

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

**NANOESTRUTURAS DE WO₃ OBTIDAS A PARTIR DOS
PRECURSORES ÁCIDO TÚNGSTICO E ÁCIDO
PEROXOTÚNGSTICO EM PRESENÇA DOS AGENTES
ESTRUTURANTES ÁCIDO ESTEÁRICO E TERGITOIS PARA
APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE**

JULIA CRISTINA OLIVEIRA PAZINATO

Profa. Dra. Irene Teresinha Santos Garcia
Orientadora

Porto Alegre, dezembro de 2023

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

JULIA CRISTINA OLIVEIRA PAZINATO

**NANOESTRUTURAS DE WO₃ OBTIDAS A PARTIR DOS
PRECURSORES ÁCIDO TÚNGSTICO E ÁCIDO
PEROXOTÚNGSTICO EM PRESENÇA DOS AGENTES
ESTRUTURANTES ÁCIDO ESTEÁRICO E TERGITOIS PARA
APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE**

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

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

Porto Alegre, dezembro de 2023

CIP - Catalogação na Publicação

Pazinato, Julia Cristina Oliveira
Nanoestruturas de WO₃ obtidas a partir dos
precursores ácido tungstíco e ácido peroxotungstíco em
presença dos agentes estruturantes ácido esteárico e
tergitol para aplicação em fotocatalise / Julia
Cristina Oliveira Pazinato. -- 2023.
130 f.
Orientadora: Irene Teresinha Santos Garcia.


Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de
Pós-Graduação em Química, Porto Alegre, BR-RS, 2023.

1. óxido de tungstênio. 2. ácido esteárico. 3.
tergitol. 4. estruturação. 5. fotocatalise. I. Garcia,
Irene Teresinha Santos, orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).


A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre 11/2016 e 12/2023, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professora Doutora Irene Teresinha Santos Garcia. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutora em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **MARCOS ANTONIO VILLETTI**
Data: 22/12/2023 09:44:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Marcos Antônio Villetti

Universidade Federal de Santa Maria

Documento assinado digitalmente
 **NEFTALI LENIN VILLARREAL CARREÑO**
Data: 22/12/2023 09:20:28-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Nefalí Lenin Villarreal Carreño

Universidade Federal de Pelotas

Documento assinado digitalmente
 **JOAO HENRIQUE ZIMNOCH DOS SANTOS**
Data: 22/12/2023 17:45:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


**Prof. Dr. João Henrique Zimnoch
Dos Santos**

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Documento assinado digitalmente
 **EDILSON VALMIR BENVENUTTI**
Data: 22/12/2023 13:31:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenutti

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Documento assinado digitalmente
 **IRENE TERESINHA SANTOS GARCIA**
Data: 22/12/2023 07:07:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof.^a Dr.^a Irene Teresinha Santos
Garcia-Orientadora**

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Documento assinado digitalmente
 **JULIA CRISTINA OLIVEIRA PAZINATO**
Data: 22/12/2023 21:48:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Julia Cristina Oliveira Pazinato

Ao meu pai Valdoir
e aos meus padrinhos Lony e Antônio (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida que me foi concedida (embora eu duvide dele algumas vezes).

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ao Instituto de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química, pelo ensino de excelência e infraestrutura proporcionada, que possibilitaram o desenvolvimento dessa tese.

À CAPES e ao CNPQ, pelo suporte financeiro.

À minha orientadora, Professora Doutora Irene Garcia, que me acompanha desde a iniciação científica e que participou como formadora da profissional que sou hoje.

À professora Naira Balzaretto, do Instituto de Física, pelas análises de microscopia Raman e Reflectância Difusa e, principalmente, por seu profissionalismo.

Ao professor Marcelo Barbalho, também do Instituto de Física, pelas análises para obtenção do *band gap*.

Ao professor Edilson Benvenuti, pelas análises de adsorção-dessorção de N₂ e por sua disponibilidade.

Ao professor Cláudio Radke, pelas análises de XPS e por sua atenção.

A todos os colegas que passaram pelo Laboratório de Catálise e Físico-Química de Superfícies. Em especial ao Diego Moura pela amizade desenvolvida durante os anos de pós-graduação e ao Eduardo e Yasmin, que estiveram comigo nas últimas etapas do desenvolvimento desta tese.

Ao Allan Polidoro, pela amizade desde a graduação e conversas acerca dos anseios da vida acadêmica.

Aos amigos e colegas das escolas nas quais desenvolvi minhas habilidades como docente e onde pude também transpor um pouco do conhecimento adquirido no meio acadêmico.

Ao meu namorado Ícaro, por sempre me tranquilizar diante dos momentos em que eu não enxergava solução diante das possibilidades de escolha, por me encorajar quando eu não acreditava e pela calma trazida diante das situações.

Aos meus pais Sarita e Valdoir que, desde criança, sempre me ensinaram a importância do estudo, dizendo sempre ser este o melhor investimento que um pai pode deixar a um filho e aquele que ninguém poderá nos retirar.

Aos meus padrinhos Élton e Antônio e a minha madrinha Lony, a qual sempre me presenteava com livros e materiais didáticos diversos como grande educadora que foi.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização desta tese.

“É preciso sentir a necessidade da experiência, da observação, ou seja, a necessidade de sair de nós próprios para aceder à escola das coisas, se as queremos conhecer e compreender.”

Émile Durkheim

RESUMO

Óxidos semicondutores com propriedades notáveis para a fotocatalise são o objetivo de interesse de pesquisadores que atuam, principalmente, na área de energias renováveis. O óxido de tungstênio apresenta destaque nesta área por ser capaz de absorver a radiação em uma faixa mais ampla do espectro visível quando comparado a outros óxidos estudados. É necessário que se alcance reprodutibilidade nas características dos materiais obtidos assim como um controle prévio da síntese avaliando todas as etapas a fim de alcançar os melhores resultados. Neste estudo foi avaliada a interação de dois diferentes precursores de tungstênio com três agentes estruturantes. O ácido túngstico (AT) foi estruturado utilizando o ácido esteárico (AE) em meio fundido e o ácido peroxotúngstico (APT), a partir de dois álcoois secundários etoxilados em meio aquoso: o Tergitol 15-S-9 e o Tergitol 15-S-40. Foi investigada também as propriedades dos materiais obtidos após a calcinação bem como o desempenho fotocatalítico dos óxidos de tungstênio. A interação do precursor/estruturante no sistema AT/AE foi comprovada por RMN de ^{13}C no estado sólido, onde ocorreu o deslocamento químico causado pelo desblindamento do carbono carboxílico pelo W do precursor AT. Para o sistema APT/Tergitóis, por ser conduzido em meio aquoso, a interação ocorreu por blindagem dos núcleos de ^{13}C e ^1H devido ao aumento da força iônica causada pelo APT. Após calcinação, uma mistura de fases monoclinica e ortorrômbica foi atribuída para o sistema AT/AE e 50% de W (IV) presente na amostrada sintetizada com a maior porcentagem de AE. Para o óxido estruturado com os tergitóis apenas a fase monoclinica foi obtida e 6,5% de W (V) para o óxido sintetizado com o Tergitol 15-S-40. Os óxidos obtidos com os tergitóis apresentaram maior área superficial específica. O desempenho fotocatalítico dos óxidos sintetizados em meio aquoso apresentou os melhores resultados. Esses sistemas foram utilizados para degradação do hormônio 17 α -etinilestradiol, com 62,7% de remoção em 90 minutos, enquanto para o sistema utilizando o fotocatalisador sintetizado na ausência do estruturante o valor apresentado foi de 41%.

Palavras-chave: óxido de tungstênio, ácido esteárico, tergitol, estruturação, fotocatalise.

ABSTRACT

Semiconductor oxides with exceptional properties for photocatalysis have garnered significant attention among researchers, particularly those focused on renewable energy applications. Among these oxides, tungsten oxide stands out due to its capacity to absorb radiation across a wider range of the visible spectrum compared to other investigated oxides. Ensuring reproducibility in the material's characteristics and carefully controlling the synthesis process at all stages are critical for achieving optimal results. In this study, we evaluated the interaction between two different tungsten precursors and three structuring agents. Tungstic acid (TA) was structured using stearic acid (SA) in a molten medium, while peroxotungstic acid (PTA) was synthesized from two secondary ethoxylated alcohols in an aqueous medium: Tergitol 15-S-9 and Tergitol 15-S-40. Additionally, we examined the properties of the materials obtained after calcination and assessed the photocatalytic performance of tungsten oxides. The interaction between the precursor and structuring agent in the TA/SA system was confirmed through solid-state ^{13}C NMR, where a chemical shift was observed due to the deshielding of the carboxylic carbon caused by tungsten from the TA precursor. In the case of the PTA/Tergitols system, conducted in an aqueous medium, the interaction occurred through shielding of the ^{13}C and ^1H nuclei, attributed to the increased ionic strength resulting from APT. Following calcination, the TA/SA system yielded a mixture of monoclinic and orthorhombic phases, with the sample synthesized with the highest percentage of SA containing 50% of W (IV). Conversely, the oxide structured with Tergitols exclusively exhibited the monoclinic phase, with 6.5% of W (V) for the oxide synthesized with Tergitol 15-S-40. Notably, the oxides obtained with Tergitols displayed a higher specific surface area. Regarding photocatalytic performance, oxides synthesized in an aqueous medium demonstrated superior results. These systems were employed for the degradation of the hormone 17 α -ethinylestradiol, achieving a remarkable 62.7% removal rate in just 90 minutes. In contrast, the system using a photocatalyst synthesized in the absence of the structuring agent yielded a lower removal rate of 41%.

Keywords: tungsten oxide, stearic acid, tergitol, structuring, photocatalysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Modelos das diferentes estruturas para o WO ₃ . O tungstênio e o oxigênio estão representados pelas esferas verdes e vermelhas, respectivamente. Adaptado de Valentin <i>et al.</i> ³⁴	24
Figura 2: Representação ilustrativa de um semicondutor em um processo fotocatalítico realizado em meio aquoso. Adaptado de Zhang <i>et al.</i> ⁴⁷	27
Figura 3: Níveis de energia da banda de condução e da banda de valência para diferentes semicondutores. Adaptado de Quan <i>et al.</i> ⁴⁸	28
Figura 4: Pesquisa realizada na base de dados Web of Science utilizando os termos “tungsten oxide” e “photocatalytic” como palavras-chave no período de 2000 até o dia atual (25 de outubro de 2023).	29
Figura 5: Estrutura molecular do ácido esteárico.	31
Figura 6: Estrutura molecular para o tergitol, onde n=9 para o tergitol 15-S-9 e n=40 para o tergitol 15-S-40.	40
Figura 7: Estrutura molecular para o azul de metileno.	43
Figura 8: Estrutura química de estrogênios naturais e sintéticos.	44
Figura 9: Fluxograma do procedimento experimental para o preparo e caracterização do sistema ácido túngstico/ácido esteárico e óxido de tungstênio.	49
Figura 10: Fluxograma do procedimento experimental para preparo e caracterização do sistema ácido peroxotúngstico/tergitol e óxido de tungstênio.	51
Figura 11: Espectros de CP-MAS ¹³ C RMN no estado sólido para os sistemas AT/AE a) e esquema para interação precursor/agente estruturante b).	59
Figura 12: Difractogramas das misturas após primeira etapa de processamento (antes da calcinação): a) ácido túngstico, b) AT/AE 1:1, c) AT/AE 1:2 e d) AT/AE 1:10.	60
Figura 13: Razão entre as intensidades dos planos (002) e (200) para a fase monoclinica do WO ₃ (JCPDS 99-500-0020) em função da fração molar do ácido túngstico antes e após a calcinação.	61
Figura 14: Espectros DRIFTS a) ácido esteárico, b) AT/AE 1:10, c) AT/AE 1:2 e d) AT/AE 1:1 após primeira etapa de processamento.	62

Figura 15: Deslocamento Raman: a) ácido túngstico comercial b) AT/AE 1:1, c) AT/AE 1:2, d) AT/AE 1:10, após primeira etapa de processamento, e e) ácido esteárico.....	64
Figura 16: Curvas de TGA (a) e DTG (b) do ácido esteárico e dos sistemas AT/AE, após primeira etapa de processamento.....	66
Figura 17: Difrátogramas de óxido de tungstênio resultantes da calcinação do precursor e do precursor/agente estruturante: a) AT, b) AT/AE 1:1, c) AT/AE 1:2 e d) AT/AE 1:10.....	68
Figura 18: Espectros Raman dos produtos resultantes da calcinação do precursor (a) e dos sistemas precursor/agente estruturante 1:1 (b), 1:2 (c) e 1:10 (d).....	70
Figura 19: Espectros survey obtidos utilizando radiação Al/K α (1486,6 eV) dos produtos resultantes da calcinação do precursor (a) e sistemas precursor/agente estruturante: 1:1 (b) e 1:10 (c).....	71
Figura 20: Espectros XPS de alta resolução para o W4f, utilizando radiação Al/K α (1486,6 eV) para os produtos resultantes da calcinação do precursor (a) e dos sistemas precursor/agente estruturante: 1:1 (b) e 1:10 (c).....	72
Figura 21: Espectros XPS de alta resolução para o O1s, utilizando radiação Al/K α (1486,6 eV) para os produtos resultantes da calcinação do precursor AT (a) e dos sistemas precursor/agente estruturante: 1:1 (b) e 1:10 (c), onde: p1 corresponde ao oxigênio de H ₂ O; p2, orgânico; p3, oxigênio de OH ⁻ e p4, oxigênio de rede no óxido.	74
Figura 22: Micrografias dos óxidos de tungstênio com magnificação 5000 vezes (enxerto com magnificação de 15000 vezes) obtidos a partir do precursor AT (a) e dos sistemas AT/AE 1:1 (b), AT/AE 1:2 (c) e AT/AE 1:10 (d), este último sistema contendo a distribuição de diâmetro de partículas (nm).....	76
Figura 23: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a) e distribuição de tamanho de poros b) das amostras obtidas a partir do sistema precursor AT/AE.	78
Figura 24: Gráfico Tauc dos óxidos de tungstênio resultantes da calcinação do precursor AT e dos sistemas precursor/agente estruturante.....	79
Figura 25: Equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno (25 °C) utilizando como adsorvente os pós obtidos dos sistemas AT (a), AT/AE 1:1 (b) e AT/AE 1:10 (c).....	80

