

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

**OBTENÇÃO DE FILMES DE ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO TENDO
COMO AGENTE ESTRUTURANTE O SURFACTANTE
CATIÔNICO CLORETO DE DODECILTRIMETILAMÔNIO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Diego Soares de Moura

Porto Alegre, setembro de 2014

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

**OBTENÇÃO DE FILMES DE ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO TENDO
COMO AGENTE ESTRUTURANTE O SURFACTANTE
CATIÔNICO CLORETO DE DODECILTRIMETILAMÔNIO**

**Diego Soares de Moura
Licenciado em Química**

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para
obtenção do título de Mestre em Química**

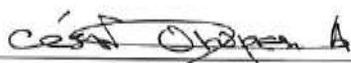
Porto Alegre, setembro de 2014

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre janeiro de 2013 e agosto de 2014, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação da Professora Doutora Irene Teresinha Santos Garcia. A dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Química pela banca examinadora.

Diego Soares de Moura

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Irene Teresinha Santos Garcia

Comissão Examinadora:



Prof. Dr César Antônio Oropesa Avellaneda – UFPEL



Profa. Dra Leliz Ticona Arenas – PPGQ/UFRGS



Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel – PPGQ/UFRGS

*“Quando a caminhada fica dura, só os
duros continuam caminhando.”*

Mano Brown

Agradecimentos

À CAPES, pelo apoio financeiro;

À minha orientadora Professora Doutora Irene Garcia, pessoa na qual foi responsável direta no meu processo de desenvolvimento como pesquisador. O trabalho só pôde ser concluído devido aos ensinamentos transmitidos por ela em horas de discussão em sua sala;

À professora Doutora Naira Maria Balzaretti, do Instituto de Física, pelas análises no Raman;

À minha colega de laboratório Julia Pazinato, pois nos momentos bons e ruins podia contar com o seu apoio e com sua ajuda nos procedimentos experimentais e nas análises;

Ao Giovanni Turcatti e à Marcela Lessa, pelo auxílio nos procedimentos experimentais e nas análises;

À minha família (Edinho, Juarez, Isabel, Paula, Débora, Igor, Diogo, Jeferson, Joana e Artur), por todo apoio que me deram em todo o meu mestrado. Sem eles jamais teria conseguido realizar minhas atividades. São pessoas muito importantes na minha vida;

Aos meus amigos André Luis Pereira, Caroline Dutra e Andressa Schneid, pelo suporte na minha chegada em Porto Alegre. Sem eles não teria condições de ter iniciado o mestrado;

A minha namorada Simone, que fez com que minha estada em Porto Alegre ficasse mais feliz e pelo companheirismo e carinho nos momentos mais difíceis;

A todos meus amigos e amigas que mesmo não estando tão perto de mim, ficaram sempre torcendo pelo meu sucesso.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3. ESTADO DA ARTE.....	4
3.1 Principais característica e aplicações do óxido de tungstênio	4
3.2 Estruturas e fases cristalinas dos óxidos de tungstênio	4
3.3 Atividade Fotocatalítica do Óxido de Tungstênio.....	5
3.3 Métodos de obtenção	8
3.3.1 Estruturação em meio aquoso.....	9
3.3.2 Precursores utilizados na produção de óxido de tungstênio pelo método sol-gel.....	11
3.3.3 Sistemas estruturantes para obtenção de óxido de tungstênio pelo método sol-gel.....	12
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	16
4.1 Materiais	16
4.2 Preparação dos substratos para posterior deposição dos filmes	16
4.3 Obtenção de filmes de óxido de tungstênio por deposição de tungstato de sódio e posterior conversão.....	17
4.3.1 Preparação dos sistemas contendo tungstato de sódio dihidratado 10 mmol.L ⁻¹ e cloreto de dodeciltrimetilamônio	17
4.3.2 Obtenção dos filmes de tungstato de sódio	18
4.3.3 Formação de filmes de óxido de tungstênio a partir dos filmes de tungstato de sódio	19
4.4 Obtenção de filmes de óxido de tungstênio por deposição de ácido tungstico	19

4.4.1	Preparação dos sistemas contendo tungstato de sódio dihidratado 20 mmol.L ⁻¹ e DTAC.....	20
4.4.2	Obtenção dos filmes de óxido de tungstênio.....	21
4.5	Caracterizaçãodos sistemas em aquosos	22
4.6	Caracterização dos filmes	22
4.7	Avaliação do desempenho fotocatalítico	23
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1	Caracterização dos sistemas aquosos contendo Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O 10 mmol.L ⁻¹ e DTAC.....	26
5.2	Caracterização dos filmes de tungstato de sódio obtidos através dos sistemas contendo 10 mmol.L ⁻¹ de tungstato de sódio dihidratado e DTAC31	
5.3	Caracterização dos filmes finos de óxido de tungstênio obtidos através do tratamento dos filmes de tungstato de sódio com HCl e posterior calcinação	41
5.3.1.	Caracterização Morfológica.....	41
5.3.2	Atividade fotocatalítica dos filmes de óxido de tungstênio obtidos a partir da conversão dos filmes de tungstato de sódio	48
5.4	Caracterização dos sistemas aquosos contendo Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O 20 mmol.L ⁻¹ em diferentes concentrações de DTAC	52
5.5	Caracterização dos filmes de óxido de tungstênio obtidos através dos sistemas contendo 20 mmol.L ⁻¹ de tungstato de sódio dihidratado e DTAC55	
5.5.1	Caracterização Estrutural.....	55
5.5.2	Atividade fotocatalítica dos filmes de óxido de tungstênio	60
6.	CONCLUSÕES.....	64
7.	PROPOSTA DE CONTINUIDADE.....	66
8.	REFERÊNCIAS	67
	ANEXO 1. MEDIDAS DE ESPESSURA ATRAVÉS DAS MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DO PERFIL DOS FILMES	75
	ANEXO 2. CURVAS DE DEGRADAÇÃO DO AM PARA DETERMINAÇÃO DA ORDEM DE REAÇÃO EM RELAÇÃO AO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	78

Índice de Figuras

Figura 1: Representação ilustrativa de um semicondutor em um processo fotocatalítico de degradação de poluentes em meio aquoso. Adaptado de Sui et. al. [29].	6
Figura 2: Níveis de energia da banda de condução e da banda de valência de alguns semicondutores. Adaptado de Grätzel [30].	8
Figura 3: Geometrias das micelas: esférica (a), lamelar (b), esfera invertida (ou micela reversa) (c), disco (d). Adaptado de Mishra et. al[79].	13
Figura 4: Estrutura do cloreto de dodeciltrimetilamônio.	15
Figura 5: Diagrama ilustrativo da obtenção do óxido de tungstênio a partir de 10 mmol.L ⁻¹ de Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O.	17
Figura 6: Diagrama ilustrativo da obtenção do óxido de tungstênio a partir de 20 mmol.L ⁻¹ de Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O.	20
Figura 7: Ilustração esquemática do sistema utilizado para avaliação do desempenho fotocatalítico dos filmes de óxido de tungstênio.	24
Figura 8: pH em função da concentração do DTAC nos sistemas contendo 10 mmol.L ⁻¹ de Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O na temperatura de 25 °C.	27
Figura 9: viscosidade em função da concentração do DTAC nos sistemas contendo 10 mmol.L ⁻¹ de Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O na temperatura de 25 °C.	28
Figura 10: condutividade em função da concentração do DTAC nos sistemas contendo 10 mmol.L ⁻¹ de Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O na temperatura de 25 °C.	29
Figura 11: Micrografias com aumento de 10000x dos filmes de tungstato de sódio preparados através das soluções que continham 10 mmol.L ⁻¹ de Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O em 2,5 (a), 10 (b), 20 (c) e 40 (d) mmol.L ⁻¹ de DTAC.	32
Figura 12: Micrografias com aumento de 50000x dos filmes de tungstato de sódio preparados através das soluções que continham 10 mmol.L ⁻¹ de Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O em 40 (a) e 70 (c) mmol.L ⁻¹ de DTAC.	33
Figura 13: EDS dos filmes de tungstato de sódio preparados através da solução 10 mmol.L ⁻¹ Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O em 5 mmol.L ⁻¹ de DTAC.	34
Figura 14: Espectros de Raman do substrato silício (a) e silício recoberto com óxido de silício (b).	35

Figura 15: Espectros de Raman dos filmes de tungstato de sódio preparado com a solução 10 mmol.L ⁻¹ de Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O em 2,5 (a), 10 (b), 20 (c) e 40 (d) mmol.L ⁻¹ de DTAC e calcinados à 700 °C por 3h.	36
Figura 16: Espectros de RBS dos filmes de tungstato de sódio obtidos com 1800 keV He ⁺ , ângulo de incidência 0° e detecção 15°, a partir dos sistemas contendo 10 mmol.L ⁻¹ em 2,5 (a), 10 (b), 20 (c) e 40 (d) mmol.L ⁻¹ de DTAC..	38
Figura 17: DRX dos substratos utilizados na preparação dos filmes sem a camada de óxido de silício em sua superfície (a) e com a camada de óxido de silício em sua superfície (b). Passo 0.05°.s ⁻¹ e λ= 0,1542 nm.	39
Figura 18: DRX dos filmes de tungstato de sódio preparado com a solução 10 mmol.L ⁻¹ de Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O em 2,5 (a), 10 (b), 20 (c) e 40 (d) mmol.L ⁻¹ de DTAC após serem calcinados à 700 °C. Passo 0.05°.s ⁻¹ radiação Kα do Cu λ= 0,1542 nm.	40
Figura 19: Micrografias com aumento de 1000x (a) e 10000x (b) dos filmes de óxido de tungstênio preparados através da conversão de filmes de tungstato de sódio obtidos a partir de uma solução que continha 10 mmol.L ⁻¹ de Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O em 2,5 mmol.L ⁻¹ de DTAC.	42
Figura 20: Micrografias com aumento 50000x dos filmes de óxido de tungstênio preparados através da conversão de filmes de tungstato de sódio obtidos a partir das soluções que continham 10 mmol.L ⁻¹ de Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O em: 2,5(a), 10(b), 20(c) e 40(d) mmol.L ⁻¹ de DTAC.	43
Figura 21: Distribuição do diâmetro das partículas nos filmes de óxido de tungstênio obtidos através dos sistemas que continham 10 mmol.L ⁻¹ de Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O em 2,5 mmol.L ⁻¹ (a) e 40 mmol.L ⁻¹ (b) de DTAC.	44
Figura 22: EDS dos filmes de óxido de tungstênio obtidos a partir da solução 10 mmol.L ⁻¹ Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O e 5 mmol.L ⁻¹ de DTAC.	45
Figura 23: Espectros de Raman dos filmes de óxido de tungstênio preparados a partir de solução 10 mmol.L ⁻¹ de Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O em: 2,5 (a), 10 (b), 20 (c) e 40 (d) mmol.L ⁻¹ de DTAC, após tratamento com HCl e calcinação à 700 °C por 3h.	46
Figura 24: Espectros de RBS obtidos com 1800 keV He ⁺ , ângulo de incidência 0° e detecção 15°, dos filmes de óxido de tungstênio obtidos a partir dos sistemas 10 mmol.L ⁻¹ Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O em 2,5 (a), 10 (b), 20 (c) e 40 (d) mmol.L ⁻¹ de DTAC.	47

Figura 25: DRX dos filmes de óxido de tungstênio obtidos a partir dos sistemas precursores contendo 10 mmol.L ⁻¹ de Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O em 2,5 (a), 10 (b), 20 (c) e 40 (d) mmol.L ⁻¹ de DTAC. Passo 0.05°.s ⁻¹ radiação K α do Cu λ = 0,1542 nm.....	48
Figura 26: Comportamento da concentração de alaranjado de metila em função do tempo na presença de diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (a) e gráfico log(v ₀) versus log(H ₂ O ₂) (b).....	50
Figura 27: Concentração da solução de alaranjado de metila (15 mg.L ⁻¹) na presença de H ₂ O ₂ (1,2x10 ⁻³ %) em função do tempo. A degradação do corante foi avaliada na ausência de catalisador e irradiado com luz UVC, na presença de filme de óxido de tungstênio obtidos a partir da solução que continha 10 mmol.L ⁻¹ de Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O e 40 mmol.L ⁻¹ de DTAC e irradiado com luz UVC e sem irradiação de luz UVC.	51
Figura 28: pH em função da concentração para sistemas aquosos contendo 20 mmol. L ⁻¹ de Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O em diferentes concentrações de DTAC na temperatura de 25 °C.	52
Figura 29: Viscosidade em função da concentração para sistemas aquosos contendo 20 mmol. L ⁻¹ de Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O em diferentes concentrações de DTAC na temperatura de 25 °C.....	53
Figura 30: Condutividade para sistemas aquosos contendo 20 mmol.L ⁻¹ de Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O em diferentes concentrações de DTAC na temperatura de 25 °C.....	54
Figura 31: Micrografias com aumento 50000x dos filmes de óxido de tungstênio obtidos através da dos sistemas aquosos contendo 20 mmol.L ⁻¹ de Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O (pH 1-2) em 2,5(a), 10(b), 20(c) e 40(d) mmol.L ⁻¹ de DTAC. .	56
Figura 32: Distribuição do diâmetro das partículas nos filmes de óxido de tungstênio obtidos através dos sistemas que continham 20 mmol.L ⁻¹ de Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O em 2,5 mmol.L ⁻¹ (a) e 40 mmol.L ⁻¹ (b) de DTAC.....	57
Figura 33: EDS do filme de óxido de tungstênio obtido a partir da solução que continha 20 mmol.L ⁻¹ Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O e 10 mmol.L ⁻¹ de DTAC.....	58
Figura 34: Espectros de Raman dos filmes de óxido de tungstênio preparados com o sistema contendo 20 mmol.L ⁻¹ de Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O em 2,5 (a), 10 (b), 20 (c) e 40 (d) mmol.L ⁻¹ de DTAC e calcinados à 700 °C por 3h.....	59
Figura 35: DRX dos filmes de óxido de tungstênio preparado com a solução que continha 20 mmol.L ⁻¹ de Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O e 2,5 (a), 10 (b), 20 (c) e 40 (d)	

mmol.L⁻¹ de DTAC após serem calcinados à 700 °C. Passo 0.05°.s⁻¹ radiação K α do Cu λ = 0,1542 nm.....60

Figura 36:Concentração da solução de alaranjado de metila (15mg.L⁻¹) na presença de H₂O₂ (1,2x10⁻³ %) em função do tempo. A degradação do corante foi avaliada na ausência de catalisador e irradiado com luz UVC, na presença de filme de óxido de tungstênio obtidos a partir da solução que continha 20 mmol.L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O e 40 mmol.L⁻¹ de DTAC e irradiado com luz UVC e sem irradiação de luz UVC.61

Figura 37:Concentração da solução de alaranjado de metila (7 mg.L⁻¹) na presença de H₂O₂ (1,2x10⁻³ %) em função do tempo na presença de filme de óxido de tungstênio obtidos a partir da solução que continha 10 mmol.L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O e 40 mmol.L⁻¹ de DTAC e irradiado com luz UVC.62

Figura A1. 1: Micrografia de perfil do filme de tungstato de sódio obtido através da deposição do sistema que continha 10 mmol.L⁻¹ de tungstato de sódio dihidratado e 50 mmol.L⁻¹ de DTAC.....75

Figura A1. 2: Micrografia de perfil do filme de óxido de tungstênio obtido através da deposição do sistema que continha 10 mmol.L⁻¹ de tungstato de sódio dihidratado e 20 mmol.L⁻¹ de DTAC76

Figura A1. 3: Micrografia de perfil do filme de óxido de tungstênio obtido através da deposição do sistema que continha 20 mmol.L⁻¹ de tungstato de sódio dihidratado e 2,5 mmol.L⁻¹ de DTAC77

Figura A2. 1: Curva de concentração versus tempo para o sistema constituído de AM 15 mg.L⁻¹, em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta, sem a presença de filmes de óxido de tungstênio.78

Índice de Tabelas

Tabela 1: Estruturas cristalinas do óxido de tungstênio e faixas de temperatura de estabilidade a 1 atm. Adaptado de Zheng et. al. [5].	5
Tabela 2: Métodos de obtenção de óxido de tungstênio, estrutura cristalina e morfologia.	9
Tabela 3: Precursores utilizados na obtenção de óxido de tungstênio, pelo método sol-gel.	11
Tabela 4: Preparo dos sistemas precursores com concentração de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ constante de 10 mmol.L^{-1} e diferentes concentrações de DTAC.	18
Tabela 5: Preparo dos sistemas precursores com concentração de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ constante de 20 mmol.L^{-1} em diferentes concentrações de DTAC.	21
Tabela 6: Resultados obtidos através das medidas de condutividade dos sistemas formados por $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10 mmol.L^{-1} e DTAC.	31
Tabela 7: Resultados obtidos através das medidas de condutividade dos sistemas formados por $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 20 mmol.L^{-1} e DTAC.	55

Principais Símbolos Utilizados

A: área

AM: alaranjado de metila

C: concentração final

C_0 : concentração inicial

cac: concentração de agregação crítica

cmc: concentração micelar crítica

CTAB: brometo de cetiltrimetilamônio

d_m : diâmetro médio

DRX: Difração de Raios X

DTAC: cloreto de dodeciltrimetilamônio

EDS: Espectrometria de Energia Dispersiva

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards

k: constante de velocidade

k_a : constante de equilíbrio

k_v : constante do viscosímetro utilizado no experimento

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

NHE: eletrodo normal de hidrogênio

PTA: ácido peroxotungstico

RBS: Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford

rpm: rotações por minuto

T: temperatura

t: tempo

UVC: Radiação ultravioleta na região de 100-280 nm

UV-Vis: Ultravioleta visível

v: velocidade de reação

V: volume

v_0 : velocidade inicial

α : estrutura tetragonal

β : estrutura ortorrômbica

γ : estrutura monoclínica

δ : estrutura triclínica

ε : estrutura monoclnica II

η : viscosidade

λ : comprimento de onda

Resumo

Neste trabalho foram obtidos filmes de óxido de tungstênio pelo método sol-gel modificado, tendo como precursor o tungstato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e como agente estruturante o surfactante cloreto de dodeciltrimetilamônio (DTAC). O comportamento dos sistemas em meio aquoso foi avaliado por medidas de pH, condutividade e viscosidade. Foram avaliadas duas metodologias de obtenção dos filmes de óxido de tungstênio: a primeira consistiu na obtenção de filmes de tungstato de sódio, através de sistemas contendo 10 mmol.L^{-1} de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em diferentes concentrações de DTAC, por *casting*, e conversão do tungstato de sódio a óxido de tungstênio pela acidificação dos filmes; a segunda metodologia consistiu na conversão dos sistemas aquosos contendo 20 mmol.L^{-1} de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em diferentes concentrações de DTAC, em ácido tungstico, obtenção dos filmes por *spin coating* e, calcinação em presença de ar. Os filmes foram obtidos em substratos de silício (100) recobertos com dióxido de silício e avaliados por Difração de Raios-X, Espectrometria de retroespalhamento Rutherford, Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura e ensaios fotocatalíticos. As alterações na concentração precursor e agente estruturante não afetaram significativamente o pH e a viscosidade dos sistemas precursores. A determinação da concentração micelar crítica (cmc) do DTAC, obtida através da condutividade, foi de 13 mmol.L^{-1} e $9,88 \text{ mmol.L}^{-1}$ para os sistemas contendo 10 e 20 mmol.L^{-1} de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Em ambas metodologias o produto final foi o óxido de tungstênio em forma de disco e placas. As espessuras dos filmes obtidos na primeira metodologia variaram de 4 a $5 \mu\text{m}$ e as estruturas tiveram diâmetros médios de $4,37 \mu\text{m}$ e 114 nm . Na segunda metodologia as espessuras foram de $0,5$ - $1,0 \mu\text{m}$ e as estruturas obtidas tiveram diâmetros médios em torno de 95 - 103 nm . Os filmes obtidos apresentaram atividade fotocatalítica, uma vez que duplicaram a velocidade da reação de degradação do corante alaranjado de metila em relação ao sistema sem o filme.

Palavras-chave: filmes óxido de tungstênio, surfactante catiônico, sol-gel.

Abstract

In this work tungsten oxide films have been obtained by modified sol-gel method, with sodium tungstate dehydrate ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) as the precursor and the cationic surfactant dodecyltrimethylammonium chloride (DTAC) as structuring agent. The behavior in aqueous media of precursor/structuring agent systems was characterized by pH, conductivity and viscosity measurements. Two methods for obtaining tungsten oxide films were evaluated: the first consisted in obtaining sodium tungstate films from the systems containing $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ of $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at different DTAC concentrations, by casting, converting the sodium tungstate to tungsten oxide; the second method consisted in the conversion of the aqueous systems containing $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ of $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at different DTAC concentrations to tungstic acid, obtaining the films by spin coating and, posteriorly, calcination in the presence of air. The films were obtained on silicon substrate (100) with a 50 nm layer of silicon dioxide and were characterized by X-ray diffraction, Rutherford backscattering spectrometry, Raman spectroscopy, Scanning Electron Microscopy and photocatalytic tests. The precursor concentration and structuring agent do not affect significantly the pH and the viscosity of the precursor systems in aqueous media. The values of critical micelle concentration (CMC) of DTAC, obtained by the conductivity, were of $13 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $9,88 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, for the systems containing 10 and $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ of $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, respectively. In both adopted methods the final product is the tungsten oxide, with nano and micrometric structures in the form of discs and plates. The thickness of the films obtained in the first method varied from 4 to $5 \mu\text{m}$ and the structures presented an average diameter around $4,37 \mu\text{m}$ and 114 nm. The thickness of the films obtained with the second method varied from 0,5 to $1 \mu\text{m}$ and the structures presented an average diameter from 95 to 103 nm. The obtained tungsten oxide films presented photocatalytic activity, since doubled the reaction rate of methyl orange dye degradation with respect to the system without the film.

Keywords: tungsten oxide films, cationic surfactant, sol-gel.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos muita atenção tem sido dada à síntese controlada de materiais nanoestruturados. Entre esses materiais se encontram o TiO_2 , MoO_2 , VO_2 , $\text{V}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ZnO e os óxidos de tungstênio. Esses últimos recebem uma atenção especial devido a suas características, nas quais se incluem alta flexibilidade estrutural, boas propriedades ópticas, fotocromicas, eletrocromicas, gasocromicas e, também atividade catalítica [1, 2].

As propriedades exibidas pelo óxido de tungstênio dependem da cristalinidade, estequiometria e, também, da pureza do óxido formado [3]. A forma como o óxido é obtido determinará esses parâmetros e, conseqüentemente, suas propriedades físicas. É importante a escolha da técnica mais adequada para sintetizar óxidos de tungstênio com as características desejadas. Existem muitas técnicas utilizadas para sintetizar os filmes de óxido de tungstênio, entre elas se incluem a deposição química de vapor, a deposição física de vapor (evaporação catódica e evaporação térmica), eletrodeposição, anodização e a síntese em fase líquida (que inclui os métodos hidrotérmicos e sol-gel) [4, 5].

O processo sol-gel tem sido muito utilizado na síntese de óxido de tungstênio, pois permite controlar tamanho e forma das nanoestruturas sendo uma técnica de baixo custo [6]. O termo sol-gel compreende diversos métodos de síntese, que se caracterizam por uma reação em meio homogêneo (sol) é desestabilizado através do surgimento de partículas ou nanopartículas (gel). Essa definição ampla aplica-se a vários métodos, porém, na literatura, o termo é frequentemente associado a processos de hidrólise e reações de condensação em fase líquida [7, 8]. Nesta técnica, tradicionalmente são usados alcóxidos metálicos, porém variações da técnica permitem o uso de sais metálicos como precursores.

Os processos hidrotérmicos levam a diferentes estruturas e morfologias e partem do precursor com um agente estruturante. A solução é mantida em temperatura que pode variar de 100 a 300°C por um determinado período de tempo para favorecer a nucleação decristais[5].

Neste trabalho foram sintetizados filmes de óxido de tungstênio em um processo com características situadas entre os processos sol-gel e hidrotérmico. Foi utilizado como sistema precursor o tungstato de sódio dihidratado e como agente estruturante o surfactante catiônico cloreto de dodeciltrimetilamônio. Os sistemas foram depositados em temperatura ambiente, sendo, por isso por nós denominado processo sol-gel modificado.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho visa caracterizar a influência das propriedades físico-químicas do sistema constituído pelo precursor tungstato de sódio dihidratado e o surfactante catiônico cloreto de dodeciltrimetilamônio na obtenção de filmes de óxido de tungstênio.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar os sistemas constituídos por tungstato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e surfactante catiônico cloreto de dodeciltrimetilamônio (DTAC) em meio aquoso variando concentração de surfactante e tungstato;
- Obter filmes nanoestruturados de óxido de tungstênio a partir dos sistemas precursores em substratos Si/SiO₂ por *casting* e *por spin coating*;
- Caracterizar química e estruturalmente os filmes produzidos através das técnicas de Espectroscopia Raman, Difração de Raios-x (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Espectrometria por Retroespalhamento Rutherford (RBS);
- Avaliar a influência de parâmetros físico-químicos dos sistemas na morfologia e desempenho do produto final através de testes fotocatalíticos de degradação do corante alaranjado de metila.

3. ESTADO DA ARTE

Neste capítulo serão abordadas as características dos óxidos de tungstênio, suas aplicações e os métodos de obtenção. Dentre os métodos apresentados será destacado o método de obtenção a partir de dispersão de agente precursor e estruturante em meio aquoso, utilizado neste trabalho.

3.1 Principais característica e aplicações do óxido de tungstênio

O óxido de tungstênio tem sido estudado de forma intensa, devido suas características únicas, pois ele tem a capacidade de absorver fótons na faixa do espectro visível, tem boa estabilidade química, ampla disponibilidade e boas propriedades de transporte de elétrons que fazem deste material uma promessa para o armazenamento sustentável de energia solar [9].

O óxido de tungstênio é conhecido como “material inteligente”, ou camada funcional, porque ele exibe excelentes propriedades fotocromicas, no qual o material muda de cor, reversivelmente, quando exposto à luz [10, 11]. Essa propriedade faz com que se destaque na área de nanotecnologia verde essencial para edifícios [12]. Também apresenta propriedades eletrocromicas, ou seja, muda de cor quando nele é aplicada uma diferença de potencial [13, 14] e gasocromicas, propriedade que tem o material de mudar de cor, reversivelmente, quando exposto a gases (verificado em gás hidrogênio) [15-17].

3.2 Estruturas e fases cristalinas dos óxidos de tungstênio

Os óxidos de tungstênio possuem estequiometria que se situam entre WO_2 e WO_3 , comumente designados como WO_x , sendo o WO_3 a mais comum de ser encontrada na literatura [18-20]. Os óxidos de tungstênio também podem possuir água em suas estruturas cristalinas, apresentando-se nas formas $WO_3 \cdot H_2O$, $WO_3 \cdot 2H_2O$, $WO_3 \cdot 0,75H_2O$ e $WO_3 \cdot 0,33H_2O$. Esses óxidos são chamados, geralmente, de óxidos de tungstênio hidratado [21, 22]. 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 [23]. Outras estruturas do óxido de tungstênio reportadas na literatura são $W_{18}O_{49}$ [24] e $W_{17}O_{47}$ [25].

A temperatura é um parâmetro importante na estabilidade do óxido 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, triclinica, ortorrômbica, tetragonal e cúbica, sendo que a última não é comum de ser encontrada [5]. A Tabela 1 mostra as fases cristalinas dos óxidos de tungstênio e as faixas de temperatura em que são estáveis.

