsorption for MB dye. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, 20, 208.
124. Boukriba, M.; Sediri, F.; Gharbi, N. Hydrothermal synthesis of WO₃·1/3H₂O nanorods and study of their electrical properties. *Polyhedron.* **2010**, 29, 2070.
125. Gui, Y.; Dong, F.; Zhang, Y.; Tian, J. Preparation and gas sensitivity of WO₃ hollow microspheres and SnO₂ doped heterojunction sensors. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2013**, 16, 1531.
126. El-kharrag, R.; Amin, A.; Greish, Y.E. Synthesis and Characterization of Mesoporous Sodium Dodecyl Sulfate-Coated Magnetite Nanoparticles. *J. Ceram. Sci. Technol.* **2011**, 2, 203.
127. Ramimoghadam, D.; Bin Hussein M.Z.; Taufiq-Yap Y.H. The Effect of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) and Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) on the Properties of ZnO Synthesized by Hydrothermal Method. *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, 13, 13275.
128. Schofield, K. A new method to minimize high-temperature corrosion resulting from alkali sulfate and chloride deposition in combustion systems. I. Tungsten salts. *Energy & Fuels* **2003**, 17, 191.
129. Greenwood, N.N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*. Burlington: Leeds, 1997.
130. Pang, H.F.; Li Z.J.; Xiang, X.; Fu, Y.Q.; Placido, F.; Zu, X.T. Hierarchical structured tungsten oxide nanocrystals via hydrothermal route: microstructure, formation mechanism and humidity sensing. *Appl. Phys. A.* **2012**, 112, 1033.

131. Cao, J.; Luo, B.; Lin, H.; Xu, B.; Chen, S. Thermodecomposition synthesis of $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{WO}_4$ heterostructures with enhanced visible light photocatalytic properties. *Appl. Catal. B.* **2012**, *111*, 288.
132. Sungpanich, J.; Thongtem, T.; Thongtem, S. Large-scale synthesis of WO_3 nanoplates by a microwave-hydrothermal method. *Ceram. Int.* **2012**, *38*, 1051.
133. Bai, S.; Zhang, K.; Sun, J.; Zhang, D.; Luo, R.; Li, D.; Liu, C.; Polythiophene- WO_3 hybrid architectures for low-temperature H_2S detection. *Sensors Actuators, B Chem.* **2014**, *197*, 142.
134. dos Santos, V.C.; Bail, A.; Okada, H.D.O.; Ramos, L.P.; Ciuffi, K.J.; Lima, O.J.; Nakagaki, S. Methanolysis of soybean oil using tungsten-containing heterogeneous catalysts. *Energy and Fuels* **2011**, *25*, 2794.
135. Cai, Y.; Wang, Y.; Deng, S.; Chen, G.; Li, Q.; Han, B.; Ha, R.; Wang, Y.D. Graphene nanosheets-tungsten oxides composite for supercapacitor electrode. *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 4109.
136. Biswas, S.K.; Baeg, J.O. A facile one-step synthesis of single crystalline hierarchical WO_3 with enhanced activity for photoelectrochemical solar water oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2013**, *38*, 3177.
137. Hsieh, Y.T.; Huang, M.W.; Chang, C.C.; Chen, U.S.; Shih, H.C. Growth and optical properties of uniform tungsten oxide nanowire bundles via a two-step heating process by thermal evaporation. *Thin Solid Films* **2010**, *519*, 1668.
138. Santato, C.; Odziemkowski, M.; Ulmann, M.; Augustynski, J. Crystallographically Oriented Mesoporous WO_3 Films: Synthesis, Characterization, and Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10639.
139. Zhang, P.; Wang, T.; Qian, G.; Wu, D.; Frost, R.L. Effective intercalation of sodium dodecylsulfate (SDS) into hydrocalumite: Mechanism discussion via near-infrared and mid-infrared investigations. *Spectrochim. Acta. Part. A-Molecular Biomol. Spectrosc.* **2015**, *149*, 166.
140. Srivastava, A.K.; Deepa, M.; Singh, S.; Kishore, R.; Agnihotry, S.A. Microstructural and electrochromic characteristics of electrodeposited and annealed WO_3 films. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 1161.
141. Ho, T.A.; Jun, T.S.; Kim, Y.S. Material and NH_3 -sensing properties of polypyrrole-coated tungsten oxide nanofibers. *Sensors Actuators, B Chem.* **2013**, *185*, 523.