Figura 26: Degradação fotocatalítica do corante azul de metileno em função do tempo na temperatura de 25 °C e pH 6, na ausência de catalisador e na presença dos óxidos de tungstênio.....	82
Figura 27: Degradação fotocatalítica do corante azul de metileno em função do tempo na temperatura de 25 °C e pH 6, considerando uma cinética de primeira ordem na ausência de catalisador e na presença de óxidos de tungstênio.	84
Figura 28: Espectros de RMN ¹ H para o Tergitol 15-s-9 e para o sistema APT/T9 em D ₂ O a 400 MHz.	85
Figura 29: Espectro de RMN ¹³ C para o Tergitol 15-s-9 e para o sistema APT/T9 em DMSO-d ₆ a 100 MHz.	86
Figura 30: Espectros DRIFTS do precursor e sistemas APT/Tergitóis antes da calcinação.	87
Figura 31: Espectros Raman (632,8 nm) para o tergitol 15-s-40 e sistemas APT/tergitóis e APT após processamento à 50 °C.....	88
Figura 32: Curvas de TGA (a) e DTG (b) para p tergitol 15-s-40 e sistemas APT/tergitol após primeira etapa de processamento.	89
Figura 33: Espectros DRIFTS do precursor e sistemas APT/Tergitóis após a calcinação.	92
Figura 34: Espectros Raman (632,8 nm) após calcinação para o PTA e para sistemas oriundos das misturas APT/Tergitóis.	93
Figura 35: Difrátogramas de óxido de tungstênio resultantes da calcinação do precursor APT e dos sistemas APT/Tergitóis.....	94
Figura 36: Espectros survey obtidos utilizando radiação Al/K α (1486,6 eV) dos produtos resultantes da calcinação do precursor APT e dos sistemas APT/Tergitóis.	96
Figura 37: Espectros XPS de alta resolução para o W4f, utilizando radiação Al/K α (1486,6 eV) para o precursor APT (c) e para os produtos resultantes da calcinação do sistema APT/T9 (b) e APT/T40 (a).	98
Figura 38: Espectros XPS de alta resolução para o O1s, utilizando radiação Al/K α (1486,6 eV) para os produtos resultantes da calcinação do precursor e dos sistemas APT/T9 e APT/T40, onde: p1 corresponde ao oxigênio de H ₂ O; p2, de composto orgânico e p3, oxigênio de rede no óxido.	100

Figura 39: Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a) e distribuição de tamanho de poros b) das amostras obtidas a partir do sistema precursor APT e APT/Tergitóis. 101

Figura 40: Gráfico Tauc dos óxidos de tungstênio resultantes da calcinação do precursor APT e dos sistemas precursor/agente estruturante. 103

Figura 41: Espectro de fluorescência 3D para o 17 α -etinilestradiol a 25 °C. 104

Figura 42: Porcentagens de degradação da solução de 17 α -etinilestradiol em álcool etílico (9:1) para os diferentes sistemas após irradiação durante 30 min., 60 min. e 90 min. na temperatura de 25 °C..... 105

Figura 43: Espectro de fluorescência 3D para o 17 α -etinilestradiol após 90 minutos de exposição a irradiação a 25 °C: a) sem fotocatalisador, b) APT, c) APT/T9 e d) APT/T40..... 107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estruturas cristalinas do trióxido de tungstênio em diferentes faixas de temperatura.....	25
Tabela 2: Propriedades referentes ao ácido esteárico utilizado como agente estruturante e meio solvente. ^{24,67}	31
Tabela 3: Óxidos simples obtidos a partir de diferentes precursores tendo o ácido esteárico como agente estruturante e/ou meio solvente.....	34
Tabela 4: Óxidos mistos obtidos a partir de diferentes precursores metálicos tendo o ácido esteárico como agente estruturante e/ou meio solvente.	37
Tabela 5: Óxidos obtidos a partir de diferentes precursores tendo como agente estruturante tergitóis de diferentes estruturas químicas.....	42
Tabela 6: Condições experimentais da fotodegradação de diferentes desreguladores endócrinos.	47
Tabela 7: Concentração molar dos tergitóis utilizados no preparo dos sistemas APT/Tergitol.	51
Tabela 8: Atribuição dos sinais Raman para o óxido de tungstênio e ácido esteárico.....	65
Tabela 9: Parâmetros da decomposição térmica e comparação entre valores de perda de massa teórica e experimental.	67
Tabela 10: Sistema cristalino, diâmetro médio do cristalito e grau de cristalinidade do óxido de tungstênio obtido por calcinação do precursor e sistemas precursor/agente estruturante.	69
Tabela 11: Composição dos produtos resultantes da calcinação do precursor e dos sistemas precursor/agente estruturante.	71
Tabela 12: Energias de ligação, largura de banda e contribuição percentual dos diferentes estados de oxidação para o W 4f obtidos a partir da análise de XPS em alta resolução para os óxidos de tungstênio resultantes dos sistemas AT e AT/AE.....	73
Tabela 13: Energias de ligação, largura de banda e contribuição percentual dos diferentes picos obtidos para O1s a partir da análise de XPS em alta resolução para os óxidos de tungstênio resultantes dos sistemas AT e AT/AE.	75
Tabela 14. Diâmetro médio de partícula e desvio padrão (Sd).....	76

Tabela 15: Valores de área superficial, volume de poro e diâmetro de poro das amostras calcinadas.....	78
Tabela 16: Parâmetros obtidos a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich para os diferentes catalisadores obtidos a 25 °C.....	81
Tabela 17: Porcentagens do azul de metileno adsorvidas e degradadas, e constantes de velocidade na temperatura de 25 °C e pH 6.	83
Tabela 18: Parâmetros da decomposição térmica e comparação entre valores de perda de massa teórica e experimental.	90
Tabela 19: Diâmetro médio do cristalito e grau de cristalinidade do óxido de tungstênio monoclinico obtido por calcinação do precursor APT e sistemas APT/Tergitóis.	95
Tabela 20: Composição (em porcentagem atômica) dos produtos resultantes da calcinação do precursor APT e dos sistemas APT/Tergitóis.....	96
Tabela 21: Energias de ligação, largura de banda e contribuição percentual dos diferentes estados de oxidação para o W 4f obtidos a partir da análise de XPS em alta resolução para os óxidos de tungstênio resultantes dos sistemas APT, APT/T9 e APT/T40.....	99
Tabela 22: Energias de ligação, largura de banda e contribuição percentual dos diferentes picos obtidos para O1s obtidos a partir da análise de XPS em alta resolução para os óxidos de tungstênio resultantes dos sistemas APT/T9 e APT/T40.....	101
Tabela 23: Valores de área superficial, volume de poro e diâmetro de poro das amostras calcinadas.....	102

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- AE:** Ácido esteárico
- APT:** Ácido peroxotúngstico
- AT:** Ácido túngstico
- BET:** Brunauer, Emmett e Teller
- BJH:** Barret, Joyner e Halenda
- CMC:** concentração micelar crítica
- CP/MAS:** Polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico
- d:** Diâmetro de cristalito
- DMSO:** Dimetilsulfóxido
- DRIFTS:** Espectroscopia por reflexão difusa no infravermelho com transformada de Fourier
- DRX:** Difração de raios X
- DTG:** Termogravimetria derivada
- EE2:** 17 α -etinilestradiol
- Eg:** Energia de *band gap*
- eV:** Elétron-volt
- MEV:** Microscopia eletrônica de varredura
- RMN ¹³C:** Ressonância magnética nuclear de carbono
- RMN ¹H:** Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
- TGA:** Análise termogravimétrica (do inglês *thermogravimetry analysis*)
- T9:** Tergitol 15-S-9
- T40:** Tergitol 15-S-40
- TGs:** Tergitóis
- XPS:** Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X
- λ :** Comprimento de onda
- θ :** Ângulo de Bragg

SUMÁRIO

1. Introdução	19
2. Objetivos	23
2.1. Objetivo geral	23
2.2. Objetivos específicos	23
3. Revisão da literatura	24
3.1. Óxidos de tungstênio	24
3.1.1. <i>Estruturas do óxido de tungstênio</i>	24
3.1.2. <i>Características e propriedades</i>	25
3.1.3. <i>Atividade fotocatalítica</i>	26
3.2. Métodos de obtenção na síntese de óxidos	29
3.3. Agentes estruturantes na síntese de óxidos	30
3.4. Ácido esteárico	31
3.4.1. <i>Ácido esteárico: definição, propriedades e aplicações</i>	31
3.4.2. <i>Ácido esteárico na estruturação e dispersão de óxidos</i>	32
3.5. Tergitóis	40
3.5.1. <i>Tergitóis: definição, propriedades e aplicações</i>	40
3.5.2. <i>Tergitóis na estruturação e dispersão de óxidos</i>	40
3.6. Azul de metileno	42
3.7. Desreguladores endócrinos	43
3.7.1. <i>Definição e características</i>	43
3.7.2. <i>Degradação de desreguladores endócrinos a partir de diferentes óxidos e métodos de detecção</i>	45
4. Materiais e métodos	48
4.1. Reagentes utilizados	48
4.2. Metodologia	48
4.1.1. <i>Sistema ácido túngstico/ácido esteárico</i>	48
4.1.2. <i>Sistema ácido peroxotúngstico/tergitol</i>	50
4.3. Caracterização	52
4.4. Estudo de adsorção para os óxidos obtidos a partir do sistema ácido túngstico/ácido esteárico	54
4.5. Avaliação do desempenho fotocatalítico do óxido de tungstênio	54
4.5.1. <i>Sistema ácido túngstico/ácido esteárico</i>	54

4.5.2.	<i>Sistema ácido peroxotúngstico/tergítóis</i>	55
5.	Resultados e discussão	58
5.1.	Sistemas ácido túngstico (AT)/ácido esteárico (AE)	58
5.1.1.	<i>Interação entre precursor AT e estruturante AE</i>	58
5.1.2.	<i>Características estruturais dos óxidos formados a partir dos sistemas AT/AE</i> 68	
5.1.3.	<i>Propriedades físico-químicas dos óxidos de tungstênio sintetizados com os sistemas AT/AE</i>	77
5.1.4.	<i>Desempenho fotocatalítico dos óxidos de tungstênio sintetizados com os sistemas AT/AE</i>	81
5.2.	Sistemas ácido peroxotúngstico (APT)/tergítóis (TG)	84
5.2.1.	<i>Interação entre precursor (APT) e estruturantes (TGs)</i>	84
5.2.2.	<i>Características estruturais dos óxidos formados a partir dos sistemas APT/TGs</i>	91
5.2.3.	<i>Propriedades físico-químicas dos óxidos obtidos pela calcinação dos sistemas APT/TGs</i>	101
5.2.4.	<i>Desempenho fotocatalítico dos óxidos obtidos pela calcinação do sistema APT/TGs</i>	103
6.	Considerações finais	108
7.	Referências	111
APÊNDICE 1:	Artigos publicados no período.	127
APÊNDICE 2:	Curva de calibração para o corante azul de metileno na temperatura de 25 °C e pH 6.	128
APÊNDICE 3:	Ajustes lineares obtidos para a degradação do corante azul de metileno considerando cinética de primeira ordem.	129
APÊNDICE 4:	Curva de calibração para o hormônio 17 α-etinilestradiol na temperatura de 25 °C e pH 6.	130

1. Introdução

A classe de óxidos de metais de transição tem chamado a atenção de muitos pesquisadores, principalmente no que diz respeito à preparação de dispositivos fotocatalisadores, na geração de hidrogênio, como sensores de gás, entre outros.^{1,2} Dentre estes materiais, temos o óxido de tungstênio, um semicondutor com *band gap* que varia entre 2,6 eV e 3,2 eV, podendo desta forma absorver energia em uma considerável região do espectro visível, que apresenta uma variedade de estruturas, fases cristalinas e estequiometrias, além de alta estabilidade em meio ácido.³

As propriedades físicas e químicas destes materiais dependem fortemente do grau de cristalinidade, estrutura e morfologia que, por sua vez, são influenciados por cada etapa durante a síntese.^{4,5} No entanto, raros estudos têm sido feitos no sentido de correlacionar, sistematicamente, o comportamento do sistema precursor com as características finais dos materiais. Nossos estudos prévios mostraram que a morfologia e a estrutura cristalina são extremamente sensíveis a condições como tipo e concentração de agentes precursores, bem como agentes estruturantes.^{6,7} Moura *et al.*,⁶ acompanharam o processo de estruturação do ácido peroxotúngstico na presença de álcool polivinílico usando técnicas de espalhamento de Raios-X de pequeno ângulo e calorimetria diferencial exploratória. Pazinato *et. al.*,⁷ acompanharam a evolução do mesmo precursor, porém utilizando como agente estruturante o dodecilsulfato de sódio.

A obtenção de diferentes morfologias e estruturas do óxido de tungstênio pode ser também moldada através da escolha dos métodos obtenção, como métodos físicos⁸ e químicos.⁹ Dentre os métodos químicos, o método sol-gel clássico, que envolve a hidrólise e a policondensação de precursores de alcóxido na obtenção de materiais nanoestruturados, é bastante utilizado por muito pesquisadores.^{10,11} Contudo, alguns problemas surgem quando as taxas de hidrólise de diferentes precursores metálicos são diferentes, o que causa segregação de algum dos componentes durante a formação do gel. Além do mais, o processo de gelificação pode demorar vários dias ou até meses.¹² Neste sentido, alguns trabalhos tem focado na utilização do ácido esteárico como meio dispersante e também agente estruturante. Este processo, conhecido como

stearic acid (sol-)gel method,^{13,14} *stearic acid combustion method*,¹⁵ ou, simplesmente, *stearic acid method*,¹⁶ consiste na formação de um precursor orgânico, com cátions metálicos distribuídos homogeneamente em toda a matriz do ácido esteárico. O grupo ácido carboxílico e a longa cadeia carbônica do ácido esteárico conferem-lhe grande capacidade de dispersar precursores de metais evitando assim a segregação dos componentes. Este método é bastante utilizado na obtenção de óxidos mistos com estrutura do tipo perovskita, como NdAlO_3 ,¹⁶ $\text{La}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MnO}_3$ ¹⁷ e MgTiO_3 .¹⁸

O ácido túngstico não é solúvel em água e geralmente é usado como precursor do tungstênio de duas maneiras: usando solventes orgânicos tóxicos ou convertendo-o em ácido peroxotúngstico por reação com peróxido de hidrogênio.^{19,20} Alguns autores obtêm óxido de tungstênio convertendo o tungstato de amônio²¹ ou o tungstato de sódio^{22,23} em ácido túngstico, seguido de calcinação. Este processo requer etapas extras de lavagem para remover íons cloreto e íons de sódio antes de converter em óxido de tungstênio. O ácido esteárico possui ponto de fusão em 69,3 °C,²⁴ permitindo que o processo seja conduzido em meio fundido e contribuindo para superar problemas sintéticos para obter óxido de tungstênio com o uso de ácido túngstico como precursor. O ácido esteárico promove um meio não aquoso, não tóxico e com grande capacidade de dispersão para o ácido túngstico.

Outro agente estruturante que tem potencial para aplicação na síntese de óxidos semicondutores é a família dos tergitóis, álcoois secundários etoxilados, classificados como surfactantes não-iônicos.^{25,26} Estes surfactantes possuem em sua estrutura uma porção hidrofóbica composta por cadeias alquila e a porção hidrofílica caracterizada pela presença de grupos etoxi. Neste estudo foram utilizados o Tergitol 15-S-9 e o Tergitol 15-S-40. Alguns trabalhos utilizaram tergitóis na síntese de sílicas mesoporosas, fazendo uso do tergitol 15-S-12²⁷ e tergitol NP-9.²⁸ Este último difere dos tergitóis do tipo “15-S” por apresentar o grupo fenil entre a cadeia carbônica e a cadeia etoxi. Já o Tergitol 15-S-9, foi estudado por Vázquez e colaboradores²⁹ na síntese de cinco catalisadores alterando as proporções molares de céria/alumina através do método sol-gel. O tamanho dos poros permaneceu constante em torno de 4 nm, e o efeito do tergitol foi responsável pela uniformidade dos poros e os materiais classificados como mesoporosos.