Tabela 1: Estruturas cristalinas do óxido de tungstênio e faixas de temperatura de estabilidade a 1 atm. Adaptado de Zheng et. al. [5].

Fase	Estrutura	Faixa de Temperatura (°C)
ϵ - WO_3	Monoclinica II	<-43
δ - WO_3	Triclinica	-43 a 17
γ - WO_3	Monoclinica I	17 a 330
β - WO_3	Ortorrômbica	330 a 740
α - WO_3	Tetragonal	>740

3.3 Atividade Fotocatalítica do Óxido de Tungstênio

A palavra fotocatalise, de origem grega, é composta de duas partes: foto (*phos*: luz) e catálise (*katalyo*: quebrar, decompor). A decomposição fotocatalítica da água com um material semicondutor tem sido muito utilizada devido à contribuição ao desenvolvimento de energia sustentável, pois a fonte de energia pode ser a luz solar [26]. O *band gap* do óxido de tungstênio, que varia de 2,5 a 3,2 eV, dependendo de fatores estruturais, facilita as reações em processos fotoeletroquímicos[27, 28].

Um sistema fotocatalítico heterogêneo é formado por partículas de um semicondutor em contato com o meio líquido ou gasoso. A Figura 1 esquematiza uma reação fotocatalítica. 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 [29].

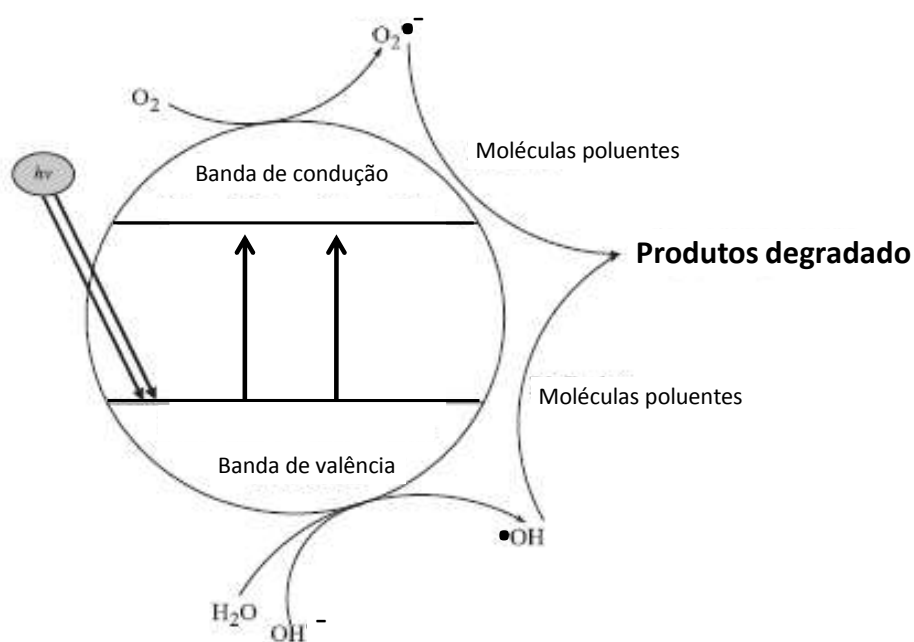


Figura 1: Representação ilustrativa de um semicondutor em um processo fotocatalítico de degradação de poluentes em meio aquoso. Adaptado de Sui et. al. [29].

Quando um fóton com energia de $h\nu$ 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 da partícula catalítica e participa na

reação química com as moléculas adsorvidas doadoras ou aceitadoras de elétrons.

Os buracos positivos podem oxidar moléculas doadoras de elétrons, como a H_2O ou OH^- , enquanto que os elétrons da banda de condução podem reduzir moléculas aceitadoras de elétrons, como o O_2 . Para uma reação de fotocatalise podem ser usados também compostos de sacrifício, que são usados para gerarem espécies que podem atuar como oxidantes de redutores.

Na Figura 2 é mostrado o potencial das bandas de condução e das bandas de valência. Para que uma reação se processe, o potencial da banda de condução 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 mais positivo que o potencial de redução do $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$. Por outro lado, o potencial 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 da banda de valência é muito mais positiva que o potencial de redução do $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. A primeira condição faz com que a obtenção de hidrogênio e oxigênio a partir da água não seja um processo espontâneo. O óxido de tungstênio, porém, é capaz de foto-oxidar muitos poluentes orgânicos, tais como corantes textéis e microorganismos[5].

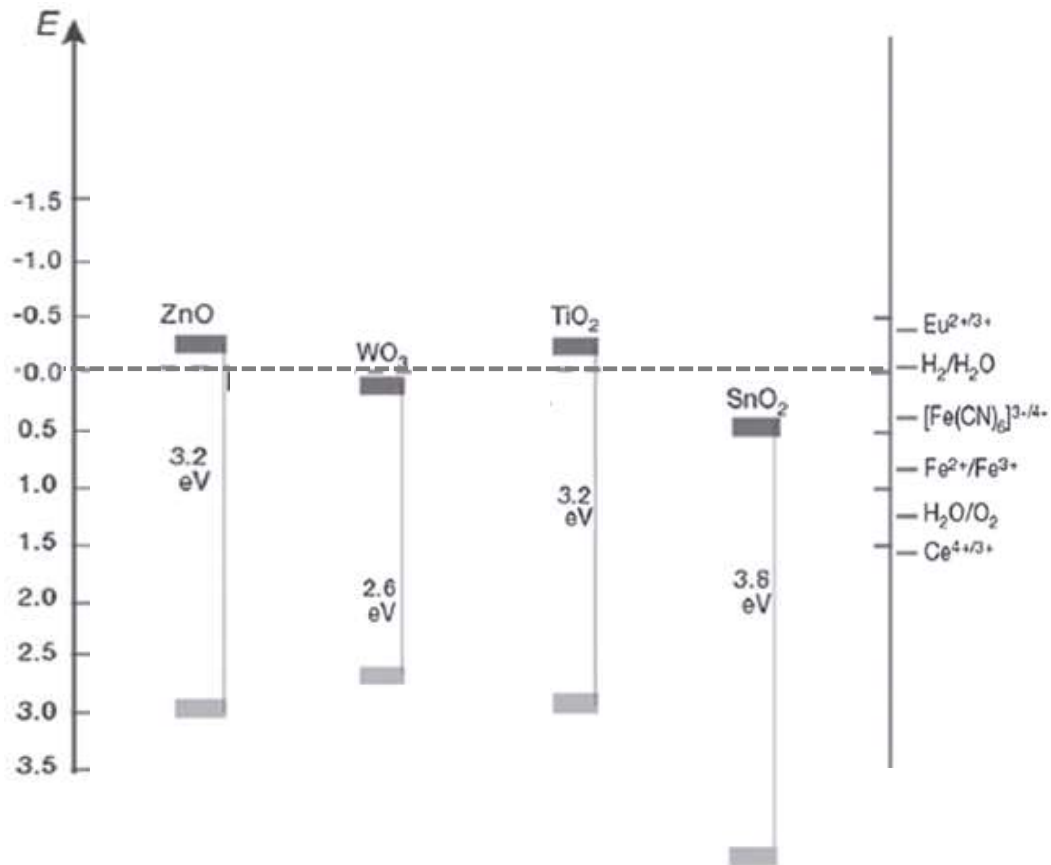


Figura 2: Níveis de energia da banda de condução e da banda de valência de alguns semicondutores. Adaptado de Grätzel [30].

3.3 Métodos de obtenção

O óxido de tungstênio pode ser obtido de diversas maneiras, tanto na forma de pó como na de filmes. Na Tabela 2 são apresentados alguns dos principais métodos encontrados na literatura e o tipo de material obtido.

Tabela 2: Métodos de obtenção de óxido de tungstênio, estrutura cristalina e morfologia.

Método	Forma Cristalina	Morfologia	Estequiometria	Referência
Deposição química de vapor	triclínico	Esferas	WO ₃	[31]
	monoclínico		WO ₃	[32]
Síntese em fase líquida	monoclínico	Esferas	WO ₃	[33]
		Placas	W ₁₈ O ₄₉	[34]
		Fios	WO ₂	[19]
<i>Deposição Física de Vapor</i>	hexagonal	Esferas	WO ₃ .0,33H ₂ O	[35]
		Fios	W ₁₈ O ₄₉	[36]
		Folhas		
Anodização	monoclínico	Tubos	WO ₃	[37]
Eletrodeposição			WO ₃	[38]

Desses métodos optamos por um que permitisse a estruturação em meio aquoso, porém em temperatura ambiente, pois desejamos preparar materiais altamente dispersos e controlar simultaneamente as propriedades estruturais, texturais e morfológicas.

3.3.1 Estruturação em meio aquoso

Materiais nanoestruturados possuem grande área superficial a qual pode ser ativa para reações químicas, tais como oxidação (para semicondutores do tipo n) e redução (para semicondutores do tipo p) da água [39]. Quanto maior a área superficial do material, maior será sua atividade fotocatalítica [40].

Quando a técnica de obtenção em fase líquida a partir de sistemas precursores é adotada na produção das nanopartículas, as características do

precursor, do surfactante, força iônica do meio e temperatura são de fundamental importância para a formação do filme[41].

Os métodos para obtenção de filmes a partir da estruturação em meio aquoso envolvem, principalmente, o método sol-gel e o método hidrotérmico.

Os processos hidrotérmicos partem do precursor com um agente estruturante e faz uso de temperaturas elevadas (100 a 300°C). A permanência da solução nesta temperatura favorece a formação de cristais definidos[5].

O termo sol-gel tradicional envolve reações de reticulação em que o meio homogêneo (sol) é desestabilizado para formar o gel. As reações de condensação e hidrólise são geralmente envolvidas nesse processo [7, 8]. Os precursores são alcóxidos metálicos e, em algumas variações, sais metálicos.

O método sol-gel pode ser usado na sua forma tradicional para obter o óxido de tungstênio a partir de alcóxidos orgânicos ou modificado tendo como precursores do tipo tungstato ou ácido tungstico. No método sol-gel, é necessária a utilização de precursores para a obtenção de óxido de tungstênio (ver Tabela 3) e, também compostos que servem de auxílio na estruturação do óxido de tungstênio desejado, tais como compostos orgânicos, que são dissolvidos nas soluções que contém o precursor [5]. Filmes são obtidos em suspensões aquosas apresentam, geralmente, em baixa temperatura (<100 °C) estruturas cristalinas e ordenadas [42].

As morfologias obtidas nos diferentes processos síntese de óxidos de tungstênio via sol-gel podem ser esferas, placas, barras, fios, discos, agulhas, bastões, fitas, flores, folhas, etc. Em alguns casos se obtém estruturas bem definidas de óxido de tungstênio, em outros casos as estruturas não ficam tão bem definidas, mas é possível identificar a morfologia obtida.

A morfologia pode ser alterada quando se muda algum parâmetro do sistema, como o agente estruturante, sua concentração, o tipo de precursor, bem como sua concentração, o solvente utilizado, a temperatura de deposição, força iônica do meio e a temperatura no processo de calcinação do pó ou filme de óxido de tungstênio[43-53].

Normalmente os métodos usados na obtenção de óxido de tungstênio não dão produtos totalmente estequiométricos, mas uma mistura de trióxido de tungstênio (WO_3) e sub óxidos, com uma variedade de comportamentos físicos e químicos, chamados WO_{3-x} , dificultando assim prever e controlar a estequiometria[54].

3.3.2 Precursores utilizados na produção de óxido de tungstênio pelo método sol-gel

A Tabela 3 mostra os precursores mais utilizados na literatura para a obtenção de nanopartículas de óxido de tungstênio através de sistemas aquosos e a estrutura do óxido de tungstênio formado:

Tabela 3: Precursores utilizados na obtenção de óxido de tungstênio, pelo método sol-gel.

Precursores	Forma Molecular	Morfologia	Referência
Ácido Peroxotungstico (PTA)	$WO_3 \cdot xH_2O_2 \cdot yH_2O$		[55]
Hexacloreto de Tungstênio	WCl_6	Nanoplacas	[56, 57]
Etóxido de tungstênio	$W(OC_2H_5)_6$	Nanofibras Nanoplacas	[54, 58]
Tungstato de Sódio dihidratado	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$		[59]
Metatungstato de Amônio	$(NH_4)_6W_7O_{24} \cdot 6H_2O$	Nanodiscos	[60]
Alcóxido de tungstênio	$(RO)_6-W$	Nanoesferas	[61]
Ácido Tungstico	H_2WO_4	Nanoplacas	[57]
Tungstênio	W	Nanoplacas Nanodiscos	[42, 62]

Os precursores mais utilizados na produção de óxido de tungstênio são o tungstênio em pó [63-67] e o tungstato de sódio [33, 34, 59, 68-70] e, a partir destes, é possível obter outros precursores descritos na literatura. Por exemplo, alguns autores citam o ácido peroxotungstico como precursor na obtenção do óxido de tungstênio, mas esse precursor pode ser obtido tanto a partir do tungstênio em pó quanto do tungstato de sódio [42, 55, 62, 71-75].

3.3.3 Sistemas estruturantes para obtenção de óxido de tungstênio pelo método sol-gel

O grande desafio na obtenção de materiais nanoestruturados é o controle da estrutura cristalina e morfologia do filme, porosidade, tamanho e contorno de grãos [56]. No entanto, um dos caminhos para se controlar esses parâmetros é através do uso de surfactantes, como já foi citado anteriormente [76].

Surfactantes são moléculas anfifílicas, ou seja, moléculas que contêm grupos hidrofílicos e hidrofóbicos. [77, 78]. Por causa de sua natureza anfifílica as moléculas de surfactante podem formar diferentes tipos de estruturas agregadas na solução [76].

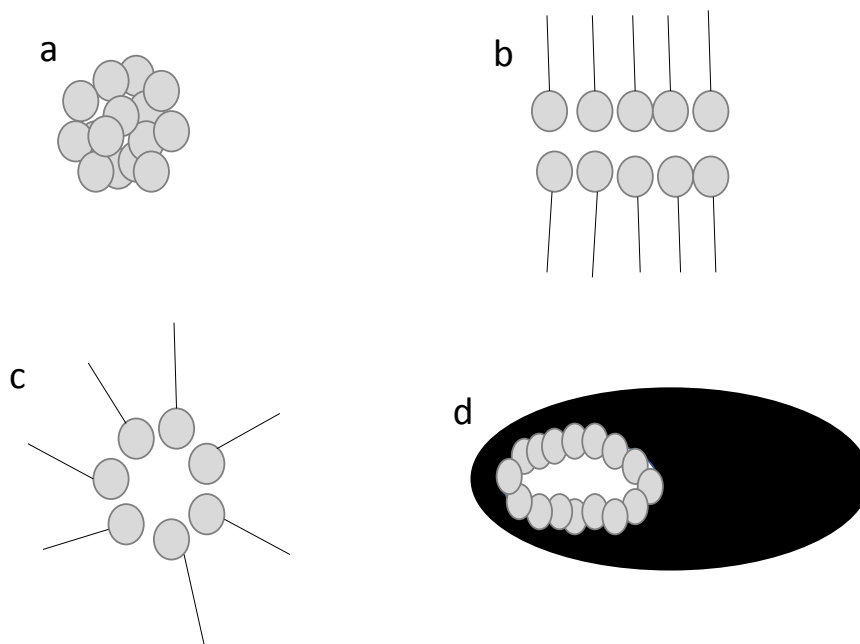


Figura 3: Geometrias das micelas: esférica (a), lamelar (b), esfera invertida (ou micela reversa) (c), disco (d). Adaptado de Mishra et. al[79].

Em geral, os surfactantes podem ser classificados como: surfactante catiônico, surfactante aniônico, surfactante não iônico e zwitteriônico [80-83].

- Surfactantes catiônicos: possuem as cabeças polares que, em solução são carregadas positivamente. Os sais de amônio quaternários e aminas de cadeias longas são exemplos desses surfactantes[84];
- Surfactantes aniônicos: em solução a cabeça polar é carregada negativamente. Os sulfatos e fosfatos de hidrocarbonetos de cadeia longa são exemplos de surfactantes aniônicos [83, 85];
- Surfactantes não iônicos: não possuem carga elétrica em solução. Sua solubilidade em água é devido a suas funcionalidades polares e capazes de interagir com água através de ligações de hidrogênio. O monoestearato de glicerila exemplo desse tipo de surfactante é [81];
- Surfactantes Anfóteros: é o surfactante que exibe dupla dissociação, aniônica e catiônica, sendo pode ser chamado de anfótero ou zwitteriônico Este é o caso de produtos sintéticos como as betaínas ou

sulfobetáinas e substâncias naturais, tais como fosfolipídios ou aminoácidos [80].

A geometria molecular do surfactante que será usado no processo de estruturação é um parâmetro importante, pois como o objetivo é obter estruturas estáveis e com elevada razão área/volume, os parâmetros que influenciam essa estruturação devem ser estudados [86]. O Parâmetro Crítico de Empacotamento trata da geometria do surfactante no solvente. Sendo assim, esse parâmetro definirá a geometria das micelas formadas como mostra a Figura 3. Esse parâmetro pode ser calculado através da Equação 1 e através do resultado obtido pode ser previsto o tipo de geometria da micela no sistema estudado.

$$R = \frac{V_c}{a_0 l_c} \quad (1)$$

Onde V_c é o volume da cadeia do surfactante, a_0 é a área da cabeça do surfactante e l_c é o comprimento crítico da cadeia. Quando o valor desse parâmetro é $<0,5$, a tendência que há a formação de micelas com geometrias de esferas e bastões. Quando o valor for $>0,5$ a uma maior tendência de formação de interface planas (bicamadas planas e flexíveis. Quando o valor é $>1,0$ irá haver formação de micelas reversas.

O que pode influenciar a geometria das micelas formadas é:

- A concentração do surfactante: com o aumento da concentração de surfactante, a quantidade de água disponível para se associar à cabeça do surfactante diminui. Esse fato leva a um decréscimo na área efetiva da cabeça do surfactante, aumentando os parâmetros críticos de empacotamento, assim, favorecendo a formação de estruturas com geometria menos curva (lamelares);
- O tamanho da cauda do surfactante: o aumento da cauda do surfactante afeta o sistema de um modo similar ao aumento da concentração de surfactante. Quando a cauda aumenta, o parâmetro de empacotamento também aumenta, e a transformação de fase de esférica para hexagonal ou lamelar é favorecida;

- O efeito de co-solventes: solventes polares tendem a se associar com a cabeça das moléculas do surfactante e os apolares com a cauda. A adição de solventes apolares, por exemplo, aumenta o volume de surfactante e então aumenta o parâmetro de empacotamento.

Assim, uma perfeita caracterização dos sistemas precursores, bem como da metodologia de obtenção dos sistemas nanoestruturados é importante. O comportamento físico-químico dos sistemas precursores deve ser analisado em conjunto com a morfologia final do produto. Na obtenção de óxido de tungstênio, normalmente os pesquisadores optam, preferencialmente, por estruturantes não iônicos, tais como Polietileno Glicol (PEG), Brij-30, Triton x-100 [54, 60, 61, 68]. Porém é possível encontrar sistemas formados por tungstato de sódio ou outros precursores de óxido de tungstênio juntamente com outros surfactantes catiônicos, como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).

Até o momento não foi encontrado na literatura nenhum sistema precursor formado por tungstato de sódio dihidratado e cloreto de dodeciltrimetilamônio (DTAC), [76, 87-92].

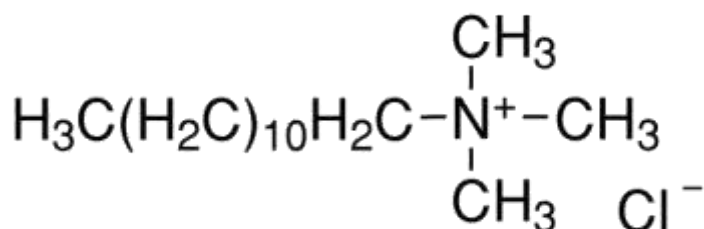


Figura 4: Estrutura do cloreto de dodeciltrimetilamônio.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Materiais

Nos experimentos foram utilizados ácido clorídrico (HCl), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e álcool etílico absoluto. Otungstato de sódio dihidratado (Na₂WO₄.2H₂O) foi usado como precursor na obtenção do óxido de tungstênio e o cloreto de dodeciltrimetilamônio (DTAC) como agente estruturante. O substrato utilizado para deposição dos sistemas foi o silício (100). O HCl 36,5-38,0 % , o peróxido de hidrogênio 30% e o álcool etílico absoluto a 99,5% foram adquiridos da Synth. O Na₂WO₄.2H₂O foi adquirido da Fmaia® com 99,0% de pureza e o DTAC foi adquirido da Fluka® com 99,0% de pureza. A água utilizada para preparação dos sistemas usada foi Milli-Q (resistividade 18 MΩcm).

4.2 Preparação dos substratos para posterior deposição dos filmes

O silício utilizado para a deposição recebeu uma camada de óxido de silício em sua superfície. A aplicação da camada de óxido de silício ocorreu pela reação do oxigênio em contato com silício produzindo o dióxido de silício. Este procedimento ocorreu na sala limpa do LμE IF-UFRGS. A espessura de óxido de silício na superfície foi de 50 nm. O substrato foi denominado SiO₂/Si.

Posteriormente, na etapa imediatamente anterior à deposição dos filmes os substratos sofreram ainda um tratamento que consistiu das seguintes etapas:

- imersão em H₂SO₄ concentrado por 15 minutos;
- enxague com água deionizada;
- imersão em água Milli-Q por 5 minutos;
- secagem em estufa por 30 minutos a 120 °C.

4.3 Obtenção de filmes de óxido de tungstênio por deposição de tungstatode sódio e posterior conversão

A metodologia empregada na obtenção de óxido de tungstênio é apresentada na Figura 5.

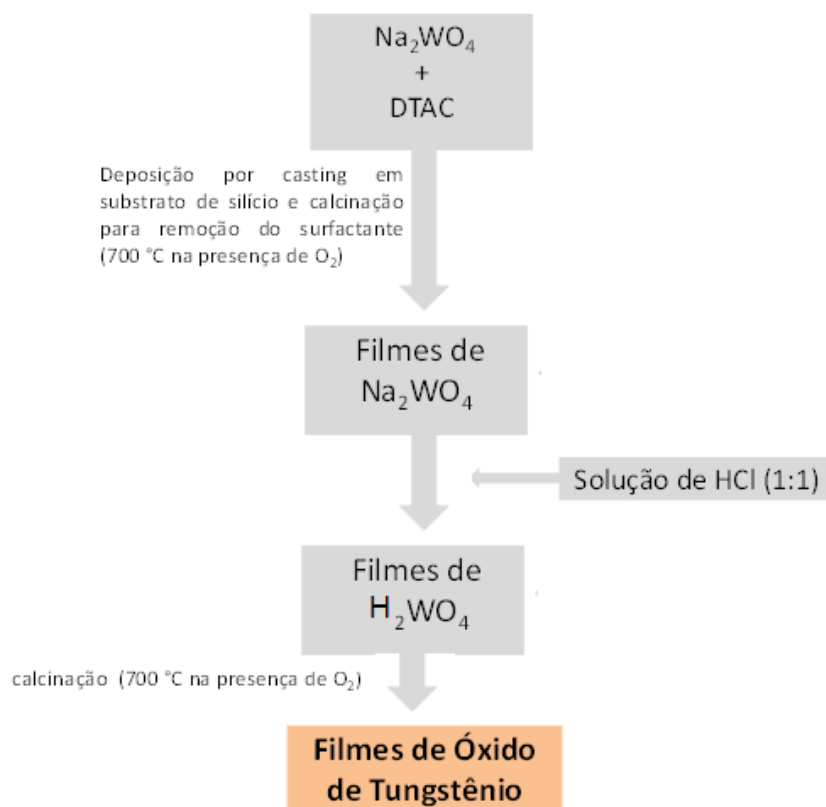


Figura 5: Diagrama ilustrativo da obtenção do óxido de tungstênio a partir de 10 mmol.L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O.

4.3.1 Preparação dos sistemas contendo tungstato de sódio dihidratado 10 mmol.L⁻¹ e cloreto de dodeciltrimetilamônio

Foram preparadas 2 soluções aquosas contendo Na₂WO₄.2H₂O e cloreto de dodeciltrimetilamônio (DTAC).

Para o preparo da primeira solução foi adicionado, em um balão volumétrico de 500 mL, 1,65 g de Na₂WO₄.2H₂O e completado com água Milli-Q. Essa solução foi chamada de solução 1 com concentração 10 mmol.L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O.

Para o preparo da segunda solução foi adicionado em um balão volumétrico de 250 mL 4,61 g de DTAC e completado com a solução 1. Essa é a solução 2, na qual possuiu concentração de 10 mmol.L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O e 70 mmol.L⁻¹ de DTAC.

A partir das soluções 1 e 2 foram preparados 9 sistemas, com volume de 50 mL, nas quais 8 a concentração do surfactante foi variado e em 1 sistema não foi adicionado o surfactante. Os sistemas foram preparados pela adição de diferentes volumes da solução 2, conforme Tabela 4, em balões volumétrico de 50 mL. Os volumes foram completados com a solução 1 para garantir a mesma concentração de Na₂WO₄.2H₂O, 10 mmol.L⁻¹. Os sistemas contendo o surfactante foram numerados de 1 a 8 em ordem crescente da concentração e o sistema que não continha o surfactante foi chamado de sistema 0.

Tabela 4: Preparo dos sistemas precursores com concentração de Na₂WO₄.2H₂O constante de 10 mmol.L⁻¹ e diferentes concentrações de DTAC.

Sistema	0	1	2	3	4	5	6	7	8
C _{DTAC} (mM)	0	2,5	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	70,0
Volume solução 2 (mL)	-	1,79	3,57	7,14	14,29	21,43	28,57	35,71	50,0

4.3.2 Obtenção dos filmes de tungstato de sódio

Os filmes foram obtidos através da técnica de *casting* (evaporação da solução) sobre os substratos de Si/SiO₂ preparados no item 4.2.

Foram utilizados os sistemas que continham Na₂WO₄.2H₂O 10 mmol.L⁻¹ em diferentes concentrações de DTAC foi da seguinte maneira:

- primeiramente 8 substratos com área de 3,5 cm² foram colocados, separadamente, em placas de Petri;
- cada sistema contendo Na₂WO₄.2H₂O e DTAC foi adicionado nas placas de Petri com uma altura de 0,5 cm, altura na qual foi suficiente para cobrir bem os substratos;
- após esse procedimento as placas de Petri foram colocadas em uma estufa à temperatura de aproximadamente 50 °C e deixados até que a solução evaporasse totalmente e o tungstato de sódio cristalizasse;
- os filmes de cada lote foram numerados de 1 a 8 em ordem crescente da concentração de DTAC presente na formação da solução precursora utilizada para formar o filme;
- os filmes tungstato de sódio foram calcinados num forno tubular horizontal a 700 °C na presença de ar.

4.3.3 Formação de filmes de óxido de tungstênio a partir dos filmes de tungstato de sódio

Para a formação dos filmes de óxido de tungstênio foi necessário mergulhar os filmes em uma solução aquosa de ácido clorídrico, razão 1:1, para formar o ácido tungstico.

Após, os filmes foram calcinados, à temperatura de 700 °C em presença de ar, para formar o óxido de tungstênio.

