

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

EDUARDO SANTOS VASCONCELOS

**OBTENÇÃO DE UM SISTEMA FOTOCATALÍTICO CONTENDO ÓXIDO DE
TUNGSTÊNIO PARA USO NA DEGRADAÇÃO DE FORMOL**

Porto Alegre, 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

EDUARDO SANTOS VASCONCELOS

**OBTENÇÃO DE UM SISTEMA FOTOCATALÍTICO CONTENDO ÓXIDO DE
TUNGSTÊNIO PARA USO NA DEGRADAÇÃO DE FORMOL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial, como requisito parcial para obtenção do grau de Químico Industrial.

Profa. Dra. Irene Teresinha Santos Garcia
Orientadora

Porto Alegre, 2018

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe, Jacira Saionara Moreira (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a minha família, pelo apoio que me deram nos estudos desde o início da minha trajetória na UFRGS.

À professora Irene, pela disposição imediata em me orientar, pelos seus ensinamentos acadêmicos, pela sua dedicação com seus alunos e pelas conversas dentro do laboratório E-118 que tornaram este trabalho muito mais agradável.

Aos amigos, colegas, professores e funcionários da UFRGS, que contribuíram de alguma forma positiva para tornar este lugar o meu segundo lar.

EPÍGRAFE

“Se você não gosta do seu destino, não aceite. Em vez disso, tenha a coragem de mudá-lo do jeito que você quer que seja.”

Uzumaki Naruto

RESUMO

Neste trabalho foi realizada a síntese de fotocatalisadores de óxido de tungstênio, utilizando como precursor o ácido túngstico e como agente estruturante o ácido oxálico. Duas concentrações da solução de ácido oxálico, 500 e 200 mmol L⁻¹, foram utilizadas para este fim, dando origem aos óxidos de tungstênio (A) e (B), respectivamente. Esses óxidos foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios-X (DRX). Foram determinados os seus respectivos *band gaps* e foram testadas as suas capacidades de atuar como fotocatalisadores na degradação de formol. Um sistema foi montado para realizar os testes fotocatalíticos e a degradação do formol foi analisada pela técnica de Carbono Orgânico Total (COT). A eficiência da degradação da solução de formaldeído foi de 46,4% para o óxido (A) e 38,5% para o óxido (B). O custo de produção do fotocatalisador A, em escala laboratorial e industrial, envolvendo matérias-primas e energia, mostra que para produzir 4,4 g de é necessário fotocatalisador R\$ 14,64. A avaliação do impacto ambiental mostrou a viabilidade da produção.

Palavras-chaves: óxido de tungstênio; ácido oxálico; degradação; formol.

ABSTRACT

In this work, the synthesis of tungsten oxide photocatalyst was performed by using tungstic acid as precursor and oxalic acid as structuring agent. Two concentrations of the oxalic acid solution, 500 and 200 mmol L⁻¹, were used for producing tungsten oxides (A) and (B), respectively. These oxides were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD). Their respective band gaps were also determined well as their ability to act as photocatalysts in formaldehyde degradation. A system was set up to perform the photocatalytic tests and formaldehyde degradation was analyzed by Total Organic Carbon (TOC) technique. The efficiency of the formaldehyde solution degradation was 46.4% for the oxide (A) and 38.5% for the oxide (B). The cost of production of the photocatalyst A, in laboratory and industrial scale, involving raw materials and energy, shows that to produce 4,4 g of photocatalyst is required R\$ 14.64. The environmental impact assessment showed the feasibility of production.

Keywords: tungsten oxide; oxalic acid; degradation; formaldehyde.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. OBJETIVO GERAL	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1. ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO NA FOTOCATÁLISE: OBTENÇÃO, APLICAÇÕES E ESTUDOS	5
3.2. FORMOL	6
4. METODOLOGIA	9
4.1. MATERIAIS	9
4.2. PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO	9
4.3. CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO	11
4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	11
4.3.2. Difração de Raios-X (DRX)	12
4.3.3 Determinação da largura de banda (<i>band gap</i>)	12
4.4. ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS	13
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	17
5.1. RENDIMENTO DA SÍNTESE DO ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO.....	17
5.2. RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	18
5.2.1. Micrografia do Óxido de Tungstênio (A)	18
5.2.2. Micrografia do Óxido de Tungstênio (B)	19
5.3. RESULTADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	20
5.3.1. Difrátogramas dos Óxidos de Tungstênio	20

5.3.2. Difractogramas do Ácido Túngstico	22
5.4. RESULTADOS DO <i>BAND GAP</i>	24
5.5. RESULTADOS DOS ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS	27
6. ANÁLISE DE CUSTOS	28
6.1. CUSTOS EM ESCALA LABORATORIAL	28
6.2. PROJEÇÃO DE CUSTO EM ESCALA INDUSTRIAL	30
7. IMPACTO AMBIENTAL	31
8. CONCLUSÃO	32
9. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	33
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma detalhado dos procedimentos realizados neste trabalho	10
Figura 2. Equipamento utilizado para obtenção das imagens por MEV	12
Figura 3. Célula utilizada no ensaio fotocatalítico de degradação de formol	14
Figura 4. Sistema utilizado para avaliação do desempenho fotocatalítico dos óxidos de tungstênio sintetizados	15
Figura 5. Equipamento para determinação do teor de Carbono Orgânico Total	16
Figura 6. Micrografias do óxido de tungstênio (A): antes da calcinação, com aumento de 1.000 vezes (a) e aumento de 10.000 vezes (b); após a calcinação, com aumento de 1.000 vezes (c) e aumento de 10.000 vezes (d)	19
Figura 7. Micrografias do óxido de tungstênio (B): antes da calcinação, com aumento de 1.000 vezes (a) e aumento de 10.000 vezes (b); após a calcinação, com aumento de 1.000 vezes (c) e aumento de 10.000 vezes (d)	20
Figura 8. Difratoograma do óxido de tungstênio (A) após ser calcinado à 700 °C	21
Figura 9. Difratoograma do óxido de tungstênio (B) após ser calcinado à 700 °C	22
Figura 10. Difratoograma do ácido túngstico antes da calcinação	23
Figura 11. Difratoograma do ácido túngstico após a calcinação à 700 °C	24
Figura 12. Gráficos para cálculo do band gap das amostras de óxido de tungstênio (A), (B), ácido túngstico não calcinado e calcinado, respectivamente (a), (b), (c) e (d)	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições dos sistemas para a obtenção do óxido de tungstênio	11
Tabela 2. Sistemas preparados para os testes fotocatalíticos em balão de 25 mL com solução 50 mg/L de formol e 1 mmol/L de persulfato	14
Tabela 3. Rendimento para a conversão de tungstato de sódio em ácido túngstico ...	17
Tabela 4. Rendimento para os óxidos de tungstênio obtidos nas duas condições experimentais	17
Tabela 5. Dados das análises de COT para o teste fotocatalítico com a degradação do formol à temperatura de 25 °C e com o uso do persulfato de potássio	27
Tabela 6. Custo das matérias-primas para a síntese de 4,4 g de óxido de tungstênio para a degradação de 217,4 mg do formol em solução	28
Tabela 7. Custo energético para a síntese de óxido de tungstênio	29
Tabela 8. Custo das matérias-primas para a síntese de 2 kg de óxido de tungstênio para a degradação de 98.800 mg de solução com formol	30

1. INTRODUÇÃO

O formol é uma solução homogênea constituída pela mistura de água, álcool e formaldeído contendo de 37 a 50% de formaldeído e de 6 a 15% de álcool. É considerado um composto altamente tóxico, causando diversas reações ao corpo humano através do contato com a pele, por ingestão ou por inalação. Dentre os diversos males que o composto pode causar à saúde estão: irritação, vermelhidão, lacrimação, queimação, visão embaçada, dores abdominais, alergias, reações cutâneas, dores de cabeça, dores nas articulações, tonturas, náuseas, desorientação, vômitos, entre outros. O formol também é classificado com substância cancerígena desde 2004 pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IACR). Por conta destas periculosidades, o uso e a venda dessa substância, ou de substâncias relacionadas indiretamente, são regulamentados. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é o órgão do Governo Federal responsável pela regulamentação do uso e venda de produtos que usam o formol em sua composição. Aparece como resíduo em diferentes setores da atividade humana, como síntese de resinas e na preservação e embalsamento de cadáveres, entre outras. De extrema importância é a correta destinação e do tratamento desses resíduos.

Entre os vários métodos, a degradação desses compostos através da fotocatalise tem ganhado importância nos últimos anos. Da junção dos termos fotoquímica e catálise, a fotocatalise é o processo no qual a luz e o catalisador são utilizados para aumentar a velocidade de uma reação. Consiste basicamente na absorção de fótons de luz (ultravioleta, visível ou infravermelho) pelos fotocatalisadores, formando, assim, pares elétron/lacuna. Estes pares são altamente reativos e com capacidade de reduzir e oxidar substâncias, respectivamente. Podemos citar como exemplos de fotocatalisadores os óxidos de metais de transição, entre eles: Fe_2O_3 , SrTiO_3 , WO_3 , SnO_2 , TiO_2 , ZnO , WSe_3 , ZnS , CdS , Si , entre outros.

Os óxidos de metais de transição são compostos químicos binários formados por átomos de oxigênio e átomos de um elemento que possua um subnível d incompleto ou que possa vir a formar cátions com um subnível d incompleto (os metais de transição)¹. A natureza da ligação metal-oxigênio pode variar entre quase iônico a altamente covalente. Possuem diversas estruturas e propriedades químicas interessantes, pois apresentam uma faixa de estado de oxidação mais ampla em comparação com elementos de outros grupos da tabela periódica. Estas propriedades

incomuns dos óxidos de metais de transição se devem à natureza única dos elétrons dos orbitais d. A gama de propriedades eletrônicas e magnéticas presentes nestes compostos é muito importante, podendo apresentar propriedades metálicas (por exemplo, RuO_2 , ReO_3 , LaNiO_3) e comportamento altamente isolante (por exemplo, BaTiO_3). Dentre as suas várias aplicações, podemos citar a capacidade de atuarem como catalisadores em várias reações importantes do ponto de vista tecnológico como, por exemplo, a oxidação seletiva do propeno pelos molibdatos de bismuto (Bi_2MoO_6 , $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$)². São utilizados também para a fabricação de sensores de gases para controle de poluição, na síntese de filmes finos para degradação de poluentes, entre outras finalidades.