142. Xiao, T.; Wang, X.; Zhao, Z.; Li, L.; Zhang, L.; Yao, H.; Wang, J.; Li, Z. Highly sensitive and selective acetone sensor based on C-doped WO₃ for potential diagnosis of diabetes mellitus. *Sensors Actuators B Chem.* **2014**, *199*, 210.
143. Daniel M.F.; Desbat, B.; Lassegues, J.C. Gerand, B.; Figlarz, M. Infrared and Raman study of WO₃ tungsten trioxides and WO₃, xH₂O tungsten trioxide hydrates. *J. Solid State Chem.* **1987**, *67*, 235.
144. Sekiya, T.; Mochida, N.; Ogawa, S. Structural study of MoO₃-TeO₂ glasses. *J. Non Cryst. Solids.* **1995**, *185*, 135.
145. Knee, F.; Condrate, R.A. Raman-spectrum of sodium ditungstate, Na₂W₂O₇. *J. Phys. Chem. Solids* **1979**, *40*, 1145.
146. Yano, S.; Kurita, K.; Iwata, K; Furukawa, T; Kodomari, M. Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/tungsten trioxide hybrids. *Polymer* **2003**, *44*, 3515.
147. de Moura, D.S.; Pazinato J.C.O.; Pereira, M.B.; Mertins, O.; Silva, E.R.; Garcia, I.T.S. Poly(vinyl alcohol) as a structuring agent for peroxotungstic acid. *J. Mol. Liq.* **2018**, *269*, 92.
148. Pedersen, J.S. Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1997**, *70*, 171.
149. Oliveira, C.L.P.; Gerbelli, B.B.; Silva, E.R.T.; Nallet, F.; Navailles, L.; Oliveira, E.A.; Pedersen, J.S. Gaussian deconvolution: a useful method for a form-free modeling of scattering data from mono- and multilayered planar systems. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 1278.
150. Kikhney, A.G.; Svergun, D.I. A practical guide to small angle X-ray scattering (SAXS) of flexible and intrinsically disordered proteins. *FEBS Lett.* **2015**, *589*, 2570.
151. Roth, R.S.; Waring, J.L. Phase equilibria as related to crystal structure in system niobium pentoxide-tungsten trioxide. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1966**, *70*, 281.
152. Loopstra, B.O.; Boldrini, P. Neutron diffraction investigation of WO₃. *ACTA Crystallogr.* **1966**, *21*, 158.
153. Picquart, M.; Castro-Garcia, S.; Livage, J.; Julien, C.; Haro-Poniatowski, E.

Structural studies during gelation of WO_3 investigated by in-situ Raman spectroscopy. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, *18*, 199.

154. Ramana, C.V.; Utsunomiya, S.; Ewing, R.C.; Julien, C.M.; Becker, U. Structural stability and phase transitions in WO_3 thin films. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10430.

155. Tauc, J. *Amorphous and Liquid Semiconductorstle*. Plenum: London, 1974.

156. Bearden, J.A. X-ray wavelengths. *Rev. Mod. Phys.* **1967**, *39*,78.

8. ANEXOS

Anexo 1: Informações e dados complementares dos testes fotocatalíticos usando o corante alaranjado de metila.