4.4 Obtenção de filmes de óxido de tungstênio por deposição de ácido tungstico

A metodologia empregada na obtenção de óxido de tungstênio por esse método é resumida na Figura 6.

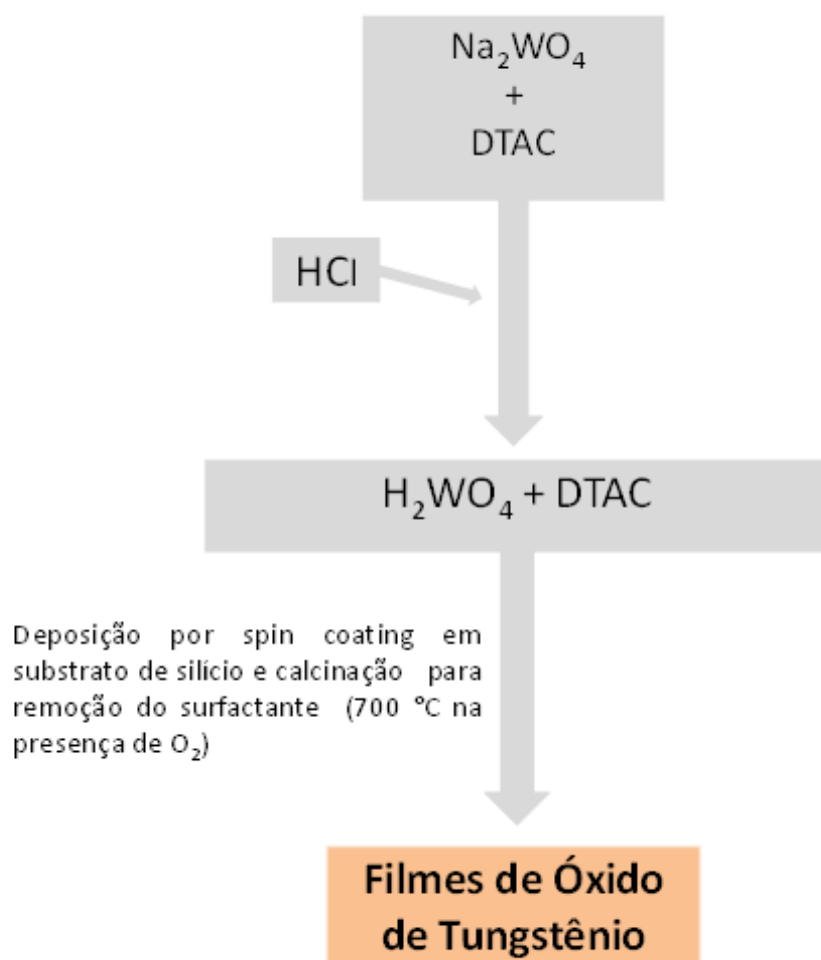


Figura 6: Diagrama ilustrativo da obtenção do óxido de tungstênio a partir de 20 mmol.L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O.

4.4.1 Preparação dos sistemas contendo tungstato de sódio dihidratado 20 mmol.L⁻¹ e DTAC

Foram preparadas 2 soluções aquosas contendo Na₂WO₄.2H₂O e DTAC. Para o preparo da primeira solução foi adicionado, em um balão volumétrico de 500 mL, 3,3 g de Na₂WO₄.2H₂O e completado com água Milli-Q. Essa solução foi chamada de solução 1 com concentração 20 mmol.L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O.

Para o preparo da segunda solução foi adicionado em um balão volumétrico de 250 mL 4,61 g de DTAC e completado com a solução 1. Essa

é a solução 2, na qual possuiu concentração de 20 mmol.L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O e 70 mmol.L⁻¹ de cloreto de dodeciltrimetilamônio.

Foram preparados 9 sistemas com as soluções 1 e 2, com volume de 50 mL, nas quais 8 a concentração do surfactante variou e em 1 sistema não foi adicionado o surfactante. Os sistemas foram preparados pela adição de diferentes volumes da solução 2, conforme Tabela 5, em balões volumétrico de 50 mL. Os volumes foram completados com a solução 1 para garantir a mesma concentração de Na₂WO₄.2H₂O, 20 mmol.L⁻¹. Após o preparo dos 9 sistemas, foram adicionados HCl em cada um deles até que o pH ficasse em torno de 1-2. Os sistemas contendo o surfactante foram numerados de 1 a 8 em ordem crescente da concentração e o sistema que não continha o surfactante foi chamado de sistema 0.

Tabela 5: Preparo dos sistemas precursores com concentração de Na₂WO₄.2H₂O constante de 20 mmol.L⁻¹ em diferentes concentrações de DTAC.

Sistema	0	1	2	3	4	5	6	7	8
CDTAC (mM)	0	2,5	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	70,0
Volume solução 2 (mL)	-	1,79	3,57	7,14	14,29	21,43	28,57	35,71	50,0

4.4.2 Obtenção dos filmes de óxido de tungstênio

A deposição dos sistemas que continham 20 mmol.L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O DTAC, obtidos no item 4.4.1, foi por *spin coating*, com rotação de 1000 rpm por 45 segundos utilizando o equipamento *Spinner* Modelo Convac 1001 HK na sala limpa do laboratório de microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS.

4.5 Caracterizaçãodos sistemas em aquosos

A caracterização dos sistemas foi realizada através das medidas de pH, viscosidade e condutividade.

O pH foi medido num peagâmetro da Digimed numa temperatura de 25 °C. A viscosidade foi medida num banho Schott CT 52 numa temperatura de 25 °C num Viscosímetro de Ostwald-Fenske com constante $k_v = 4,093 \times 10^{-3} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$. A condutividade foi medida num condutímetro DM-31 da Digimed com temperatura 25 °C.

4.6 Caracterização dos filmes

A caracterização dos filmes finos de tungstato de sódio e óxido de tungstênio foi feita através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia Raman, Difração de Raios-X (DRX) e Espectrometria de RetroespalhamentoRutherford (RBS).

As imagens das estruturas formadas na superfície do substrato 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 num equipamento da EVO CARL ZEISS com voltagem de 15 kV. As amostras, antes de serem analisadas por MEV, foram cobertas com uma camada de 15 a 20 nm de carbono.

As espessuras foram medidas através das micrografias de perfil dos filmes obtidos. 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 1s e o intervalo de ângulo medido foi de 0.05°s^{-1} . A fonte de raios X utilizada foi a radiação $K\alpha$ do cobre com $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$. Para interpretação dos Difratogramas de Raios-X foi utilizado um programa chamado “CrystallographicaSearch-Match”® e para determinar o tamanho das partículas formadas ao longo da superfície dos filmes de óxido de tungstênio o programa utilizado foi o “Image J” [107].

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

As análises por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford foi realizada no acelerador de íons tipo Tandem de 3 MV do Laboratório de Implantação Iônica do IF da UFRGS com feixe de íons He⁺ de energia 1800 keV, ângulo de incidência de 0° e ângulo de detecção de 15°.

4.7 Avaliação do desempenho fotocatalítico

O desempenho fotocatalítico dos filmes obtidos foi avaliado através da degradação do corante Alaranjado de Metila (AM) tendo como iniciador o peróxido de hidrogênio. A variação da concentração do corante com o tempo foi obtida por medidas de absorvância no Espectrofotômetro UV-Visível 50 conc (Varian).

Previamente foi realizada uma curva de calibração para que fosse determinada a absorvância da solução em função da concentração do corante. A curva de calibração (Anexo 4) definiu a concentração ideal de alaranjado que deveria ser usado no experimento que foi 15 mg.L⁻¹.

Foram realizados testes preliminares em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio para determinar uma concentração em que o peróxido fosse usado como iniciador. Essa porcentagem máxima de peróxido de hidrogênio deveria ser usada no experimento a fim de fornecer oxigênio para a degradação, porém sem alterar significativamente a velocidade da reação foi determinada a partir de sistemas contendo concentrações diferentes de peróxido de hidrogênio, Figura A2.1.

A concentração do AM escolhida foi de 15 mg.L⁻¹ por apresentar absorvância próxima a 1 e a concentração de H₂O₂ escolhida for 1,2x10⁻³ %, V/V. Também foi realizado teste com 7 mg.L⁻¹ de AM a fim de verificar se a concentração inicial do corante afetava a velocidade da reação e definirmos com mais clareza a ordem da reação em relação ao AM.

Outro aspecto importante de se avaliar é que o decréscimo na concentração de corante com o tempo quando em presença de filmes de

óxido de tungstênio pode ser devido à fotodegradação (objeto de investigação deste trabalho) ou por adsorção do corante na superfície dos filmes. A fim de caracterizar o efeito da adsorção do corante nos filmes, soluções aquosas do corante com presença do filme foram avaliadas em tempo similar ao da realização dos testes fotocatalíticos. Esses testes foram conduzidos no escuro e alíquotas foram retiradas de tempo em tempo e analisadas.

Nos testes fotocatalíticos, os sistemas constituídos pelos filmes de óxido de tungstênio e a solução de AM ficaram expostos a uma lâmpada UVC da Philips de 11 W, em uma distância de 10 cm, sendo que o filme ficou em uma distância de 12 cm da lâmpada como mostra a Figura 7. Os testes foram realizados também sem a presença do filme de óxido de tungstênio e também na presença do filme de óxido de tungstênio sem exposição à luz UVC.

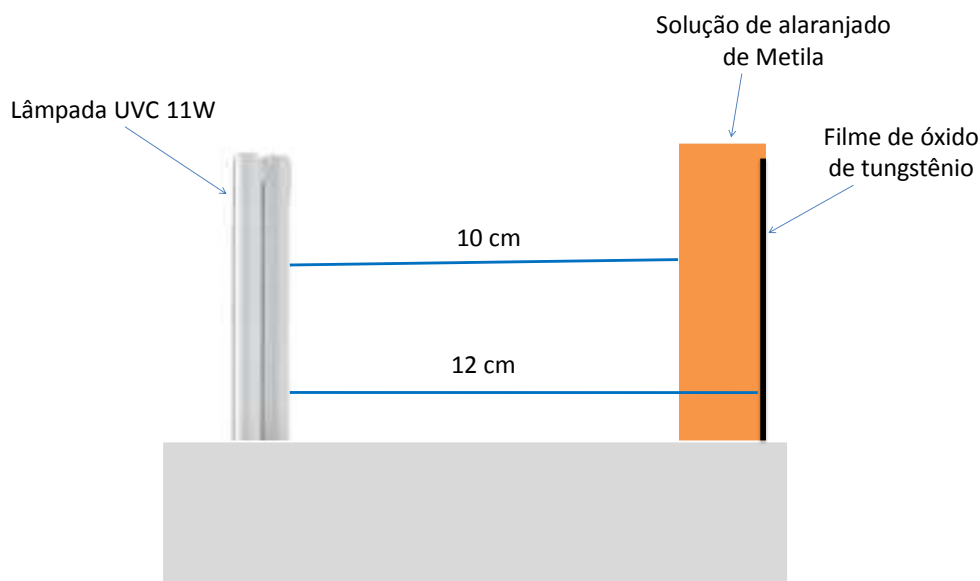


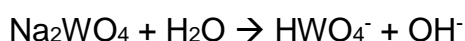
Figura 7: Ilustração esquemática do sistema utilizado para avaliação do desempenho fotocatalítico dos filmes de óxido de tungstênio.

A área dos filmes utilizados nos testes foi de 6,25 cm², com um volume de solução de AM de 25 mL. Os filmes de óxido de tungstênio utilizados foram pesados antes e após os testes. Em ambos os casos os filmes ficaram totalmente submersos na solução de AM.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos sistemas aquosos contendo $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10 mmol.L⁻¹ e DTAC

A caracterização em solução do sistema precursor teve por objetivo entender o comportamento físico-químico desses sistemas e sua influência na estrutura do filme formado. Na Figura 8 observa-se o pH em função da concentração de DTAC, permanecendo constante e próximo a 8 com o aumento da concentração de DTAC nos sistemas. Através desse comportamento do gráfico é possível inferir que houve somente dissociação eletrolítica formando íons Na^+ e WO_4^{2-} nos sistemas, pois o pH do sistema que não continha o DTAC era aproximadamente o mesmo dos sistemas que havia a presença de DTAC. Se houvesse uma interação significativa do WO_4^{2-} com a água teríamos uma mudança no pH da solução sem surfactante, conforme mostrado na equação:



O que contribuiria para aumentar o pH inicial do sistema. O surfactante também não foi capaz de alterar significativamente o pH do sistema. Assim, a participação do surfactante somente afeta a força iônica do meio com sua concentração e carga.

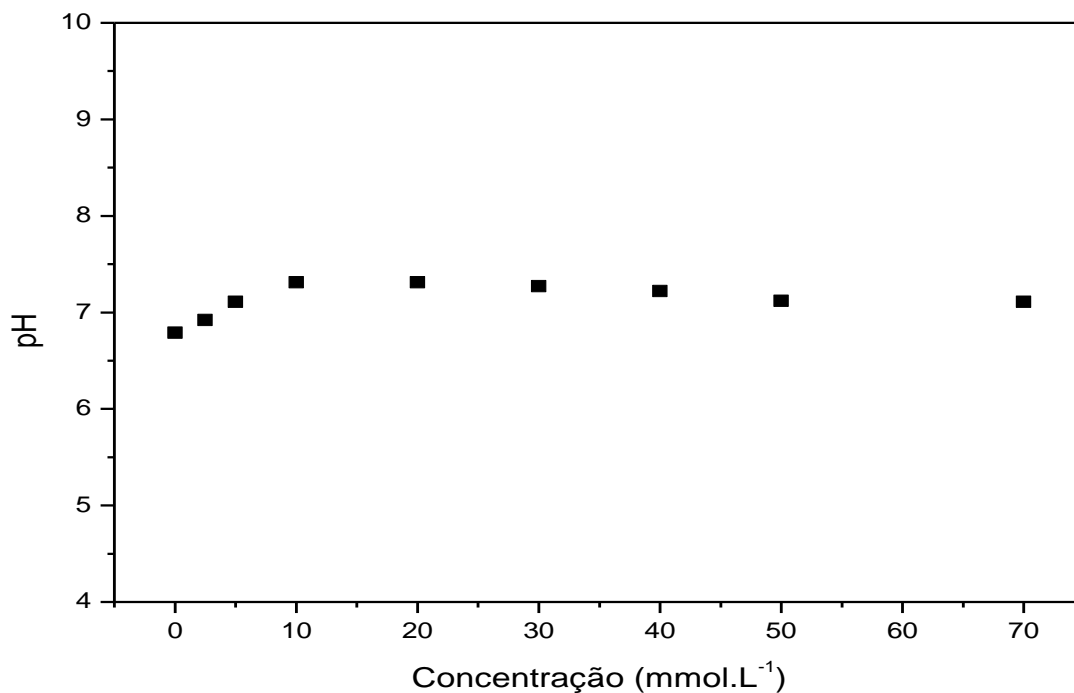


Figura 8: pH em função da concentração do DTAC nos sistemas contendo 10 mmol.L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O na temperatura de 25 °C.

É possível observar na Figura 9 que a viscosidade dos sistemas ficou em torno de 9×10^{-4} Pa.s. e que permaneceu praticamente constante a medida que a concentração de DTAC aumentou. A concentração micelar crítica (cmc) pode ser obtida através da medida da viscosidade [93, 94], mas a pouca variação da viscosidade nos diferentes sistemas impossibilitou a determinação da cmc por esse método.

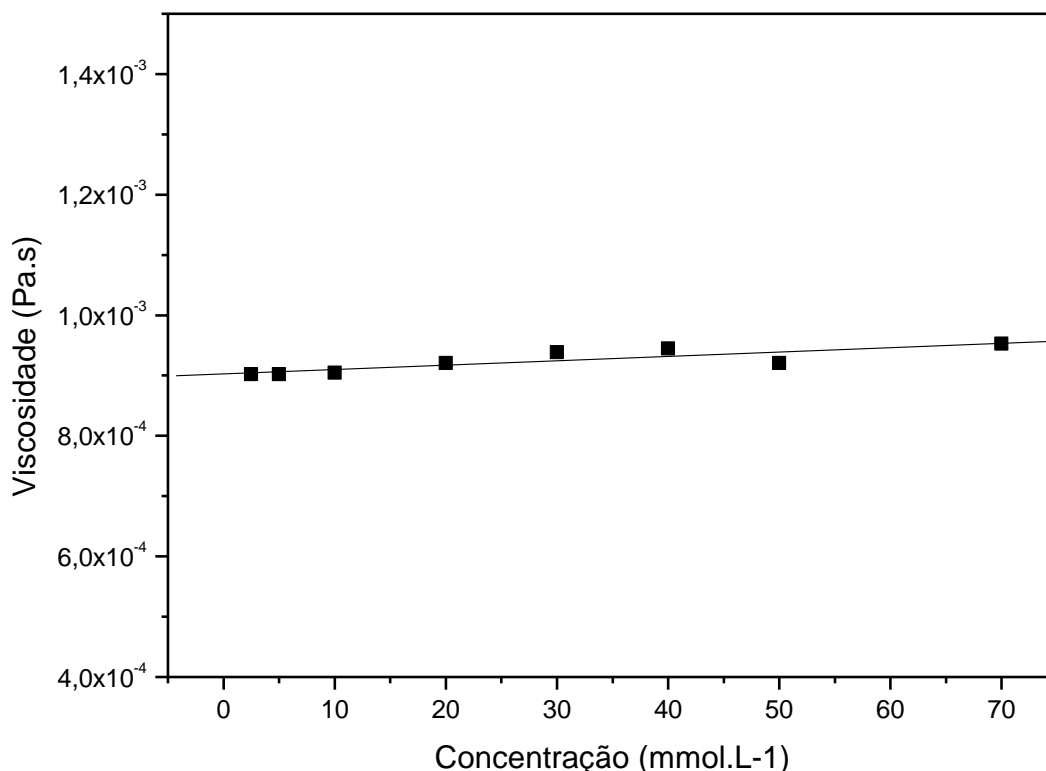


Figura 9: viscosidade em função da concentração do DTAC nos sistemas contendo 10 mmol.L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O na temperatura de 25 °C.

A Figura 10 mostra o comportamento da condutividade à medida que se aumenta a concentração de surfactante. O surfactante, em água se dissocia no surfactante carregado positivamente e seu contra-íon cloreto. Inicialmente essa dissociação contribui para um aumento significativo da condutividade do meio. Porém, à medida que a concentração do surfactante aumenta, a interação com o ânion tungstato contribui também para diminuir a mobilidade desses íons. Isso faz com que o aumento de condutividade não ocorra de modo tão intenso e, por isso, observa-se a mudança na inclinação da curva.

A mudança de comportamento do gráfico se dá no ponto 13 mmol.L⁻¹, concentração caracterizada como a concentração micelar crítica (cmc) do DTAC no sistema aquoso formado com o tungstato de sódio. A cmc do

surfactante utilizado no experimento é de 22 mmol.L^{-1} em água pura [95]. Com isso é possível dizer que a cmc obtida através das medidas de condutividade está de acordo, já que a cmc diminui quando no sistema também há presença de sal [96].

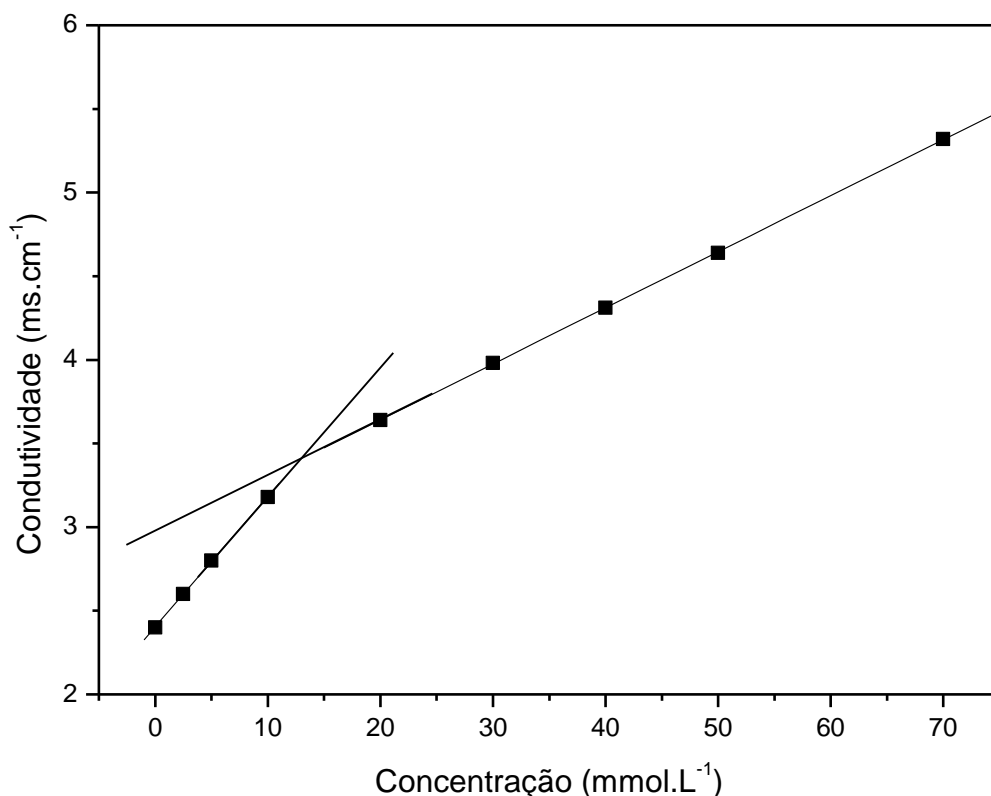


Figura 10: condutividade em função da concentração do DTAC nos sistemas contendo 10 mmol.L^{-1} de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os valores de concentração de agregação crítica (cac) nos sistemas formados por $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e DTAC foram determinados utilizando o método proposto por Carpena et. al. [97]. Neste método, a derivada da curva de condutividade versus concentração resulta em uma sigmoide de Boltzmann, de modo que a integral dessa sigmoide revela o comportamento dos dados

experimentais, sendo possível obter o valor de cac a partir da aplicação de Equação 2.

$$k = k_0 + S_1x + D(S_2 - S_1)\ln\left(\frac{1 + e^{\frac{x-c}{d}}}{1 + e^{\frac{c}{d}}}\right) \quad (2)$$

onde, k é a condutividade da solução em função do surfactante, k_0 é a condutividade da solução à diluição infinita, S_1 e S_2 são os coeficientes angulares da reta na região antes da cmc no gráfico de condutividade e o coeficiente angular da reta na região após a cmc, respectivamente, e d é a largura da transição (na cac).

A partir das medidas de condutividade é possível determinar a cac, estabelecer o grau de ionização dos agregados (α), o grau de ligação do contra-íon ao agregado (β), a energia livre de agregação (ΔG°_a) e a constante de equilíbrio (K_a) do processo de agregação. O grau de ionização dos agregados (α) fornece uma estimativa da proporção de íons livres na solução e é obtido a partir da razão dos coeficientes angulares das retas traçadas no gráfico de condutividade versus concentração, antes (S_1) e após (S_2) a mudança de inclinação das curvas. O α e β são determinados utilizando-se as Equações 3 e 4.

$$\alpha = \frac{S_2}{S_1} \quad (3)$$

$$\beta = (1 - \alpha) \quad (4)$$

A energia livre de agregação informa a estabilidade dos agregados formados em relação à forma livre e é calculada usando o modelo de ação das massas para a formação de micelas a partir de surfactantes iônicos [98].

$$\Delta G^{\circ}_a = RT(1 + \beta)\ln x_{cmc} \quad (5)$$

$$x = \frac{12,2657 \cdot 10^{-3}}{12,2657 \cdot 10^{-3} + 0,01 + 55,55} = 2,21 \cdot 10^{-4}$$

Os cálculos mostrados na Tabela 6 foram feitos levando em consideração a temperatura em que foi realizadas as análises, 25 °C (298 k).

Tabela 6: Resultados obtidos através das medidas de condutividade dos sistemas formados por Na₂WO₄.2H₂O 10 mmol.L⁻¹ e DTAC.

Sistema	S ₁	S ₂	α	β	cmc (mmol/L)	R	ΔG° _a (kJ.mol .L ⁻¹)	K
Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O 10mol.L ⁻¹ +DTAC	0,078	0,034	0,43	0,57	12,13	0,99	-32.740	5,5x10 ⁵

O valor de ΔG°_a para os sistemas contendo tungstato de sódio 10 mmol.L⁻¹ e DTAC mostrou que o processo de agregação foi favorável.

5.2 Caracterização dos filmes de tungstato de sódio obtidos através dos sistemas contendo 10 mmol.L⁻¹ de tungstato de sódio dihidratado e DTAC

A Figura 11 mostra micrografias dos filmes de tungstato de sódio obtidos com sistemas da Tabela 4. É possível observar o recobrimento total dos filmes, bem como a formação de nanobastões, nanoplacas e nanodiscos. Há também a formação de microesturas sobre o filme. Na Figura 11a há formação de nanobastões sobre microplacas, que recobrem toda superfície do filme.

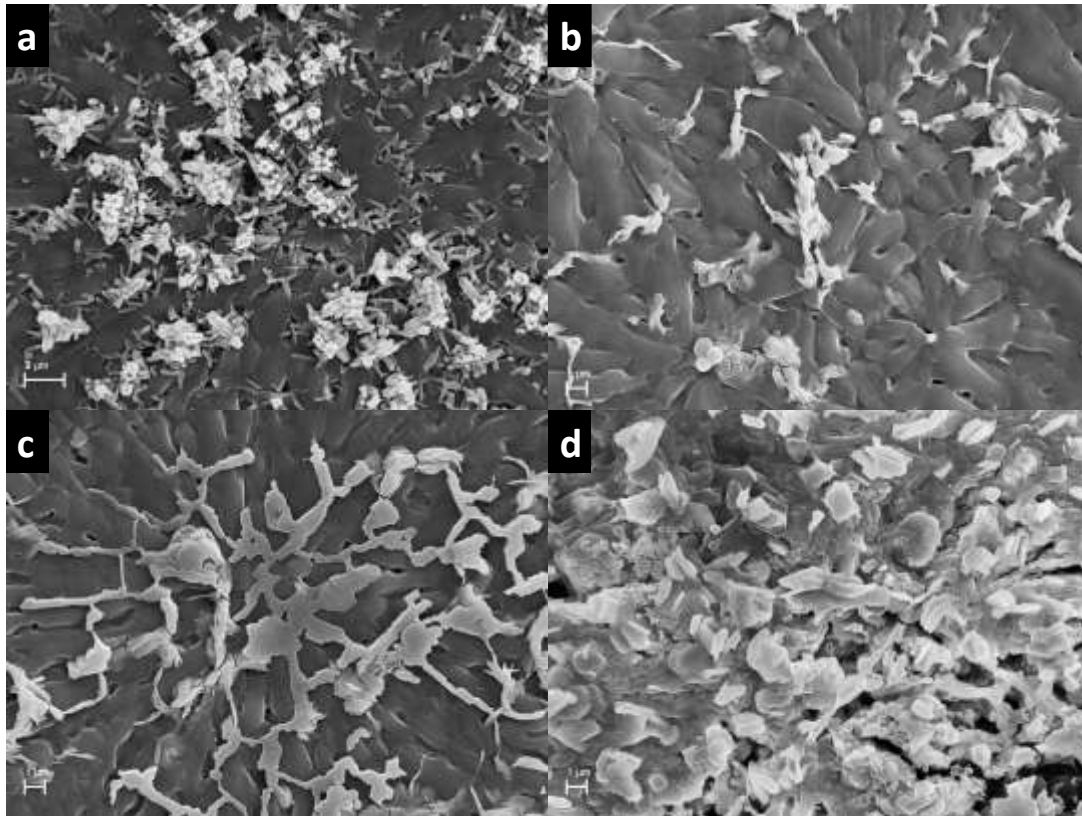


Figura 11: Micrografias com aumento de 10000x dos filmes de tungstato de sódio preparados através das soluções que continham 10 mmol.L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O em 2,5 (a), 10 (b), 20 (c) e 40 (d) mmol.L⁻¹ de DTAC.