Diferente do ácido esteárico que não permite a solubilização em água, os tergitóis são extremamente solúveis, e sua solubilidade aumenta com o tamanho da cadeia etoxi do surfactante.³⁰ Por este motivo, a segunda parte deste estudo utilizou como precursor do metal tungstênio para a síntese de óxido o ácido peroxotúngstico, e o processo foi conduzido em meio aquoso. Devido a instabilidade do ácido peroxotúngstico, e possível formação de politungstatos e peroxotungstatos, certos cuidados são necessários durante a síntese.^{31,32} Por este motivo, a estruturação do precursor a partir dos tergitóis foi realizada à temperatura ambiente. A utilização dos tergitóis em concentração acima de sua concentração micelar crítica foi uma escolha importante, pois além de instáveis, politungstatos e peroxotungstatos podem promover diferentes arranjos, que comprometem o controle do processo, e a presença das micelas estabiliza estes materiais.⁷

Até o presente momento, nenhum estudo é relatado na literatura envolvendo a estruturação de óxidos de tungstênio fazendo uso dos precursores ácido túngstico e ácido peroxotúngstico utilizando os agentes estruturantes abordados neste estudo. Nessa perspectiva, este trabalho descreve o desenvolvimento de fotocatalisadores de óxido de tungstênio obtidos a partir de diferentes precursores e agentes estruturantes. Em um primeiro momento deste estudo o efeito do ácido esteárico como agente estruturante e meio solvente foi investigado na estruturação do óxido de tungstênio tendo o ácido túngstico como precursor. Na segunda parte deste estudo foi utilizado o ácido peroxotúngstico como precursor e a estruturação foi conduzida em meio aquoso utilizando os surfactantes Tergitol 15-S-9 e Tergitol 15-S-40 como agentes estruturantes. Foi avaliado todo o processo de obtenção dos materiais visando estabelecer correlações entre o sistema precursor/estruturante e características finais do produto.

Desta forma, esta tese de doutorado pretende responder às seguintes indagações: é possível verificar a interação dos precursores de tungstênio com os agentes estruturantes utilizados? Os óxidos subestequiométricos obtidos após calcinação possuem eficientes propriedades fotocatalíticas? Qual sistema apresentou as melhores propriedades, aquele obtido em meio fundido em um ambiente altamente redutor ou o sistema sintetizado em meio aquoso utilizando surfactantes com baixa concentração micelar crítica?

Nossa hipótese é que esta interação ocorra com os orbitais d vazios do tungstênio eletropositivo, através do grupo carboxila, para o ácido esteárico, e através do grupamento alcóxi, para os tergitóis. A geração de estruturas subestequiométricas aumenta o desempenho fotocatalítico dos óxidos. Já para os tergitóis, a concentração micelar crítica bastante baixa, permite uma melhor estruturação do ácido peroxotúngstico através de menores concentrações de surfactante.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Estudar a interação dos precursores de óxido de tungstênio, ácido túngstico e ácido peroxotúngstico com os agentes estruturantes ácido esteárico e Tergitóis 15-S-9 e 15-S-40. Correlacionar as condições de síntese com as propriedades químicas, morfológicas e estruturais, bem como o desempenho fotocatalítico dos óxidos obtidos.

2.2. Objetivos específicos

- Obter sistemas em que haja interação efetiva entre o estruturante e o precursor de tungstênio. O ácido túngstico com o estruturante ácido esteárico e o ácido peroxotúngstico com os estruturantes Tergitol 15-S-9 e Tergitol 15-S-40;
- Alcançar após calcinação, óxidos com estrutura cristalina, morfologia, área superficial específica e estequiometria adequados para aplicação como material fotocatalítico;
- Obter fotocatalisadores com desempenho satisfatório na degradação do corante azul de metileno e do hormônio 17 α -etinilestradiol;
- Compreender através dos dois sistemas que foram estudados e dos diferentes processos em que cada um destes foi conduzido, as causas das diferenças nos resultados obtidos.

3. Revisão da literatura

3.1. Óxidos de tungstênio

Nesta seção serão abordadas as estruturas do óxido de tungstênio, bem como suas características e propriedades. Dentre as propriedades serão abordadas com maior ênfase as propriedades fotocatalíticas.

3.1.1. Estruturas do óxido de tungstênio

Quando em seu maior estado de oxidação, a estrutura cristalina do óxido de tungstênio é composta por cadeias tridimensionais de octaedros WO_6 ligados pelos vértices. Sendo que cada oxigênio se liga a dois octaedros, a fórmula química para este óxido é WO_3 .³³ O trióxido de tungstênio existe em diversas estruturas cristalinas que são caracterizadas pelas distorções do octaedro WO_6 e da cadeia tridimensional. Na **Figura 1** podemos visualizar estas estruturas.³⁴ A estrutura cúbica, primeiro modelo representado, não é comumente observada experimentalmente².

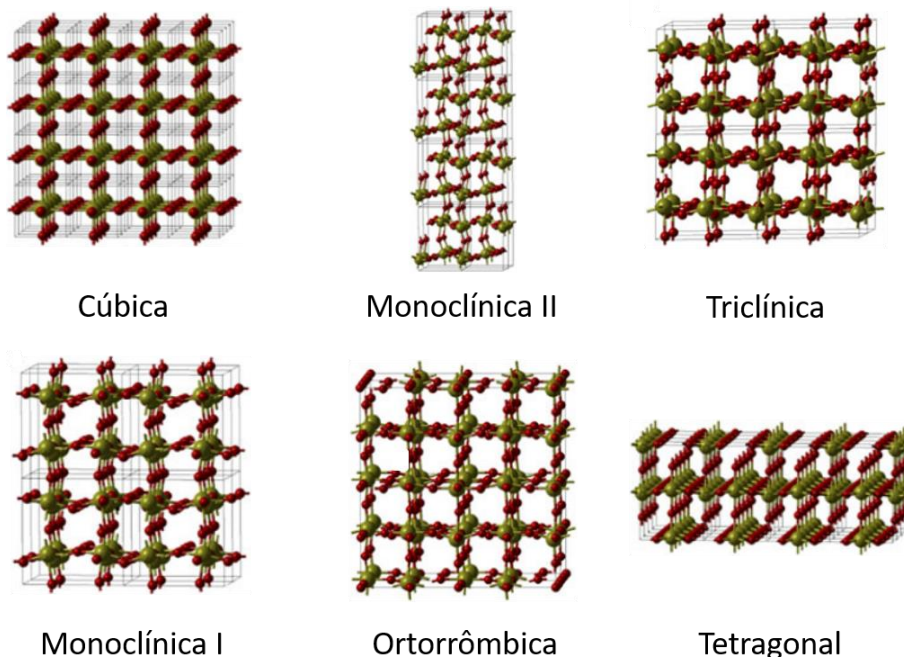


Figura 1: Modelos das diferentes estruturas para o WO_3 . O tungstênio e o oxigênio estão representados pelas esferas verdes e vermelhas, respectivamente. Adaptado de Valentin *et al.*³⁴

A temperatura é um parâmetro importante na estabilidade do óxido de tungstênio, pois a fase cristalina majoritária irá depender da temperatura na qual o material será processado. Na **Tabela 1** são apresentadas as diferentes estruturas cristalinas do óxido de tungstênio e as faixas de temperatura nas quais são estáveis. A estrutura hexagonal (h -WO₃), não apresentada na tabela abaixo, é obtida originalmente pela desidratação do WO₃.0,33H₂O³⁵ e é metaestável, podendo ser transformada em monoclinica I quando recozida em temperaturas superiores a 400 °C.²

Tabela 1: Estruturas cristalinas do trióxido de tungstênio em diferentes faixas de temperatura.

Estrutura cristalina	Representação	Temperatura (°C)
Monoclinica II	ϵ -WO ₃	< - 43
Triclínica	δ -WO ₃	- 43 – 17
Monoclinica I	γ -WO ₃	17 – 330
Ortorrômica	β -WO ₃	330 – 740
Tetragonal	α -WO ₃	> 740

Os óxidos de tungstênio podem existir também na forma hidratada (WO₃.nH₂O), apresentando água em suas estruturas cristalinas, sendo obtidos geralmente via síntese em fase líquida. Dentre eles são encontrados WO₃.2H₂O (di-hidrato), WO₃.H₂O (mono-hidrato), WO₃.0,5H₂O (hemi-hidrato), WO₃.0,33H₂O, entre outras.³⁶ Em relação à estequiometria, os óxidos de tungstênio variam entre WO₂ e WO₃, sendo normalmente designados como WO_{3-x}, onde x pode variar entre 0 e 1.³⁷

3.1.2. Características e propriedades

Os óxidos de tungstênio são semicondutores que apresentam *band gap* que pode variar entre 2,5 e 3,6 eV dependendo das condições em que são sintetizados.³⁸ Estes óxidos têm sido amplamente estudados devido as propriedades que apresentam, dentre elas as termocrômicas,³⁹ eletrocrômicas⁴⁰ e fotocrômicas.⁴¹ Como materiais fotocrômicos, os óxidos de tungstênio são utilizados na confecção de “janelas inteligentes”, devido à alta transparência, boa

eficiência de coloração e baixo tempo de resposta.⁴² Apresentam também interessantes propriedades gasocrômicas, fazendo desses materiais sensores de gás, sendo que a coloração dos filmes de WO_3 é causada pela transição de valência do W^{6+} para W^{5+} e, desta forma, diferentes gases podem ser detectados,^{43,44} tais como NO_x , NH_3 , CO , H_2 , O_3 e H_2S . Outra propriedade muito importante destes óxidos são as fotocatalíticas. Os óxidos de tungstênio se destacam pelo fato de terem uma estabilidade notável em ambientes ácidos, o que os torna ideais para o tratamento de água contaminada por ácidos orgânicos. Destacam-se também por serem capazes de provocar a completa mineralização do poluente, terem uma faixa de temperatura de operação próxima à ambiente além de não ser necessária a adição de outros produtos químicos ao processo de degradação.^{45,46} Para que um semicondutor possa atuar como fotocatalisador, o potencial de redução da banda de condução deve ser menor que o potencial de redução da espécie a ser reduzida. Para os óxidos de tungstênio o potencial da banda de condução é levemente maior que o potencial de redução do $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ e a banda de valência mais positiva que o potencial de oxidação da $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$, este fato torna o óxido de tungstênio capaz de foto-oxidar uma ampla gama de compostos orgânicos, dentre eles os poluentes bacterianos e os corantes têxteis.^{2,47} Ainda, a atividade fotocatalítica destes óxidos pode ser melhorada consideravelmente a partir da nanoestruturação, em decorrência do aumento da área de superfície específica para ocorrência das reações fotocatalíticas e também, através da inclusão de dopantes durante a síntese.^{1,48}

3.1.3. Atividade fotocatalítica

Como mencionado na seção anterior, os óxidos de tungstênio se destacam também por apresentarem propriedades fotocatalíticas.⁴⁸ Na **Figura 2** está ilustrado de forma simplificada do processo fotocatalítico de um semicondutor em meio aquoso.

Quando um fóton com energia $h\nu$ incide sobre um semicondutor com energia igual ou 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. As lacunas positivas podem oxidar moléculas doadoras de elétrons, como H_2O ou OH^- , enquanto que os elétrons da banda de condução podem reduzir moléculas aceitadoras de elétrons, como o O_2 .⁴⁷

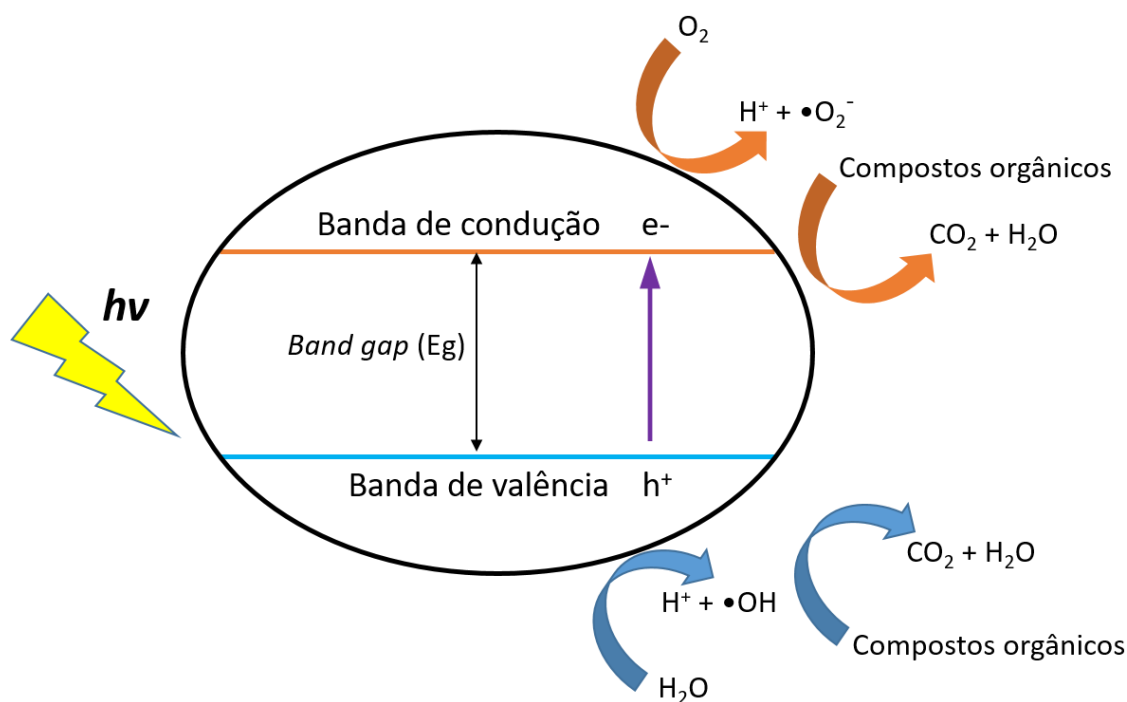


Figura 2: Representação ilustrativa de um semicondutor em um processo fotocatalítico realizado em meio aquoso. Adaptado de Zhang *et al.*⁴⁷

Quando comparado ao TiO_2 , óxido estudado por muitos pesquisadores nas últimas décadas como fotocatalisador, o WO_3 apresenta a vantagem de poder ser irradiado na faixa do espectro visível em decorrência de seu *band gap*. O óxido de titânio apresenta um *band gap* com média de 3,0-3,2 eV, podendo ser irradiado pela luz UV que representa apenas 3-5% do espectro solar. Semicondutores que apresentam *band gap* mais estreito, valores menores que 3,0 eV, são fotocatalisadores sensíveis à luz visível.^{1,2,49} Na **Figura 3** podemos observar diferentes semicondutores e os valores respectivos de energia para as bandas de condução e bandas de valência. O óxido de tungstênio, devido ao valor de *band gap* que apresenta, pode aproveitar cerca de 12% da radiação do espectro solar. O controle das fases cristalinas, a estequiometria dos óxidos, inserção de metais nobres e o acoplamento com outros semicondutores na

construção de heterojunções, pode alterar os valores de energia nas bandas de valência e condução.^{50,51} Estas estratégias durante a síntese resultam em melhorias na atuação dos óxidos como fotocatalisadores.