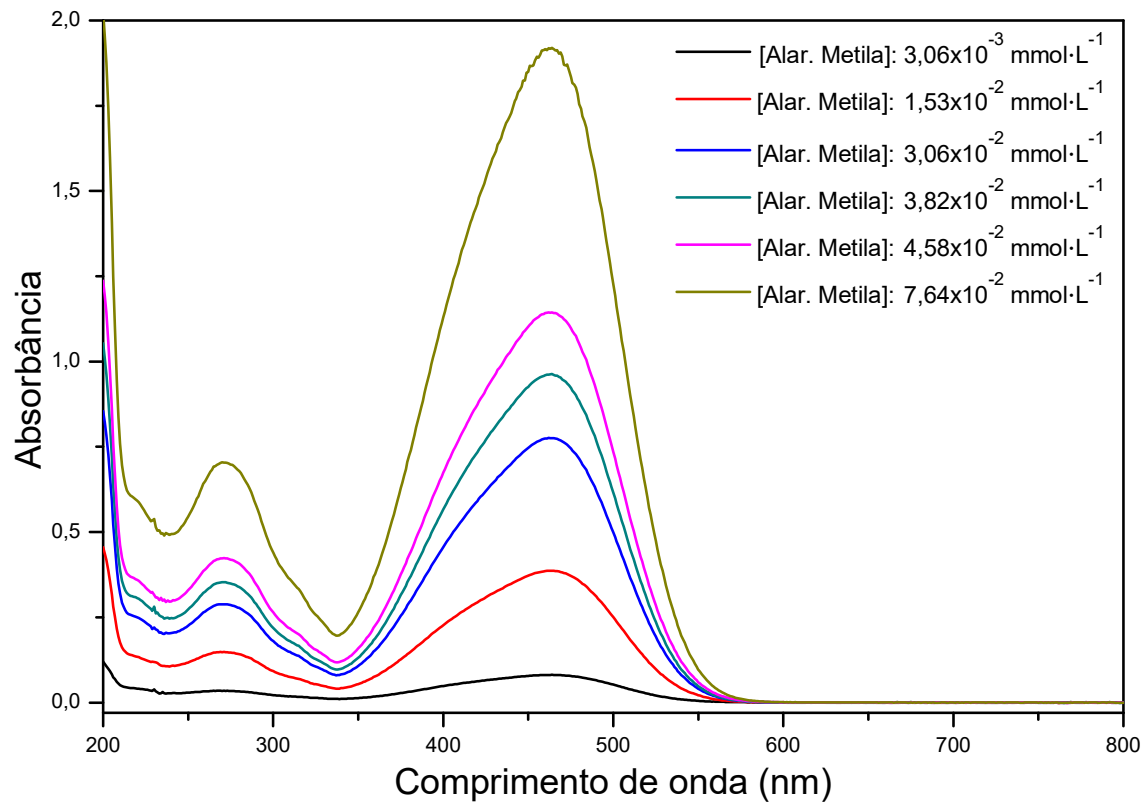


Figura A1.1: Absorbância do corante alaranjado de metila em diferentes concentrações em função do comprimento de onda na temperatura de 25 °C e pH 6 para determinação de concentração ótima de trabalho.

Tabela A1.1: Remoção do corante alaranjado de metila sem a presença do catalisador usando o peróxido de hidrogênio como iniciador na temperatura de 25 °C e pH 6.

Solução de alaranjado de metila	20 minutos no escuro	60 minutos exposto a luz UV-C	Remoção total
Sem H₂O₂ em pH 7	0%	4,07%	4,07%
Com 1,16x10⁻⁵ mol·L⁻¹ H₂O₂ em pH 7	0,26%	4,07%	4,32%
Com 2,32x10⁻⁴ mol·L⁻¹ H₂O₂ em pH 7	0,45%	12,23%	12,62%
Com 1,16x10⁻³ mol·L⁻¹ H₂O₂ em pH 7	1,05%	48,80%	49,34%
Sem H₂O₂ em pH 8	1,2%	10,48%	11,56%