O tungstênio é um metal de transição do grupo 6 da tabela periódica. Puro e sob condições padrão, possui uma cor branca acinzentada, mas normalmente é encontrado na natureza combinado com outros elementos. Seus minérios mais importantes são a volframita e a scheelita. Para separar o tungstênio destes minerais, é necessário que seja feita a sua conversão em ácido túngstico, que é nada mais do que óxido de tungstênio hidratado. O óxido de tungstênio, normalmente representado por WO_x , existe em diversas estruturas cristalinas e é um semicondutor, com um *band gap* eletrônico indireto. É amplamente utilizado em vários campos da fotocatalise e seu mecanismo fotoelétrico é explicado pelos diferentes estados de oxidação do W(VI) ao W(IV). Tem sido bastante utilizado em estudos fotocatalíticos na forma de filmes finos e também como material nanoestruturado.

Ácido oxálico ocorre naturalmente em diversas plantas e animais, principalmente sob a forma de sal. É encontrado normalmente na urina animal. O ácido oxálico é uma substância incolor, que cristaliza a partir de soluções aquosas com duas moléculas de água de cristalização. Neste estado de diidrato, apresenta ponto de fusão em torno de 189 °C e elevada hidrossolubilidade, também se dissolve com facilidade em álcool etílico. Em presença de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), decompõe-se, formando monóxido e dióxido de carbono (CO e CO_2 , respectivamente) em água. Sua preparação ocorre hoje sob várias rotas distintas, entre elas estão o aquecimento rápido do formiato de sódio (NaHCO_2) na temperatura de 400 °C. É atualmente empregado na química analítica para reconhecimento e dosagem de cálcio, uma vez que reage com este metal formando o oxalato de cálcio (CaC_2O_4). Possui também vasta aplicação na indústria de tintas de escrever, e ainda na indústria

de fotografia, tinturaria e curtumes.

Este trabalho reporta a obtenção de óxidos de tungstênio, a partir do precursor tungstato de sódio, tendo o ácido oxálico como agente estruturante e a investigação das suas aplicações como fotocatalisadores na degradação de resíduos de formol.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral propor e estudar um sistema fotocatalítico de baixo custo capaz de promover degradação de formol utilizando catalisador e radiação ultravioleta.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Obter um fotocatalisador de óxido de tungstênio na forma de material nanoestruturado partindo de tungstato de sódio e ácido oxálico como agentes precursores.
- Testar duas diferentes proporções entre agente estruturante do óxido de tungstênio (ácido oxálico) e tungstato de sódio, a fim de determinar se há alguma influência no preparo do fotocatalisador.
- Analisar as propriedades estruturais e morfológicas dos produtos formados utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de UV/Vis de reflectância difusa.
- Utilizar o material sintetizado para testar sua capacidade de degradar formol.
- Avaliar uma possível adequação do sistema de degradação para uma escala industrial.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Neste Capítulo serão detalhadas informações sobre o resíduo a ser estudado, o formol; também será apresentada uma introdução aos óxidos de tungstênio, enfatizando sua aplicação em fotocatalise e seus modos de obtenção.

3.1. ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO NA FOTOCATÁLISE: OBTENÇÃO, APLICAÇÕES E ESTUDOS

O óxido de tungstênio possui um *band gap* em torno de 2,7 eV e tem sido amplamente estudado para suas aplicações em janelas inteligentes, displays, células solares, fotovoltaicas e fotossintéticas, e no armazenamento de dados ópticos de alta densidade. Seu mecanismo fotoelétrico normalmente é explicado pelos íons de tungstênio que possuem diferentes estados de oxidação após a injeção de fótons ou elétrons, resultando na alta concentração de transportadores³.

É um material semicondutor do tipo n, motivo pelo qual atraiu interesse como material eletrocromico. É um composto opticamente transparente nas regiões do ultravioleta (UV) e do visível e por este motivo também é promissor na fabricação de uma fotodetectora de luz UV. Porém, por ser um semicondutor de band gap indireto, a sua eficiência na fotoluminescência é baixa. É um material muito promissor na fabricação de sensores de gases NO₂, NH₃, O₃, H₂S e CO. Porém o comportamento na detecção de gás metano, bem como outros gases de hidrocarbonetos, não são bons o suficiente e há poucos estudos a respeito⁴.

Os óxidos de tungstênio podem ser obtidos através da síntese em fase líquida, em fase de vapor, eletroquímica e também a deposição de precursores sobre compostos capazes de funcionar como molde. A síntese em fase de líquida, como por exemplo sol-gel, hidrotérmica e rotas solvotérmicas, é simples e escalável para a obtenção de WO_x com várias nanoarquiteturas, tais como nanopartículas, nanofios, nanotubos, nanofolhas e esferas ocas. A síntese em fase de vapor, como a deposição de vapor físico/químico, é mais especificamente utilizada para controlar crescimento de filmes e, normalmente, envolve a condensação de material vaporizado sobre um substrato específico. Os métodos eletroquímicos, incluindo anodização eletroquímica e eletrodeposição, são amplamente utilizados para fabricar WO_(x<3) nanoestruturado. A síntese com o uso de moldes se utiliza principalmente da capacidade dos polímeros se organizarem formando estruturas repetitivas. Estes são depositados na forma de

filmes e agem como molde para o óxido de tungstênio. Esta técnica é combinada com alguma das técnicas já mencionadas, tendo sido amplamente investigada para preparar $WO_{(x\leq 3)}$ suportado ou autossuportado⁵.

Modificações na estrutura dos óxidos de tungstênio têm sido amplamente estudadas para melhorar suas propriedades. A implantação iônica é uma das técnicas utilizadas para este fim e pode promover mudanças na composição da superfície, morfologia e estrutura de ligação química, formando novos compostos. Também pode ser um método bastante eficaz para melhorar as propriedades mecânicas e químicas do composto. Foi relatado que os filmes implantados têm mostrado uma redução no intervalo de banda óptica dos filmes⁶. É relatado na literatura mudanças induzidas na condução elétrica pelo implante de íons de Hélio e Argônio em películas finas policristalinas de WO_3 . As condutividades após implantação aumentaram de $\sim 10^{-5}$ para $\sim 10^{-1}$ S.cm⁻¹ (na implantação de Hélio) e para $\sim 10^2$ S.cm⁻¹ (na implantação de Argônio)⁷. Também é relatado que a implantação de Rutênio em filmes de WO_3 pode ser benéfica para detecção de NO_2 a temperaturas na faixa de 250 °C a 350 °C⁸.

3.2. FORMOL

A produção mundial de formol gira em torno de 21 milhões de toneladas por ano. Possui diversas aplicações nas produções de vários itens como: resinas sintéticas, papel e celulose, abrasivos plásticos, tintas, corantes, vernizes, cosméticos, indústria têxtil, adesivos, isolantes elétricos, explosivos, germicidas e fungicidas agrícolas, etc. Também é usado como desinfetante, pois tem ação bactericida, e como conservante para preservação e embalsamento de cadáveres em laboratórios relacionados às ciências biológicas. Como resíduo da atividade industrial, é um composto altamente tóxico, causando diversas reações ao corpo humano através do contato direto, o uso e a venda dessa substância, ou de substâncias relacionadas indiretamente, são regulamentadas. Por exemplo, a ANVISA estabelece o uso do formol somente como conservante na concentração de 0,2% e como endurecedor de unhas na concentração de 5% (RDC nº 162 de 11 de setembro de 2001). Também foi proibido o uso do formol em produtos de limpeza (detergentes, desinfetantes, alvejantes e demais materiais saneantes – RDC nº 35, de 03 de junho de 2008), baseados no artigo 5º da Resolução nº 184 de 22 de outubro de 2001, que proíbe o

uso de substâncias carcinogênicas, teratogênicas e mutagênicas nas formulações de produtos saneantes. Em 17 de julho de 2009, outra Resolução foi publicada no Diário Oficial da União (RDC nº 36) que proíbe a exposição, a venda e a entrega ao consumo de formol ou de formaldeído (solução a 37%) em drogaria, farmácia, supermercado, armazém, empório e loja de conveniência⁹.

Devido ao seu grau de periculosidade, os resíduos que contém formol são um grande inconveniente para a saúde do ser humano. Existem alguns métodos usados para tentar amenizar o problema de seus resíduos, principalmente em laboratórios de anatomia humana e animal, onde o formol é utilizado constantemente como conservante de tecidos e cadáveres. Seu uso frequente deve-se a sua alta eficiência e ao seu baixo custo.