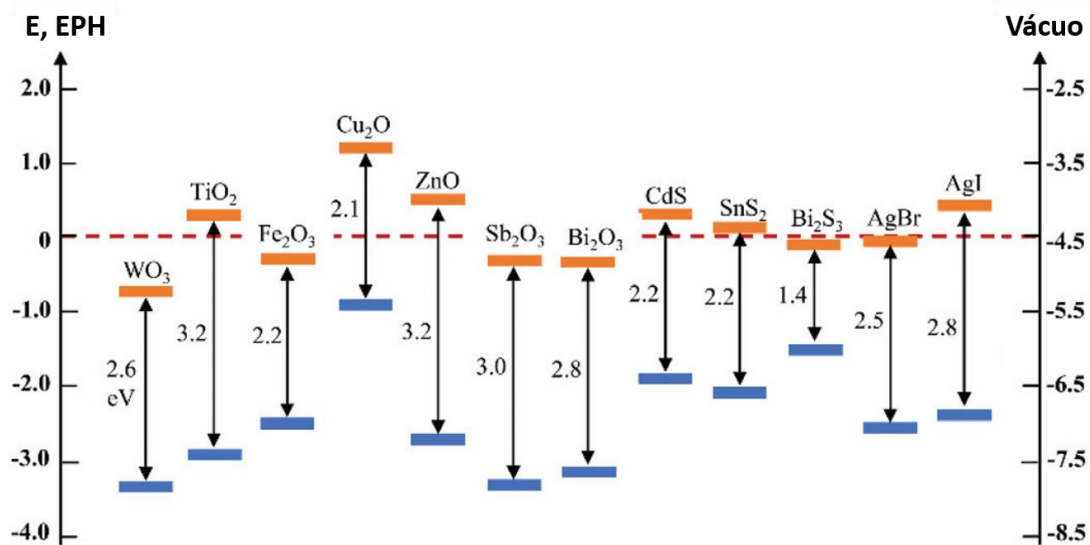


Figura 3: Níveis de energia da banda de condução e da banda de valência para diferentes semicondutores. Adaptado de Quan *et al.*⁴⁸

Uma pesquisa foi realizada a partir do ano 2000 até o momento atual (**Figura 4**) utilizando como palavras-chave *tungsten oxide* e *photocatalytic*. O número de trabalhos utilizando o óxido de tungstênio como fotocatalisador teve um grande aumento a partir do ano 2010 e continua crescendo atualmente.

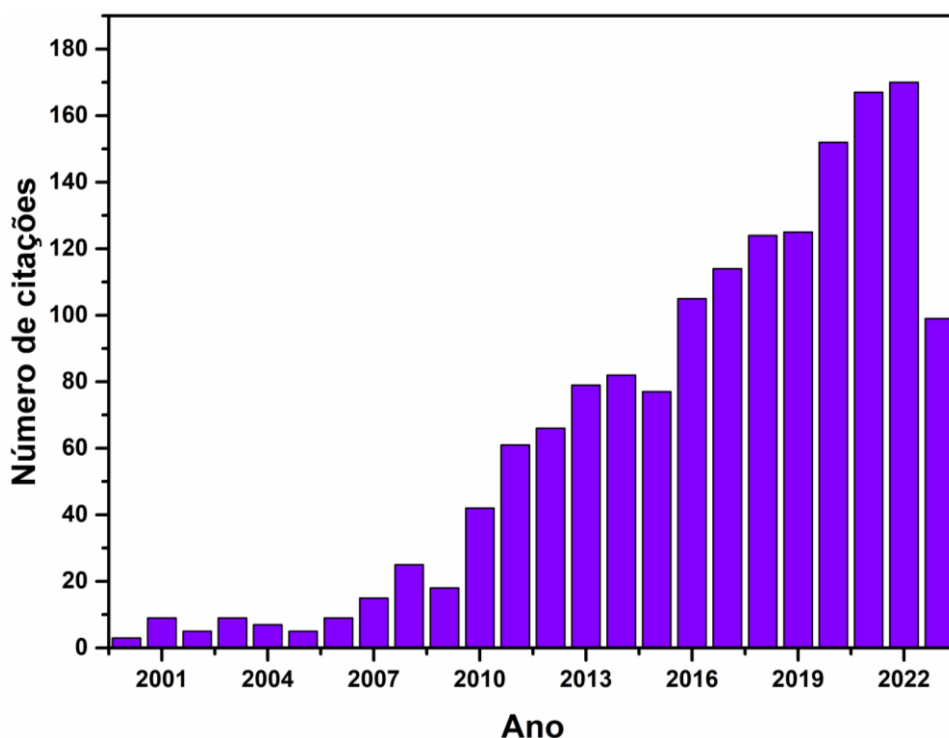


Figura 4: Pesquisa realizada na base de dados *Web of Science* utilizando os termos “tungsten oxide” e “photocatalytic” como palavras-chave no período de 2000 até o dia atual (25 de outubro de 2023).

3.2. Métodos de obtenção na síntese de óxidos

A obtenção de óxidos semicondutores, assim como o óxido de tungstênio, pode ocorrer através de diferentes processos, os quais podem ser diferenciados em físicos e químicos. Entre os processos físicos podem ser citados o *sputtering*⁵² e a deposição física de vapor.⁵³ Já os processos químicos podem ser em fase vapor, onde temos a deposição química de vapor⁵⁴ ou em fase líquida, onde se encontram a grande maioria dos processos. Entre estes temos a eletrodeposição,⁵⁵ a anodização,⁵⁶ o clássico método sol-gel,⁵⁷ o método de *spray pyrolysis*,⁵⁸ o hidrotérmico⁵⁹ ou ainda, a síntese em meio aquoso.⁷ Os métodos físicos possuem a vantagem no que diz respeito ao maior controle das propriedades do material durante a síntese, contudo, as rotas químicas permitem uma maior flexibilidade de escolha nos tipos de precursores utilizados, diferentes morfologias que podem ser obtidas e desta forma maximizar o desempenho do material, porosidade e ainda uma ampla gama de agentes estruturantes que podem ser utilizados na preparação tanto de filmes quanto de pós.^{60,61} Um

método não muito conhecido, mas que se enquadra dentro da classificação de métodos químicos, é o método sol-gel do ácido esteárico.⁶² Este método será utilizado na preparação dos óxidos de tungstênio neste trabalho assim como o método de síntese em meio aquoso, e será descrito na seção **3.4.2**.

3.3. Agentes estruturantes na síntese de óxidos

As propriedades de óxidos semicondutores utilizados como fotocatalisadores, são determinadas por características como estrutura cristalina, tamanho de grão, porosidade, área superficial específica, entre outras.^{63,64,39} Durante a síntese destes materiais, os agentes estruturantes são frequentemente utilizados para melhorar a qualidade dos produtos formados. Devido à natureza anfifílica (porção hidrofílica polar ligada a uma cadeia hidrocarbônica hidrofóbica) e as diferentes maneiras que podem interagir com os precursores durante a síntese, estas substâncias têm um papel decisivo sobre as estruturas que serão formadas no final do processo.^{12,60}

A maior parte destes agentes estruturantes são formados por surfactantes e podem ser classificados como aniônicos, catiônicos, zwitteriônicos e não-iônicos, conforme a natureza do grupo hidrofílico que apresentam.⁶⁵

- Aniônicos: Apresentam na parte hidrofílica da molécula um átomo ou grupo carregado negativamente. Ex.: dodecilsulfato de sódio (SDS), dodecilbenzenossulfonato de sódio (SDBS).
- Catiônicos: Possuem a parte hidrofílica da molécula constituída por um átomo ou grupo carregado positivamente. Ex.: cloreto de hexadeciltrimetilamônio (HTAC), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).
- Zwitteriônicos (anfóteros): Possuem grupamentos com características ácidas ou básicas e passam a ter o comportamento aniônico ou catiônico dependendo do pH do meio. Ex.: 4-dodecildimetil amônio butirato (DAB).
- Não-iônicos: Caracterizam-se por ter uma estrutura polar que interage fortemente com a água, principalmente por ligações de hidrogênio. Ex.: Tween-60, Brij56, copolímero de 3 blocos (P123), tergitóis.

Neste estudo utilizamos 2 surfactantes não-iônicos, o Tergitol 15-S-9 e o Tergitol 15-S-40. Utilizamos também o ácido esteárico como estruturante na primeira etapa do trabalho. Este último trata-se de um estruturante que não pode ser classificado como surfactante, pois não é capaz de formar micelas quando em meio aquoso. Nas próximas seções serão abordadas as principais características e aplicações destes três agentes estruturantes na síntese de óxidos metálicos.

3.4. Ácido esteárico

3.4.1. Ácido esteárico: definição, propriedades e aplicações

O ácido esteárico (ou ácido octadecanóico), consiste em um ácido graxo de cadeia orgânica saturada contendo 18 átomos de carbono. Apresenta o grupo carbonila de caráter polar e uma longa cadeia alquílica hidrofóbica (**Figura 5**).⁶⁶

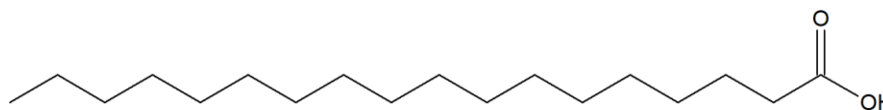


Figura 5: Estrutura molecular do ácido esteárico.

Algumas propriedades do ácido esteárico estão descritas na **Tabela 2**.

Tabela 2: Propriedades referentes ao ácido esteárico utilizado como agente estruturante e meio solvente.^{24,67}

Propriedade	Ácido esteárico
Fórmula molecular	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Massa molar (g/mol)	284,47
Temperatura de fusão (°C)	69,3 °C
Temperatura de ebulição (°C)	383

Em virtude do caráter anfifílico, contendo cabeças polares que podem se ligar a cátions metálicos e uma cadeia apolar que confere solubilidade em solventes orgânicos, o ácido esteárico é comumente utilizado na produção de

detergentes, sabonetes e cosméticos.^{68,69} Na modificação de materiais, o ácido esteárico tem sido utilizado na geração de superfícies super-hidrofóbicas. A obtenção deste tipo de superfície em materiais metálicos os torna resistentes à corrosão quando expostos a ambientes agressivos.^{70,71}

3.4.2. Ácido esteárico na estruturação e dispersão de óxidos

Dentre os métodos químicos, o método sol-gel clássico, que envolve a hidrólise e a policondensação de precursores de alcóxido na obtenção de materiais nanoestruturados, é bastante utilizado por muito pesquisadores.¹² Contudo, alguns problemas surgem quando as taxas de hidrólise de diferentes precursores metálicos são diferentes, podendo levar à segregação de algum dos componentes durante a formação do gel. Outro problema reportado é a demora do processo de gelificação. Um processo pouco explorado para obtenção de óxidos de metais de transição foca na utilização do ácido esteárico como meio solvente do precursor e também agente estruturante. Conhecido como *stearic acid sol-gel method*,¹⁴ *stearic acid gel method*, *stearic acid combustion method*, *stearic acid gel (SAG)*, ou, simplesmente, *stearic acid method (SAM)*,¹⁶ consiste na formação de um precursor orgânico, contendo cátions metálicos distribuídos homogeneamente em toda a matriz. Temos ainda outros autores que dominam o método apenas como método sol-gel,⁷² ou ainda, utilizam o ácido esteárico como agente estruturante fazendo uso de outros métodos químicos, como o hidrotérmico.⁷² O grupo ácido carboxílico e a longa cadeia de carbono do ácido esteárico conferem-lhe grande capacidade de dispersar precursores de metais evitando assim a segregação dos componentes. O ponto de fusão do ácido esteárico é 69,3 °C²⁴ sendo o processo reacional realizado no estado fundido.

Na obtenção de óxidos simples (**Tabela 3**), Zhang Y. *et al.*⁷³ utilizou o ácido esteárico como agente direcionador de estrutura e crescimento utilizando processo hidrotérmico. A partir da estabilização seletiva do ácido esteárico sobre a face {110} do Cu₂O, foram obtidos poliedros mistos de 18 e 26 facetas de microcristais de Cu₂O; variando a concentração do precursor metálico foram obtidos octaedros e, quando no lugar do ácido esteárico foi utilizado o ácido

fórmico, cubos de Cu_2O foram sintetizados. Os poliedros mistos de Cu_2O com superfície dominante $\{110\}$ exibiram melhor capacidade de adsorção e fotodegradação do corante alaranjado de metila quando comparados aos octaedros e cubos de Cu_2O com superfícies dominantes $\{111\}$ e $\{100\}$, respectivamente. A energia de superfície mais alta e a maior densidade das ligações pendentes do cobre nas faces $\{110\}$, além do maior número de arestas e cantos nos poliedros mistos, é uma explicação para a melhor atividade fotocatalítica.

Através da decomposição térmica do $\text{Fe}(\text{CO})_5$, na presença do ácido esteárico ou ácido oléico, Teng *et al.*⁷⁴ sintetizaram nanopartículas monodispersas de 3 nm, 5 nm, 10 nm, 16 nm e 25 nm. Foram examinados diferentes parâmetros que podem ser usados para controlar os diferentes tamanhos das nanopartículas monodispersas de óxido de ferro, como o tipo de surfactante e sua concentração, temperatura e duração das reações. O efeito do ácido esteárico foi examinado no tamanho das partículas e na distribuição de tamanho. Estratégias de fabricação de nanopartículas de Fe_2O_3 menores que 4 nm e maiores que 20 nm foram apresentadas. Os surfactantes desempenham papéis cruciais no tamanho das partículas e na distribuição de tamanho. O ácido esteárico foi escolhido porque este surfactante possui um comprimento de cadeia semelhante ao do ácido oleico, exceto pelo fato do ácido esteárico não conter ligações $\text{C}=\text{C}$, o que pode levar a diferentes estruturas de embalagem na superfície de óxido de ferro. Quando o ácido esteárico foi utilizado como surfactante, as misturas reacionais puderam refluir a uma temperatura mais baixa do que a reação utilizando ácido oleico, e puderam ser obtidas partículas de Fe_2O_3 monodispersas com diâmetro de 3 nm. O amadurecimento de Ostwald pode ser a principal razão para a fabricação de nanopartículas monodispersas com diâmetros de até 25 nm. A relação molar de ácido esteárico: $\text{Fe}(\text{CO})_5$ de 1,5 foi a condição otimizada. Com uma relação molar de ácido esteárico: $\text{Fe}(\text{CO})_5$ de $\sim 1,8$, a mistura reacional torna-se muito viscosa para manter elevada a taxa de agitação necessária para uma mistura homogênea. Já com a relação molar ácido esteárico: $\text{Fe}(\text{CO})_5$ abaixo de um, foram observadas nanopartículas com diferentes tamanhos.

Tabela 3: Óxidos simples obtidos a partir de diferentes precursores tendo o ácido esteárico como agente estruturante e/ou meio solvente.