No filme obtido com concentração de 40 mmol.L⁻¹, Figura 11d, há formação de micro e nanoestruturas com morfologias definidas em forma de placas e discos. A concentração do surfactante nos sistemas foi um fator importante na obtenção desses filmes, pois quando maior a concentração, maior a tendência à formação de placas.

A concentração também influenciou na dimensão das estruturas formadas, como pode se observar na Figura 12, filmes obtidos a partir de sistemas com maiores concentrações de DTAC, apresentam estruturas com menores dimensões nas superfícies dos filmes. As espessuras dos filmes de tungstato de sódio variaram de 4,5 a 7 μm (Figura A1.1).

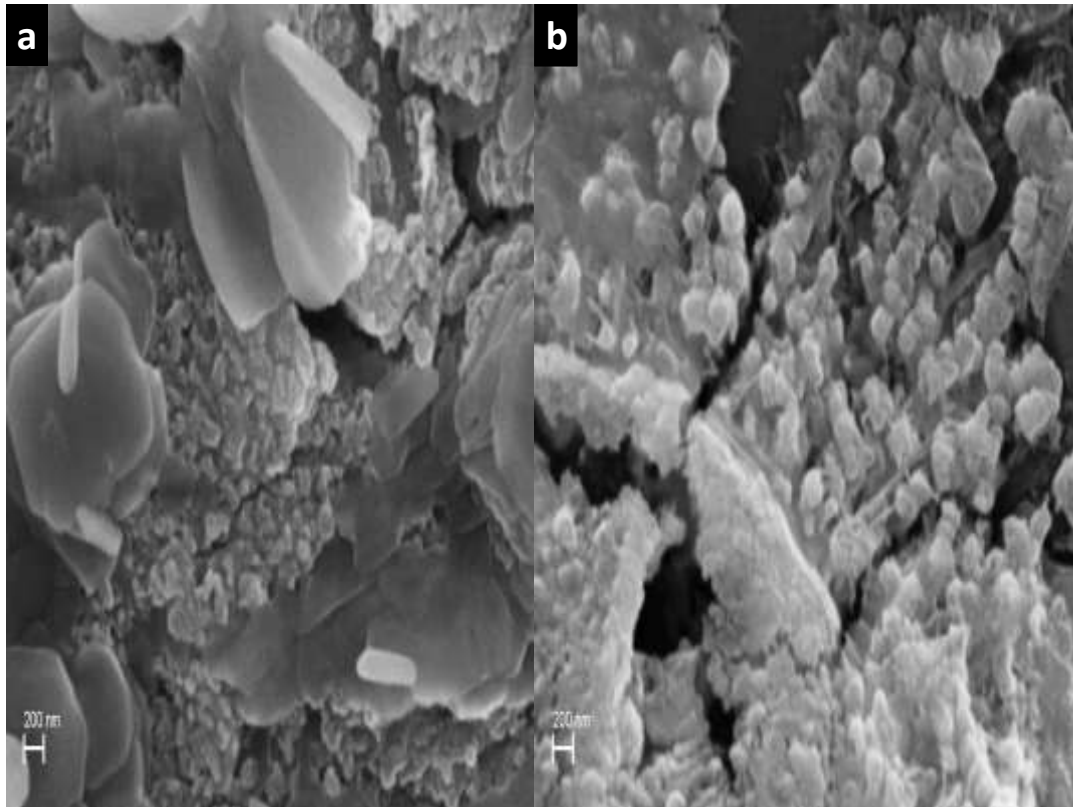


Figura 12: Micrografias com aumento de 50000x dos filmes de tungstato de sódio preparados através das soluções que continham 10 mmol.L^{-1} de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 40 (a) e 70 (c) mmol.L^{-1} de DTAC.

A análise por espectroscopia por dispersão de energia (EDS) na superfície dos filmes revelou a presença de átomos de sódio, tungstênio e oxigênio, além do carbono, utilizado como recobrimento condutor nos filmes e do silício, presente no substrato como mostra a Figura 13. A presença do sódio é oriunda do precursor tungstato de sódio.

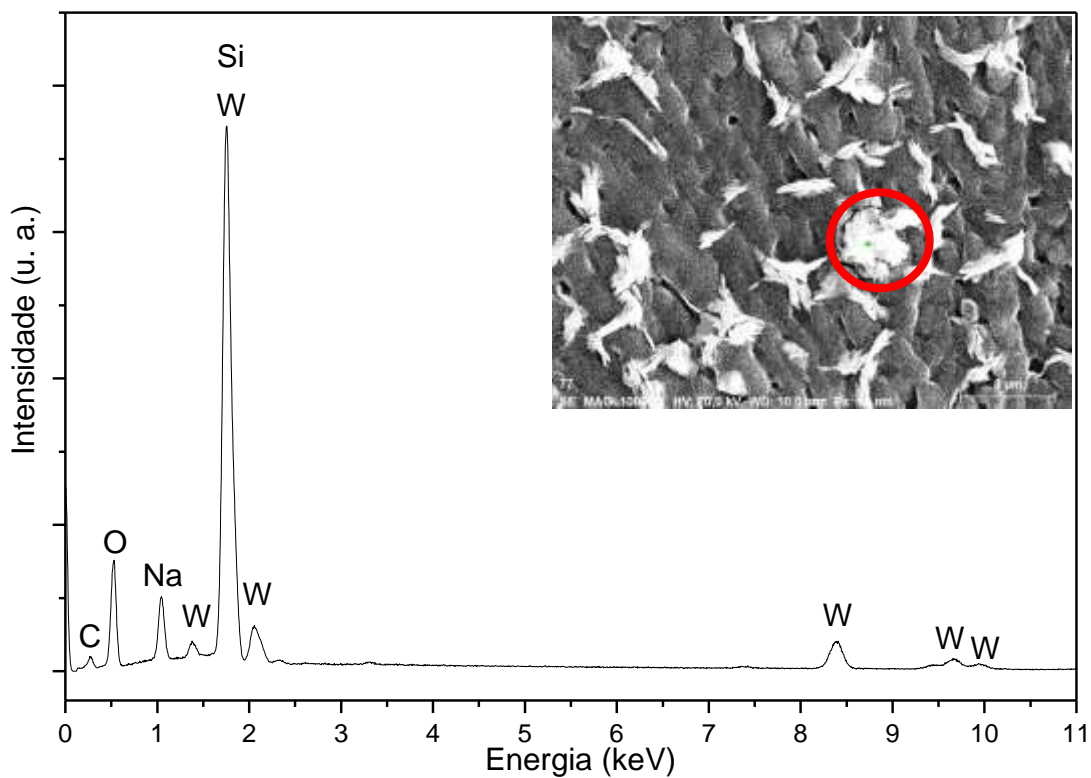


Figura 13: EDS dos filmes de tungstato de sódio preparados através da solução 10 mmol.L⁻¹ Na₂WO₄.2H₂O em 5 mmol.L⁻¹ de DTAC.

O pico de emissão dos raios X do silício se sobrepõe a um dos picos do tungstênio, na região de 1,76 keV.

Os espectros de Raman dos substratos são mostrados na Figura 14. É possível perceber a banda forte em 520 cm⁻¹ em ambos espectros, característica da presença de ligações Si-Si, presente no substrato [99-102].

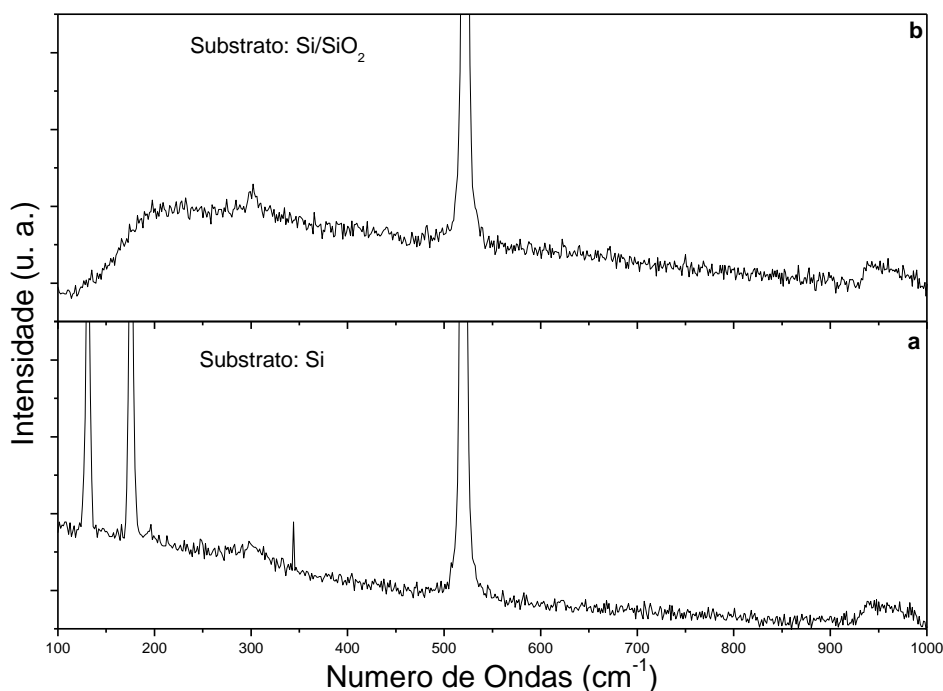


Figura 14: Espectros de Raman do substrato silício (a) e silício recoberto com óxido de silício (b).

Na Figura 14a pode ser observadas bandas características do substrato antes de receber a camada de óxido, bandas fortes em 131 e 176 cm^{-1} . No espectro de Raman do substrato recoberto com um filme de óxido de silício, Figura 14b, é possível observar, além da banda forte em 520 cm^{-1} , uma banda fraca em torno de 300 cm^{-1} . É possível perceber também, em ambos espectros, a presença de uma banda larga em torno de 950 cm^{-1} .

As bandas abaixo de 200 cm^{-1} , que foi identificado também no espectro referente ao substrato, podem ser também referentes a vibrações de rede do óxido de tungstênio [103, 104]. Os espectros dos filmes obtidos com 10 mmol.L^{-1} de tungstato de sódio em diferentes concentrações de DTAC possuem praticamente as mesmas características, com exceção do filme obtido com concentração de 20 mmol.L^{-1} de DTAC, que pode ser visualizado na figura 15c. O espectro apresenta 3 bandas em 370, 810 e 927 cm^{-1} . Essa característica pode ter ocorrido devido à região do filme analisada, pois

dependendo da região que se está analisando o filme pode possuir uma espessura diferente de outras regiões. A banda em 810 se refere ao estiramento O-W^{VI}-O [29, 43]. Já a banda em 370 cm⁻¹ pode ser interpretada pela ligação da molécula de água ao átomo de tungstênio (W-OH₂) [103]. A banda em 927 cm⁻¹ é referente à vibração das ligações $\nu(W^{VI}=O)$ [105]. Já a banda em torno de 950 cm⁻¹, presente também no substrato, é atribuída por muitos autores referente à ligação $\nu(W^{VI}=O)$ [43, 84, 103].

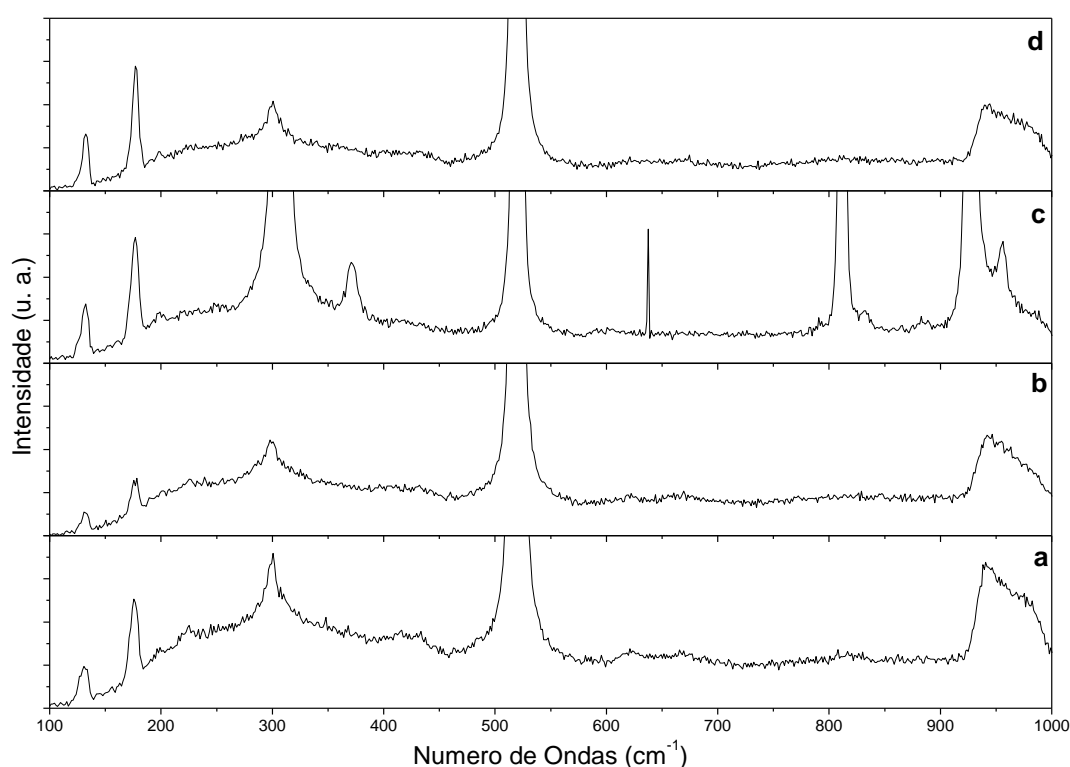


Figura 15: Espectros de Raman dos filmes de tungstato de sódio preparado com a solução 10 mmol.L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O em 2,5 (a), 10 (b), 20 (c) e 40 (d) mmol.L⁻¹ de DTAC e calcinados à 700 °C por 3h.

Na Figura 16 se encontram os sinais de espectrometria por retroespalhamento Rutherford (RBS) obtidos pela incidência de 1800 keV He⁺ normal aos filmes de tungstato de sódio. Primeiramente é possível observar o

sinal referente ao retroespalhamento pelos átomos de oxigênio em 659 keV, já o sinal relativo ao retroespalhamento pelos átomos de silício aparece em 1020 keV. O sinal do silício é identificado numa região do espectro com energia maior do que a do oxigênio porque o silício possui maior massa que o oxigênio. O sinal relativo ao retroespalhamento de íons He⁺ por tungstênio é identificado na região com energia de 1651 keV (levando em conta as abundâncias isotópicas a energia varia de 1650 a 1654 keV). É possível perceber que o tungstênio apresenta mais de um pico no espectro apresentado nas figuras 16a, 16b e 16c. Isso se dá devido aos diferentes tamanhos das partículas formadas no filme. O pico alargado apresenta um segundo máximo em região de menor energia, com *edge* em 1564 keV, devido ao fato dos íons He⁺ perderem energia ao colidir com estruturas formadas na superfície do filme, sendo retroespalhados de uma profundidade maior. Dessa forma teríamos um filme de WO₃ e, sobre esses filmes estruturas de WO₃, como confirmam as análises de microscopia eletrônica de varredura. Como também era esperado, o sinal do sódio apareceu em 900 keV nos espectros das Figuras 16a e 16b.

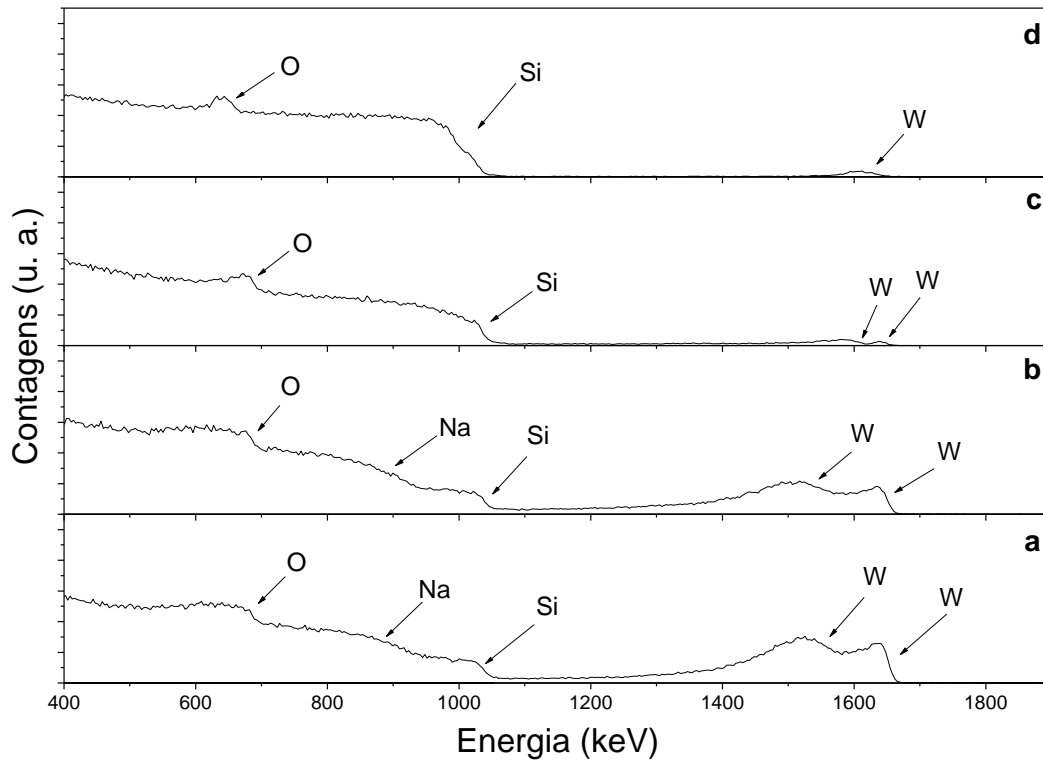


Figura 16: Espectros de RBS dos filmes de tungstato de sódio obtidos com 1800 keV He⁺, ângulo de incidência 0° e detecção 15°, a partir dos sistemas contendo 10 mmol.L⁻¹ em 2,5 (a), 10 (b), 20 (c) e 40 (d) mmol.L⁻¹ de DTAC.

Como os filmes foram obtidos em substrato de Silício, as análises por difração de raios-x do substrato mostraram um pico em torno de 33° que corresponde ao silício com fase cúbica (Si, JCPDS: 72-1088), como mostra a Figura 17a e um pico em um pico em torno de 11° que não é bem definido na Figura 17b. Este tipo de espectro mostra que se formou um óxido de silício amorfo na superfície do substrato de silício.

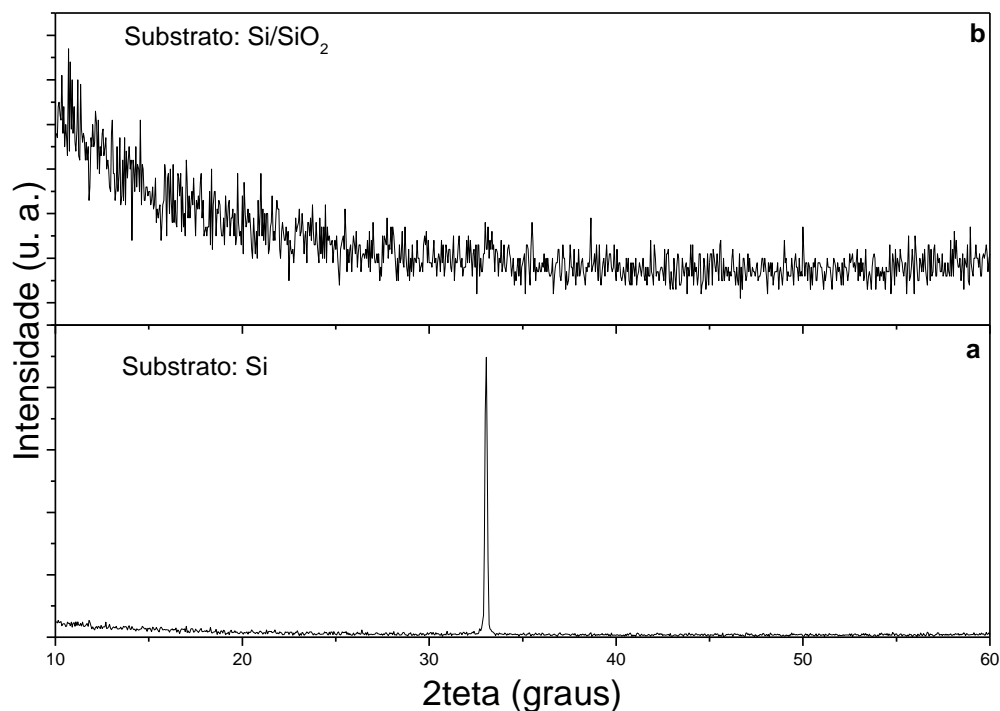


Figura 17: DRX dos substratos utilizados na preparação dos filmes sem a camada de óxido de silício em sua superfície (a) e com a camada de óxido de silício em sua superfície (b). Passo $0.05^\circ \cdot s^{-1}$ e $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$.

Os difratogramas apresentados nas Figuras 18b, 18c e 18d são semelhantes, e foi possível identificar mistura de tungstato de sódio com fase cúbica (Na_2WO_4 , JCPDS: 70-1040) e tungstato de sódio dihidratado com fase ortorrômbica ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, JCPDS: 73-1265).

O difratograma da Figura 18c mostra ainda um pico em 23° que não coincide com nenhuma das fases cristalina do tungstato de sódio e esse pico também está presente no difratograma da Figura 18a, na qual não foi possível identificar sua fase cristalina.

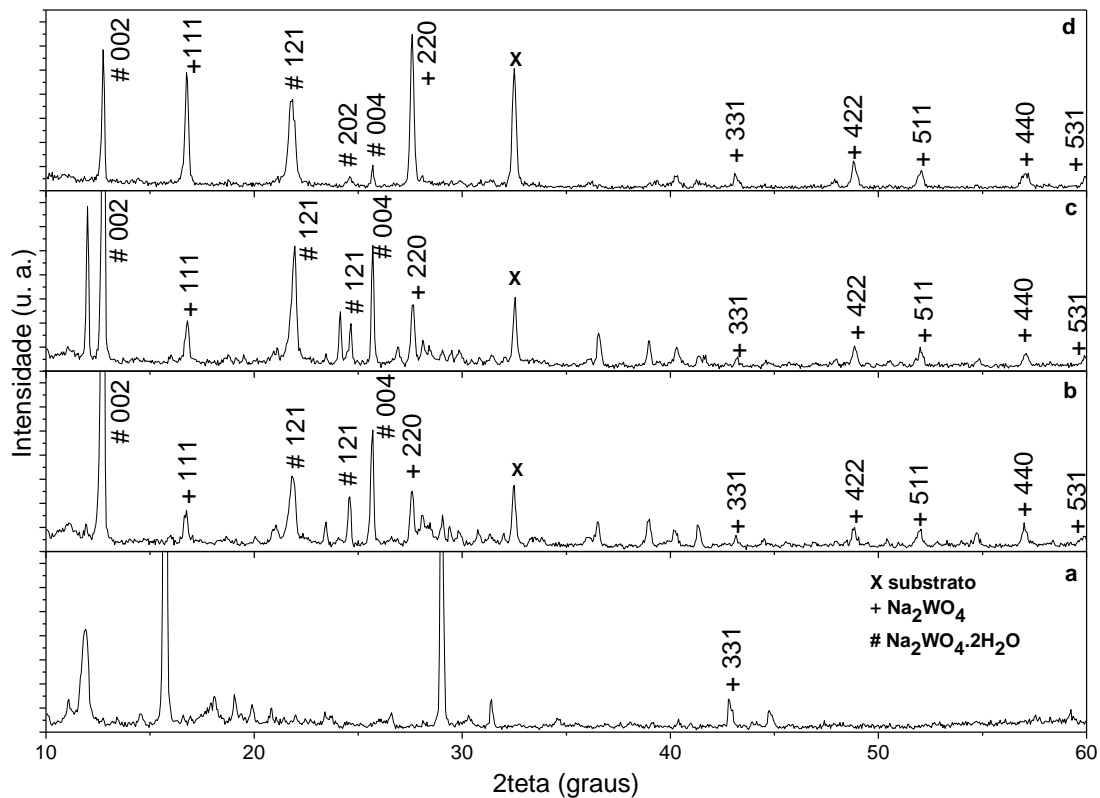


Figura 18: DRX dos filmes de tungstato de sódio preparado com a solução 10 mmol.L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O em 2,5 (a), 10 (b), 20 (c) e 40 (d) mmol.L⁻¹ de DTAC após serem calcinados à 700 °C. Passo 0.05°.s⁻¹ radiação K α do Cu λ = 0,1542 nm.

O tamanho do cristalito foi calculado através da Equação de Scherrer.

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (6)$$

onde d é o diâmetro do cristal, k= 0,9, λ (CuK α)= 1,5405 Å, θ é a metade do ângulo de difração ou ângulo de Bragg e β é a contribuição dada pelo tamanho do cristalito à largura a meia-altura do pico de difração correspondente em radianos. O diâmetro dos cristais variaram entre 26 e 34 nm.

As análises por difração de raios X, como era esperado, mostraram que os filmes são tungstato de sódio. Assim, a etapa de obtenção de filmes de tungstato de sódio foi satisfatória e os filmes produzidos foram utilizados na etapa seguinte, ou seja, na etapa de conversão para filmes de óxido de tungstênio a partir da acidificação com ácido clorídrico.

5.3 Caracterização dos filmes finos de óxido de tungstênio obtidos através do tratamento dos filmes de tungstato de sódio com HCl e posterior calcinação

Os filmes de óxido de tungstênio obtidos a partir da conversão dos filmes de tungstato de sódio por tratamento com HCl e posterior calcinação foram caracterizados quanto à sua estrutura e quanto ao comportamento fotocatalítico.

5.3.1. Caracterização Morfológica

Na Figura 19 encontram-se as micrografias dos filmes de óxido de tungstênio obtidos a partir da conversão dos filmes de tungstato de sódio (estudados no item 5.3) em presença de HCl e posterior calcinação. É possível observar, na Figura 19a, que houve a formação de placas irregulares de óxido e, na Figura 19b, estruturas intermediárias entre placas irregulares e discos de forma circular.