Um dos métodos utilizados para o tratamento dos resíduos de formol é um protocolo adaptado dos procedimentos do Center for Environmental Science, Universidade de Maryland, EUA. O procedimento deve ser realizado em capela com exaustão. Antes de iniciar, deve-se ter a disposição material absorvente, aparelho de proteção respiratória adequado, avental ou jaleco, óculos de segurança e luvas. Também deverá ter um pHmetro ou papel indicador de pH. Um galão (com 3,785 litros) de formalina a 10% (3,7% de formaldeído) tem aproximadamente 140 gramas de formaldeído. Para neutralizar essa quantidade, são necessários 212 gramas de hidróxido de amônio (chamada também solução de amônia) a 26%; se for um galão de formalina a 5%, serão necessários 106 gramas de amônia a 26%. A reação é a seguinte:



A mistura deve ser lenta, já que esta reação pode liberar calor e, também é necessário deixar o produto em repouso por 12 horas com a capela ligada. A mistura obtida pode ser usada como fertilizante. Inicialmente, o pH da solução de formaldeído será de aproximadamente 6. Na medida em que a amônia é adicionada e misturada, é produzido um precipitado branco. A adição de amônia suficiente vai elevar o pH para ao redor de 8, a constatação de pH alcalino mostra que foi adicionada amônia em

excesso. Deve-se ter cuidado para não ultrapassar os 5 galões no tratamento (1060 gramas para formalina a 10%, 530 gramas para formalina a 5%), e o trabalho deve seguir as recomendações rigorosamente¹⁰. Porém, o inconveniente desta técnica é a utilização de hidróxido de amônio, o qual também pode ser nocivo caso haja contato direto quando ingerido, inalado ou absorvido pela pele.

Outro possível tratamento para resíduos de formol consiste na sua conversão em um copolímero composto por unidades repetitivas de formaldeído e ureia, originando o chamado poli(ureia-formaldeído) ou PUF. O processo consiste, inicialmente, no tratamento do resíduo com NaOH 10% e, então, o seu aquecimento em banho-maria a 80 °C durante 15 minutos. Após, resfria-se a mistura em banho de gelo, onde pode-se notar um aumento na viscosidade. Neutraliza-se o pH da solução que é novamente aquecida. Logo são adicionadas algumas gotas de uma solução 30% de H₂SO₄ até o material torne-se consistente. O material resultante (fração sólida do polímero e parte aquosa) é vertido em uma placa de petri e levado para secagem a 50 °C para endurecimento da resina. Utiliza-se o teste de Tollens para verificar se ainda há resquícios do aldeído na amostra tratada¹¹.

4. METODOLOGIA

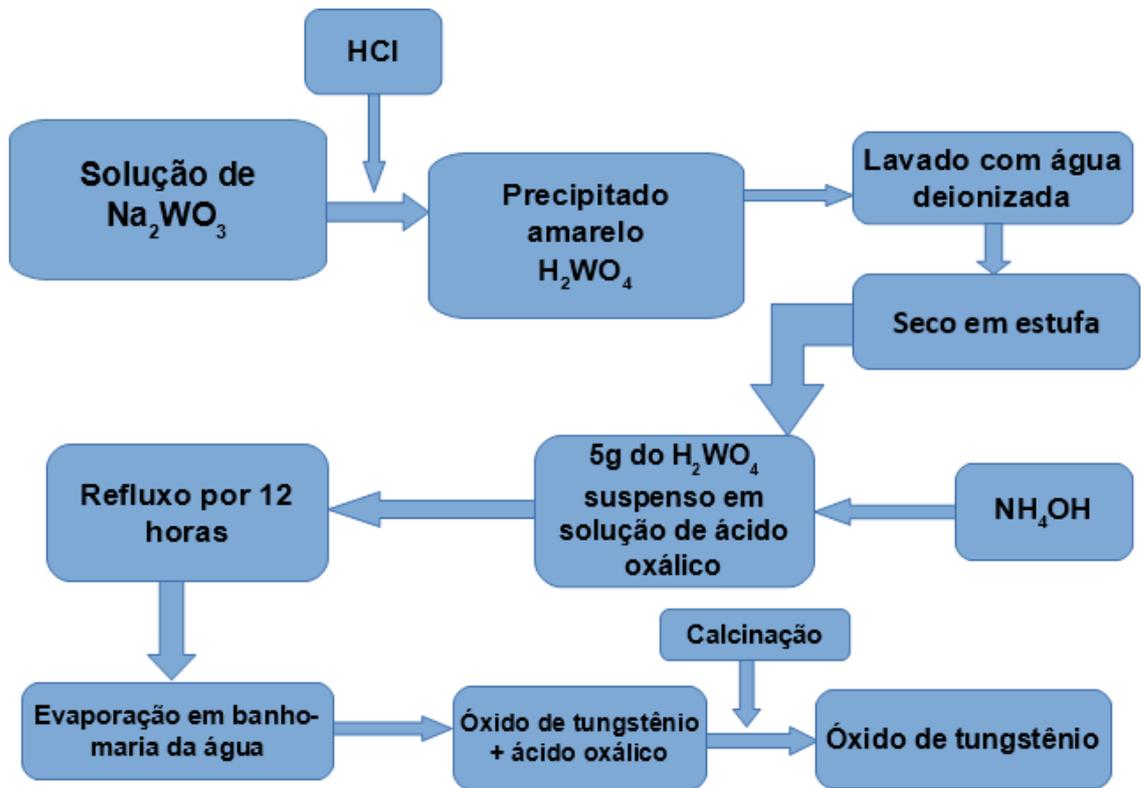
4.1. MATERIAIS

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram utilizadas as seguintes matérias-primas: tungstato de sódio dihidratado com 99% de pureza da marca Fmaia, ácido clorídrico 37% PA da marca NEON, hidróxido de amônio PA (28-30% de NH_3) da marca Fmaia e ácido oxálico dihidratado PA da marca NEON.

4.2. PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO

Foram preparados óxidos de tungstênio, a partir de um sistema contendo quantidade constante do precursor, o tungstato de sódio, e agente estruturante em duas concentrações distintas, 500 mmol/L e 200 mmol/L, sistemas (A) e (B) respectivamente (Tabela 1). O fluxograma da Figura 1 esquematiza a metodologia deste trabalho para a preparação do óxido de tungstênio.

Figura 1. Fluxograma detalhado dos procedimentos realizados neste trabalho.



Fonte: Autor.

O tungstato de sódio foi convertido em ácido túngstico. Para isso, 33 g de tungstato de sódio, foi dissolvida em água até um volume de 100 mL. Esta solução foi acidificada com ácido clorídrico até que se obteve um precipitado amarelo. Este precipitado foi, então, lavado com água deionizada, para remoção dos íons de cloro e sódio presentes, e seco em estufa a 110 °C para a obtenção do pó de ácido túngstico.

Foi preparada também uma solução de 500 mmol/L de ácido oxálico que foi empregado como agente estruturante para a obtenção do óxido de tungstênio.

Foi preparada suspensão contendo 5 g de ácido túngstico em 20 mL da solução de ácido oxálico (500 mmol/L). A este sistema foi adicionado, gota a gota e sob agitação constante, hidróxido de amônio nesta suspensão até que houvesse a total dissolução do pó. Um sistema foi montado para deixar o sistema obtido em refluxo por 12 horas, sob agitação constante. A temperatura do refluxo foi mantida durante todo

o período em 130 °C. Após transcorrido o tempo do refluxo, a solução foi retirada do sistema e deixada em banho-maria para evaporar toda a água, restando apenas um composto branco, o óxido de tungstênio estruturado ao ácido oxálico. Este foi, então, calcinado em um forno programado para a temperatura de 700 °C durante 3 horas, garantindo assim a total decomposição do ácido oxálico, restando apenas o óxido de tungstênio. A calcinação foi realizada no forno da marca Sanchis sob pressão atmosférica com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Todo este procedimento foi repetido, diferindo apenas na utilização de uma solução menos concentrada de ácido oxálico (200 mmol/L). Na Tabela 1, apresentada abaixo, estão simplificadas as duas condições utilizadas (A e B) para a obtenção dos óxidos de tungstênio.

Tabela 1. Condições dos sistemas para a obtenção do óxido de tungstênio.

Óxido de tungstênio	Massa de H₂WO₄ (g)	Ácido oxálico	Temperatura de calcinação (°C)
(A)	5 g	20 mL de solução 500 mmol/L	700
(B)	5 g	20 ml de solução 200 mmol/L	700

Fonte: Autor.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO

Foram caracterizados o ácido túngstico antes e após calcinação, bem como os óxidos de tungstênio obtidos a partir das condições (A) e (B) relatadas na seção 4.2.

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS. O equipamento utilizado para gerar as imagens das amostras foi o Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 6060 (Figura 2) e a tensão utilizada foi de 5 kV. As amostras foram previamente preparadas, sendo recobertas com uma fina camada de 15 nm a 20 nm de carbono, o qual tem a função de aumentar a condutividade e diminuir o acúmulo de cargas das amostras.

Os aumentos foram de 1.000, 5.000 e 10.000 vezes. O tamanho de aproximado de partícula das amostras foi determinado com o uso do programa ImageJ.

Figura 2. Equipamento utilizado para obtenção das imagens por MEV.



Fonte: Site do CMM¹².

4.3.2. Difração de raios-X (DRX)

A estrutura cristalina dos óxidos de tungstênio sintetizados foi determinada através da técnica de Difração de Raios-X, realizadas no Laboratório Regional de Nanotecnologia (LRNANO), vinculado ao Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO) da UFRGS. O difratômetro de raios-X utilizado foi o difratômetro RIGAKU. A faixa de 2θ analisada foi de 5 a 60° , com tempo de aquisição de dados em cada ângulo de 3 s, e taxa de variação de ângulo de $0,05^\circ \text{ s}^{-1}$. A fonte de raios-X foi a radiação $K\alpha$ do Cobre de $\lambda = 0,154 \text{ nm}$. A interpretação dos difratogramas obtidos foi realizada através do programa Match 3.0 com biblioteca obtida do COD (Crystallography Open Database).