Anexo 2: Espectro de RMN de hidrogênio de sistemas SDS e SDS/tungstato de sódio

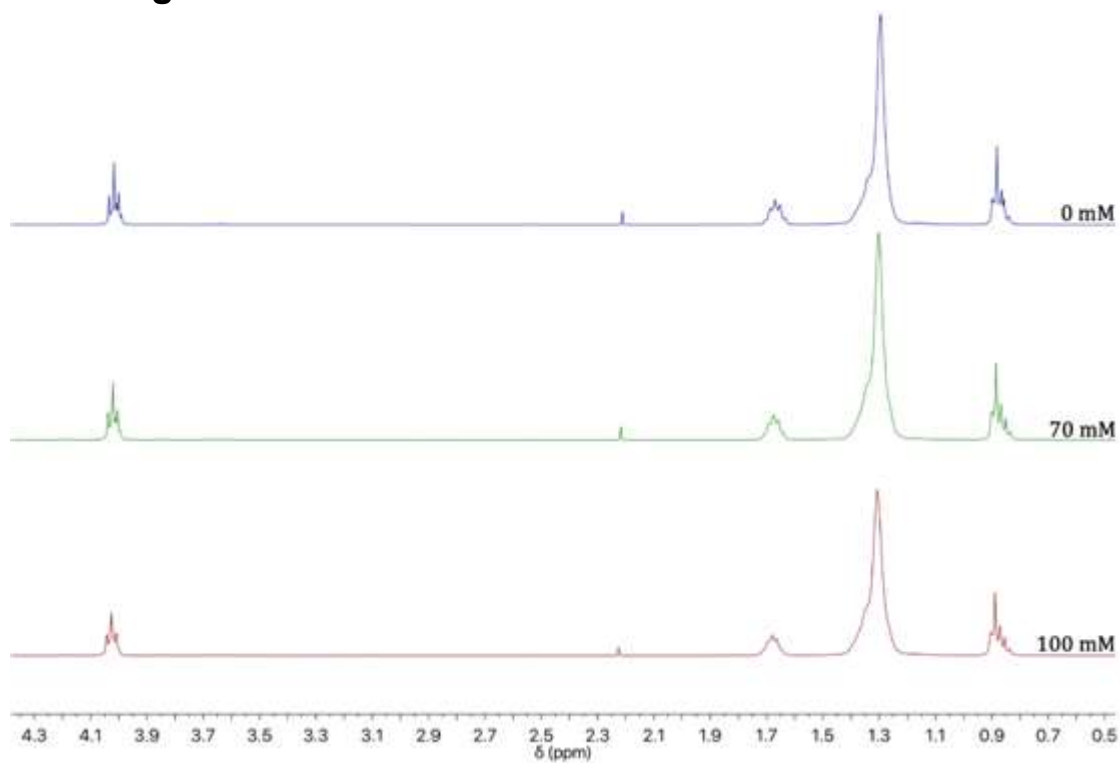


Figura A2.1: Espectros RMN de hidrogênio obtidos a 25 °C para SDS ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) e tungstato/SDS nas concentrações de 70 e 100 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ SDS.

Anexo 3: Informações complementares para caracterização dos filmes e dos pós obtidos.

Tabela A3.1: Região de emissão de raios X (eV) referentes aos elementos que podem estar presentes nos filmes nos espectros de energia dispersiva. Adaptada de Bearden.¹⁵⁶

Elemento	⁶ C	⁸ O	¹¹ Na	¹⁴ Si	¹⁶ S	⁷⁴ W
Designação						
Séries K	K β_1					
				1,071	1,836	2,464
	K β_3					
					1,740	2,308
	0,277	0,525	1,041	K α_2		1,739 2,307
Série L	L α_1					8,398
Séries M	M γ					2,035
	M α_1					1,775
	M ζ_1					1,384