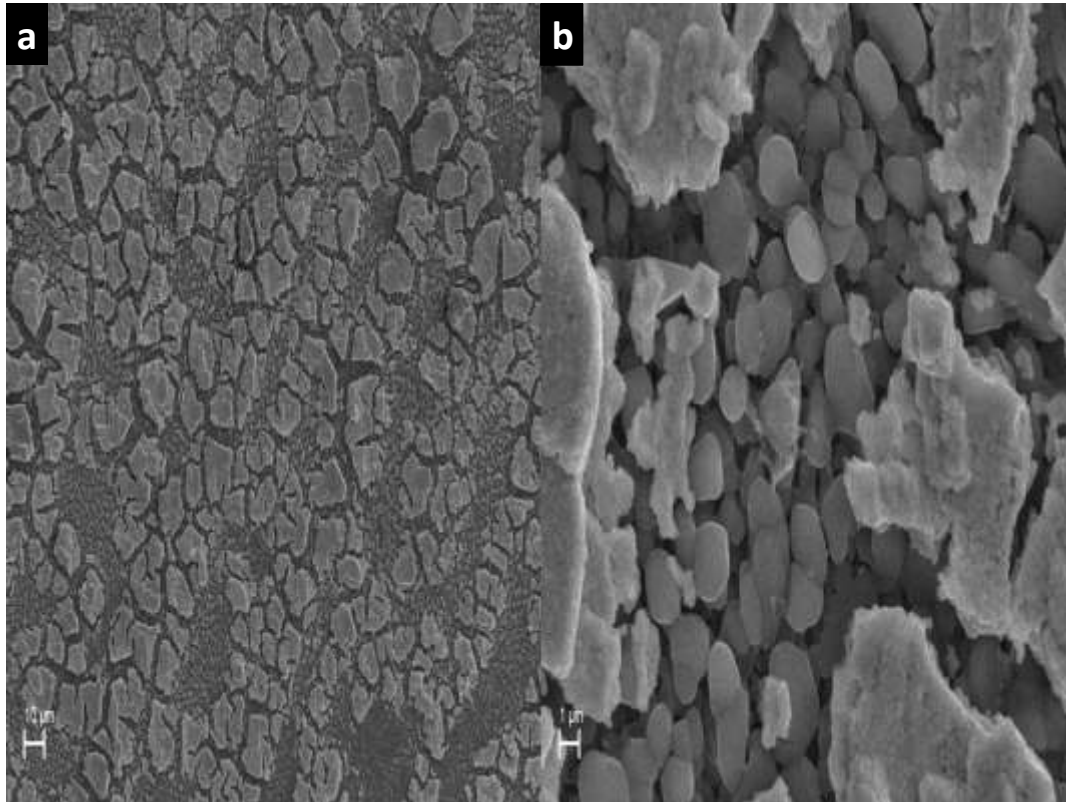


Figura 19: Micrografias com aumento de 1000x (a) e 10000x (b) dos filmes de óxido de tungstênio preparados através da conversão de filmes de tungstato de sódio obtidos a partir de uma solução que continha 10 mmol.L^{-1} de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em $2,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de DTAC.

Na Figura 20 é possível observar a formação de estruturas de dimensões nanométricas na superfície dos filmes. Essas estruturas podem formar agregados de dimensões micrométricas (Figura 20b e Figura 20c). Na Figura 20d, correspondente ao filme de óxido obtido através da deposição do sistema que continha 10 mmol.L^{-1} de tungstato de sódio em 40 mmol.L^{-1} de DTAC houve a formação de nanoestruturas com formas de discos bem regulares. O filme 20a é plano e apresenta excelente regularidade. As espessuras desses filmes variaram de $4\text{-}5 \mu\text{m}$ (Figura A1.2).

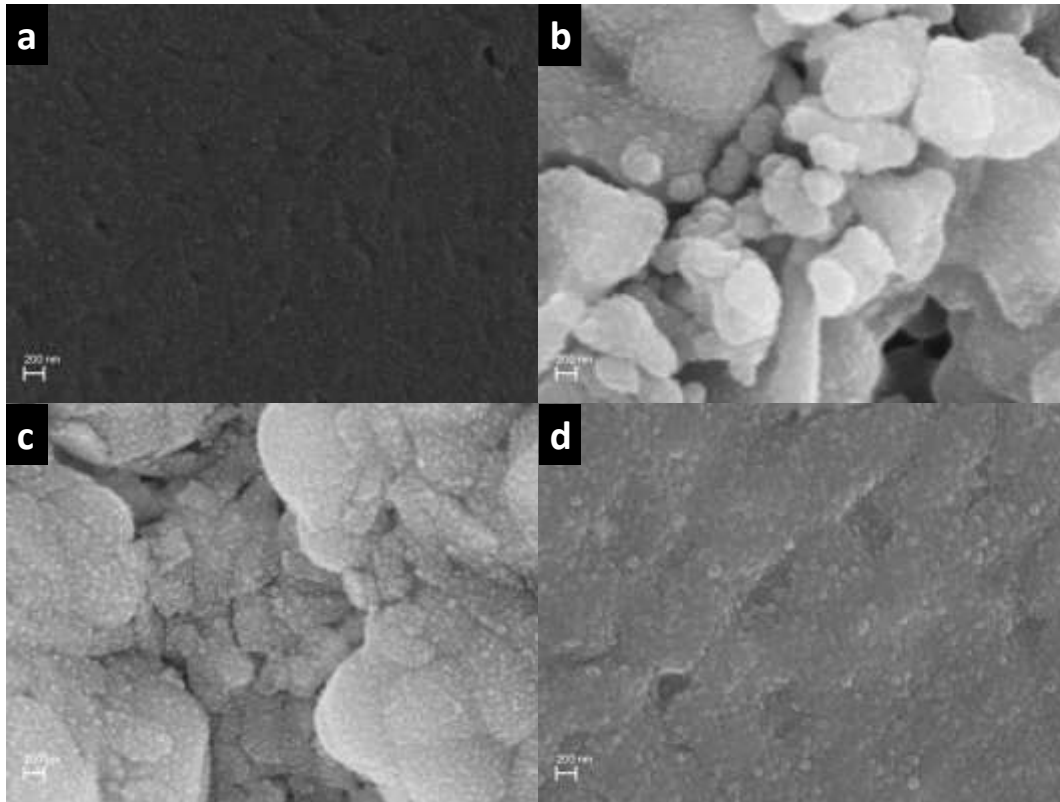


Figura 20: Micrografias com aumento 50000x dos filmes de óxido de tungstênio preparados através da conversão de filmes de tungstato de sódio obtidos a partir das soluções que continham 10 mmol.L^{-1} de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em: 2,5(a), 10(b), 20(c) e 40(d) mmol.L^{-1} de DTAC.

A distribuição do diâmetro das partículas da micrografia apresentada na Figura 19a, referentes às estruturas circulares entre as placas irregulares é mostrada na Figura 21a. Neste caso houve a formação de estruturas micrométricas na superfície do filme com diâmetro médio de $4,37 \mu\text{m}$. A Figura 21b mostra as dimensões nanométricas obtidas com o aumento da concentração do surfactante correspondente à Figura 20d. É possível observar neste caso a formação de estruturas circulares com diâmetro médio de 114 nm .

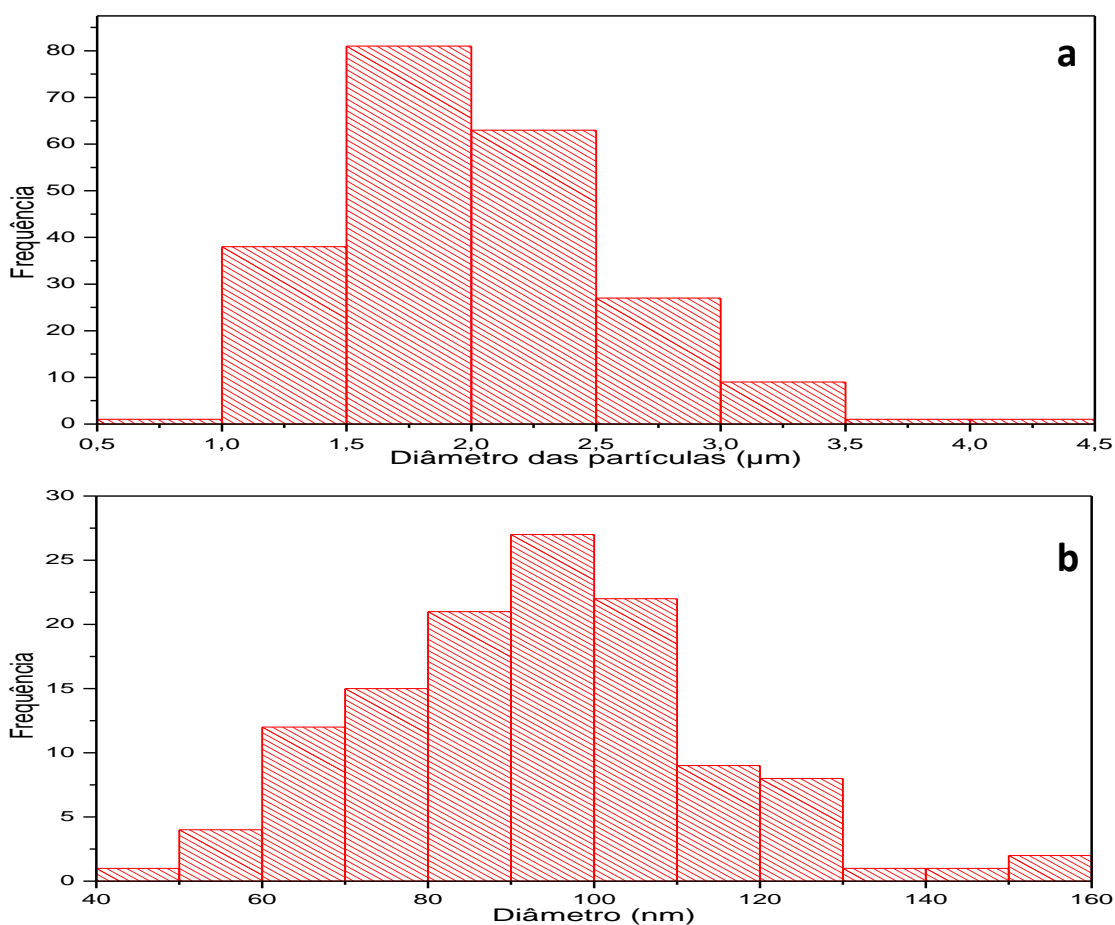


Figura 21: Distribuição do diâmetro das partículas nos filmes de óxido de tungstênio obtidos através dos sistemas que continham 10 mmol.L^{-1} de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em $2,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ (a) e 40 mmol.L^{-1} (b) de DTAC.

As estruturas formadas correspondem ao óxido de tungstênio, como pode ser observado nos espectro de EDS apresentado na Figura 22, que Neste caso, diferente do espectro de EDS apresentado na Figura 13, o elemento sódio não foi detectado. Isso aconteceu porque ao converter o filme tungstato de sódio em óxido de tungstênio, o íon sódio se dissolveu na solução de HCl e água (1:1).

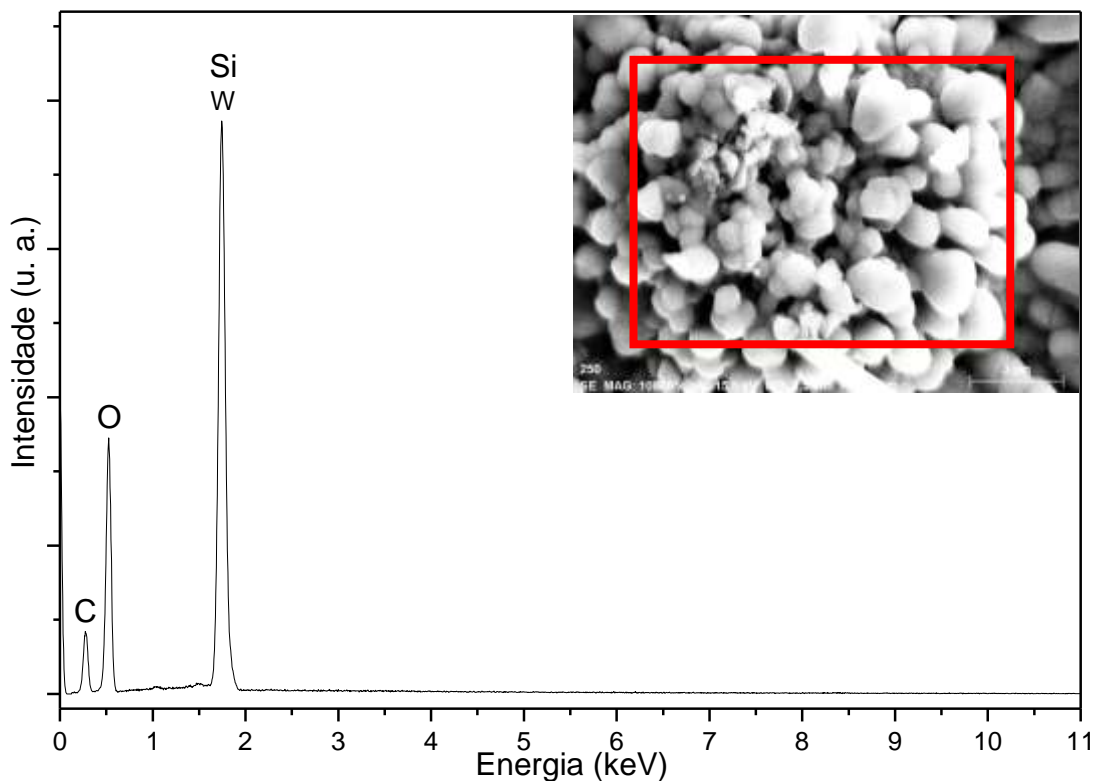


Figura 22: EDS dos filmes de óxido de tungstênio obtidos a partir da solução 10 mmol.L^{-1} $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 5 mmol.L^{-1} de DTAC.

Os espectros Raman apresentados na Figura 23 mostram que os filmes obtidos através dos sistemas que continham baixas concentrações de DTAC, as bandas aparecem com uma maior intensidade nos espectros. Na Figura 23a, além das bandas característica do substrato, já discutidas no item 5.3, aparece também bandas em 268 , 713 e 805 cm^{-1} . A banda em 268 corresponde à flexão da ligação $\text{O-W}^{\text{VI}}\text{-O}$ e as bandas em 713 e 805 cm^{-1} correspondem ao estiramento da ligação $\text{O-W}^{\text{VI}}\text{-O}$ [43, 106]. Na Figura 23b é possível observar bandas em 228 , 352 e 420 cm^{-1} . A banda em 228 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento das ligações $\text{W}^{\text{VI}}\text{-O-W}^{\text{VI}}$ [103] e as bandas em 352 e 420 cm^{-1} correspondem à vibração da ligação das moléculas de água ao tungstênio $\nu(\text{W}^{\text{VI}}\text{-H}_2\text{O})$ [103, 105].

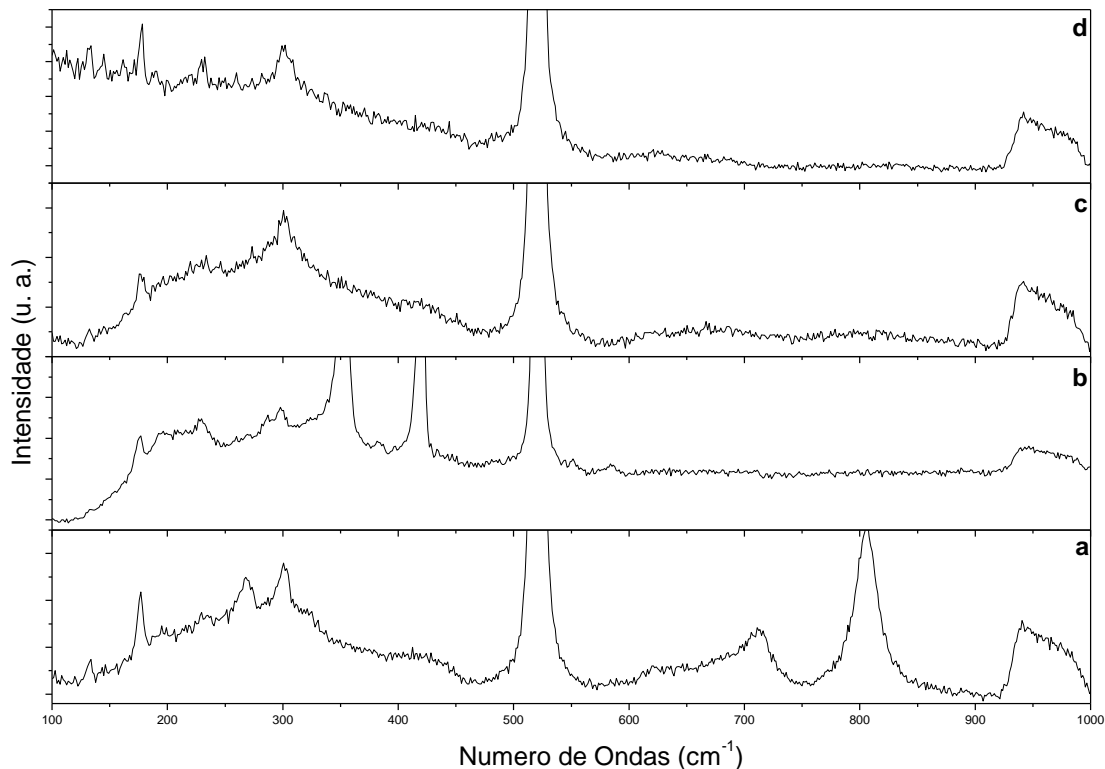


Figura 23: Espectros de Raman dos filmes de óxido de tungstênio preparados a partir de solução 10 mmol.L^{-1} de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em: 2,5 (a), 10 (b), 20 (c) e 40 (d) mmol.L^{-1} de DTAC, após tratamento com HCl e calcinação à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3h.

A Figura 24 apresenta espectros de RBS dos filmes de óxido de tungstênio. Os sinais do oxigênio, Si de superfície e W podem ser vistos em 659 keV, 1020 keV e 1651 keV, respectivamente. Um segundo sinal do silício em profundidade é mostrado em energias 988 e 995 keV nas Figuras 24b e d, respectivamente. Este tipo de comportamento é característico de filmes porosos. Nas Figuras 24b e 24c o segundo sinal do tungstênio, que aparece nos espectros da Figura 16, que nos espectros dos filmes de tungstato foi atribuído aos diferentes tamanhos das partículas presentes no filme, não foi observado. Esse comportamento pode ser atribuído a uma homogeneização do tamanho de partícula dos filmes tratados com HCl. Assim como foi observado na análise de EDS, apresentada na Figura 22, o sinal do sódio, que deveria estar em 895 keV não foi observado nos filmes.

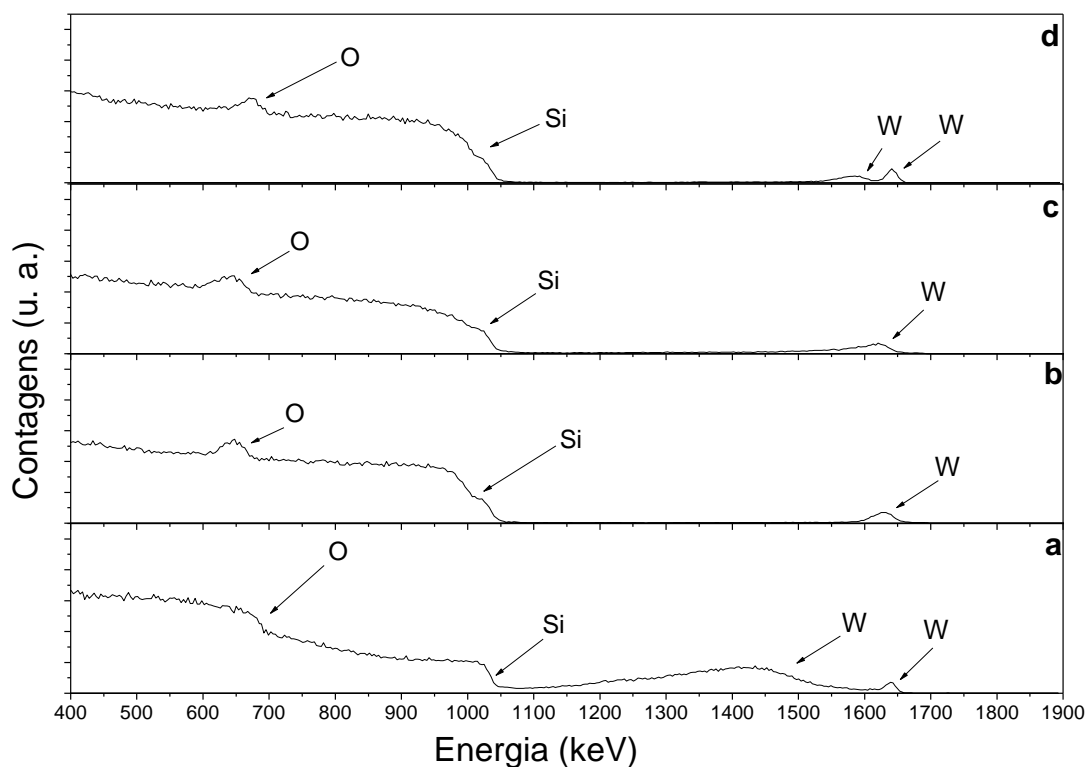


Figura 24: Espectros de RBS obtidos com 1800 keV He⁺, ângulo de incidência 0° e detecção 15°, dos filmes de óxido de tungstênio obtidos a partir dos sistemas 10 mmol.L⁻¹ Na₂WO₄.2H₂O em 2,5 (a), 10 (b), 20 (c) e 40 (d) mmol.L⁻¹ de DTAC.

Os difratogramas de raios X dos filmes de óxido de tungstênio, Figura 25, não apresentam parte dos picos que caracterizaram o tungstato de sódio. Esta observação está de acordo com as análises de EDS e RBS que leva a concluir que não há tungstato de sódio remanescente nos filmes, após o processo de obtenção do óxido de tungstênio.

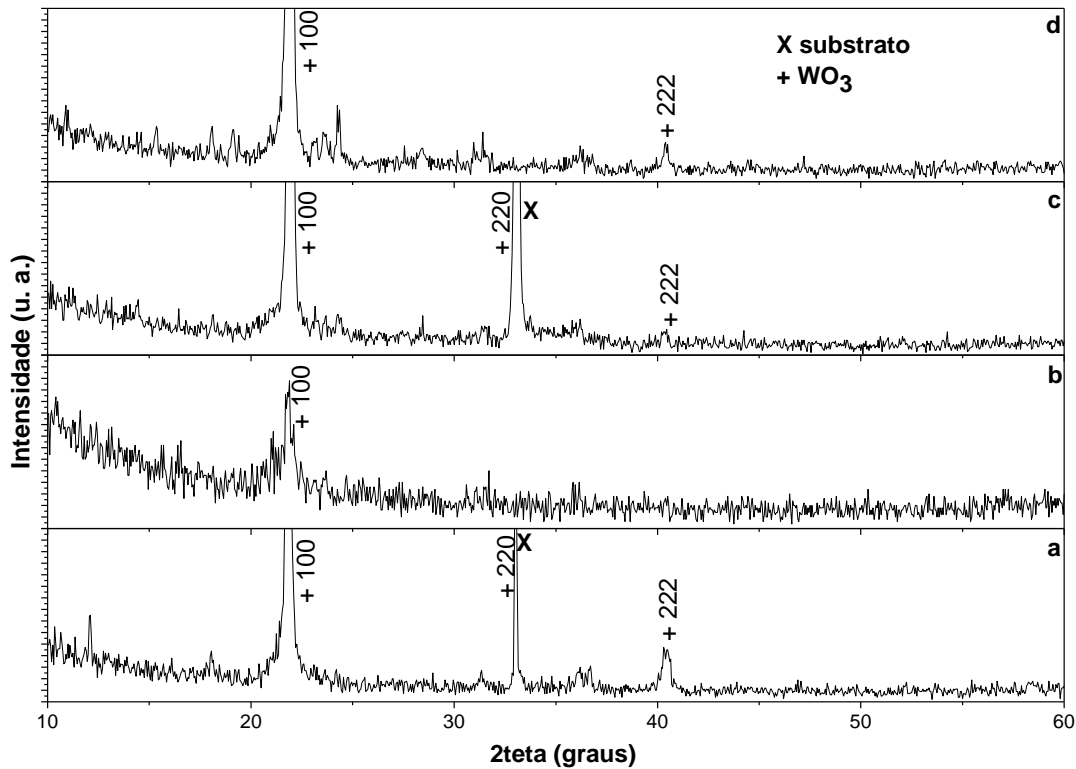


Figura 25: DRX dos filmes de óxido de tungstênio obtidos a partir dos sistemas precursores contendo 10 mmol.L^{-1} de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 2,5 (a), 10 (b), 20 (c) e 40 (d) mmol.L^{-1} de DTAC. Passo $0.05^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ radiação $\text{K}\alpha$ do Cu $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$.

Os difratogramas, Figura 25, mostram que os filmes de óxido de tungstênio contém fase cristalina cúbica (WO_3 , JCPDS: 46-1096). O tamanho dos cristais variaram de 14 a 22 nm.

5.3.2 Atividade fotocatalítica dos filmes de óxido de tungstênio obtidos a partir da conversão dos filmes de tungstato de sódio

Para definir a ordem de reação em relação ao peróxido de hidrogênio, utilizou-se o método das velocidades iniciais utilizando a Equação 7.

$$v = k \cdot C_{AM}^\alpha \cdot C_{H_2O_2}^\beta \quad (7)$$

Manteve-se a concentração de alaranjado de metila constante e variou-se a concentração de peróxido (Equação 8).

$$v_0 = k' C_{H_2O_2}^\beta \quad (8)$$

Onde v_0 é a velocidade inicial da reação (tomada nos primeiros segundos de exposição à luz), $C_{H_2O_2}$ é a concentração inicial de peróxido. O valor de β definiu a ordem da reação em relação ao peróxido de hidrogênio através do coeficiente angular do gráfico plotado levando em consideração a Equação 9.

$$\log(v) = \log(k) + \beta \cdot \log(C_{H_2O_2}) \quad (9)$$

O gráfico mostrado na Figura 26a corresponde ao comportamento do alaranjado de metila em função do tempo para diferentes concentrações de H_2O_2 . Calculou-se a velocidade nos momentos iniciais de reação cobrindo dois minutos de reação. A seguir foi graficado o $\log(v_0)$ versus $\log(C)$ (Figura 26b). A inclinação com $R=0,98$ deu um coeficiente angular de 2. Com isso podemos afirmar que a reação é de 2ª ordem em relação ao peróxido de hidrogênio [107].

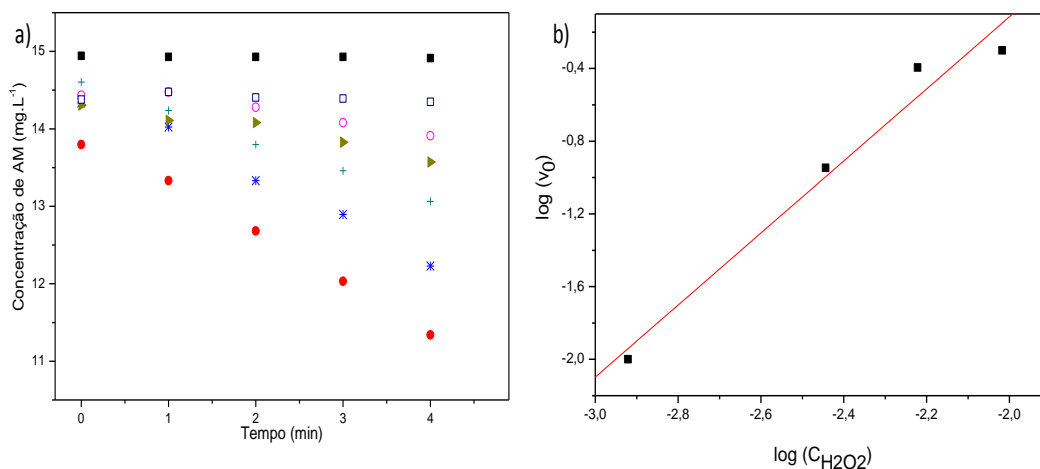


Figura 26: Comportamento da concentração de alaranjado de metila em função do tempo na presença de diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (a) e gráfico $\log(v_0)$ versus $\log(H_2O_2)$ (b).