4.3.3. Determinação da largura de banda (*band gap*)

O *band gap* foi determinado a partir dos do espectro de reflectância difusa dos filmes. Quando uma radiação eletromagnética é direcionada para a superfície do pó sólido, ocorrem dois tipos de reflexão: reflexão especular e reflexão difusa (DR). A reflexão especular é a radiação direta da superfície da amostra de pó e o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão (Lei de Snell). A reflexão difusa (DR) é a radi-

ação que penetra na amostra de pó e sofre a dispersão (segue muitas reflexões, refração e difração em todos os pontos devido a massa nano e microestruturada) e a absorção é dependente do comprimento de onda no material. Um acessório DR, também chamado de esfera integradora, é projetado para coletar a reflexão difusa em vez de componente especular e em um detector de fótons. Comumente, o acessório tem uma superfície esférica (esfera integrante) ou qualquer outra geometria adequada que é revestida com uma película fina branca que reflete o branco.

Em nosso trabalho estas medidas foram obtidas 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.

4.4. ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

O desempenho fotocatalítico dos óxidos de tungstênio sintetizados foi testado em uma solução mãe de 100 mg/L de formol. Uma solução de persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) 0,02 mol/L foi utilizado como iniciador da reação de fotocatalise como foi sugerido na literatura¹³.

Foram realizados 4 testes fotocatalíticos: para o óxido de tungstênio (A), para o óxido de tungstênio (B), para o ácido túngstico calcinado (C) e para a solução de formol sem o fotocatalisador. Esta última visa a verificar a ocorrência de fotólise. Foram adicionados a um balão de 25 mL a solução de formol e o iniciador persulfato. A solução presente no balão de 25 mL foi transferida para a célula de quartzo (Figura 3) utilizada nos ensaios de fotocatalise e, então, adicionado a massa do fotocatalisador sintetizado.

Figura 3. Célula utilizada no ensaio fotocatalítico de degradação de formol.



Fonte: Autor.

Os testes foram feitos como mostrado na Tabela 2 abaixo, onde estão registrados os volumes de solução padrão de formol, de solução do iniciador e a massa de óxido de tungstênio adicionada.

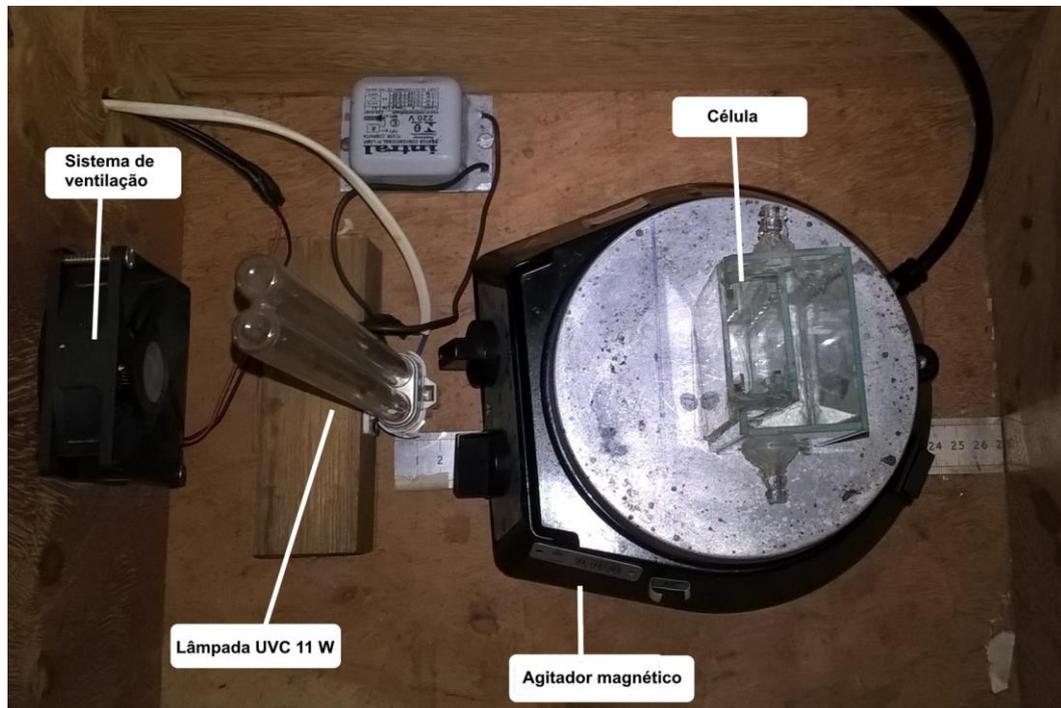
Tabela 2. Sistemas preparados para os testes fotocatalíticos em balão de 25 mL com solução 50 mg/L de formol e 1 mmol/L de persulfato.

Balão (25 mL)	Teste (A)	Teste (B)	Teste (C)	Teste fotólise
WO ₃ (g)	0,5	0,5	0,25	-

Fonte: Autor.

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados no sistema representado na Figura 4, em temperatura ambiente (25 °C), utilizando uma lâmpada UV durante 90 minutos e sob agitação constante. A célula foi posicionada à 12 cm de distância da lâmpada.

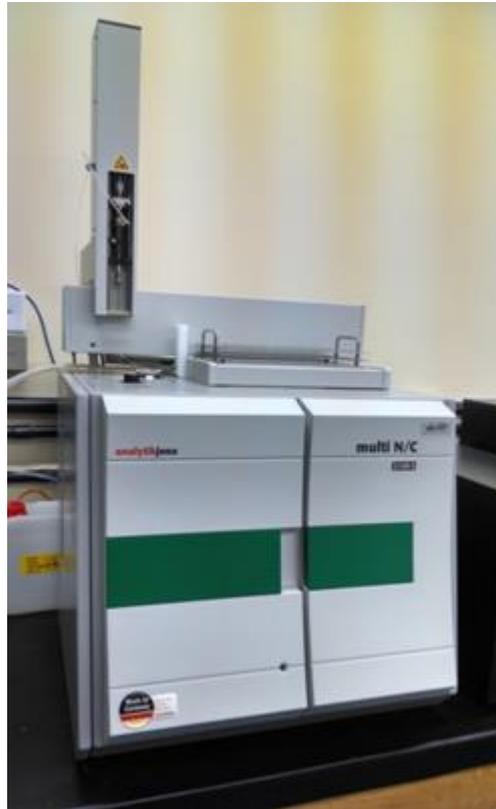
Figura 4. Sistema utilizado para avaliação do desempenho fotocatalítico dos óxidos de tungstênio sintetizados.



Fonte: Autor.

Após transcorridos o tempo determinado, as soluções foram recolhidas e armazenadas em refrigerador para posterior análise de Carbono Orgânico Total (COT). Todos os 4 testes, mais a solução padrão diluída à 50 mg/L, foram acidificadas com ácido clorídrico e foram enviadas para a determinação de carbono orgânico total (COT) no Laboratório Multitécnicas da Central Analítica (CA) do Instituto de Química da UFRGS. O equipamento utilizado foi o Analytik Jena Multi N/C 2100 S (Figura 5).

Figura 5. Equipamento para determinação do teor de Carbono Orgânico Total.



Fonte: Site da Central Analítica¹⁴.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, serão apresentados os resultados referentes à síntese do óxido de tungstênio, sua morfologia e também sua eficiência como fotocatalisador para a degradação do formol.

5.1. RENDIMENTO DA SÍNTESE DO ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO

Nas Tabelas 3 e 4 a seguir, podemos encontrar os resultados referentes aos rendimentos de cada etapa da síntese do óxido de tungstênio.

Tabela 3. Rendimento para a conversão de tungstato de sódio em ácido túngstico.

Na_2WO_3 (g)	H_2WO_4 (g)	Rendimento (%)
33,0	16,8	60,9

Fonte: Autor.

Tabela 4. Rendimento para os óxidos de tungstênio obtidos nas duas condições experimentais.

Óxido de tungstênio	H_2WO_4 (g)	Massa após refluxo (g)	Massa após calcinação (g)	Rendimento (%)
(A)	5	11,2	4,4	95,7
(B)	5	7,7	4,5	97,8

Fonte: Autor.

Para o cálculo do rendimento dos óxidos de tungstênio (A) e (B), foram consideradas as calcinações de duas amostras e, então, foi feito um cálculo de proporcionalidade com base na média dos rendimentos destas mesmas amostras.

Com base nestes cálculos, é possível observar um rendimento maior para o óxido de tungstênio (B), sintetizado a partir de uma solução do agente estruturante (ácido oxálico) de menor concentração, em relação ao óxido de tungstênio (A), com maior concentração da solução de ácido oxálico era maior. Logo, é possível afirmar que a concentração do agente estruturante afeta o rendimento na síntese do óxido de tungstênio por este método, sendo mais viável utilizar soluções de concentrações

menores de ácido oxálico para estruturar o óxido de tungstênio.