Precursor	Método de obtenção	Material obtido	Ano de publicação	Ref.
Ti (O-Bu) ₄	<i>stearic acid gel method</i>	TiO ₂	2001	75
Ti (O-Bu) ₄	<i>stearic acid method (SAM)</i>	Al ₂ O ₃ doped TiO ₂	2002	76
Fe(CO) ₅	<i>thermal decomposition</i>	Fe ₂ O ₃	2004	74
(NH ₄) ₂ TiO(C ₂ O ₄) ₂ ·H ₂ O	<i>solid state reaction</i>	TiO ₂	2005	77
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	<i>stearic acid gel method</i>	NiO	2007	78
Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	<i>stearic acid gel method</i>	Zn-doped TiO ₂	2008	79
Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	<i>stearic acid gel method</i>	(Bi/Co, Fe/Co) cooping TiO ₂	2009	80
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	<i>hydrothermal treatment</i>	Cu ₂ O	2010	73
Mn(NO ₃) ₂	<i>solvothermal route</i>	Mn ₃ O ₄ , Mn ₂ O ₃	2011	81
Zr(OiPr) ₂ (tbaaac) ₂	<i>surfactant-induced nonhydrolytic synthesis</i>	ZrO ₂	2012	82
Al(NO ₃) ₃	<i>stearic acid sol-gel method</i>	Al ₂ O ₃	2015	83
FeCl ₂ ·4H ₂ O, FeCl ₃ ·6H ₂ O	<i>coprecipitation</i>	Fe ₃ O ₄	2016	84
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	<i>stearic acid sol-gel method</i>	Al ₂ O ₃	2018	85

Como podemos ver na **Tabela 4**, há muitos trabalhos que fazem uso do ácido esteárico como agente estruturante e também como meio dispersante na síntese de óxidos mistos e, mais uma vez, isto se deve à grande capacidade de dispersão do ácido esteárico e assim de evitar a segregação de fases. Este é um fator muito importante a ser considerado, ainda mais quando da síntese de óxidos mistos onde há a necessidade de que ambas as substâncias sejam distribuídas de maneira homogênea em toda a extensão do material final.

Chen *et al.*¹⁷ preparou óxidos mistos do tipo perovskita ($\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$) utilizando o método do ácido esteárico. A atividade fotocatalítica do óxido foi avaliada frente a descoloração do corante alaranjado de metila. A eficiência do processo de descoloração foi superior a 96%, alcançado após 60 minutos de exposição a irradiação visível em solução aquosa com pH=3. A área superficial específica BET dos pós preparados por este método apresentou o valor de $11 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. O mesmo material preparado pelos métodos de microemulsão e coprecipitação apresentou áreas de $0,67 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e $5,0 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente.

Através do método de combustão, um dos sinônimos utilizados para o método do ácido esteárico, nanopartículas de $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ foram preparadas utilizando o ácido cítrico e o ácido esteárico (método de combustão do ácido cítrico e método de combustão do ácido esteárico).⁸⁶ Quando foi utilizado o ácido cítrico, etilenoglicol foi adicionado ao meio reacional para atuar como dispersante, para o segundo sistema, o próprio ácido esteárico atuou como meio dispersante. Os nanopós sintetizados pelos dois métodos foram diferentes na distribuição do tamanho dos grãos. O diâmetro da nanopartícula resultante foi de cerca de 50 nm para o óxido sintetizado com o ácido cítrico e 10 nm para aquele obtido com o ácido esteárico. O tempo de reação foi reduzido para o sistema obtido com ácido esteárico. Comparando os métodos, o $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ sintetizado utilizando o ácido esteárico apresentou melhores propriedades e demonstrou atingir a densificação desejada, 98%.

Nanocristais de NdAlO_3 foram sintetizados pela rota do ácido esteárico, onde o ácido esteárico foi utilizado como solvente, dispersante e agente complexante.¹⁶ As análises de microscopia de transmissão do pó calcinado a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ mostrou uma boa dispersão para o óxido e estreita distribuição de tamanho de partícula, dentro da faixa de 20-35 nm. Por fim, os resultados da caracterização demonstraram que o método do ácido esteárico é uma

abordagem fácil, rápida e favorável para sintetizar compostos de perovskita de aluminato. Foi possível obter NdAlO_3 livre de impurezas mesmo na temperatura de 750 °C, cerca de 350 °C inferior à temperatura utilizada na rota do sal fundido.

Tabela 4: Óxidos mistos obtidos a partir de diferentes precursores metálicos tendo o ácido esteárico como agente estruturante e/ou meio solvente.

Precursor	Método de obtenção	Material obtido	Ano de publicação	Ref.
Ti(O-Bu) ₄ , (SnCl ₄ ·5H ₂ O)	<i>stearic acid method (SAM)</i>	TiO ₂ /SnO ₂	2002	87
CH ₃ COONa, Bi(NO ₃) ₃ , Ti(OC ₄ H ₉)	<i>stearic acid gel method</i>	(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃	2005	88
Ti(OBu) ₄ , KOH, Ln(NO ₃) ₃	<i>stearic acid method (SAM)</i>	K ₂ Ln ₂ Ti ₃ O ₁₀ (Ln=La, Nd, Sm, Gd, Dy)	2005	89
Ba(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂ , Ti(OC ₄ H ₉) ₄	<i>stearic acid gel (SAG)</i>	BaTiO ₃	2007	90
Zr(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄ Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	<i>sol-gel</i>	Zr _x Ti _y O _z	2007	91
Ni(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂ , Ti(OC ₄ H ₉) ₄	<i>stearic acid gel method</i>	NiTiO ₃	2008	92
Y(NO ₃) ₃ ·nH ₂ O, Zr(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O	<i>stearic acid method (SAM)</i>	Y ₂ Zr ₂ O ₇	2008	93
Mg(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂ , Ti(OC ₄ H ₉) ₄	<i>stearic acid gel (SAG) method</i>	MgTiO ₃	2008	94
Ba(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂ , Ti(OC ₄ H ₉) ₄	<i>stearic acid gel (SAG)</i>	BaTiO ₃	2008	95
Ln(NO ₃) ₃ ·nH ₂ O, Zr(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O,	<i>stearic acid method</i>	Ln ₂ Zr ₂ O ₇ (Ln=La, Nd, Sm, Dy, Er)	2008	96
La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	<i>stearic acid solution combustion</i>	LaFeO ₃	2009	97

La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, Sr(NO ₃) ₂	<i>stearic acid combustion method</i>	La _{1-x} Sr _x FeO ₃ (x = 0.2, 0.4)	2009	98
Al(NO ₃) ₃ , N ₁₀ H ₄₀ W ₁₂ O ₄₁ ·xH ₂ O, N ₅ H ₃₇ Mo ₆ O ₂₄ ·4H ₂ O	<i>stearic acid method</i>	Al ₂ W ₂ MoO ₁₂	2009	99
Zn(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂ , Ti(OC ₄ H ₉) ₄	<i>stearic acid gel method</i>	ZnTiO ₃	2009	100
Ba(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂ , Sr(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂ , Ti(OC ₄ H ₉) ₄	<i>stearic acid gel (SAG) method</i>	Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃	2009	101
La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, Sr(NO ₃) ₂	<i>stearic acid combustion method</i>	La _{0.4} Sr _{0.6} FeO ₃	2009	102
Sr(NO ₃) ₂ , Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	<i>sol-gel self-propagation synthesis</i>	nano-SrFe ₁₂ O ₁₉	2009	103
Ba(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂ , Ti(OC ₄ H ₉) ₄	<i>stearic acid gel method</i>	BaTi ₂ O ₅	2009	104
MnCl ₂ ·4H ₂ O, La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	<i>stearic acid gel combustion method</i>	LaMnO ₃	2010	105
Mg(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂ , Ti(OC ₄ H ₉) ₄	<i>stearic acid gel (SAG)</i>	MgTiO ₃ , Mg ₂ TiO ₄	2010	18
Zr(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄ Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	<i>Sol gel</i>	Zr _x Ti _y O _z	2010	106
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	<i>stearic acid method (SAM)</i>	Ln ₂ Ti ₂ O ₇ (Ln =Sm, Gd, Dy, Er)	2010	107
MnCl ₂ ·4H ₂ O, La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, SrCO ₃	<i>stearic acid gel combustion method</i>	LaMnO ₃ , La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	2010	108
La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	<i>stearic acid combustion</i>	LaFeO ₃	2010	15
SrCO ₃ , Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, Ti(OC ₄ H ₉) ₄	<i>stearic acid gel combustion method</i>	SrTi _{0.1} Fe _{0.9} O _{3-δ}	2011	109

NaNO ₃ , KNO ₃ , Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, Ti(OC ₄ H ₉) ₄	<i>stearic acid method</i>	(Na _{0.85} K _{0.15}) _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃	2011	109
Ti(OC ₄ H ₉) ₄ , KOH, Nd ₂ O ₃	<i>stearic acid sol-gel method</i>	KNd ₂ Ti ₃ O _{9.5}	2011	13
Mn(O ₂ C ₂ H ₃) ₂ , Ti(OC ₄ H ₉) ₄	<i>stearic acid gel method</i>	MnTiO ₃	2012	110
La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, MnCl ₂ ·4H ₂ O	<i>stearic acid solution combustion method</i>	LaFeO ₃ , LaFe _{0.5} Mn _{0.5-x} O _{3-δ}	2012	111
SiO ₂ /Na ₂ O, TiOCl ₂	<i>sol gel</i>	TiO ₂ -SiO ₂	2013	110
La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, Pb(NO ₃) ₂ , MnCl ₂	<i>stearic acid method</i>	La _{0.5} Pb _{0.5} MnO ₃	2013	112
Gd(NO ₃) ₃ , Zr(NO ₃) ₄	<i>stearic acid combustion method</i>	Gd ₂ Zr ₂ O ₇	2015	86
La(O ₂ C ₂ H ₃) ₃ , Ba(O ₂ C ₂ H ₃) ₂ , Cu(O ₂ C ₂ H ₃) ₂	<i>sol gel</i>	La _{1.8} Ba _{0.2} CuO ₄	2016	113
Ca(O ₂ C ₂ H ₃) ₂ , Mn(O ₂ C ₂ H ₃) ₂	<i>sol gel</i>	CaMn ₂ O ₄	2017	72
Bi(NO ₃) ₃ , AgNO ₃ , Ti(OC ₄ H ₉) ₄	<i>stearic acid gel method</i>	Ag _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃	2017	14
Nd ₂ O ₃ , Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	<i>stearic acid method</i>	NdAlO ₃	2020	16
Sm ₂ O ₃ , Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	<i>stearic acid route</i>	SmAlO ₃	2020	114

3.5. Tergitóis

3.5.1. Tergitóis: definição, propriedades e aplicações

Os tergitóis utilizados neste estudo como agentes estruturantes, o Tergitol 15-S-9 e o Tergitol 15-S-40, pertencem à família dos álcoois secundários etoxilados e são classificados como surfactantes não-iônicos. A porção hidrofílica destes surfactantes é composta pela presença dos grupos de óxido de etileno e a porção hidrofóbica pelas cadeias alquila.^{25,115} Na **Figura 6** a estrutura dos tergitóis pode ser observada. Os álcoois secundários etoxilados apresentam uma ampla gama de aplicações como em produtos de limpeza, cuidados especiais, detergentes industriais, na indústria têxtil, como emulsionantes, são alguns exemplos.^{116,117} A solubilidade destes estruturantes aumenta significativamente com o aumento dos grupamentos etoxi, responsáveis pela porção hidrofílica.³⁰

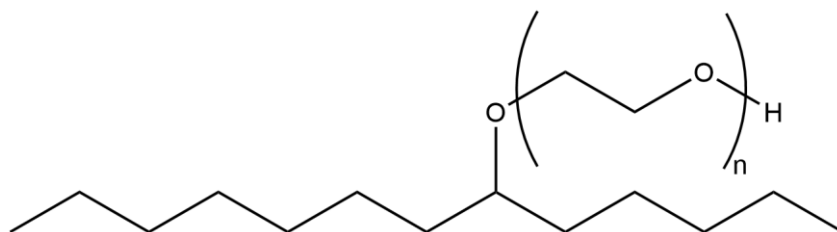


Figura 6: Estrutura molecular para o tergitol, onde $n=9$ para o tergitol 15-S-9 e $n=40$ para o tergitol 15-S-40.

3.5.2. Tergitóis na estruturação e dispersão de óxidos

Na **Tabela 5** encontram-se os trabalhos publicados nos últimos anos que envolvem a síntese de óxidos simples e mistos fazendo uso de tergitóis na estruturação de óxidos. Como pode ser observado na **Tabela 5**, alguns tergitóis diferem da nomenclatura “15-S” para “NP”. Neste caso, temos o grupo fenil entre a cadeia carbônica e a cadeia etoxi. Alguns trabalhos utilizaram tergitóis na síntese de sílicas mesoporosas, fazendo uso do tergitol 15-S-12²⁷ e tergitol NP-9.²⁸

Na síntese de aluminas estruturadas com o tergitol 15-S-9, destacam-se os estudos de Mohammadnasabomran²⁶ e Vázquez.²⁹ Mohammadnasabomran, *et al.* que estudaram a influência da adição de diferentes aminas nas propriedades de aluminas mesoestruturadas para suporte de cobalto, dopadas com Zr e Ce. Como surfactantes foram utilizados o tergitol 15-S-9 ou o Triton X-114. As aluminas sintetizadas com o tergitol tiveram um aumento na área superficial BET e no volume total de poros com o aumento do número de carbonos das aminas utilizadas, hexilamina a tripropilamina e diminuiram para as cadeias mais longas dodecilamina e hexadecilamina. O catalisador sintetizado utilizando o surfactante tergitol e a amina tripropilamina, dopado com Zr, apresentou a maior atividade e seletividade durante a síntese em estudo, apresentando tamanho de partícula ideal (8 nm). Vázquez *et al.* sintetizaram cinco catalisadores alterando as proporções molares de céria/alumina através do método sol-gel utilizando o surfactante não-iônico tergitol 15-S-9. Os óxidos mistos foram também impregnados com platina. O tamanho dos poros permaneceu constante em torno de 4 nm, o efeito do tergitol foi responsável pela uniformidade dos poros e os materiais classificados como mesoporosos, contudo, um estudo mais aprofundado a respeito da concentração e interação do estruturante com os óxidos não foi realizado.

O tergitol 15-S-9 foi também estudado na síntese de criptomelano (KMnO_4). Thuy *et al.*²⁵ preparam criptomelano em nanobastões através da redução do permanganato de potássio utilizando o tergitol 15-S-9 e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como surfactantes. Quando comparado ao catalisador sintetizado com o CTAB, aquele sintetizado com o tergitol apresentou melhores propriedades, como morfologia uniforme para os nanobastões e alta estabilidade térmica. Muitos autores, que não se encontram na tabela abaixo, costumam utilizar os tergitóis como estruturantes durante a síntese, mas não especificam qual o tamanho da cadeia etoxi do estruturante utilizado e também se apresentam o grupo fenil em sua estrutura. Estes tergitóis foram utilizados na síntese de nanobastões de NiCo_2O_4 ,¹¹⁸ nanopartículas de óxidos de prata¹¹⁸ e YCrO_3 ¹¹⁹ e nanomateriais magnéticos de óxidos mistos contendo SiO_2 e Fe_3O_4 .¹²⁰

Tabela 5: Óxidos obtidos a partir de diferentes precursores tendo como agente estruturante tergitóis de diferentes estruturas químicas.