De posse da informação sobre a ordem de reação em relação ao peróxido de hidrogênio, e tendo como objetivo a determinação do efeito do catalisador sobre a velocidade de reação, optamos por utilizar o peróxido de hidrogênio na sua menor concentração com o objetivo de tê-lo apenas como um iniciador. O uso de maiores concentrações de peróxido prejudicaria a avaliação do catalisador influenciando diretamente no processo de degradação do alaranjado de metila (Figura A2.1).

Os filmes obtidos através da formação de tungstato e conversão dos filmes a ácido tungstico foram avaliados para as concentrações de 10 e 40 mmol.L⁻¹ de DTAC e os resultados estão mostrados na Figura 27.

A Figura 27 mostra a concentração de uma solução de alaranjado de metila/H₂O₂ ($1,2 \times 10^{-3}$ %) em função do tempo quando irradiada por uma lâmpada UVC de 11 W na ausência e na presença de filmes de óxido de tungstênio e também na presença do filme, mas sem irradiação de luz.

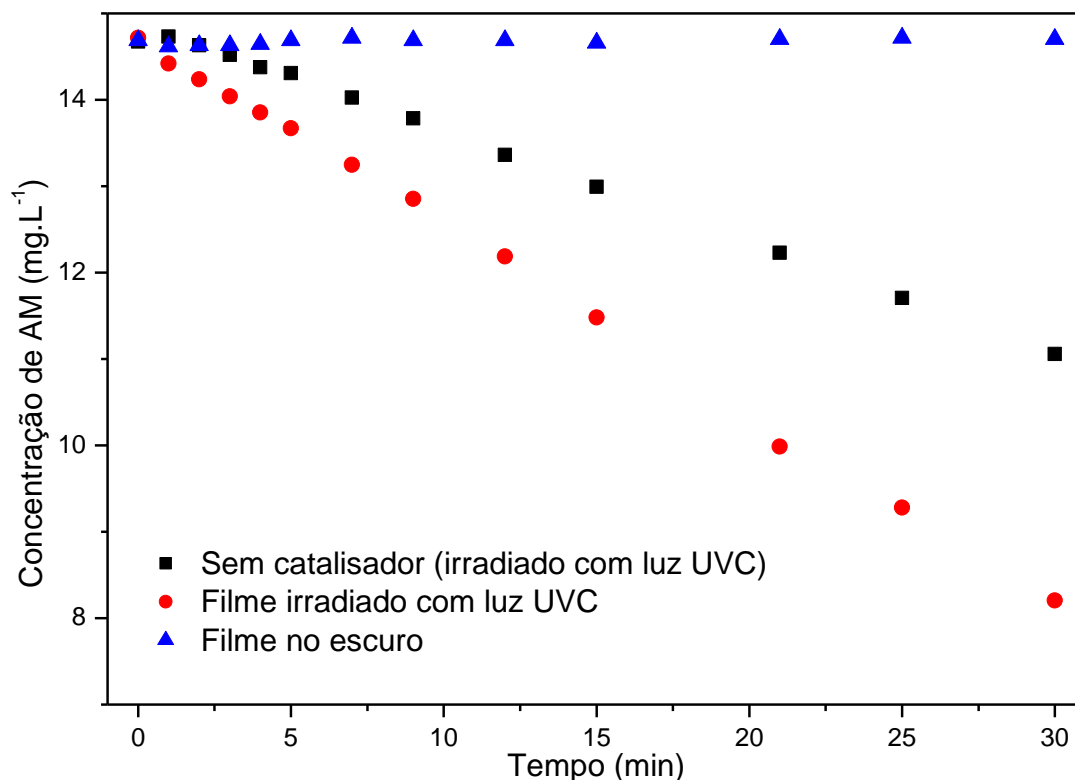


Figura 27: Concentração da solução de alaranjado de metila (15 mg.L^{-1}) na presença de H_2O_2 ($1,2 \times 10^{-3} \%$) em função do tempo. A degradação do corante foi avaliada na ausência de catalisador e irradiado com luz UVC, na presença de filme de óxido de tungstênio obtidos a partir da solução que continha 10 mmol.L^{-1} de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 40 mmol.L^{-1} de DTAC e irradiado com luz UVC e sem irradiação de luz UVC.

É possível observar através da Figura 27 que na ausência de luz não houve redução da concentração do corante na solução. Podemos inferir que o AM não foi adsorvido pelos filmes de óxido de tungstênio e que a redução da concentração que observamos nas amostras irradiadas com a luz é devido ao processo de fotodegradação.

Com isso podemos concluir que a presença de luz UVC foi fundamental para a degradação do corante de alaranjado de metila. A reação é de ordem zero, pois é possível observar que a velocidade da reação é independente da concentração do alaranjado de metila, como se pode ser observado nas retas. As constantes de velocidades da reação foram

calculadas através dos coeficientes angulares das retas. A constante de velocidade encontrada foi de $3,97 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ para o sistema AM/H₂O₂ sem o catalisador e irradiado com luz, de $6,72 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ para o sistema AM/H₂O₂ em presença do filme de óxido de tungstênio obtido através do sistema formado por Na₂WO₄.2H₂O 10 mmol.L⁻¹ e 40 mmol.L⁻¹ de DTAC e irradiado com luz.

5.4 Caracterização dos sistemas aquosos contendo Na₂WO₄.2H₂O 20 mmol.L⁻¹ em diferentes concentrações de DTAC

De modo semelhante ao que foi observado nos sistemas contendo 10 mmol.L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O, os sistemas contendo 20 mmol.L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O apresentaram pH= 7,5, Figura 28, não variando com o aumento da concentração de DTAC.

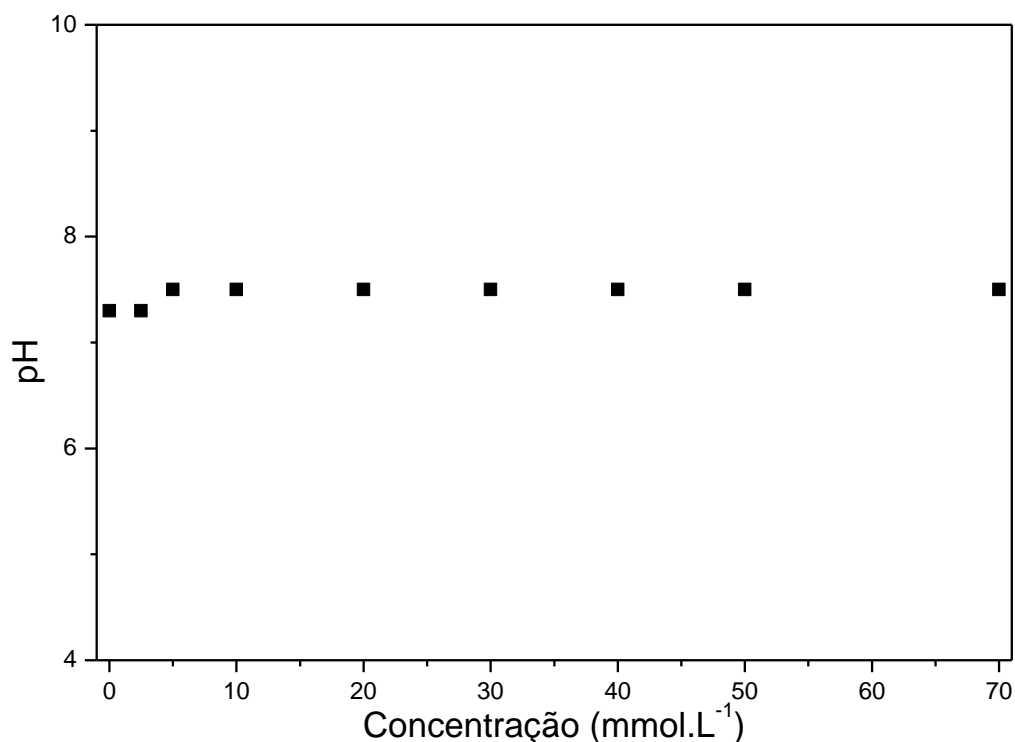


Figura 28: pH em função da concentração para sistemas aquosos contendo 20 mmol. L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O em diferentes concentrações de DTAC na temperatura de 25 °C.

É possível observar através da Figura 29 que, mesmo aumentando a concentração de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de 10 para 20 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ não há variação significativa da viscosidade entre os sistemas. Neste caso, a viscosidade ficou em torno de $9,3 \times 10^{-4} \text{Pa} \cdot \text{s}$, aproxima aos resultados obtidos nos sistemas com 10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de tungstato de sódio (seção 5.2). Com isso não foi possível obter a cmc pela medida de viscosidade.

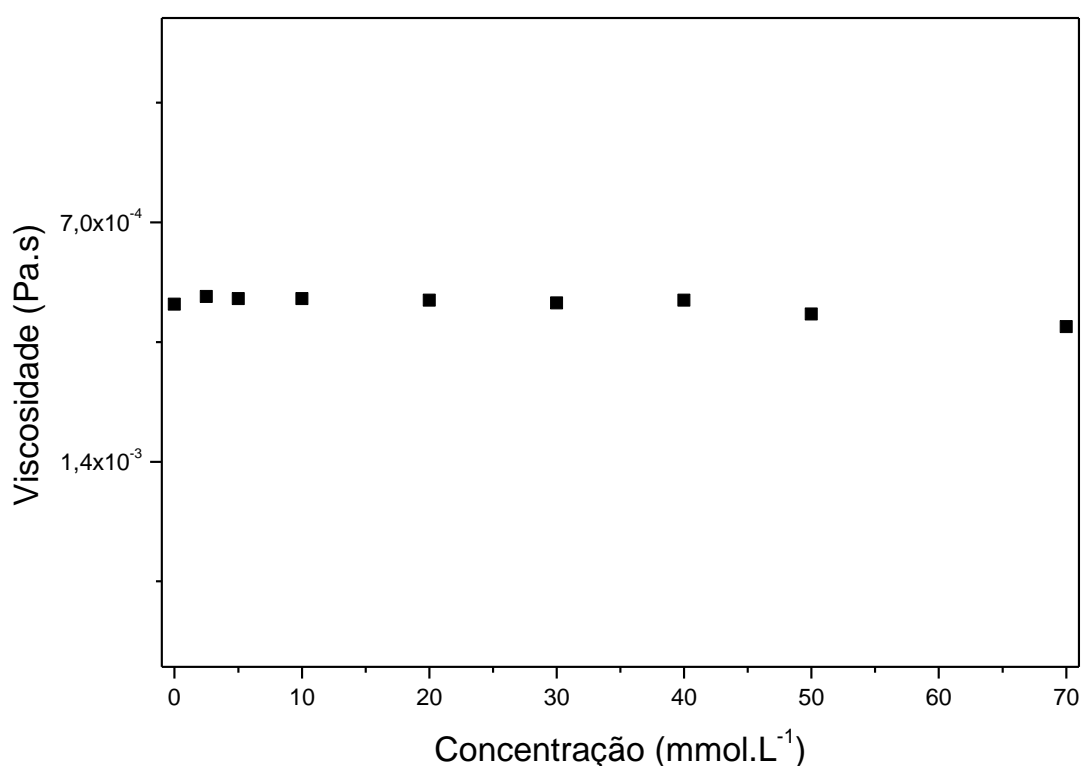


Figura 29: Viscosidade em função da concentração para sistemas aquosos contendo 20 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em diferentes concentrações de DTAC na temperatura de 25 °C.

A cmc desses sistemas foi obtida através das medidas de condutividade, Figura 30. Em relação aos sistemas contendo 10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, não houve alteração, pois igualmente ao sistema anterior, a cmc ficou em torno de 9,88 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, portanto menor que a cmc do DTAC em água é 22 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

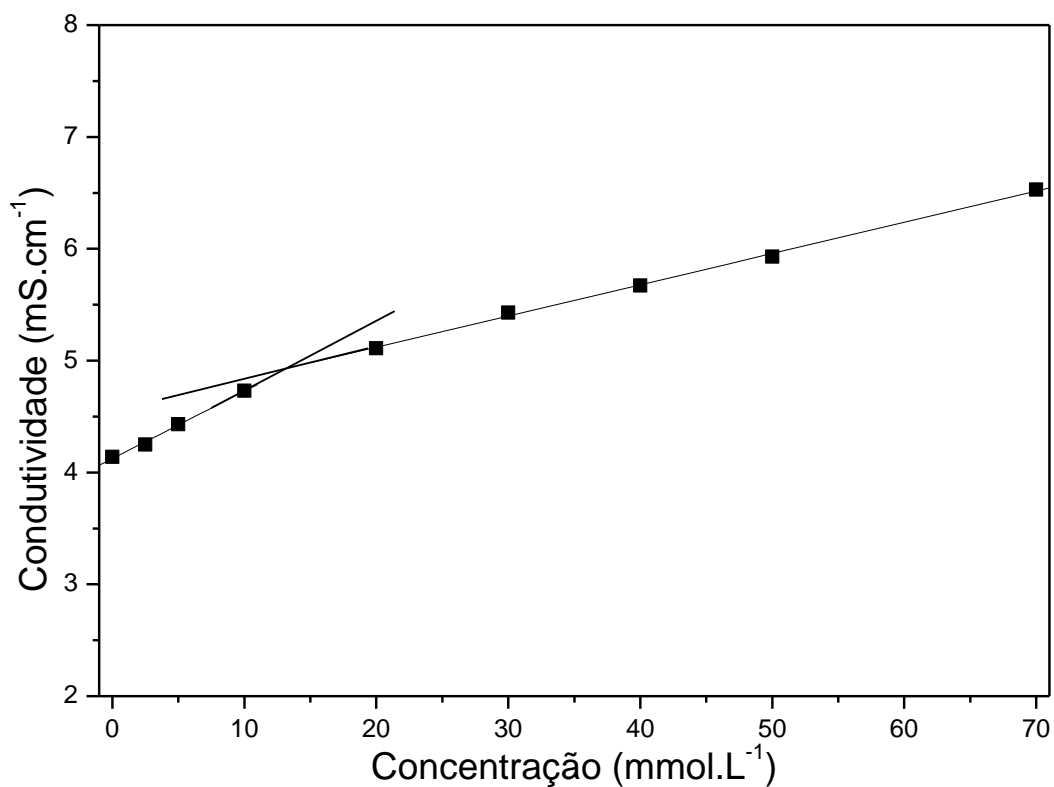


Figura 30: Conduividade para sistemas aquosos contendo 20 mmol.L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O em diferentes concentrações de DTAC na temperatura de 25 °C.

A Tabela 7 mostra os dados referente aos sistemas contendo tungstato de sódio 20 mmol.L⁻¹ e DTAC obtidos através das medidas de conduividade.

$$x = \frac{12,2657 \cdot 10^{-3}}{12,2657 \cdot 10^{-3} + 0,01 + 55,55} = 2,21 \cdot 10^{-4}$$

Tabela 7: Resultados obtidos através das medidas de condutividade dos sistemas formados por $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 20 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ e DTAC.

Sistema	S ₁	S ₂	α	β	cmc ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	R	ΔG°_a (kJ. $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	K
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ + DTAC	0,060	0,028	0,46	0,54	9,88	0,99	-32.860	$5,75 \times 10^5$

O valor de ΔG°_a para esses sistemas não mostrou diferença significativa em comparação aos sistemas contendo tungstato de sódio 10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ e DTAC, que foi 32.740 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, mostrando o processo de agregação foi favorável também para este caso.

5.5 Caracterização dos filmes de óxido de tungstênio obtidos através dos sistemas contendo 20 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de tungstato de sódio dihidratado e DTAC

Os filmes de óxido de tungstênio obtidos através da acidificação dos sistemas contendo 20 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de tungstato de sódio dihidratado e DTAC até pH 1-2 e posterior deposição seguida de calcinação à temperatura de 700 °C foram analisados quanto à sua estrutura e comportamento fotocatalítico.

5.5.1 Caracterização Estrutural

A Figura 31 mostra micrografias dos filmes de óxido de tungstênio obtidos a partir dos sistemas contendo 20 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e DTAC. É possível observar que, à medida que se aumenta a concentração de DTAC nos sistemas, diminui o tamanho das estruturas formadas na superfície do filme. Observa-se também que, independente da concentração do DTAC, ocorre a formação de estrutura com dimensões nanométricas. As espessuras desses filmes ficaram entre 0,5-1 μm (Figura A1.3).

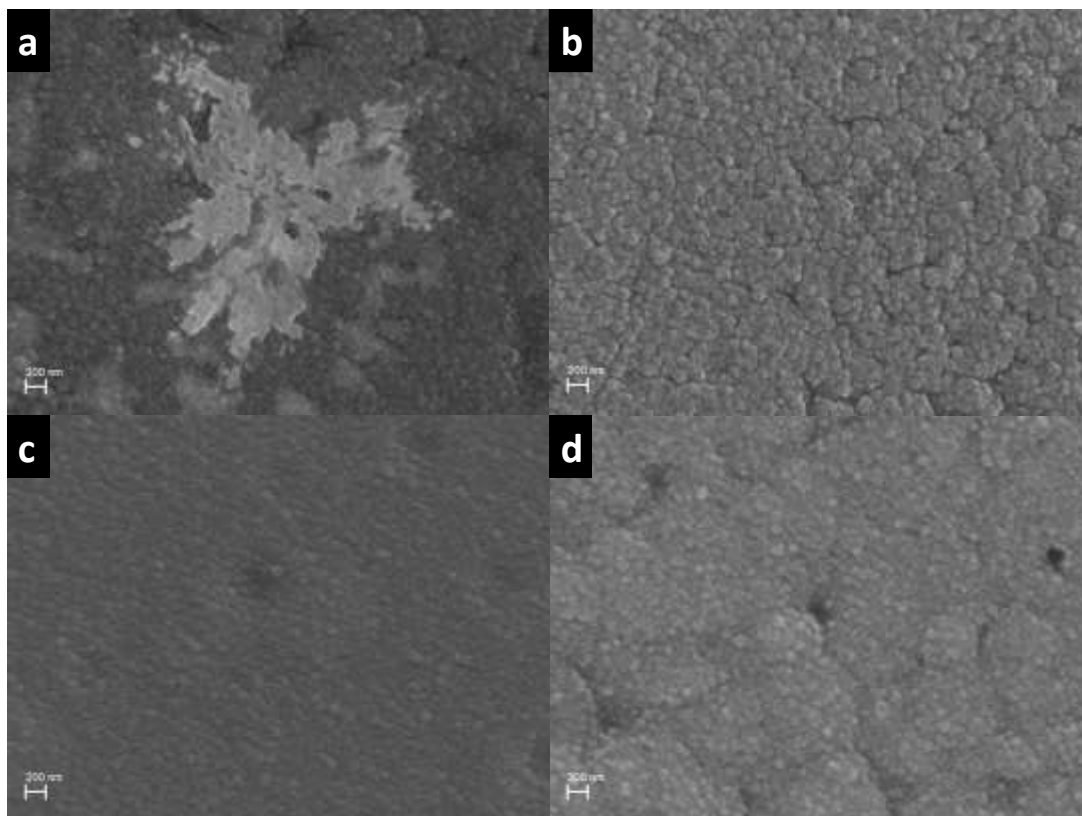


Figura 31: Micrografias com aumento 50000x dos filmes de óxido de tungstênio obtidos através da dos sistemas aquosos contendo 20 mmol.L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O (pH 1-2) em 2,5(a), 10(b), 20(c) e 40(d) mmol.L⁻¹ de DTAC.

Observa-se a formação de predominantemente de nanodiscos regulares.

A distribuição do diâmetro das partículas na Figura 32 é referente às Figuras 31a e 31b, respectivamente. Em ambos os casos houve a formação de nanoestruturas. A maior concentração de surfactante provoca uma redução no diâmetro dos nanodiscos, por exemplo, quando se usou a concentração de 2,5 mmol.L⁻¹ de DTAC nos sistemas, o diâmetro médio dos nanodiscos foi de 95 nm e quando foram usados 10 mmol.L⁻¹ de DTAC o diâmetro médio dos nanodiscos foi de 103 nm.

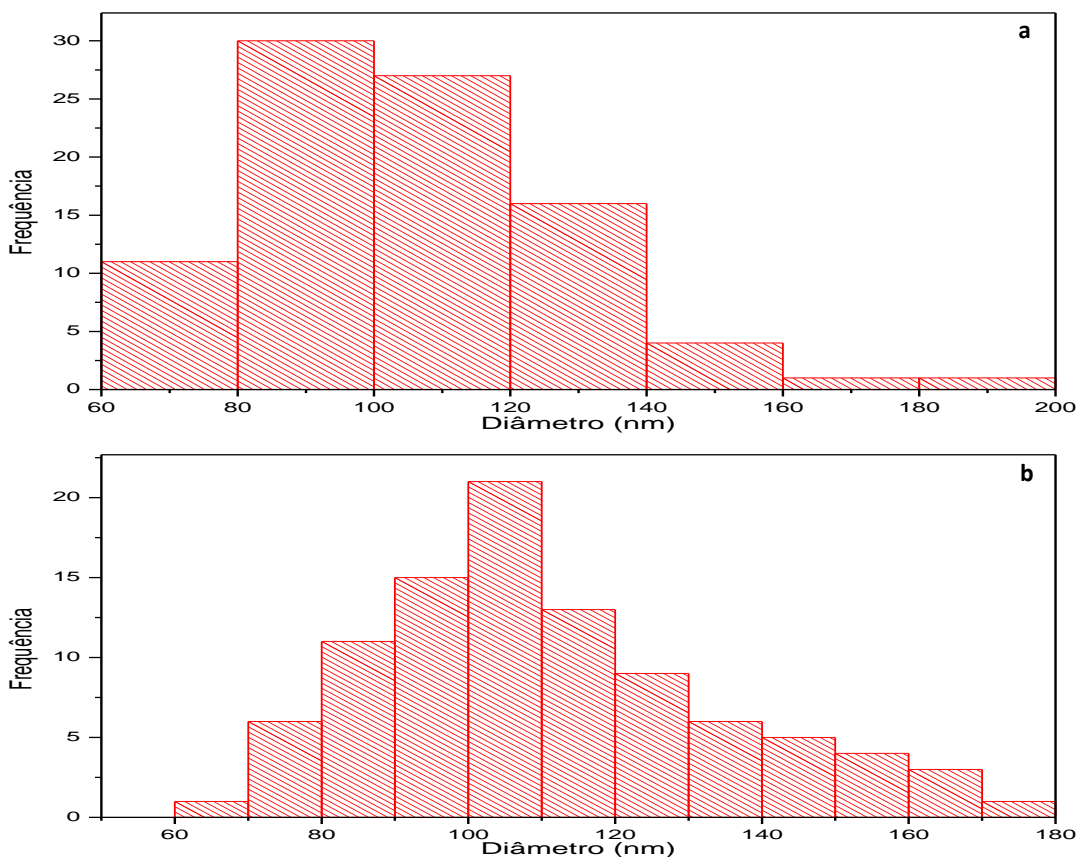


Figura 32: Distribuição do diâmetro das partículas nos filmes de óxido de tungstênio obtidos através dos sistemas que continham 20 mmol.L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O em 2,5 mmol.L⁻¹ (a) e 40 mmol.L⁻¹ (b) de DTAC.

A Figura 33 mostra um espectro de EDS do filme de óxido de tungstênio obtido a partir do sistema contendo 20 mmol.L⁻¹ de DTAC (cuja micrografia encontra-se no inserto). Na região onde foi analisado foram detectados os elementos W, O, Si, Na e C. Neste caso a detecção do sódio residual é esperada, pois nos filmes foram depositados a partir do sistema contendo ácido tungstico, originado da acidificação das soluções aquosas de tungstato de sódio.

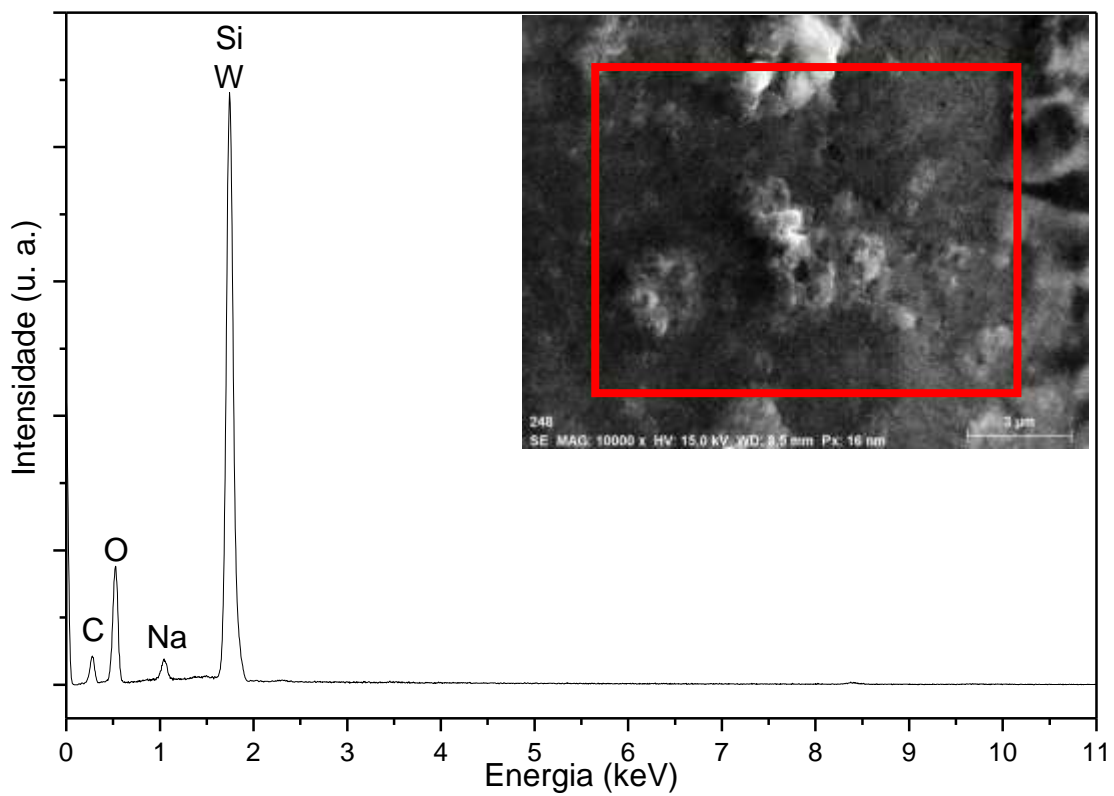


Figura 33: EDS do filme de óxido de tungstênio obtido a partir de solução que continha $20 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 10 mmol.L^{-1} de DTAC.