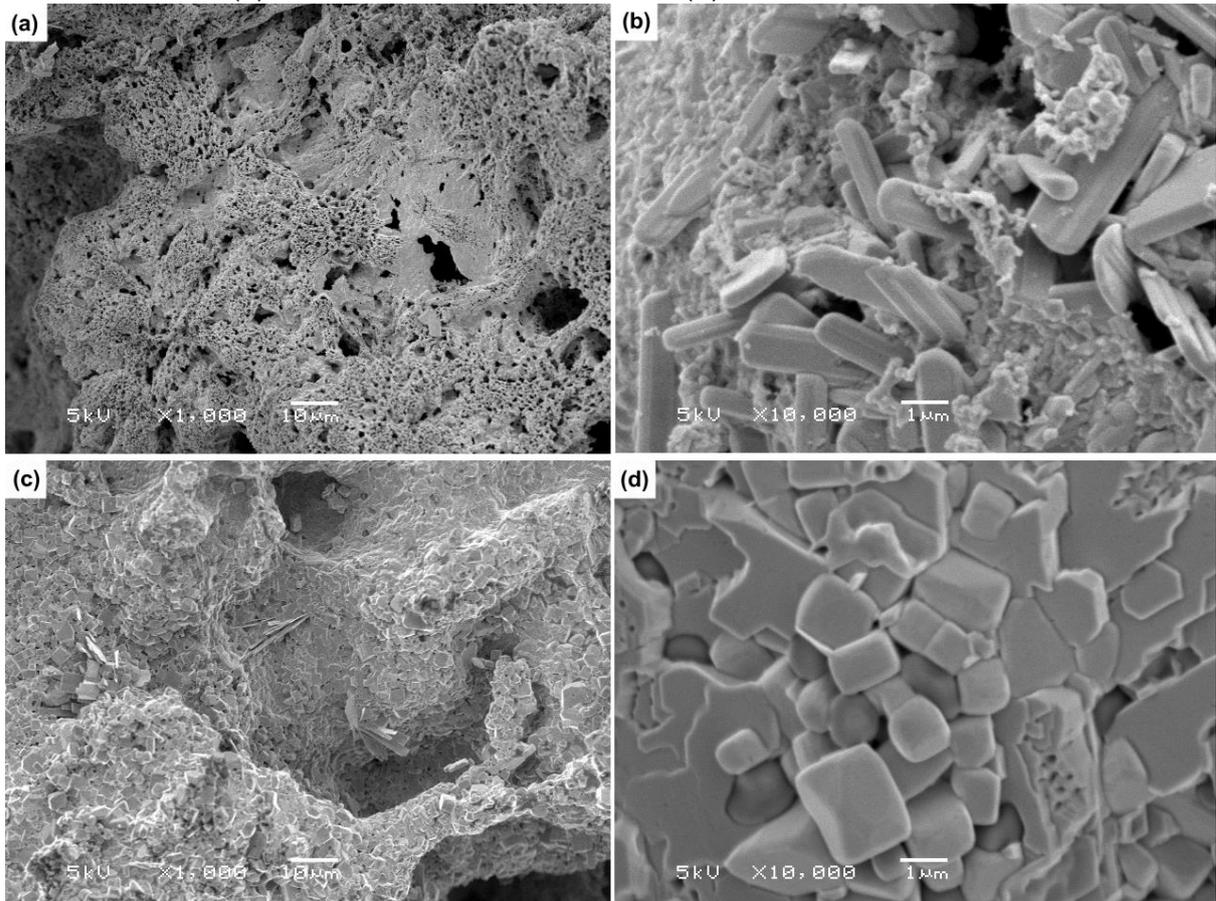
5.2. RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Nesta seção, serão abordados os resultados referentes à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os dois tipos de óxidos de tungstênio sintetizados.

5.2.1. Micrografia do óxido de tungstênio (A)

Na Figura 6, estão representadas as micrografias do óxido de tungstênio obtido pelo sistema (A), antes (Figura 7a e 7b, com aumentos de 1.000 e 10.000 vezes respectivamente) e depois da calcinação (Figura 7c e 7d, com aumentos de 1.000 e 10.000 vezes respectivamente). É possível observar a formação de estruturas alongadas, parecidas com paralelepípedos, na Figura 7b, antes da calcinação. Porém, após calcinar as amostras (Figura 7d), podemos notar que há uma mudança na estrutura, onde aparentemente agora temos estruturas de formas variadas, de formatos similares a cubos até formatos similares a placas de dimensões aproximadas entre os valores de 450 nm de comprimento e 500 nm de largura.

Figura 6. Micrografias do óxido de tungstênio (A): antes da calcinação, com aumento de 1.000 vezes (a) e aumento de 10.000 vezes (b); após a calcinação, com aumento de 1.000 vezes (c) e aumento de 10.000 vezes (d).

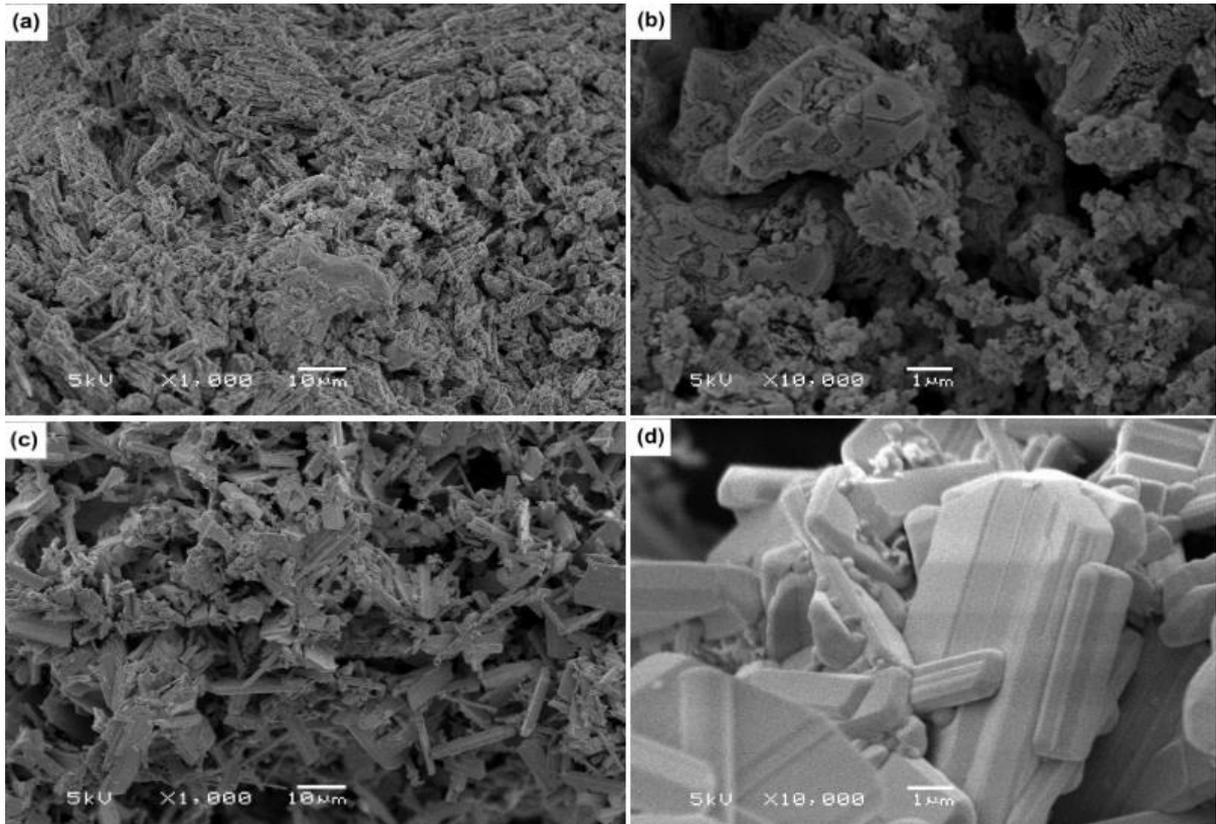


Fonte: CMM.

5.2.2. Micrografia do óxido de tungstênio (B)

Na Figura 7 (a-d), estão representadas as micrografias do óxido de tungstênio obtido pelo sistema (B), antes e depois da calcinação. Diferentemente do sistema A, não foi possível observar separação de fase do óxido de tungstênio antes da calcinação, o que pode indicar que, aparentemente, o sistema com menor concentração de ácido oxálico é mais homogêneo. Após a calcinação, é possível visualizar a formação de estruturas predominantemente similares a paralelepípedos e placas de diferentes dimensões, variando entre 450 e 2980 nm de largura.

Figura 7. Micrografias do óxido de tungstênio (B): antes da calcinação, com aumento de 1.000 vezes (a) e aumento de 10.000 vezes (b); após a calcinação, com aumento de 1.000 vezes (c) e aumento de 10.000 vezes (d).



Fonte: CMM.

5.3. RESULTADOS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Nesta seção, serão abordados os resultados referentes à Difração de Raios-X para os dois tipos de óxidos de tungstênio sintetizados e para o ácido túngstico antes e depois de sua calcinação sem o uso de nenhum agente estruturante.

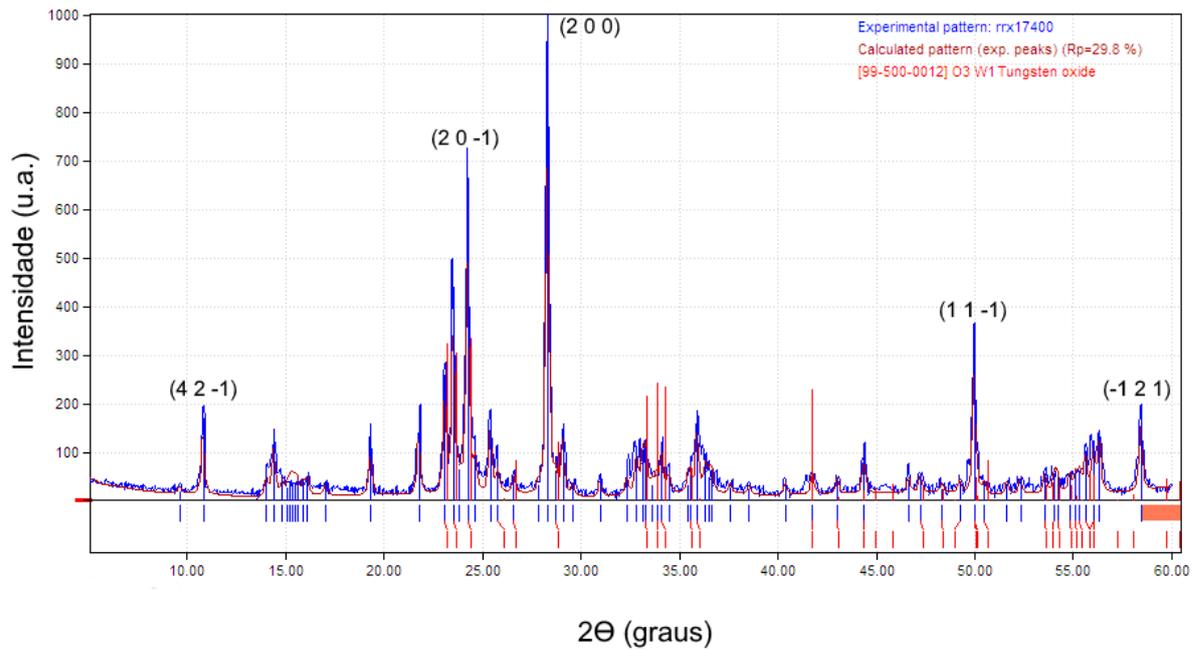
5.3.1. DIFRATOGRAMAS DOS ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO

Para o óxido de tungstênio (A), o difratograma da Figura 8 apresenta picos característicos do WO_3 e mostra que este óxido possui sistema cristalino monoclinico¹⁵.