Precursor	Tergitol	Material obtido	Ano de publicação	Ref.
Cl(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₄	15-S-12	SiO ₂ MSU	2004	121
SnCl ₄	15-S-5	SnO ₂	2004	122
Si(OC ₂ H ₅) ₄	15-S-12	SiO ₂ MSU	2005	123
Si(OC ₂ H ₅) ₄ [CH ₂ Si(OCH ₃) ₃] ₂	15-S-12	SiO ₂ MSU-1	2007	27
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ ·xH ₂ O, Si(OC ₂ H ₅) ₄	15-S-12	PW/SiO ₂ PW=H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	2008	124
Si(OC ₂ H ₅) ₄	NP-9	SiO ₂ MSU-X	2009	28
AlHO ₂	15-S-7	γ-Al ₂ O ₃	2010	125
CoC ₂ O ₄ Si(OC ₂ H ₅) ₄	NP-9	Co ₃ O ₄ @SiO ₂	2011	126
Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ ·2H ₂ O Mn(CH ₃ CO ₂) ₂ ·4H ₂ O	NP-9	Zn _{1-x} Mn _x O	2012	127
Cu(NO ₃) ₂	NP-9	Cu/Cu ₂ O	2013	128
Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	NP-10	TiO ₂	2014	129
Sr(NO ₃) ₂ Na ₂ SiO ₃	NP-9	Sr ₂ SiO ₄ :Eu ²⁺	2015	130
Eu(NO ₃) ₃ Ni(NO ₃) ₂	NP-9	NiMnO ₃	2018	131
Mn(CH ₃ CO ₂) ₂ Y(NO ₃) ₃ , Fe(NO ₃) ₃	NP-9	YFeO ₃	2018	132
C ₁₂ H ₂₇ AlO ₃ , Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	15-S-9	Ce _x O _x -Al ₂ O ₃	2020	29
C ₁₂ H ₂₇ AlO ₃ , Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	15-S-9	Co/Al ₂ O ₃	2020	26
KMnO ₄	15-S-9	K _x Mn ₈ O ₁₆	2020	25

3.6. Azul de metileno

O azul de metileno, corante utilizado nos ensaios fotocatalíticos na primeira etapa desde trabalho, pertence à família das fenotiazinas. Os corantes desta família são moléculas catiônicas, compostas por um anel aromático tricíclico planar, constituindo um sistema altamente conjugado que atua como cromóforo do corante.¹⁹⁸ Apresentam elevada solubilidade em água ou álcool e

baixa toxicidade, sendo utilizados inclusive na área médica em uma série de finalidades terapêuticas. Apresentam também intensa absorção na região de 664 nm.^{198, 199} A estrutura molecular para o azul de metileno pode ser observada na **Figura 7**.

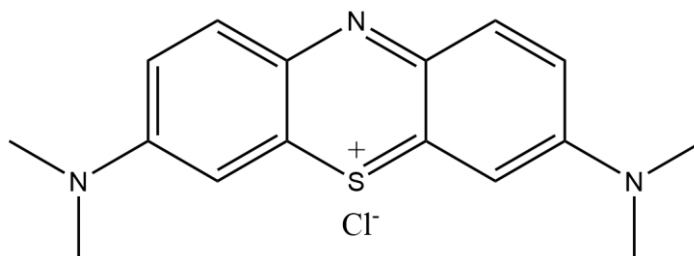


Figura 7: Estrutura molecular para o azul de metileno.

3.7. Desreguladores endócrinos

3.7.1. Definição e características

Os desreguladores endócrinos (DE), também conhecidos como interferentes endócrinos, perturbadores endócrinos, disruptores endócrinos ou ainda interferentes hormonais, são tidos como uma categoria recente de poluentes ambientais que interferem nas funções do sistema endócrino. Estes poluentes, definidos como agentes exógenos, interferem na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação dos hormônios naturais no corpo dos organismos.^{133,134} As concentrações dessas substâncias são encontradas no meio ambiente (rios, lagos, etc) na ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e ng.L^{-1} e têm chamado muito a atenção dos pesquisadores devido a alteração que esses compostos podem causar no sistema endócrino da fauna aquática e ao potencial risco à saúde humana.¹²⁷ Algumas mudanças como a indução à feminização de aves, peixes, mamíferos aquáticos e répteis, a diminuição da fertilidade, da disfunção do sistema hormonal, anormalidades metabólicas, deformidades de nascimento e o aumento da incidência de certos tipos de câncer em seres humanos, são citados frequentemente na literatura em decorrência destas substâncias.^{136,137,138}

Dentre os desreguladores endócrinos temos substâncias sintéticas e naturais. Entre as sintéticas podemos citar os herbicidas, pesticidas, fungicidas,

alquilfenóis, ftalatos, bisfenol A, compostos farmacêuticos, o estrogênio sintético 17α -etinilestradiol¹³⁹ e os estrogênios naturais¹³³ 17β -estradiol, estrona e estriol.¹⁴⁰ Dos desreguladores citados acima, os estrogênios apresentam uma estrutura básica composta por 17 carbonos, contendo um grupo fenólico e três ciclos, sendo dois com 6 carbonos e 1 com 5 carbonos. As estruturas químicas podem ser visualizadas na **Figura 8** abaixo:¹³³

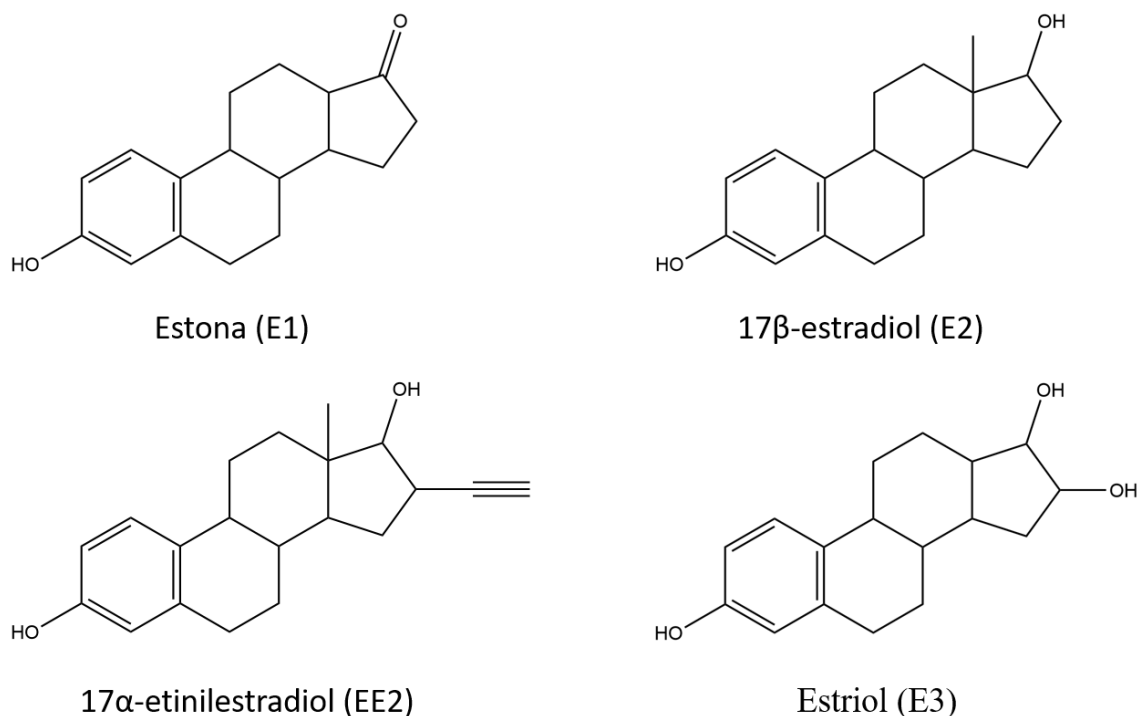


Figura 8: Estrutura química de estrogênios naturais e sintéticos.

O hormônio sintético 17α -etinilestradiol (EE2) é o principal constituinte das pílulas anticoncepcionais, encontrado também em medicamentos para reposição hormonal e para disfunções hormonais.¹⁴¹ Sua atividade estrogênica é cerca de 10 a 30 vezes maior que o hormônio natural 17β -estradiol (E2).¹⁴² Esta atividade estrogênica está relacionada à presença do anel aromático na estrutura molecular do hormônio, que pode ser potencializada pelos diferentes grupos que estão ligados à molécula.¹⁴³ No caso do EE2, o grupo etinil é responsável pela sua maior resistência quando comparado aos hormônios naturais.¹⁴⁴

Decorrente da resistência à degradação e à biodegradação e da alta atividade estrogênica, os meios de tratamento convencionais implantados no

saneamento básico, não são eficazes na remoção desses poluentes. Neste sentido, muitos estudos têm sido realizados para encontrar meios efetivos de degradação dessas substâncias e, dentre estes, os processos de oxidação avançada, popularmente conhecidos como POAs, têm se destacado. Estes processos utilizam a ação da luz combinada a semicondutores para oxidar e assim degradar estes poluentes.^{145,146}

3.7.2. Degradação de desreguladores endócrinos a partir de diferentes óxidos e métodos de detecção

Devido à baixa concentração em que são encontradas estas substâncias e da dificuldade de identificação desses micropoluentes no meio ambiente, muitos métodos analíticos foram desenvolvidos para detectar e quantificar essas substâncias em matrizes ambientais complexas, como esgoto doméstico, efluentes de estações de tratamento de efluentes, águas superficiais e subterrâneas, sedimentos marinhos, solo e lodo biológico.¹⁴⁴

Na **Tabela 6** podemos analisar diferentes óxidos utilizados como catalisadores na degradação de diferentes desreguladores endócrinos, bem como a fonte de radiação e sua potência utilizada durante os testes e métodos de detecção para avaliar a degradação e possíveis subprodutos gerados durante a degradação destas substâncias. Como podemos observar, a cromatografia líquida é bastante utilizada, sendo esta acoplada a detectores UV, detectores de fluorescência ou ainda, espectroscopia de massas.

Oliveira e colaboradores¹⁴⁷ sintetizaram eletrodos de TiO_2 e TiO_2/WO_3 que foram utilizados para degradar uma solução aquosa de 17 α -etinilestradiol (EE2). As soluções do hormônio EE2 foram analisadas por HPLC, fluorescência e carbono orgânico total. Os resultados obtidos através das análises de fluorescência e HPLC foram bastante próximos, tendo as análises de HPLC valores levemente inferiores do que aqueles obtidos através das análises de fluorescência. Isto se deve possivelmente, devido a oxidação parcial do hormônio gerar subprodutos que não apresentam mais o sinal de fluorescência referente à molécula inicial de EE2, contudo, apresentam interação semelhante com a coluna cromatográfica resultando em um tempo de retenção similar. As

medidas de carbono orgânico total apresentaram valores próximos para todos os catalisadores estudados e um valor de degradação do hormônio bastante inferior em relação aos outros dois métodos de análise, indicando que houve apenas a oxidação parcial da molécula. Contudo, o autor constatou que as determinações de carbono orgânico apresentam um erro relativo de 20% para determinar concentrações abaixo de 10 mg.L^{-1} de poluente, concentração de hormônio que foi utilizada no estudo. Em relação ao melhor desempenho como catalisador, o modelo híbrido TiO_2/WO_3 apresentou melhores resultados de remoção do hormônio. Este se deve à melhor captação de luz solar pelo WO_3 e melhor separação de cargas ao se utilizar um eletrodo misto.

Tabela 6: Condições experimentais da fotodegradação de diferentes desreguladores endócrinos.

Catalisador	Desregulador endócrino	Fonte de radiação	Método de detecção	Ano de publicação	Ref.
TiO₂	Fenol, Bisfenol	Lâmpada UV, 8 W	HPLC	2009	148
TiO₂/Fe	17 β -estradiol	Lâmpada de Xenônio, 1000W	HPLC com detector UV	2011	149
ZnO, TiO₂	Estrona	Lâmpada UVA, 18 W; irradiação solar	HPLC com detector UV	2012	150
ZnO	17 α -etinilestradiol	Lâmpada de Xenônio, 150 W	HPLC com detector de fluorescência	2012	151
ZnO	17 α -etinilestradiol, Bisfenol A	Lâmpada de Xenônio, 150 W	HPLC com detector de fluorescência	2013	152
TiO₂/RGO	17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol	Lâmpada UV, 20 W	HPLC com detector UV	2015	153
TiO₂, TiO₂/WO₃	17 α -etinilestradiol	Lâmpada vapor metálico, 400 W	Fluorescência, HPLC com detector UV	2015	147
ZnFe₂O₄-Ag/rGO	17 α -etinilestradiol	Lâmpada de xenônio, 300 W	HPLC com detector de fluorescência	2016	154
α-Fe₂O₃@GO	Nitrofenol, fenol, 17 β -estradiol	Lâmpada de mercúrio, 100 W	UPLC acoplado a um espectrômetro de massas (LC/MS/MS)	2017	155
MnO₂	Bisfenol A, Ibuprofeno	ozonização catalítica	UPLC com detector UV	2018	156
Fe/MnO₂@MnCO₃	17 α -etinilestradiol	Lâmpada UV-Vis, 300 W	HPLC acoplado a um espectrômetro de massas (LC/MS/MS)	2018	157
Bi₂O₃/Bi₂O₄	17 α -etinilestradiol	Lâmpada de Xenônio, 500 W	HPLC	2018	158

4. Materiais e métodos

4.1. Reagentes utilizados

Na realização deste estudo foram utilizados como materiais o ácido tungstíco (H_2WO_4) e o tungstênio (W) como precursores do metal de transição tungstênio, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para a obtenção do ácido peroxotungstíco. Como agentes estruturantes foram utilizados ácido esteárico ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$), Tergitol 15-S-9 ($\text{C}_{31}\text{H}_{64}\text{O}_{10}$) e Tergitol 15-S-40 ($\text{C}_{93}\text{H}_{188}\text{O}_{41}$). Ácido tungstíco 99 % foi adquirido da Acros Orgânicos, ácido esteárico 95% da Dinâmica, peróxido de hidrogênio (35%) da Neon, tungstênio (98% de pureza) e os surfactantes Tergitol 15-S-9 (1% em água) e Tergitol 15-S-40 (70% em água) foram adquiridos da Sigma Aldrich. Para os ensaios fotocatalíticos foram utilizados o corante azul de metileno (98%) e o hormônio 17 α -etinilestradiol ($\geq 98\%$), adquiridos da Merck e Sigma Aldrich, respectivamente. Estes materiais foram utilizados sem purificação adicional.

4.2. Metodologia

4.1.1. Sistema ácido tungstíco/ácido esteárico

Os óxidos de tungstênio subestequiométricos foram sintetizados por dispersão do precursor em ácido esteárico fundido. Nossa hipótese para obtenção do óxido de tungstênio a partir do sistema ácido tungstíco/ácido esteárico é que, o último, além de dispersante, poderia agir como agente redutor do tungstênio, favorecendo as estruturas subestequiométricas. Em uma primeira etapa, o ácido esteárico foi fundido em um balão de reação na temperatura de 70 °C, sob agitação. Após a completa fusão do ácido foi adicionado o ácido tungstíco e o sistema permaneceu sob agitação na temperatura de 70 °C durante 3 horas. Após, o sistema foi retirado do aquecimento e a agitação mantida até o momento que a redução da temperatura permitiu a solidificação do material. Foram estudadas as razões molares 1:1, 1:2 e 1:10 entre ácido tungstíco e ácido esteárico. A segunda etapa de processamento consistiu na calcinação dos

sistemas para a obtenção do óxido de tungstênio com alto grau de cristalinidade. O material obtido foi levado ao forno e calcinado na temperatura de 600 °C durante 2 horas, com uma rampa de 6,4 °C.min⁻¹ e pressão atmosférica em ar.