Na Figura 34a são apresentados espectros Raman. É possível observar somente as bandas referentes ao substrato utilizado. Na Figura 34b e 34c há a presença da banda 230 cm^{-1} e na Figura 34d é possível observar as bandas em $230, 352$ e 418 cm^{-1} . A banda em 230 cm^{-1} corresponde a vibração das ligações $\nu(\text{W}^{\text{VI}}\text{-O-W}^{\text{VI}})$ [103] e as bandas em 352 e 418 cm^{-1} correspondem a vibração da ligação das moléculas de água no tungstênio $\nu(\text{W}^{\text{VI}}\text{-H}_2\text{O})$ [103, 105]. Nos espectros de Raman as bandas abaixo de 200 cm^{-1} de baixa de intensidade, difícil de ser destacada, não foram levadas em consideração, mas alguns autores atribuem essas bandas às vibrações de rede da estrutura do óxido de tungstênio [43, 104].

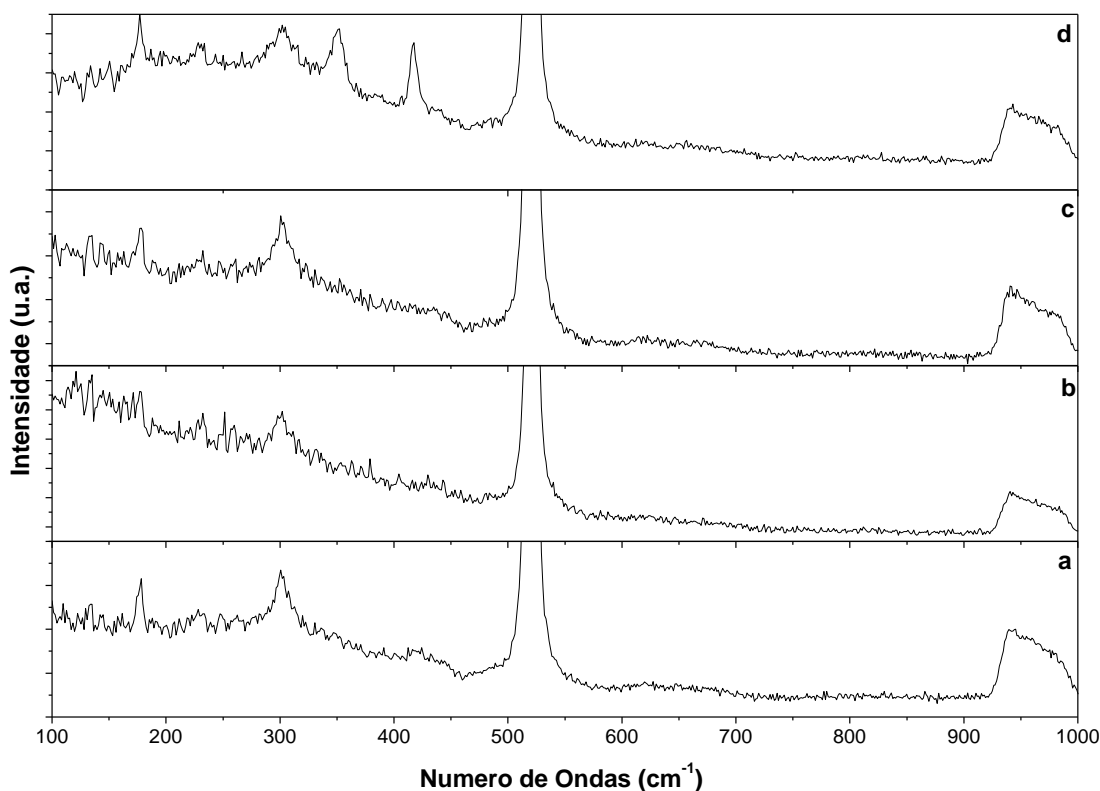


Figura 34: Espectros de Raman dos filmes de óxido de tungstênio preparados com o sistema contendo 20 mmol.L^{-1} de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em $2,5$ (a), 10 (b), 20 (c) e 40 (d) mmol.L^{-1} de DTAC e calcinados à $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 3h .

A Figura 35 mostra os difratogramas dos filmes obtidos a partir dos sistemas contendo $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com concentração de 20 mmol.L^{-1} e DTAC.

Neste caso o óxido de tungstênio obtido possui fase tetragonal (WO_3 , JCPDS: 89-8053). Já na Figura 34c há um pico em torno 13° que não foi possível identificar a que fase cristalina pertence. Neste caso o tamanho dos cristais variaram entre 21 e 25 nm.

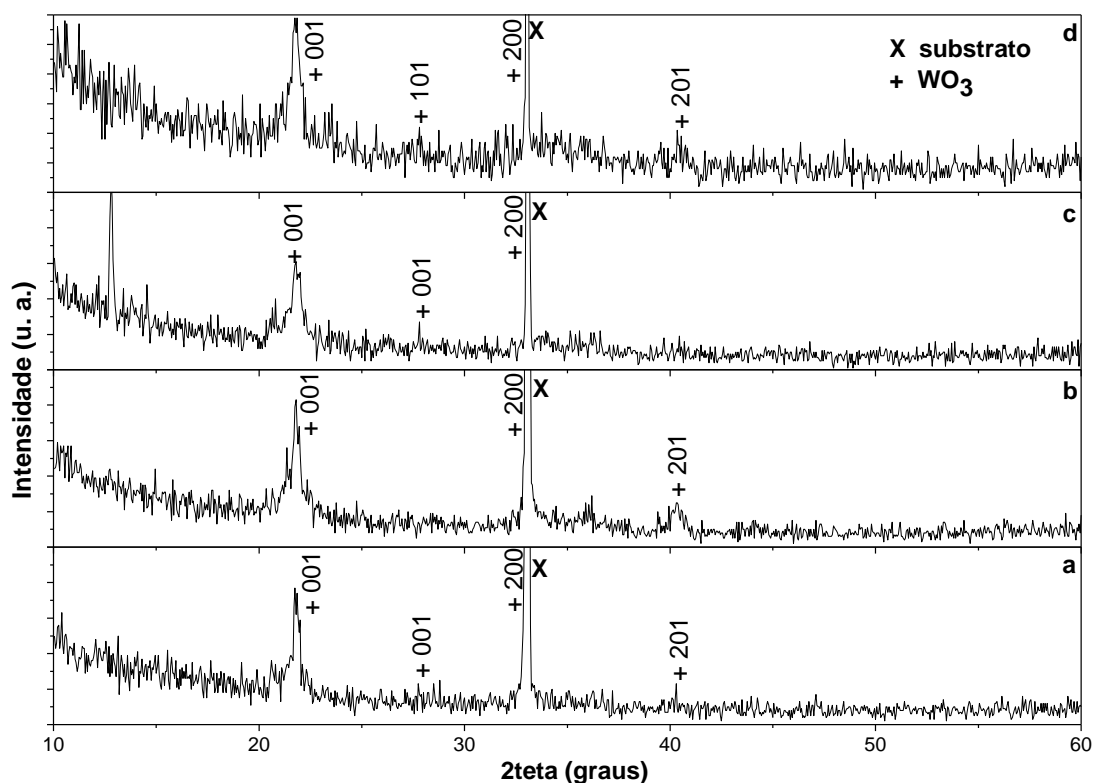


Figura 35: DRX dos filmes de óxido de tungstênio preparado com a solução que continha 20 mmol.L^{-1} de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 2,5 (a), 10 (b), 20 (c) e 40 (d) mmol.L^{-1} de DTAC após serem calcinados à 700°C . Passo $0.05^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ radiação $\text{K}\alpha$ do Cu $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$.

5.5.2 Atividade fotocatalítica dos filmes de óxido de tungstênio

A figura 36 mostra que, no escuro, não ocorre diminuição da concentração de AM com o tempo, mostrando que a adsorção do corante pelo filme pode ser desprezada nestes experimentos. Pode se observar também, através da Figura 36, que o filmes obtido através do sistema 20 mmol.L^{-1} de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 40 mmol.L^{-1} de DTAC apresentou atividade

fotocalítica, pois a solução de alaranjado de metila 15 mg.L^{-1} na presença de H_2O_2 ($1,2 \times 10^{-3} \%$) foi degradada de forma mais rapidamente quando estavam presentes os filmes de óxido de tungstênio irradiado com luz.

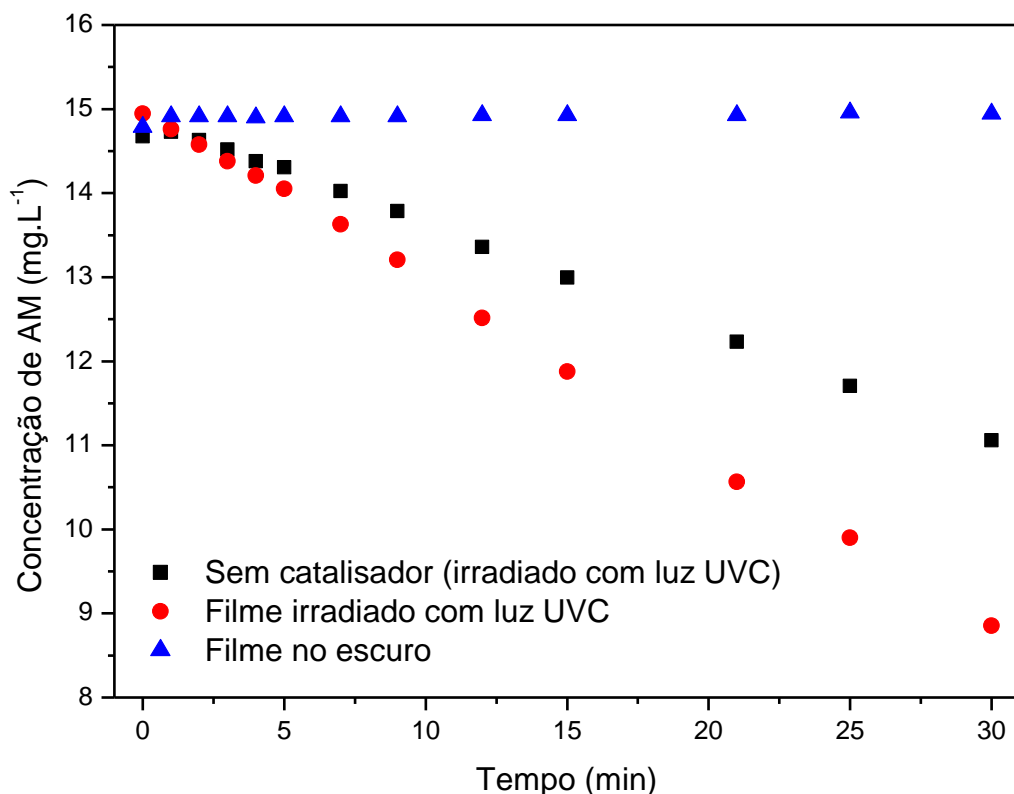


Figura 36: Concentração da solução de alaranjado de metila (15 mg.L^{-1}) na presença de H_2O_2 ($1,2 \times 10^{-3} \%$) em função do tempo. A degradação do corante foi avaliada na ausência de catalisador e irradiado com luz UVC, na presença de filme de óxido de tungstênio obtidos a partir da solução que continha 20 mmol.L^{-1} de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 40 mmol.L^{-1} de DTAC e irradiado com luz UVC e sem irradiação de luz UVC.

Este resultado é similar ao mostrado para os filmes óxido de tungstênio obtidos através da conversão de filmes de tungstato de sódio (com o sistema $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10 mmol.L^{-1} e DTAC).

A reação é de ordem zero. A constante de velocidade foide $4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ para o sistema AM/ H_2O_2 sem o catalisador e irradiado com luz e $6,42 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ para o sistema AM/ H_2O_2 em presença do filme de óxido

de tungstênio obtido através do sistema formado por $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 20 mmol.L^{-1} e 40 mmol.L^{-1} de DTAC.

Os testes para confirmarem a ordem da reação, realizados com menor concentração inicial de alaranjado de metila (7 mg.L) e mesma concentração de peróxido de hidrogênio, $1,2 \times 10^{-2} \%$, estão mostrados na Figura 37.

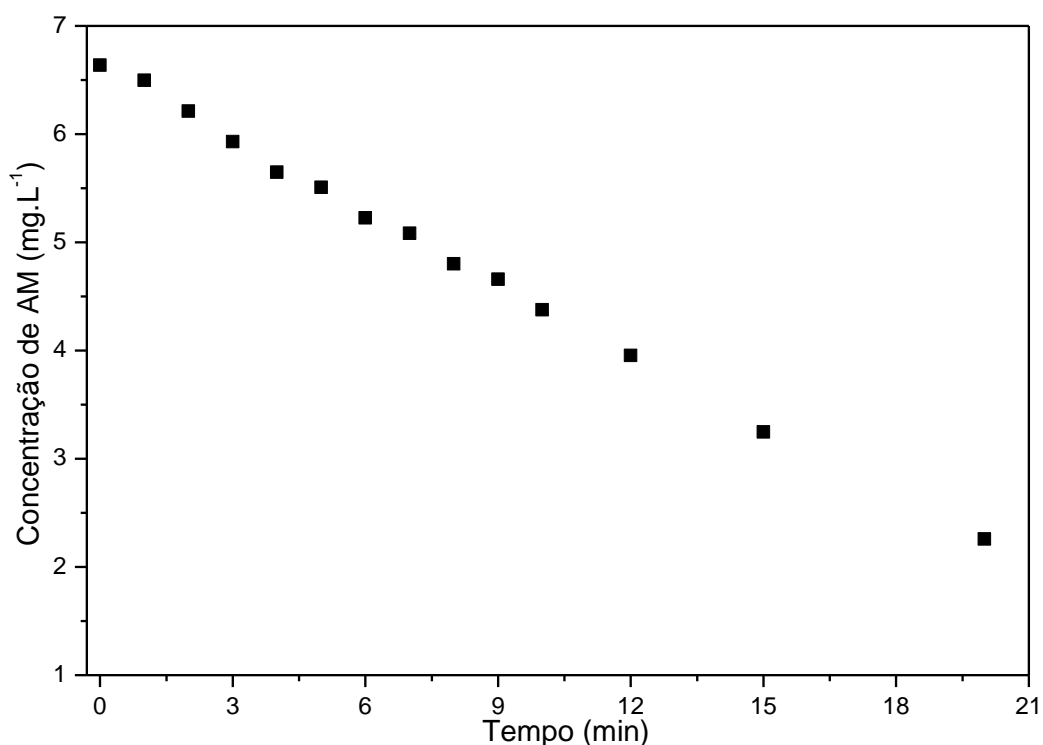


Figura 37: Concentração da solução de alaranjado de metila (7 mg.L^{-1}) na presença de H_2O_2 ($1,2 \times 10^{-3} \%$) em função do tempo na presença de filme de óxido de tungstênio obtidos a partir da solução que continha 10 mmol.L^{-1} de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 40 mmol.L^{-1} de DTAC e irradiado com luz UVC.

É possível confirmar que a reação é, de fato de ordem zero. A constante de velocidade medida foi de $7,63 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ para os testes realizados na presença do filme de óxido de tungstênio obtido a partir da deposição do sistema que continha 10 mmol.L^{-1} e $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 40 mmol.L^{-1} e irradiado com luz UVC. Não houve diferença significativa no

comportamento da degradação do alaranjado de metila quando o teste foi realizado partindo de uma menor concentração. Isso confirma que a reação é de ordem zero em relação ao alaranjado de metila.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados sistemas contendo 10 e 20 mmol.L⁻¹ Na₂WO₄.2H₂O em diferentes concentrações de DTAC. A partir desses sistemas foram obtidos filmes de óxido de tungstênio por duas metodologias: 1) a partir dos sistemas que continham 10 mmol.L⁻¹ de DTAC foram obtidos filmes de tungstato de sódio por *casting*, remoção do surfactante a 700 °C na presença de ar, conversão a ácido tungstico e, e, finalmente, calcinação filmes a 700 °C.2) a partir de sistemas contendo 20 mmol.L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O em diferentes concentrações de DTAC, a formação de ácido tungstico ocorreu por acidificação da solução e os filmes foram obtidos por *spin-coating* e convertidos a óxido de tungstênio a 700 °C na presença de ar.

Nas duas metodologias, os sistemas contendo Na₂WO₄.2H₂O e DTAC são estáveis e nenhuma variação significativa do pH e da viscosidade são observados. A cmc foi obtida através das medidas de condutividade dos sistemas. Foi verificado que a cmc do surfactante no sistema foi de 13 mmol.L⁻¹ quando se utilizou 10 mmol.L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O e de 9,88 mmol.L⁻¹ quando se utilizou 20 mmol.L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O. Os valores de ΔG° obtidos mostraram que o processo de agregação é favorável para as duas situações e são fatores importantes para a obtenção de óxido de tungstênio micro e nanoestruturados.

Os filmes de óxido de tungstênio obtidos a partir dos sistemas formado por 10 mmol.L⁻¹ e DTAC através da apresentaram nano e micro estruturas com morfologias de discos e placas. O desempenho fotocatalítico desses filmes foi avaliado através da degradação do corante alaranjado de metila. Os testes foram realizados com e sem a presença dos filmes de óxido de tungstênio. Os filmes de óxido de tungstênio obtidos a partir de 10 mmol.L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O em diferentes concentrações de DTAC apresentaram atividade fotocatalítica na degradação do alaranjado de metila, pois a velocidade de reação da degradação do corante duplicou quando no sistema havia a presença do filme de óxido de tungstênio.

Os filmes de óxido de tungstênio obtidos a partir de 20 mmol.L⁻¹ de Na₂WO₄.2H₂O em diferentes concentrações de DTAC, e acidificados antes de

serem depositados nos substratos, formaram estruturas nanométricas na forma de nanodiscos e nanoplacas. Esses filmes de óxido de tungstênio também apresentaram atividade fotocatalítica, pois a velocidade de degradação do corante duplicou quando no sistema havia a presença

Apesar de, em ambos procedimentos, o produto final ser filmes de óxido de tungstênio com atividade catalítica, o segundo procedimento é o mais adequado, pois o processo de obtenção de óxido de tungstênio ocorre em um menor número de etapas, sendo que neste caso a economia de tempo e energia no processo é bem maior. Com isso esse procedimento se torna recomendável e econômico.

7. PROPOSTA DE CONTINUIDADE

- Dar continuidade à avaliação do comportamento do sistema em meio aquoso, avaliando CMC por medidas de supressão de fluorescência e número de agregação;
- Avaliar a organização das estruturas formadas por espalhamento de raios X em ângulo rasante (SAXS);
- Avaliar o grau de lixiviação dos filmes após os testes fotocatalíticos;
- Melhorar o sistema de irradiação das amostras para determinação do rendimento quântico no processo de degradação;
- Avaliar a fotoluminescência dos filmes na região do UV-C, para determinar qual o nível de competição entre fotocatalise e fotoluminescência nesses filmes;
- Além dos procedimentos para melhorar a avaliação dos filmes, a metodologia de formação do ácido tungstico pode ser investigada na presença de outros surfactantes, de forma que garanta a solubilidade dos sistema precursor e, conseqüentemente, um crescimento homogêneo e com maior controle das estruturas.

8. REFERÊNCIAS

1. Pokhrel, S., et al., *Synthesis, Mechanism, and Gas-Sensing Application of Surfactant Tailored Tungsten Oxide Nanostructures*. *Advanced Functional Materials*, 2009. **19**(11): p. 1767-1774.
2. Salmaoui, S., et al., *Hexagonal hydrated tungsten oxide nanomaterials: Hydrothermal synthesis and electrochemical properties*. *Electrochimica Acta*, 2013. **108**: p. 634-643.
3. Balazsi, C., et al., *Nanosize hexagonal tungsten oxide for gas sensing applications*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008. **28**(5): p. 913-917.
4. Kim, C.Y., S.H. Huh, and D.H. Riu, *Formation of nano-rod sodium tungstate film by sodium ion diffusion*. *Materials Chemistry and Physics*, 2009. **116**(2-3): p. 527-531.
5. Zheng, H.D., et al., *Nanostructured Tungsten Oxide - Properties, Synthesis, and Applications*. *Advanced Functional Materials*, 2011. **21**(12): p. 2175-2196.
6. Deepa, M., et al., *Microstructural and electrochromic properties of tungsten oxide thin films produced by surfactant mediated electrodeposition*. *Applied Surface Science*, 2008. **254**(8): p. 2342-2352.
7. Papynov, E.K., et al., *Sol-gel synthesis of porous inorganic materials using "core-shell" latex particles as templates*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2013. **68**(3): p. 374-386.
8. Djaoued, Y., S. Balaji, and N. Beaudoin, *Sol-gel synthesis of mesoporous WO₃-TiO₂ composite thin films for photochromic devices*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2013. **68**: p. 516-525.
9. Li, W.Z., et al., *Platelike WO₃ from hydrothermal RF sputtered tungsten thin films for photoelectrochemical water oxidation*. *Materials Letters*, 2012. **84**: p. 41-43.
10. Govender, M., et al., *Formation of tungsten oxide nanostructures by laser pyrolysis: stars, fibres and spheres*. *Nanoscale Research Letters*, 2011. **6**: p.1-6.
11. Huang, K., et al., *Optical, electrochemical and structural properties of long-term cycled tungsten oxide films prepared by sol-gel*. *Physica B-Condensed Matter*, 2007. **396**(1-2): p. 164-168.
12. Green, S.V., et al., *Electrochromism in sputter deposited nickel-containing tungsten oxide films*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012. **99**: p. 339-344.
13. Hakouk, K., et al., *New photoresponsive charge-transfer spiropyran/polyoxometalate assemblies with highly tunable optical properties*. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014. **2**(9): p. 1628-1641.
14. Eppig, T., J. van Bellen, and A. Langenbucher, *Characterization of a photochromic intraocular lens*. *Optics Letters*, 2014. **39**(7): p. 2040-2043.

15. Jang, W.L., et al., *Local geometric and electronic structures of gasochromic VOx films*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(10): p. 4699-4708.
16. Jang, W.L., et al., *Effects of oxygen partial pressure on structural and gasochromic properties of sputtered VOx thin films*. Thin Solid Films, 2013. **544**: p. 448-451.
17. Feng, W., G.M. Wu, and G.H. Gao, *Ordered mesoporous WO3 film with outstanding gasochromic properties*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(3): p. 585-590.
18. Hagizawa, T., et al., *Effects of distance between tungsten wire and glass substrate on particle size and photochromic characteristic of tungsten oxide prepared by electric current heating method*. 3rd International Congress on Ceramics: Advances in Electro Ceramics, 2011. **18**: p. 1-4.
19. Liu, S.X., et al., *Electrochemical performance of WO2 modified LiFePO4/C cathode material for lithium-ion batteries*. Journal of Alloys and Compounds, 2013. **561**: p. 129-134.
20. Wong, F.J. and S. Ramanathan, *Heteroepitaxy of distorted rutile-structure WO2 and NbO2 thin films*. Journal of Materials Research, 2013. **28**(18): p. 2555-2563.
21. Zhou, L., et al., *Green Synthesis of Hexagonal-Shaped WO3 center dot 0.33H(2)O Nanodiscs Composed of Nanosheets*. Crystal Growth & Design, 2008. **8**(11): p. 3993-3998.
22. Boudreau, R.A. and H.M. Haendler, *non-aqueous synthesis of a highly photochromic tungstic acid*. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 1982. **12**(5): p. 611-620.
23. Nogueira, H.I.S., et al., *Synthesis and characterization of tungsten trioxide powders prepared from tungstic acids*. Materials Research Bulletin, 2004. **39**(4-5): p. 683-693.
24. Hariharan, V., M. Parthibavarman, and C. Sekar, *Synthesis of tungsten oxide (W18O49) nanosheets utilizing EDTA salt by microwave irradiation method*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(14): p. 4788-4792.
25. Azimirad, R., P. Khosravi, and A.Z. Moshfegh, *Synthesis of W17O47 nanothick plates with preferred orientation and their photocatalytic activity*. Surface and Interface Analysis, 2011. **43**(11): p. 1397-1402.
26. Liu, G., et al., *Enhancement of visible-light-driven O-2 evolution from water oxidation on WO3 treated with hydrogen*. Journal of Catalysis, 2013. **307**: p. 148-152.
27. Di Valentin, C., F.G. Wang, and G. Pacchioni, *Tungsten Oxide in Catalysis and Photocatalysis: Hints from DFT*. Topics in Catalysis, 2013. **56**(15-17): p. 1404-1419.
28. Lai, C.W., *Photocatalysis and Photoelectrochemical Properties of Tungsten Trioxide Nanostructured Films*. Scientific World Journal, 2014.
29. Sui, C.H., et al., *Fabrication of tungsten oxide microfibers with photocatalytic activity by electrospinning from PVA/H3PW12O40 gel*. Applied Surface Science, 2011. **257**(20): p. 8600-8604.
30. Gratzel, M., *Photoelectrochemical cells*. Nature, 2001. **414**: p. 338-344.

31. Pal, S. and C. Jacob, *Novel technique for large scale production of spherical tungsten oxide nanoparticles*. Journal of Materials Science, 2006. **41**(17): p. 5429-5432.
32. Aravinth, S., et al., *Generation and characterization of nano tungsten oxide particles by wire explosion process*. Materials Characterization, 2011. **62**(2): p. 248-255.
33. Senguttuvan, T.D., et al., *Gas sensing properties of nanocrystalline tungsten oxide synthesized by acid precipitation method*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2010. **150**(1): p. 384-388.
34. Li, X.L., J.F. Liu, and Y.D. Li, *Large-scale synthesis of tungsten oxide nanowires with high aspect ratio*. Inorganic Chemistry, 2003. **42**(3): p. 921-924.
35. Correa, D.S., et al., *Tungsten Oxide Thin Films Grown by Thermal Evaporation with High Resistance to Leaching*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2014. **25**(5): p. 822-830.
36. Ko, R.M., et al., *The evolution of tungsten oxide nanostructures from nanowires to nanosheets*. Crystengcomm, 2009. **11**(8): p. 1529-1531.
37. Lai, C.W. and S. Sreekantan, *Incorporation of WO₃ species into TiO₂ nanotubes via wet impregnation and their water-splitting performance*. Electrochimica Acta, 2013. **87**: p. 294-302.
38. Sviridov, D.V. and A.I. Kulak, *ELECTROCHEMICAL AND RUTHERFORD BACKSCATTERING STUDY OF THERMALLY CRYSTALLIZED TUNGSTEN TRIOXIDE ANODIC FILMS*. Thin Solid Films, 1991. **198**(1-2): p. 191-198.
39. Kwong, W.L., N. Savvides, and C.C. Sorrell, *Electrodeposited nanostructured WO₃ thin films for photoelectrochemical applications*. Electrochimica Acta, 2012. **75**: p. 371-380.
40. Biswas, S.K. and J.O. Baeg, *A facile one-step synthesis of single crystalline hierarchical WO₃ with enhanced activity for photoelectrochemical solar water oxidation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(8): p. 3177-3188.
41. Cattaneo, D., et al., *In situ STM of pulsed laser nanostructured deposits: First stages of film formation*. Applied Surface Science, 2007. **253**(19): p. 7917-7921.
42. Sone, B.T., et al., *Synthesis and structural characterization of tungsten trioxide nanoplatelet-containing thin films prepared by Aqueous Chemical Growth*. Thin Solid Films, 2012. **522**: p. 164-170.
43. Santato, C., et al., *Crystallographically oriented Mesoporous WO₃ films: Synthesis, characterization, and applications*. Journal of the American Chemical Society, 2001. **123**(43): p. 10639-10649.
44. Guidi, V., et al., *Aqueous and alcoholic syntheses of tungsten trioxide powders for NO₂ detection*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2004. **100**(1-2): p. 277-282.
45. Solarska, R., B.D. Alexander, and J. Augustynski, *Electrochromic and photoelectrochemical characteristics of nanostructured WO₃ films prepared by a sol-gel method*. Comptes Rendus Chimie, 2006. **9**(2): p. 301-306.