Para o óxido de tungstênio (B), o difratograma (Figura 9) apresenta picos característicos de óxido de tungstênio na razão de 1 átomo de tungstênio para 2,6

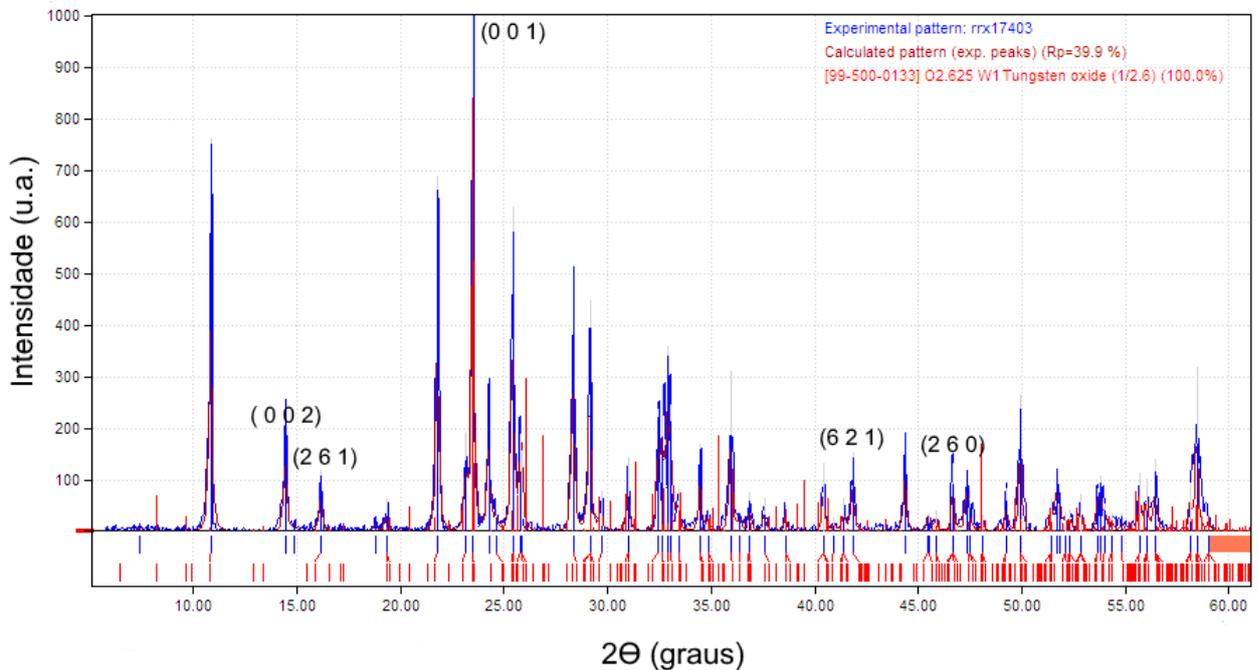
átomos de oxigênio ($\text{WO}_{2,6}$). Seu sistema cristalino é ortorrômbico¹⁶.

Figura 8. Difratoograma do óxido de tungstênio (A) após ser calcinado à 700 °C.



Fonte: COD (Crystallography Open Database)¹⁸.

Figura 9. Difratoograma do óxido de tungstênio (B) após ser calcinado à 700 °C.



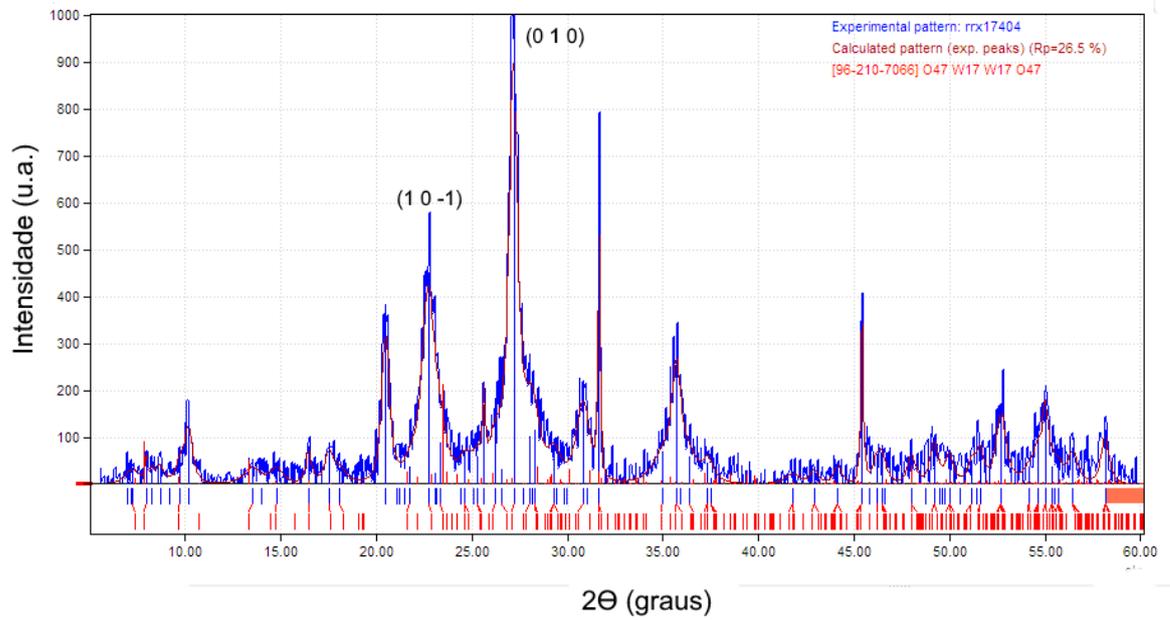
Fonte: COD (Crystallography Open Database)¹⁸.

5.3.2. DIFRATOGRAMAS DO ÁCIDO TÚNGSTICO

Para o ácido túngstico seco antes de ser submetido à calcinação, o difratograma da Figura 10 apresenta picos compatíveis mais com a estrutura $W_{17}O_{47}$ de sistema cristalino monoclinico¹⁷. Tentativas de indexá-lo como ácido túngstico ou óxido de tungstênio monohidratados não ajustaram adequadamente com os dados experimentais. Talvez a temperatura de estufa possa ter subido e desidratado o ácido túngstico.

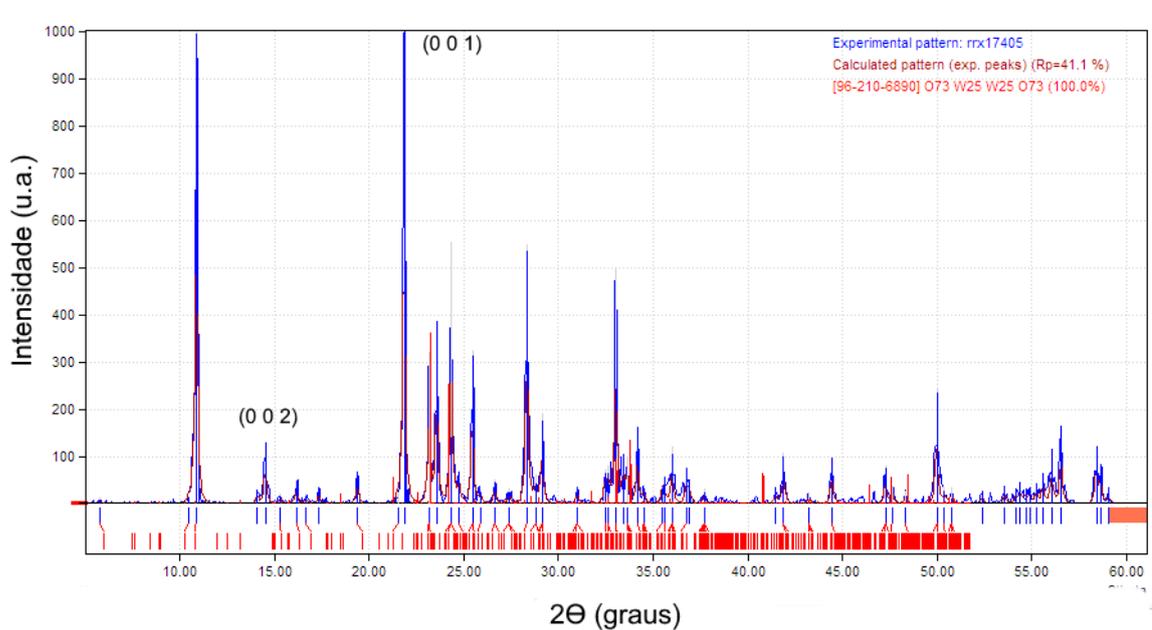
Após calcinação à 700 °C, o difratograma representado na Figura 11 já apresenta sinais os quais indexam para o óxido de tungstênio previamente caracterizado como óxido de tungstênio (B) na razão de 1 tungstênio para 2,6 oxigênios ($WO_{2,6}$). Seu sistema cristalino é ortorrômbico¹⁶.

Figura 10. Difratoograma do ácido túngstico antes da calcinação.



Fonte: COD (Crystallography Open Database)¹⁸.