Abaixo o fluxograma ilustrando o procedimento experimental utilizado no preparo do sistema ácido túngstico/ácido esteárico, assim como as etapas de caracterização.

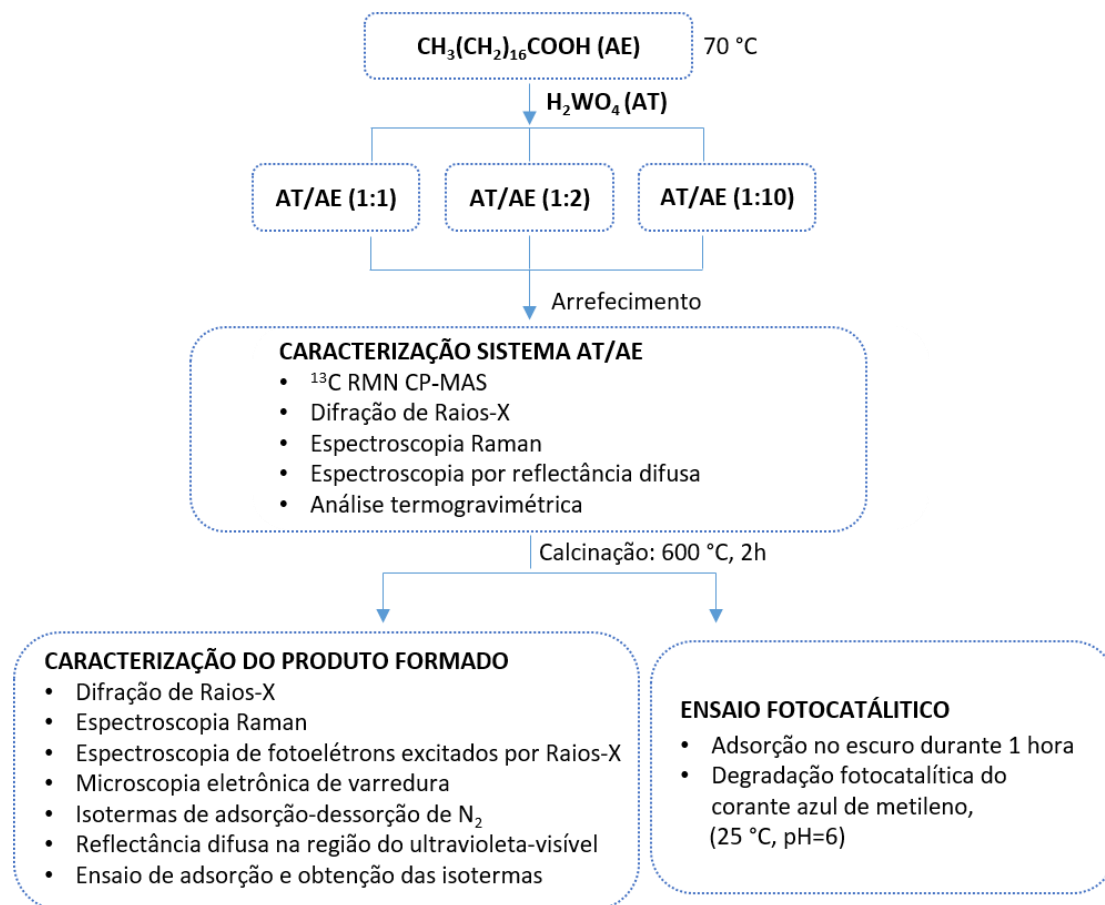


Figura 9: Fluxograma do procedimento experimental para o preparo e caracterização do sistema ácido túngstico/ácido esteárico e óxido de tungstênio.

4.1.2. Sistema ácido peroxotúngstico/tergitol

Na **Figura 10** está apresentado o fluxograma ilustrando o procedimento experimental utilizado no preparo dos sistemas contendo ácido peroxotúngstico/tergitol, calcinação para a obtenção do óxido de tungstênio, assim como as etapas de caracterização e ensaio fotocatalítico. A solução de ácido peroxotúngstico (APT), fonte precursora de tungstênio, foi preparada a partir da reação de 0,5 gramas de tungstênio com 4 mL de peróxido de hidrogênio (30%) e 2 mL de água deionizada. O sistema ficou sob agitação durante 12 horas em banho de gelo devido ao caráter exotérmico e, após, permaneceu em repouso durante a noite sob refrigeração. Para a obtenção dos sistemas ácido peroxotúngstico/tergitol foram utilizadas concentrações acima da concentração micelar crítica (CMC) dos surfactantes não iônicos Tergitol 15-S-9 (T9) e Tergitol 15-S-40 (T40), para desta forma garantir a ligação do ácido à cabeça das micelas (**Tabela 7**). A solução de APT foi gotejada na solução de tergitol sob agitação e o volume completado até 100 mL. O sistema foi transferido para um béquer e permaneceu sob agitação durante 3h à temperatura ambiente. Após este período, o sistema foi evaporado em banho maria na temperatura de 50 °C. Esta temperatura foi escolhida para que não ocorresse a degradação do APT. Os pós obtidos foram calcinados na temperatura de 600 °C durante 2 horas, com uma rampa de 6,4 °C.min⁻¹ e pressão atmosférica em ar.

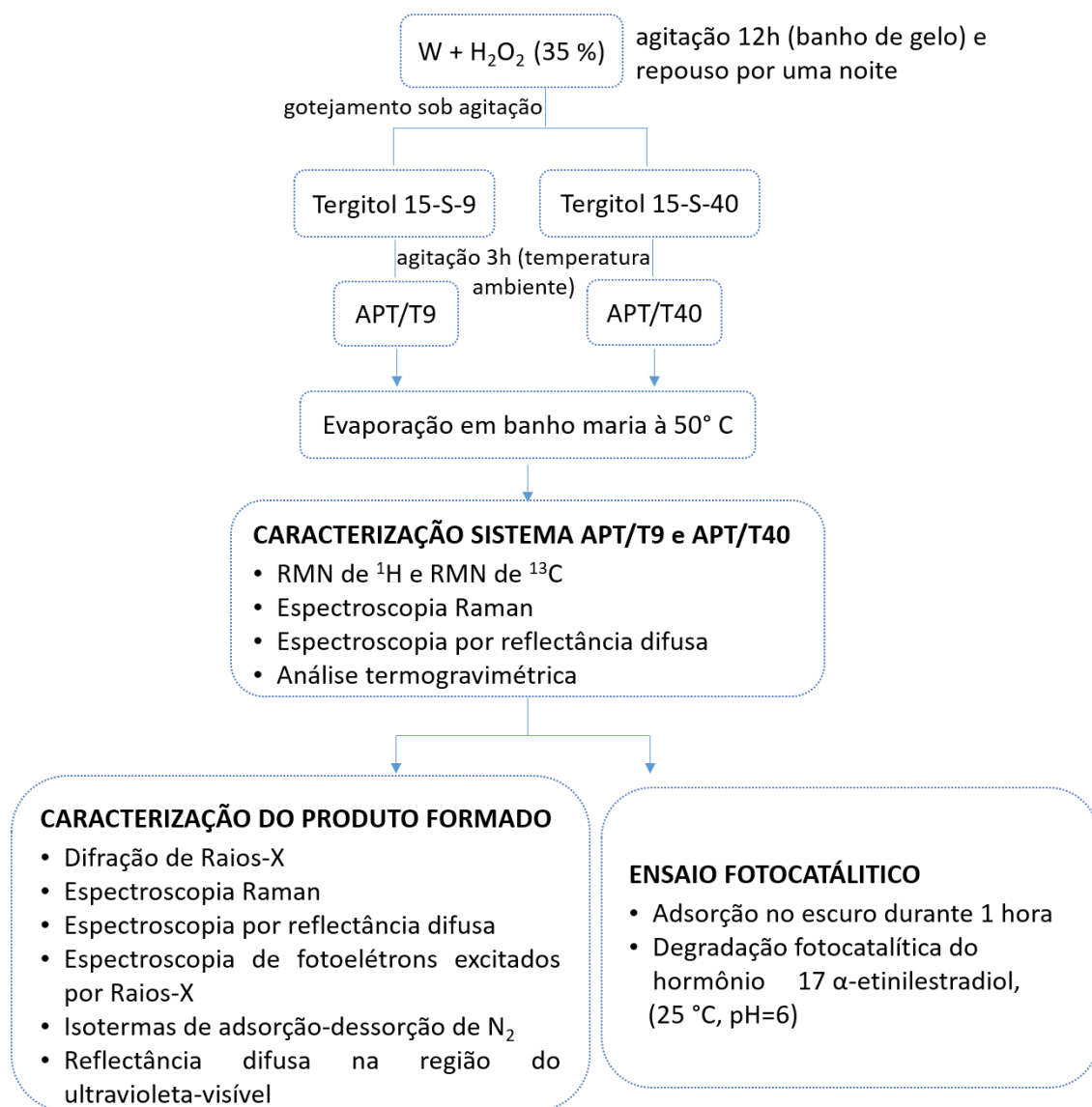


Figura 10: Fluxograma do procedimento experimental para preparo e caracterização do sistema ácido peroxotúngstico/tergitol e óxido de tungstênio.

Tabela 7: Concentração molar dos tergitóis utilizados no preparo dos sistemas APT/Tergitol.

	Estrutura molecular	CMC (mmol L ⁻¹ , 25 °C)	Concentração utilizada (mmol L ⁻¹)
Tergitol 15-S-9		0,087	0, 100
Tergitol 15-S-40		0,670	0,770

4.3. Caracterização

Para compreensão do processo de estruturação do ácido túngstico (AT) a partir do agente dispersante ácido esteárico (AE), o material foi caracterizado antes da calcinação através das análises de ressonância magnética nuclear em estado sólido de ^{13}C (^{13}C RMN CP-MAS), difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman e espectroscopia por reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS). Para os sistemas ácido peroxotúngstico (APT) com os tergitóis, foram realizadas as análises de RMN ^1H , RMN ^{13}C , espectroscopia Raman e DRIFTS. Antes da calcinação, análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em ambos os sistemas, a fim de verificar as condições nas quais ocorreria a queima das amostras. Após a calcinação e obtenção dos óxidos, os sistemas AT/AE foram caracterizados pelas técnicas de DRX, microscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), isotermas de adsorção-dessorção de N_2 e espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta visível. Para os sistemas APT/Tergitóis as análises realizadas foram DRX, espectroscopia Raman, DRIFTS, XPS, isotermas de adsorção-dessorção de N_2 e espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta visível.

As análises de ressonância magnética nuclear em estado sólido de ^{13}C foram obtidas utilizando um espectrômetro Agilent, modelo DD2 500/54AR, operado numa frequência de ^{13}C de 125,7 MHz, campo de 11,7 T e sonda de 4mm, utilizando a técnica combinada de rotação do ângulo mágico (MAS) e polarização cruzada. A velocidade de rotação foi ajustada em 10 kHz para todas as amostras. O tempo de contato (THx) foi de 7000 μs , pulso de 2,79 μs e delay de 5s. RMN ^1H e RMN ^{13}C foram obtidas no espectrômetro Bruker BioSpin, 400 MHz e 100 MHz, respectivamente. Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos utilizando como solvente D_2O e para a análise de RMN ^{13}C foi também adicionado um capilar contendo DMSO- d_6 . Os deslocamentos químicos (δ) foram todos reportados em partes por milhão (ppm).

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro Siemens D500, com fonte de raios-X de cobre ($\lambda = 1,5419 \text{ \AA}$), 40 kV, 17 mA, geometria de Bragg-Brentano com 2θ variando de 10° a 70° , passo $0,05^\circ$ e taxa de

varredura de $3\text{ }^{\circ}\text{s}^{-1}$. Para a interpretação dos difratogramas foi utilizado o programa *MATCH!Phase Identification from Powder Diffraction*® utilizando o *Crystallographic Open Database (COD)*. Os espectros Raman foram medidos em espectrômetro composto por um microscópio Olympus e um sistema HORIBA iHR320. A excitação foi fornecida pela linha de 632,8 nm de um laser HeNe polarizado de 10 mW focado em um ponto de aproximadamente 2 μm . A luz espalhada, filtrada com um filtro *Super-Notch Plus*, foi coletada em geometria de reflexão posterior por um detector CCD resfriado com nitrogênio líquido. Por fim, os espectros DRIFTS foram coletados no modo de reflexão usando um espectrômetro Bomem, modelo MB100, equipado com um detector DTGS na faixa de 400 a 6000 cm^{-1} .

A análise termogravimétrica foi realizada utilizando o equipamento TA modelo SDT Q600 a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Como gás foi utilizado ar sintético a uma vazão de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. O procedimento de aquecimento da amostra da temperatura ambiente até $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguido de resfriamento para remoção da umidade residual, não foi realizado para o primeiro sistema em estudo devido à baixa temperatura de fusão do ácido esteárico.

Espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS) foi realizada em um analisador Omicron (*Concentric Hemispherical Analyzer - CHA*), utilizando radiação Al/K α com energia de 1486,6 eV. As amostras foram depositadas sobre fita de cobre em porta amostras de molibdênio e transferidas sob atmosfera para a pré-câmara. A câmara foi operada a 1×10^{-9} mbar. O espectro de varredura (Survey) foi obtido com uma energia de passagem de 50 eV e passo de 1 eV e as regiões específicas de interesse em uma resolução maior, energia de passagem de 10 eV e passo de 0,1 eV. A calibração da energia de ligação XPS foi realizada utilizando o pico do C 1s em 284,8 eV como referência. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em um microscópio JEOL JSM 6060 com voltagem de 15 kV. As amostras foram previamente recobertas com uma fina camada de 20 nm de carbono. As dimensões das partículas foram determinadas fazendo-se uso do programa ImageJ (*Image Processing and Analysis in Java*). Para caracterização textural das amostras, foram feitos experimentos de adsorção-dessorção de N_2 , as isotermas foram obtidas na temperatura de ebulição do nitrogênio utilizando equipamento Micromeritics

Tristar II Kr 3020. As áreas específicas foram estimadas utilizando-se o método BET (Brunauer, Emmett and Teller) e a distribuição de tamanho de poros, o método BJH (Barret, Joyner e Halenda). A largura de banda das amostras foi calculada a partir dos espectros de reflectância difusa na região do ultravioleta visível utilizando-se o método de Tauc.¹⁵⁹ Os espectros foram obtidos na faixa de comprimento de onda entre 200 e 800 nm utilizando-se um espectrômetro CARY 5000 provido de uma esfera integradora e um detector PMT.