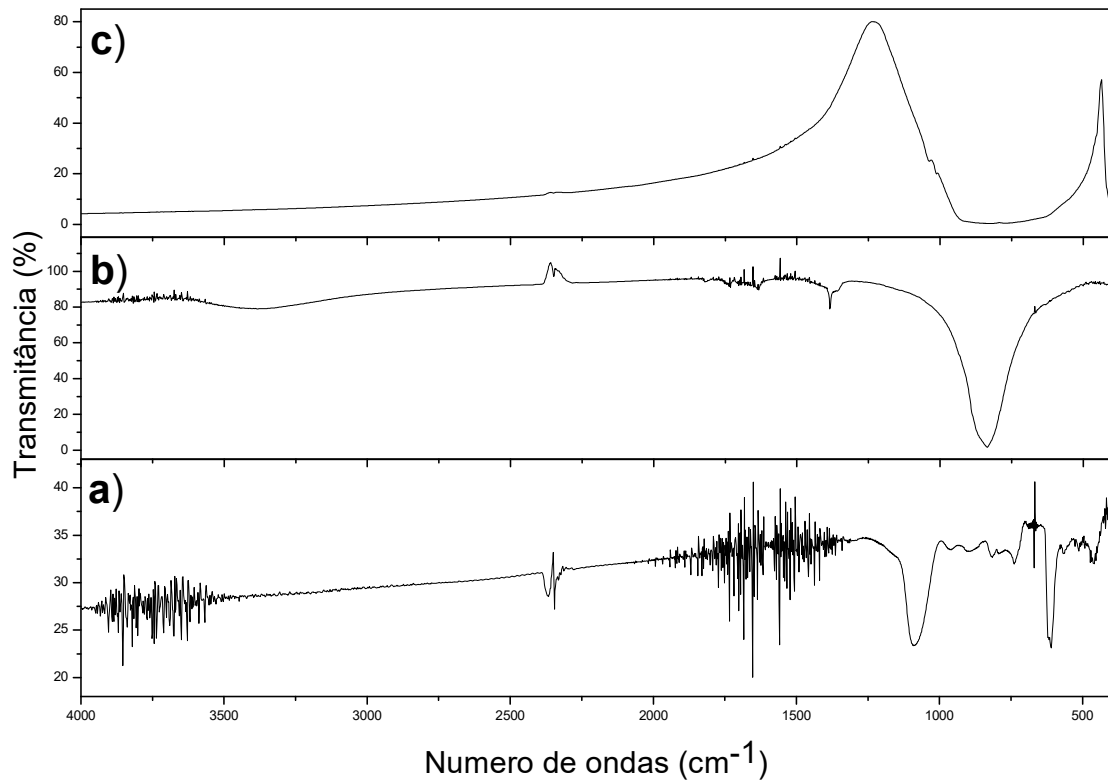



Figura A3.1: Espectroscopia na região do infravermelho do (a) substrato Si/SiO₂ usado para deposição dos sistemas precursores e dos pós comercial de (b) Na₂WO₄·2H₂O e (c) óxido de tungstênio.

Anexo 4: Divulgação e publicação dos resultados obtidos nesta tese até o momento

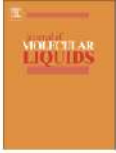
Artigo Publicado


Journal of Molecular Liquids 239 (2018) 92–100

Contents lists available at ScienceDirect

 **Journal of Molecular Liquids**

Journal homepage: www.elsevier.com/locate/molliq



Poly(vinyl alcohol) as a structuring agent for peroxotungstic acid 

Diego Soares de Moura ^a, Julia Cristina Oliveira Pazinato ^a, Marcelo Barbalho Pereira ^b, Omar Mertins ^c, Emerson Rodrigo Silva ^c, Irene Teresinha Santos Garcia ^{d,*}

^a Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil
^b Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil
^c Departamento de Biofísica, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, SP, Brazil
^d Departamento de Física-Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil

Apresentações de Trabalhos

Oral

- 14º Congresso Brasileiro de Polímeros, realizado do dia 22 a 26 de outubro de 2017 em Águas de Lindóia-SP.

Título do trabalho: Álcool polivinílico como agente estruturante do ácido peroxotúngstico.

- 1º MultiMAT, realizado do dia 23 a 25 de novembro de 2016 em Porto Alegre-RS.

Título do trabalho: Filmes de Óxido de Tungstênio Obtidos pelo Método Sol-Gel.

Pôster

- XXIII Encontro de Química da Região Sul, realizado do dia 24 a 26 de outubro de 2016 em Santa Maria-RS.

Título do trabalho: Obtenção de filmes de óxido de tungstênio pelo método sol-gel utilizando surfactante aniônico como agente estruturante.

- XV Brazilian MRS Meeting, realizado do dia 25 a 29 de setembro de 2016 em Campinas-SP.

Título do trabalho: Tungsten oxide films obtained from sodium tungstate/sodium dodecyl sulfate by sol-gel method.

- III EMN Summer, realizado do dia 5 a 9 de setembro de 2016 em Cancun no México.

Título do trabalho: Tungsten oxide films obtained from tungstic acid by sol-gel method.