Figura 11. Difratoograma do ácido túngstico após a calcinação à 700 °C.



Fonte: COD (Crystallography Open Database)¹⁸.

5.4. RESULTADOS DAS MEDIDAS DE *BAND GAP*

Os espectros de reflectância difusa foi tratado a fim de se obter os valores de *band gap* (*BG*) As amostras são pós, condição adequada para medidas reflectância difusa. A equação de Kubelka-Munk em qualquer comprimento de onda pode ser escrita como:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (2)$$

$$K/S = F(R_{\infty}) \quad (3)$$

onde K é o coeficiente de extinção, S o coeficiente de espalhamento, R_{∞} é a reflectância difusa e $F(R_{\infty})$ é chamada de função Kubelka-Munk. A estrutura das bandas e o coeficiente de absorção são relacionados pela função de Tauc¹⁹.

A relação de Tauc para um material é dada por:

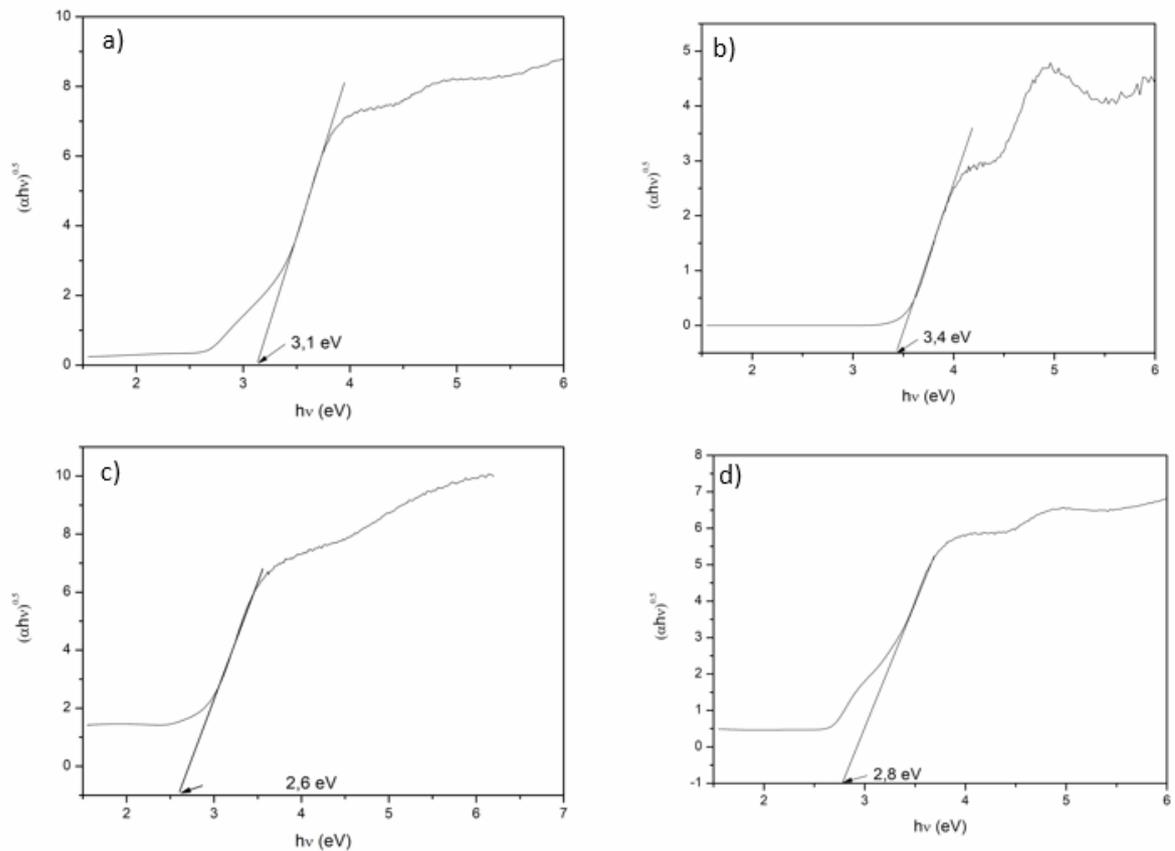
$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n \quad (4)$$

Onde α é coeficiente de absorção linear, ν é frequência de luz e A é a constante de proporcionalidade, n é tomado igual a 2 para materiais de band gaps indiretos.

Quando a radiação incidente se dispersa de maneira perfeitamente difusa, o coeficiente de absorção K torna-se igual a 2α . O coeficiente de dispersão S é considerado constante em relação ao comprimento de onda, assim, a função Kubelka-Munk é proporcional ao coeficiente de absorção α .

$$[F(R_\infty)h\nu]^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (5)$$

Figura 12. Gráficos para cálculo do *band gap* das amostras de óxido de tungstênio (A), (B), ácido túngstico não calcinado e calcinado, respectivamente (a), (b), (c) e (d).



Fonte: Autor.

Pelos resultados da Figura 13, observa-se que o que seria o ácido túngstico e seu produto de calcinação (Figuras 13c e 13d, respectivamente, os que apresentam menor *band gap*. Esperaríamos que esses produtos pudessem ter um melhor aproveitamento da radiação visível do espectro eletromagnético. Entre os óxidos estruturados, o óxido de tungstênio A foi o de menor *gap*. Essas substâncias são desejáveis já que permitam criação de pares elétron/lacuna na região visível do espectro eletromagnético (517 nm). Contudo, ensaios fotocatalíticos são necessários pois outros fatores como tempo de existência do par elétron-lacuna e área superficial são decisivos para um melhor desempenho fotocatalítico.

5.5. RESULTADOS DOS ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

Na Tabela 5 estão resumidos os resultados obtidos dos ensaios fotocatalíticos na degradação da solução de formaldeído, medidos através da análise de Carbono Orgânico Total.

Tabela 5. Dados das análises de COT para o teste fotocatalítico com a degradação do formol à temperatura de 25 °C e com o uso do persulfato de potássio.

Amostra	Volume de injeção da amostra (µL)	COT (mg/L)	Degradação (%)
Padrão	500	53,2	-
Teste (A)		28,5	46,4
Teste (B)		32,7	38,5
Teste (C)		80,3	-
Teste Fotólise		30,3	43,0

Fonte: Autor.

A partir dos resultados obtidos, podemos perceber que a degradação fotocatalítica apresentou resultados semelhantes aos obtidos do processo de fotólise. Entre os óxidos de tungstênio (A) e (B), o óxido (A) obteve uma eficiência um pouco maior do que o óxido (B). O teste (C) apresentou uma quantidade de carbono orgânico total maior do que a solução padrão, o que nos leva a crer que algum erro de percurso entre a preparação do sistema e a análise no COT possa ter ocorrido. Uma possível causa para esse resultado, está na não adequada dosagem do iniciador²⁰ quando o iniciador é colocado em elevada quantidade, ele acaba “mascarando” o fenômeno estudado.

6. ANÁLISE DE CUSTOS

Neste Capítulo serão discutidos os custos para a síntese dos fotocatalisadores de óxido de tungstênio. Uma proposta será feita para a construção de um sistema em uma escala maior para que o mesmo possa ser utilizado para solucionar o problema dos resíduos de formol. Uma projeção de custos para esta proposta também será apresentada.

6.1. CUSTOS EM ESCALA LABORATORIAL

Foi feito um levantamento de custo das matérias-primas para a síntese do óxido de tungstênio (A) o mais viável. A pesquisa de custos levou em conta três orçamentos e considerou para os cálculos o menor valor entre eles. A Tabela 6 traz os valores de custo das matérias-primas para a produção de WO_3 em escala laboratorial.

Tabela 6. Custo das matérias-primas para a síntese de 4,4 g de óxido de tungstênio (A).

Matérias-primas	Valor (R\$) por unidade	Quantidade	Custo (R\$)
Na_2WO_3	0,45 / g	9,2 g	4,14
HCl	0,03 / mL	20 mL	0,60
NH_4OH	0,03 / mL	40 mL	1,2
$C_2H_2O_4$	0,23 / g	1,6 g	0,37
Valor total →			6,31

Fonte: Autor.

Para os cálculos do custo das matérias-primas, foram consideradas: a conversão de 51% de tungstato de sódio em ácido túngstico e a conversão de 94% do ácido túngstico em óxido de tungstênio. Estas conversões foram apresentadas na seção 5.1.

Foi realizada também uma avaliação de custo energético para a produção de WO_3 em escala laboratorial. Obtivemos o valor para a quantidade total de óxido

sintetizada no experimento. A seguir fizemos o cálculo do custo energético para 0,5 g de óxido usados para degradar 24,7 mg/L de formol. Este levantamento se encontra na Tabela 7 e leva em conta o uso da estufa, do agitador magnético com aquecimento para refluxo e evaporação da água em banho-maria, do forno para calcinação e da lâmpada UVC para o ensaio fotocatalítico.

Tabela 7. Custo energético para a síntese de óxido de tungstênio.

Equipamento	Potência (kW)	Tempo de uso (h)	Custo (R\$)
Estufa	0,55	2	0,53
Agitador magnético com aquecimento	0,65	12,5	3,90
Forno	2,7	3	3,89
Lâmpada UVC	0,011	1,5	0,01
Valor total →			8,33

Fonte: Autor.

Para o cálculo do custo energético, foi considerado o valor do quilowatt-hora atual que é de R\$ 0,48. Por exemplo, a estufa possui uma potência de 0,55 kW, ficou ligada por aproximadamente 2 horas. Multiplicando $0,55 \times 2 \times 0,48$, obtemos o custo de R\$ 0,53.

O custo total para a síntese de 4,4 g de WO_3 para a degradação fotocatalítica de 217,4 mg/L de formol é de R\$ 14,64.