46. Cai, G.F., et al., *Hierarchical structure Ti-doped WO₃ film with improved electrochromism in visible-infrared region*. Rsc Advances, 2013. **3**(19): p. 6896-6905.
47. Pang, H.F., et al., *Hierarchical structured tungsten oxide nanocrystals via hydrothermal route: microstructure, formation mechanism and humidity sensing*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2013. **112**(4): p. 1033-1042.
48. Jiao, Z.H., et al., *Hydrothermally grown nanostructured WO₃ films and their electrochromic characteristics*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2010. **43**: p. 1-6
49. Yang, T.S., Y. Zhang, and C. Li, *Large scale production of spherical WO₃ powder with ultrasonic spray pyrolysis assisted by sol-gel method for hydrogen detection*. Ceramics International, 2014. **40**(1): p. 1765-1769.
50. Caruso, T., et al., *Thermally induced evolution of sol-gel grown WO₃ films on ITO/glass substrates*. Applied Surface Science, 2014. **297**: p. 195-204.
51. Li, Q.H., et al., *Cylindrical stacks and flower-like tungsten oxide microstructures: Controllable synthesis and photocatalytic properties*. Ceramics International, 2014. **40**(3): p. 4969-4973.
52. Patil, V.B., et al., *Oxalic acid induced hydrothermal synthesis of single crystalline tungsten oxide nanorods*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **590**: p. 283-288.
53. Kida, T., et al., *WO₃ Nano lamella Gas Sensor: Porosity Control Using SnO₂ Nanoparticles for Enhanced NO₂ Sensing*. Langmuir, 2014. **30**(9): p. 2571-2579.
54. Gimeno-Fabra, M., et al., *Continuous flow synthesis of tungsten oxide (WO₃) nanoplates from tungsten (VI) ethoxide*. Chemical Engineering Journal, 2013. **226**: p. 22-29.
55. Kim, C.Y., et al., *WO₃ thin film coating from H₂O-controlled peroxotungstic acid and its electrochromic properties*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2010. **53**(2): p. 176-183.
56. Bertus, L.M., A. Enesca, and A. Duta, *Influence of spray pyrolysis deposition parameters on the optoelectronic properties of WO₃ thin films*. Thin Solid Films, 2012. **520**(13): p. 4282-4290.
57. Baker, A.P., S.N.B. Hodgson, and M.J. Edirisinghe, *Production of tungsten oxide coatings, via sol-gel processing of tungsten anion solutions*. Surface & Coatings Technology, 2002. **153**(2-3): p. 184-193.
58. Nguyen, T.A., et al., *Synthesis of mesoporous tungsten oxide nanofibers using the electrospinning method*. Materials Letters, 2011. **65**(17-18): p. 2823-2825.
59. Yu, X.J., et al., *Synthesis of Mesoporous Tungsten Trioxide with Crystalline Pore Wall at Low Hydrothermal Temperature*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2010. **31**(6): p. 709-714.
60. Li, W.Z., et al., *Photoelectrochemical and physical properties of WO₃ films obtained by the polymeric precursor method*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(24): p. 13137-13145.

61. Xiong, L.F. and T. He, *Synthesis and characterization of ultrafine tungsten and tungsten oxide nanoparticles by a reverse microemulsion-mediated method*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(9): p. 2211-2218.
62. Giannouli, M. and G. Leftheriotis, *The effect of precursor aging on the morphology and electrochromic performance of electrodeposited tungsten oxide films*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011. **95**(7): p. 1932-1939.
63. Avellaneda, C.O. and L.O.S. Bulhoes, *Photochromic properties of WO₃ and WO₃ : X (X=Ti, Nb, Ta and Zr) thin films*. Solid State Ionics, 2003. **165**(1-4): p. 117-121.
64. Avellaneda, C.O. and L.O.S. Bulhoes, *Electrochromic properties of WO₃ and WO₃ : P thin films*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2003. **7**(3): p. 183-186.
65. Avellaneda, C.O. and L.O.S. Bulhoes, *Kinetics and thermodynamic behavior of WO₃ and WO₃ : P thin films*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006. **90**(4): p. 395-401.
66. Costa, C., et al., *Inkjet Printing of Sol-Gel Synthesized Hydrated Tungsten Oxide Nanoparticles for Flexible Electrochromic Devices*. Acs Applied Materials & Interfaces, 2012. **4**(3): p. 1330-1340.
67. Dippel, A.C., et al., *Tungsten coatings by chemical solution deposition for ceramic electrodes in fluorescent tubes*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(29): p. 3501-3506.
68. Salmaoui, S., et al., *Hexagonal nanorods of tungsten trioxide: Synthesis, structure, electrochemical properties and activity as supporting material in electrocatalysis*. Applied Surface Science, 2011. **257**(19): p. 8223-8229.
69. Sungpanich, J., T. Thongtem, and S. Thongtem, *Large-scale synthesis of WO₃ nanoplates by a microwave-hydrothermal method*. Ceramics International, 2012. **38**(2): p. 1051-1055.
70. Naseri, N., et al., *Improved electrochromical properties of sol-gel WO₃ thin films by doping gold nanocrystals*. Thin Solid Films, 2010. **518**(8): p. 2250-2257.
71. Orel, B., et al., *Gasochromic behavior of sol-gel derived Pd doped peroxopolytungstic acid (W-PTA) nano-composite films*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1999. **14**(3): p. 291-308.
72. Pecquenard, B., et al., *Electrochromic properties of peroxopolytungstic acid thin films*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998. **13**(1-3): p. 923-927.
73. Nanba, T., et al., *STRUCTURAL STUDY OF PEROXOPOLYTUNGSTIC ACID PREPARED FROM METALLIC TUNGSTEN AND HYDROGEN-PEROXIDE*. Journal of Solid State Chemistry, 1991. **90**(1): p. 47-53.
74. Pecquenard, B., et al., *Structure of hydrated tungsten peroxides WO₂(O-2)H₂O center dot nH(2)O*. Chemistry of Materials, 1998. **10**(7): p. 1882-1888.
75. Pecquenard, B., et al., *Orthorhombic WO₃ formed via a Ti-stabilized WO₃ center dot 1/3H(2)O phase*. Journal of Solid State Chemistry, 1998. **135**(1): p. 159-168.

76. Bertus, L.M. and A. Duta, *Synthesis of WO₃ thin films by surfactant mediated spray pyrolysis*. *Ceramics International*, 2012. **38**(4): p. 2873-2882.
77. Jensen, G.V., et al., *Direct Observation of the Formation of Surfactant Micelles under Nonisothermal Conditions by Synchrotron SAXS*. *Journal of the American Chemical Society*, 2013. **135**(19): p. 7214-7222.
78. Imperatore, R., et al., *Effects of Salts on the Micellization of a Short-Tailed Nonionic Ethoxylated Surfactant: An Intradiffusion Study*. *Journal of Solution Chemistry*, 2014. **43**(1): p. 227-239.
79. mishra, M., et al., *Basics and Potential Applications of Surfactants - A Review*. *International Journal of PharmTech Research*, 2009. **1**: p. 1354-1365.
80. Banerjee, C., et al., *Exploring the Photophysics of Curcumin in Zwitterionic Micellar System: An Approach to Control ESIPT Process in the Presence of Room Temperature Ionic Liquids (RTILs) and Anionic Surfactant*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2014. **118**(13): p. 3669-3681.
81. Liu, J.X., X.G. Zhang, and H.J. Zhang, *Water/AOT/IPM/alcohol reverse microemulsions: Influence of salts and nonionic surfactants on structure and percolation behavior*. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2014. **72**: p. 1-8.
82. Maheswari, A.U., et al., *Phase tuning of zirconia nanocrystals by varying the surfactant and alkaline mineralizer*. *Ceramics International*, 2014. **40**(5): p. 6561-6568.
83. Swerin, A. and I. Mira, *Ink-jettable paper-based sensor for charged macromolecules and surfactants*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2014. **195**: p. 389-395.
84. Lee, S.H., et al., *Raman spectroscopic studies of gasochromic α -WO₃ thin films*. *Electrochimica Acta*, 2001. **46**(13-14): p. 1995-1999.
85. Dylla-Spears, R., et al., *Charged micelle halo mechanism for agglomeration reduction in metal oxide particle based polishing slurries*. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014. **447**: p. 32-43.
86. Tang, J.W., J.R. Durrant, and D.R. Klug, *Mechanism of photocatalytic water splitting in TiO₂(2). Reaction of water with photoholes, importance of charge carrier dynamics, and evidence for four-hole chemistry*. *Journal of the American Chemical Society*, 2008. **130**(42): p. 13885-13891.
87. Liu, H.Y., et al., *Surfactant-assisted synthesis, characterization and catalytic properties of nanostructure porous WO₃/ZrO₂ solid acid*. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006. **287**(1-3): p. 10-15.
88. Bertus, L.M., et al., *Synthesis and characterization of WO₃ thin films by surfactant assisted spray pyrolysis for electrochromic applications*. *Materials Chemistry and Physics*, 2013. **140**(1): p. 49-59.

89. Ghosh, S., et al., *Selective oxidation of cyclohexene to adipic acid over silver supported tungsten oxide nanostructured catalysts*. Green Chemistry, 2014. **16**(5): p. 2826-2834.
90. Yayapao, O., et al., *CTAB-assisted hydrothermal synthesis of tungsten oxide microflowers*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(5): p. 2294-2299.
91. Huo, Q.S., et al., *Organization of organic-molecules with inorganic molecular-species into nanocomposite biphasic arrays*. Chemistry of Materials, 1994. **6**(8): p. 1176-1191.
92. Enesca, A., L. Andronic, and A. Duta, *The influence of surfactants on the crystalline structure, electrical and photocatalytic properties of hybrid multi-structured (SnO₂, TiO₂ and WO₃) thin films*. Applied Surface Science, 2012. **258**(10): p. 4339-4346.
93. Wu, C.H., et al., *Determination of critical micelle concentrations of ionic and nonionic surfactants based on relative viscosity measurements by capillary electrophoresis*. Research on Chemical Intermediates, 2014. **40**(6): p. 2371-2379.
94. Mansri, A., et al., *Hydrophobic and electrostatic interactions in the mixture hydrolyzed polyacrylamide-N-dodecylpyridinium chloride (AD37-DPC) in aqueous solution*. Research on Chemical Intermediates, 2014. **40**(1): p. 269-279.
95. Mehta, S.K., et al., *Effect of temperature on critical micelle concentration and thermodynamic behavior of dodecyltrimethylammonium bromide and dodecyltrimethylammonium chloride in aqueous media*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2005. **255**(1-3): p. 153-157.
96. Sarac, B. and M. Bester-Rogac, *Temperature and salt-induced micellization of dodecyltrimethylammonium chloride in aqueous solution: A thermodynamic study*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **338**(1): p. 216-221.
97. Carpena, P., et al., *Problems associated with the treatment of conductivity-concentration data in surfactant solutions: Simulations and experiments*. Langmuir, 2002. **18**(16): p. 6054-6058.
98. Ray, G.B., et al., *Self-aggregation of alkyltrimethylammonium bromides (C-10-, C-12-, C-14-, and C(16)TAB) and their binary mixtures in aqueous medium: A critical and comprehensive assessment of interfacial behavior and bulk properties with reference to two types of micelle formation*. Langmuir, 2005. **21**(24): p. 10958-10967.
99. Mardanian, M., A.A. Nevar, and N.V. Tarasenko, *Optical properties of silicon nanoparticles synthesized via electrical spark discharge in water*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2013. **112**(2): p. 437-442.
100. Mollick, S.A., et al., *Synthesis of SiGe layered structure in single crystalline Ge substrate by low energy Si ion implantation*. Vacuum, 2014. **101**: p. 387-393.

101. Vaccaro, L., et al., *Luminescent silicon nanocrystals produced by near-infrared nanosecond pulsed laser ablation in water*. Applied Surface Science, 2014. **302**: p. 62-65.
102. Zhang, P., et al., *Interface state-related linear and nonlinear optical properties of nanocrystalline Si/SiO₂ multilayers*. Applied Surface Science, 2014. **292**: p. 262-266.
103. Daniel, M.F., et al., *Infrared and raman-study of wo₃ tungsten trioxides and wo₃, xh₂o tungsten trioxide hydrates*. Journal of Solid State Chemistry, 1987. **67**(2): p. 235-247.
104. Cai, Y., et al., *Graphene nanosheets-tungsten oxides composite for supercapacitor electrode*. Ceramics International, 2014. **40**(3): p. 4109-4116.
105. Gotic, M., et al., *Synthesis of tungsten trioxide hydrates and their structural properties*. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, 2000. **77**(2): p. 193-201.
106. Hsieh, Y.T., et al., *Growth and optical properties of uniform tungsten oxide nanowire bundles via a two-step heating process by thermal evaporation*. Thin Solid Films, 2010. **519**(5): p. 1668-1672.
107. Atkins, P.D.P., J, *Físico-Química*. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

ANEXO 1. MEDIDAS DE ESPESSURA ATRAVÉS DAS MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DO PERFIL DOS FILMES

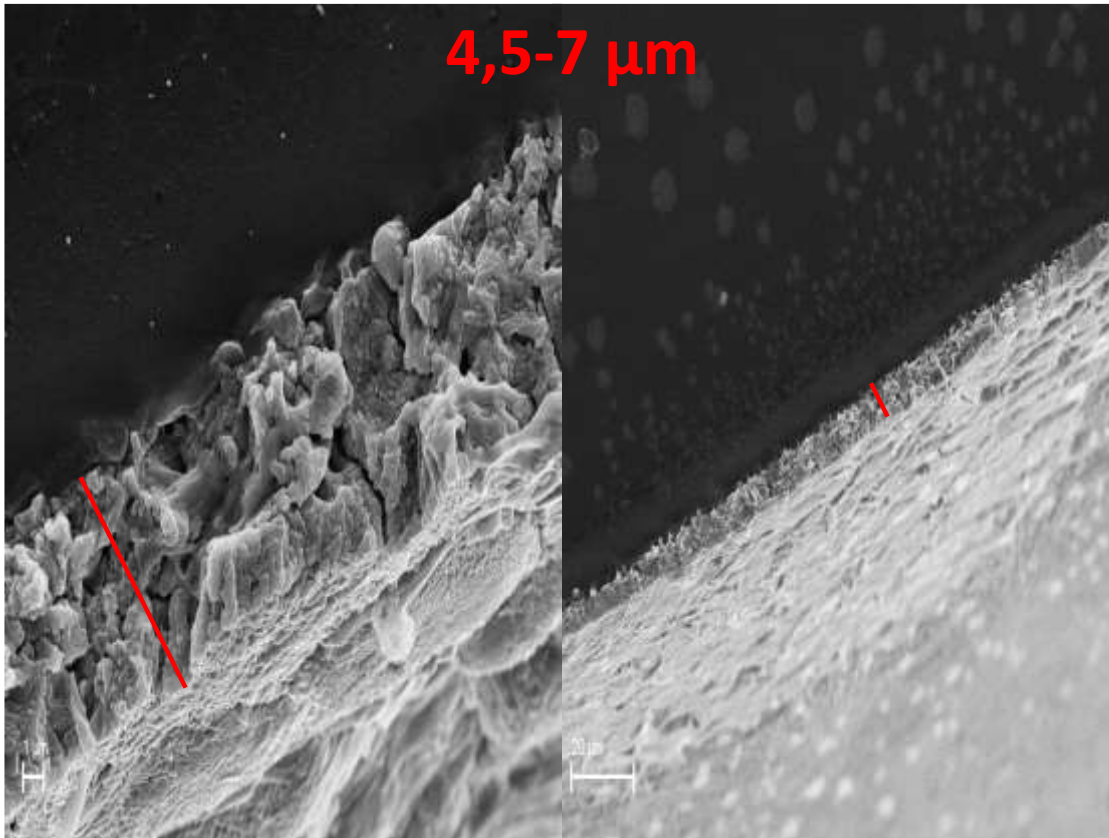


Figura A1. 1: Micrografia de perfil do filme de tungstato de sódio obtido através da deposição do sistema que continha 10 mmol.L^{-1} de tungstato de sódio dihidratado e 50 mmol.L^{-1} de DTAC

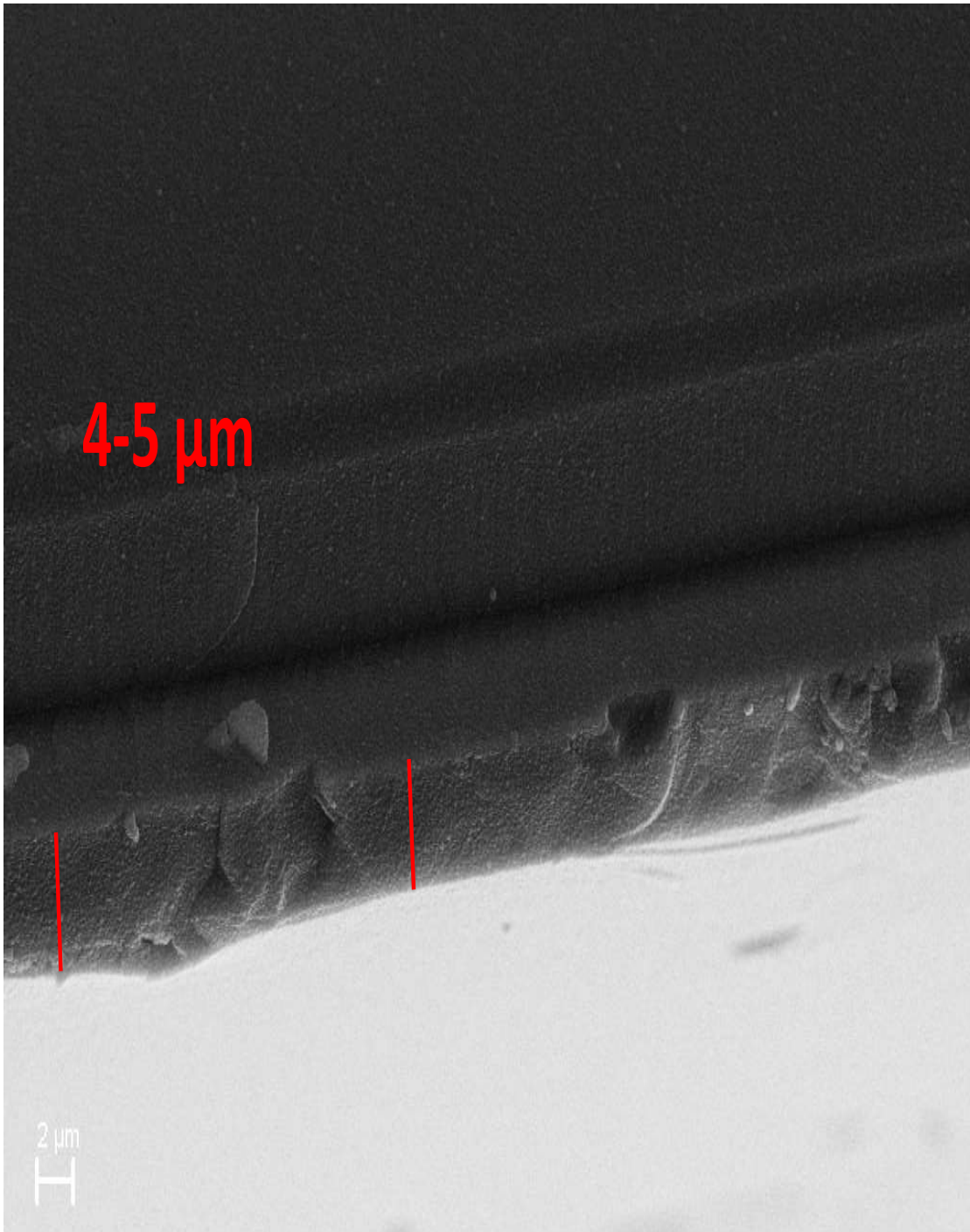


Figura A1. 2: Micrografia de perfil do filme de óxido de tungstênio obtido através da deposição do sistema que continha 10 mmol.L^{-1} de tungstato de sódio dihidratado e 20 mmol.L^{-1} de DTAC

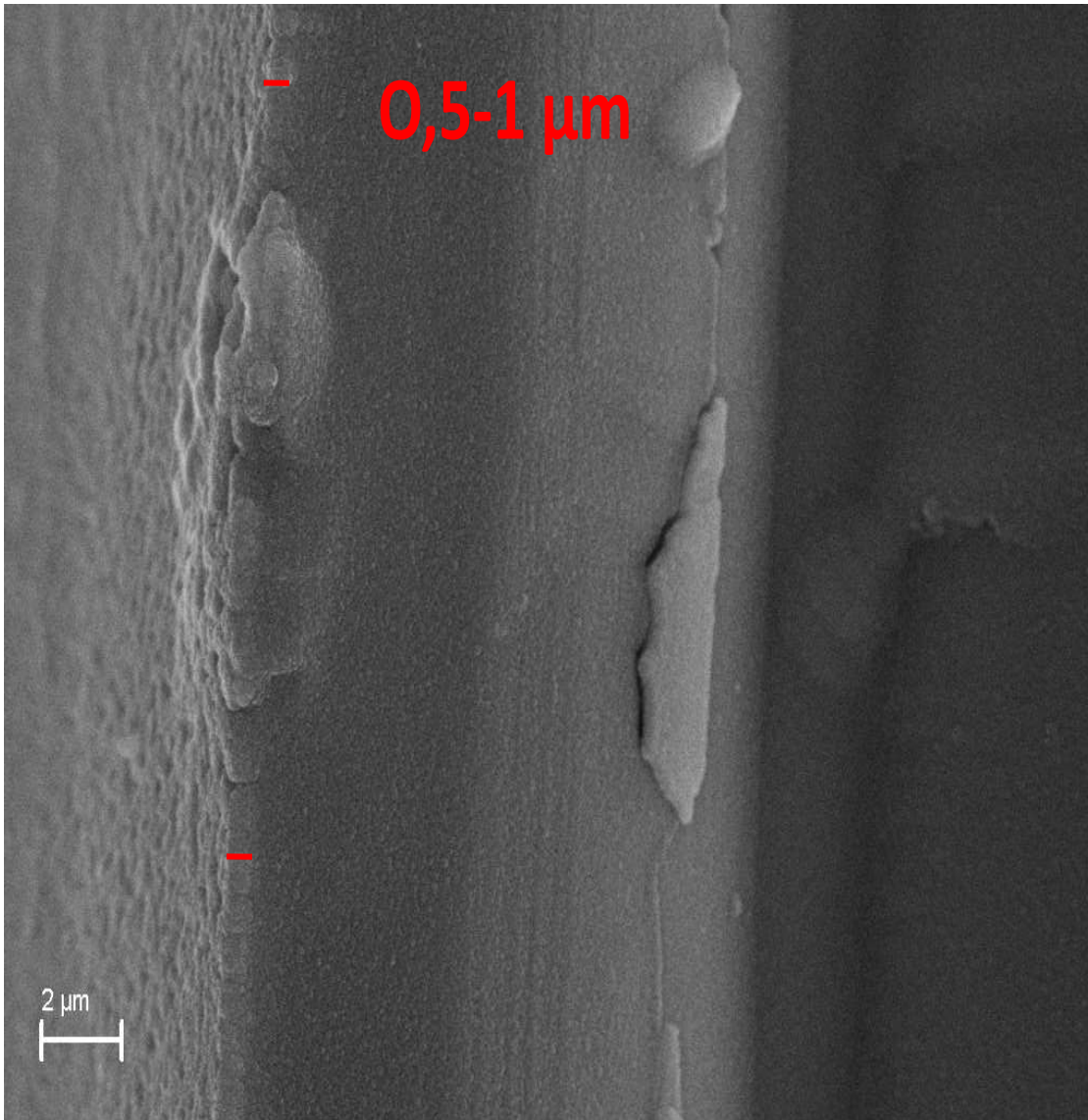


Figura A1. 3: Micrografia de perfil do filme de óxido de tungstênio obtido através da deposição do sistema que continha 20 mmol.L^{-1} de tungstato de sódio dihidratado e $2,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de DTAC

ANEXO 2. CURVAS DE DEGRADAÇÃO DO AM PARA DETERMINAÇÃO DA ORDEM DE REAÇÃO EM RELAÇÃO AO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

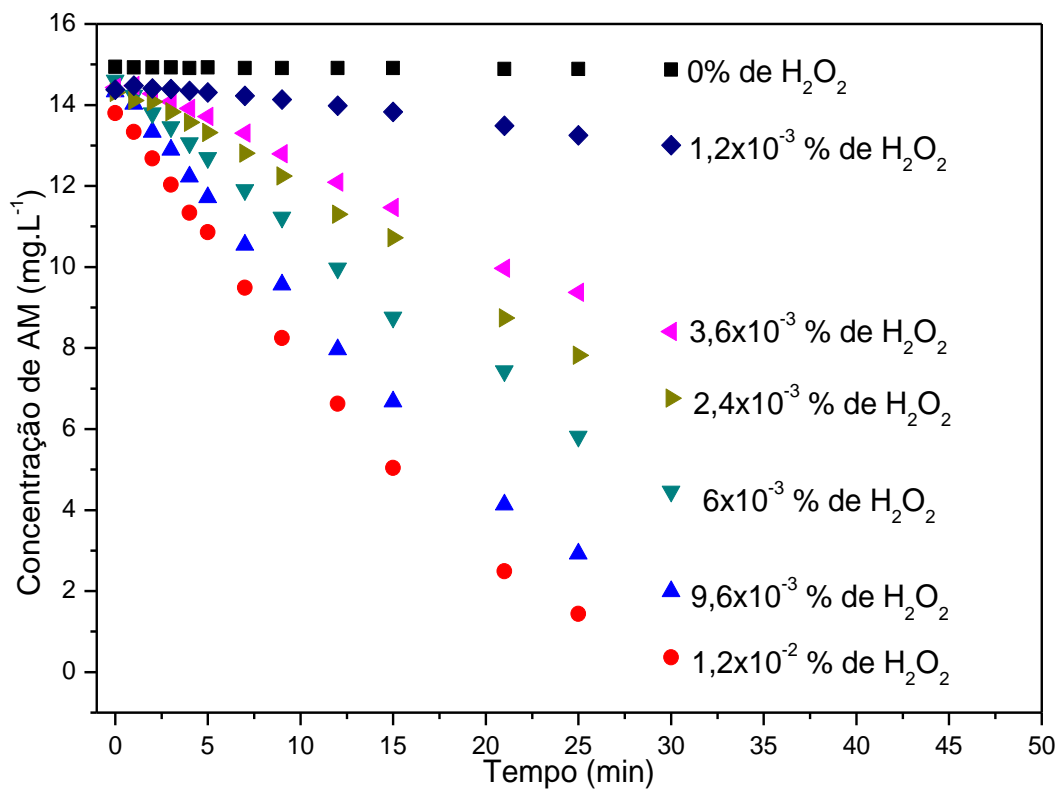


Figura A2. 1: Curva de concentração versus tempo para o sistema constituído de AM 15 mg.L⁻¹, em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta, sem a presença de filmes de óxido de tungstênio.