6.2. PROJEÇÃO DE CUSTO EM ESCALA INDUSTRIAL

Para projetar o custo industrial da produção do óxido de tungstênio, será considerado que, sendo o mesmo fotocatalisador, ele poderá ser utilizado mais de uma vez em processos de degradação. Contudo, como não temos estudos referentes à atividade dos óxidos após o processo de degradação, esse cálculo é apenas uma estimativa. A Tabela 8 apresenta os custos para esta situação.

Tabela 8. Custo das matérias-primas para a síntese de 2 kg de óxido de tungstênio.

Matérias-primas	Valor (R\$) por unidade	Quantidade	Custo (R\$)
Na ₂ WO ₃	0,45 / g	4.400 g	2.000,00
HCl	0,03 / mL	20.000 mL	600,00
NH ₄ OH	0,03 / mL	40.000 mL	1.200,00
C ₂ H ₂ O ₄	0,23 / g	1.600 g	400,00
Valor total →			4.200,00

Fonte: Autor.

As mesmas condições reacionais laboratoriais foram consideradas para o cálculo da quantidade de matéria-prima necessária para produção do WO₃ utilizado para degradação de resíduo de formol em escala industrial.

7. IMPACTO AMBIENTAL

Os resíduos gerados para a síntese dos óxidos de tungstênio são soluções aquosas salinas (aproximadamente 1 L) que são provenientes da etapa de lavagem do óxido. Também são formados gases de CO₂ durante a calcinação (conversão do ácido oxálico) e gases de NH₃ durante o processo de refluxo. O óxido de tungstênio poder ser reutilizado várias vezes e o mesmo é um composto inócuo ao meio ambiente, não apresentando periculosidade.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), órgão consultivo e deliberativo que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, determina na Resolução CONAMA 430/2011¹⁹. que dispõe sobre as condições e padrões de emissão de efluentes em corpos de água receptores, os limites máximos de concentração de diversos compostos orgânicos e inorgânicos, mas não dispõe um limite para o formol. Apesar de não haver uma regulamentação específica para o descarte de formaldeído, é conhecida a sua periculosidade para o meio ambiente, onde alguns estudos revelam que concentrações maiores do que 5,8 mg/L é suficiente para exterminar diversos organismos e microrganismos que vivem na água²⁰.

Tendo em vista as inúmeras periculosidades atribuídas ao formol, o trabalho propôs uma alternativa para diminuir o impacto ambiental dos resíduos gerados por formol através da sua degradação por fotocatalise.

8. CONCLUSÃO

A proposta de trabalho consistia na síntese de óxidos de tungstênio na forma de filmes finos, para a degradação fotocatalítica de resíduos químicos de formol do Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos (CGTRQ) da UFRGS. Porém, houve alguns contratempos impedindo que esta linha de trabalho fosse seguida. Tivemos problemas técnicos devido ao evaporador térmico (utilizado para deposição do óxido de tungstênio na forma de filmes) ficar fora de serviço durante a execução. Também a indisponibilidade na agenda de análises de Carbono Orgânico Total para a análise final no resíduo químico do CGTRQ. Então, foi necessário fazer uma proposta alternativa de obtenção desses óxidos e utilizar somente soluções de formol para caracterizar a eficiência fotocatalítica.

A síntese dos fotocatalisadores foi satisfatória, apresentando um bom rendimento para ambos os sistemas estudados. As análises de MEV mostraram a morfologia dos cristais de WO_3 , em que encontramos estruturas cristalinas aparentemente do formato de paralelepípedos e placas. As análises de DRX ajudaram a prever os a predominância de sistemas cristalinos ortorrômbico. Os cálculos para *band gap* ajudaram a determinar quais dos óxidos sintetizados possui menor *band gap*, ajudando a determinar qual substância é capaz de criar os pares elétron/lacuna ativo na região do espectro eletromagnético.

Pelos resultados obtidos por DRX, concluímos que o processo de refluxo consiste em um processo caracterizado na literatura como síntese hidrotérmica, uma vez que os óxidos de tungstênio tipo $W_{17}O_{47}$ foram obtidos nessa etapa. Não foi observado ácido túngstico mesmo após acidificação com ácido clorídrico. O tratamento térmico converteu este óxido em WO_3 .

Os resultados obtidos permitiram concluir que o fotocatalisador (A) é o mais adequado, pois possui *band gap* que permite que seja ativo no espectro visível e a sua performance nos ensaios fotocatalíticos de degradação do formol foi melhor do que a dos demais. Porém os óxidos os obtidos pela decomposição do ácido túngstico, $W_{17}O_{47}$, foram os que apresentaram um menor *band gap*.

Os custos calculados, de produção do óxido e degradação do formol, para as escalas laboratoriais e industrial são, respectivamente, R\$ 14,64/4,4 g e R\$ 2.100,00/kg.

9. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

As metodologias de produção de óxido de tungstênio e degradação fotocatalítica de resíduos de formol podem ser melhoradas através das seguintes propostas:

- Otimização da concentração de agente estruturante;
- Investigação de outros agentes estruturantes aniônicos;
- Uso do ácido túngstico comercial para eliminar a etapa de aquecimento com refluxo, que consome energia;
- Otimização da quantidade de iniciador, pois na quantidade utilizada no trabalho ele parece se sobrepor ao efeito do fotocatalisador.

10. REFERÊNCIAS

- [1] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8.
- [2] Jang, Yun Hee; Goddard III, William A. Selective oxidation and ammoxidation of propene on bismuth molybdates, ab initio calculations. **Topics in Catalysis**. California, V. 15, n. 3-4, p. 273-289, 2001.
- [3] Aihua Yan et al., "An Efficient Method to Modulate the Structure, Morphology and Properties of WO₃ through Niobium Doping," **Journal of Alloys and Compounds** 610 (2014): 132–37, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.188>.
- [4] Kumar, A. Keshri, S., "Effect of N 5+ Ion Implantation on Optical and Gas Sensing Properties of WO₃ Films," **Surface and Interface Analysis** 47, no. 11 (2015): 1020–28, <https://doi.org/10.1002/sia.5809>.
- [5] Zhen Feng Huang et al., "Tungsten Oxides for Photocatalysis, Electrochemistry, and Phototherapy," **Advanced Materials** 27, no. 36 (2015): 5309–27, <https://doi.org/10.1002/adma.201501217>.
- [6] T. Tesfamichael and J. M. Bell, "Nitrogen Ion Implantation and Characterization of Tungsten Oxide Films," **Information Device and Process Technologies for Microelectronics, MEMS, and Photonics** 12, no. 1 (2005): 107–18, [https://doi.org/10.1016/S0261-5177\(02\)00005-5](https://doi.org/10.1016/S0261-5177(02)00005-5).
- [7] Masashi Miyakawa et al., "Large Electrical Conductivity Enhancement of WO₃ Thin Films Produced by Ion Implantation," **Journal of Applied Physics** 84, no. 10 (1998): 5610–13, <https://doi.org/10.1063/1.368608>.
- [8] T. Tesfamichael et al., "Gas Sensing of Ruthenium Implanted Tungsten Oxide Thin Films," **Thin Solid Films** 558 (2014): 416–22, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.084>.

- [9] http://www1.inca.gov.br/conteudo_view.asp?ID=795. Acessado em: 14 de dezembro de 2017.
- [10] <http://www.qca.ibilce.unesp.br/prevencao/protocolo.html>. Acesso em: 16 de dezembro de 2017.
- [11] Ferreira, A. F. B.; Araújo, D. M. de F.; Damasceno, L. F.; Gerenciamento de resíduos químicos nos laboratórios da Embrapa Amapá; ENCONTRO DE PROFISSIONAIS DE QUÍMICA DA AMAZÔNIA, 14., 2015, Belém, PA. A atuação dos profissionais da Química frente aos desafios atuais. Belém, PA: CRQ-6 Região, 2015. p. 468-474.
- [12] http://www.ufrgs.br/cme/mev_6060.html. Acessado em 25 de dezembro de 2017.
- [13] Nikaido, Masanori et al. Photocatalytic behavior of TiO₂ nanoparticles supported on porous aluminosilicate surface modified by cationic surfactant. **Advanced Powder Technology**, [s. l.], v. 20, n. 6, p. 598–604, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2009.10.003>.
- [14] <http://www.iq.ufrgs.br/ca/index.php/servicos/carbono-organico-total>. Acessado em 25 de dezembro de 2017.
- [15] Andersson G., "On the crystal structure of tungsten trioxide", **Acta Chemica Scandinavica** (1-27,1973-42,1988)**7**, 154-158 (1953).
- [16] Barabanenkov, Yu. A., Zakharov N.D., Zibrov, I.P., Filonenko, V.P., Werner P., Popov A.I., Valkovskii M.D., "High-pressure phases in the system W - O. II. Structure determination of WO_{2.625} by HRTEM and X-ray diffraction analysis", **Acta Crystallographica**, Section B: Structural Science 49, 169-171 (1993).
- [17] Dobson M.M., Tilley R.J.D., "A new pseudo-binary tungsten oxide, W₁₇O₄₇", *Acta Crystallographica B* (39,1983-) 44, 474-480 (1988).
- [18] <http://www.crystallography.net/cod>. Acessado em 28 de dezembro de 2017.
- [19] Joshi, G.P., Saxena, N. S. (2003). "Band gap determination of Ni–Zn ferrites Bullutein" **Material Science.**, 26 (4) 387–389.
- [20] Moura, Diego Soares de. Obtenção de filmes de óxido de tungstênio tendo como agente estruturante o surfactante catiônico cloreto de dodeciltrimetilamônio. 2014.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

[21] <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acessado em: 18 de dezembro de 2017.

[22] JANA TIŠLERJANA, T.; ZAGORC-KONČAN, “Comparative Assessment of toxicity of phenol, formaldehyde and industrial waste water to aquatic organisms” **Water, Air, and Soil Pollution** 97, no. 3–4 (1997): 315–16.