4.4. Estudo de adsorção para os óxidos obtidos a partir do sistema ácido túngstico/ácido esteárico

Para determinar as propriedades texturais, foram realizadas isotermas de adsorção. Foram adicionados 20 mg de cada óxido em 20 mL de solução aquosa de azul de metileno em 5 diferentes concentrações de corante. O material ficou sob agitação durante 60 minutos no escuro, na temperatura de 25 °C, até atingir o equilíbrio de adsorção. Após o período de agitação, as amostras foram centrifugadas a 6400 rpm durante 2 min, o sobrenadante trocado de frasco e, novamente, centrifugado durante mais 2 minutos. A concentração do corante após a adsorção foi determinada através de medida de absorvância no comprimento de onda de 664 nm, utilizando um Espectrofotômetro UV-Vis da Varian, modelo Cary 50.

4.5. Avaliação do desempenho fotocatalítico do óxido de tungstênio

4.5.1. Sistema ácido túngstico/ácido esteárico

O desempenho fotocatalítico do óxido de tungstênio obtido com os sistemas ácido túngstico/ácido esteárico foi avaliado através da degradação do corante azul de metileno. A variação da concentração do corante foi obtida através de medidas de absorvância utilizando um Espectrofotômetro Varian, modelo Cary 50, no comprimento de onda de 664 nm. Previamente foi realizada

a curva de calibração para o azul de metileno (**Apêndice 2**). Para a realização dos testes foi utilizado um simulador solar, composto por uma lâmpada de Xenon com 300 W de potência (marca Excelitas, modelo PE300BFM) e uma célula fotocatalítica de quartzo com geometria cilíndrica (altura: 7,5 cm, raio: 2 cm), a célula foi colocada sob um agitador magnético e seu centro posicionado a uma distância de 25 cm da lâmpada. Durante todo o experimento um ventilador acoplado à lâmpada foi mantido ligado para que não ocorresse aquecimento excessivo. Decorrente da grande adsorção do corante pelos catalisadores e, para que fosse possível acompanhar a cinética de degradação, a concentração do catalisador foi de 0,5 mg/mL, metade da concentração utilizada durante o ensaio de adsorção descrito na seção 4.4. A fim de garantir o equilíbrio de adsorção do corante, o catalisador foi mantido em agitação no escuro durante 1 hora e então medida a concentração da solução do corante. Após este período, a exposição à irradiação teve início para a realização do estudo cinético. Assim como nos testes de adsorção, foi realizada a centrifugação das alíquotas antes de realizada a medida de absorvância. Após a realização de cada medida, a quantidade restante de solução contendo corante e catalisador em cada tubo *ependorf* eram retornados para a célula fotocatalítica e o *ependorf* enxaguado com a solução de corante utilizada na análise, que também foi retornada à célula, para assim garantir que não ocorresse redução na concentração do sistema fotocatalítico em análise nem no volume de corante. Esse cuidado é importante pois a penetração da luz na célula depende da concentração e do caminho a ser percorrido pelo feixe. Uma variação de volume, mudança na quantidade de fotocatalisador ou mudança na característica da solução de corante ao longo do ensaio provocaria erros na determinação das propriedades fotocatalíticas.

4.5.2. Sistema ácido peroxotúngstico/tergítóis

Para os óxidos de tungstênio obtidos com os sistemas ácido perotúngstico/tergítóis foi avaliado o desempenho na degradação do hormônio 17 α -etinilestradiol (EE2). A variação da concentração do hormônio foi obtida através de medidas de espectroscopia de fluorescência utilizando o Espectrofotômetro Fluoromax-4 (Horiba, Jobin Yvon). Antes de submeter a

amostra à irradiação e após a realização da última medida de concentração do hormônio (90 minutos de exposição à irradiação), foi obtido o espectro tridimensional da solução do hormônio (excitação x emissão x intensidade), a fim de investigar o comportamento de emissão e excitação do hormônio EE2 nas condições em que foram realizados os testes de degradação, como a concentração e rendimento de fluorescência adequados, bem como, após o período de degradação, a formação de subprodutos. Este último dado, é verificado acompanhando o possível deslocamento das bandas de excitação e emissão do EE2. O hormônio quando excitado no comprimento de onda de 280 nm, emite em um comprimento de onda que se estende de 287 nm até 351 nm, apresentando intensidade máxima de emissão em 308 nm.

O comprimento de onda de excitação e emissão escolhidos foram 280 nm e 308 nm, região de absorção para as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel fenólico,¹⁶⁰ e abertura de fenda de 2 nm. Previamente foi realizada a curva de calibração para o hormônio 17 α -etinilestradiol tomando os mesmos comprimentos de onda de excitação e emissão reportados acima (**Apêndice 4**). Devido à baixa solubilidade do hormônio em água, a solubilização do 17 α -etinilestradiol foi realizada em álcool etílico e após adicionada água deionizada em uma proporção 1:9.

Para a realização deste ensaio, foi utilizado o mesmo simulador solar descrito na seção 4.5.1., composto por uma lâmpada de Xenon com 300 W de potência (marca Excelitas, modelo PE300BFM) e uma célula fotocatalítica de quartzo semicircular com a superfície plana na direção da irradiação (altura: 7,5 cm, largura: 4,2 cm). A célula foi colocada sob um agitador magnético e seu centro posicionado a uma distância de 40 cm da lâmpada. Essa distância foi necessária para evitar o aquecimento da amostra e sua interferência nas reações em estudo. Durante todo o experimento um ventilador acoplado à lâmpada foi mantido ligado para que não ocorresse aquecimento. A solução mãe foi preparada com a concentração de 5,4 mg.L⁻¹. A fim de garantir o equilíbrio de adsorção do corante, o catalisador foi mantido em agitação no escuro durante 1 hora e então medida a concentração da solução remanescente. Após este período, a exposição à irradiação teve início. A concentração do hormônio foi aferida após 30 min, 60 min e 90 min de exposição à irradiação. Antes de realizar a medida de intensidade da fluorescência, as amostras foram centrifugadas a 6400 rpm durante 2 min. Após a realização de cada medida, a quantidade

restante de solução contendo corante e catalisador em cada tubo *ependorf* foram retornados para a célula fotocatalítica e o *ependorf* enxaguado com a solução de hormônio da própria célula, que também foi retornada à mesma, para assim garantir que não ocorresse redução na concentração do catalisador assim como do hormônio.

5. Resultados e discussão

5.1. Sistemas ácido túngstico (AT)/ácido esteárico (AE)

A primeira etapa no estudo realizado neste período de doutoramento consistiu na investigação dos sistemas de ácido túngstico/ácido esteárico. Neste capítulo serão abordadas especificamente a interação entre precursor e estruturante, as propriedades estruturais dos óxidos formados, suas propriedades físico-químicas e seu desempenho fotocatalítico.

5.1.1. Interação entre precursor AT e estruturante AE

A fim de investigar a possível interação do ácido graxo de cadeia longa com o precursor ácido túngstico, foram realizadas análises de espectroscopia de ^{13}C RMN CP-MAS no estado sólido para as diferentes relações molares AT/AE (**Figura 11**) nos sistemas dispersos.

Todos os espectros de ^{13}C RMN mostram os quatro picos característicos referentes ao ácido esteárico: em aproximadamente 181 ppm o pico atribuído ao grupo carboxila, a região dos carbonos alifáticos é representada por um pico intenso e bastante amplo, na faixa de 29-35 ppm; um ombro que ocorre em cerca de 23,5 ppm é atribuído ao carbono (CH_2) adjacente ao grupo CH_3 e, em aproximadamente 14 ppm, a metila terminal.^{161,162} Ao se ampliar a região dos picos referentes aos carbonos carboxílicos observamos um deslocamento químico para regiões de mais alto valor nos sistemas contendo maior quantidade do ácido túngstico (**Figura 11-a**). Este comportamento se dá pelo desblindamento do carbono carboxílico. A densidade eletrônica presente nesta região migra em direção aos orbitais d vazios dos átomos de tungstênio eletropositivos do ácido túngstico, ocorrendo a desblindagem dos carbonos e evidenciado a interação entre os dois ácidos (**Figura 11-b**).

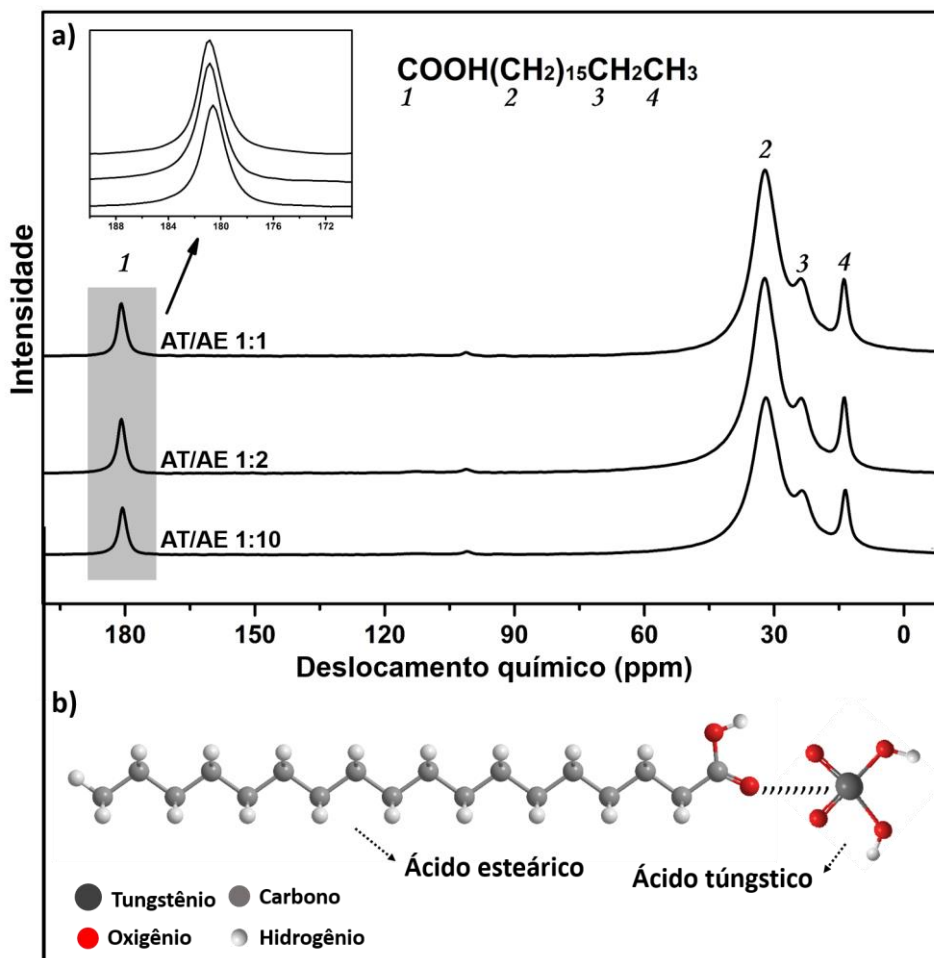


Figura 11: Espectros de CP-MAS ^{13}C RMN no estado sólido para os sistemas AT/AE a) e esquema para interação precursor/agente estruturante b).

O óxido de tungstênio foi formado já na primeira etapa de processamento, antes da calcinação (**Figura 12**). Todas as misturas apresentaram fases cristalinas correspondentes a WO_3 monoclinico (JCPDS 99-500-0020) e $\text{WO}_{2.625}$ ortorrômbico (JCPDS 99-500-133). É possível observar 3 picos de alta intensidade referentes ao ácido esteárico monoclinico (JCPDS 99-500-0001).^{163, 164} O primeiro pico, com valor de 2θ igual a $11,7^\circ$, tem sua intensidade diminuída drasticamente com o aumento da concentração do ácido túngstico, picos em $21,6^\circ$ e $23,8^\circ$ são atribuídos aos planos cristalinos (110) e (021), respectivamente. O plano (021) do ácido esteárico, é muito próximo ao plano (020) referente à estrutura monoclinica do óxido de tungstênio (JCPDS 99-500-0020), ocorrendo sobreposição parcial destes picos. As linhas tracejadas

presentes nos difratogramas permitem distinguir os picos pertencentes a cada espécie e suas sobreposições.

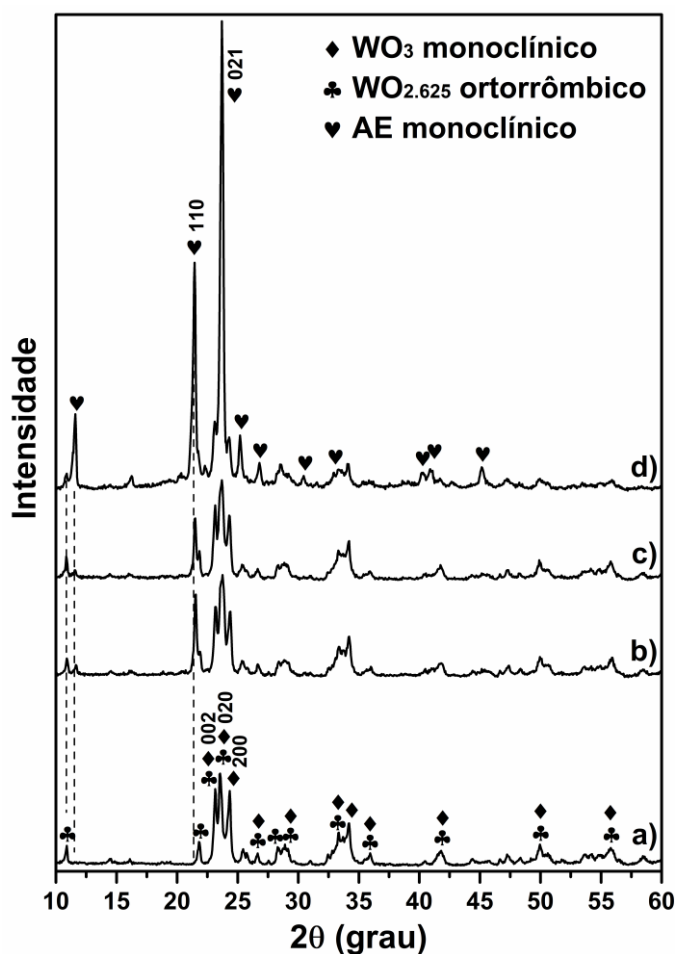


Figura 12: Difratogramas das misturas após primeira etapa de processamento (antes da calcinação): a) ácido túngstico, b) AT/AE 1:1, c) AT/AE 1:2 e d) AT/AE 1:10.

O grau de cristalinidade para o sistema sem ácido esteárico e razões AT/AE 1:1, 1:2 e 1:10 teve os valores de 69,7, 58,3, 60,9 e 56,9%, respectivamente. A **Figura 13** mostra as razões entre as intensidades dos planos (002) e (200) para o óxido de tungstênio monoclinico em função da fração molar do ácido túngstico na mistura original. Observamos claramente, um crescimento preferencial dos óxidos no plano (002) com aumento na proporção de ácido esteárico. Isso demonstra que o ácido esteárico desempenha um papel de agente direcionador de crescimento, corroborando com os resultados de RMN nos quais foi possível enxergar a interação entre os dois ácidos. Mostraremos posteriormente através das micrografias, que este comportamento afeta a

formação dos produtos. Nossos resultados para o óxido de tungstênio estão de acordo com Zhang *et al.*⁷³, que observaram o efeito direcionador de crescimento do ácido esteárico na síntese poliédrica de Cu_2O .

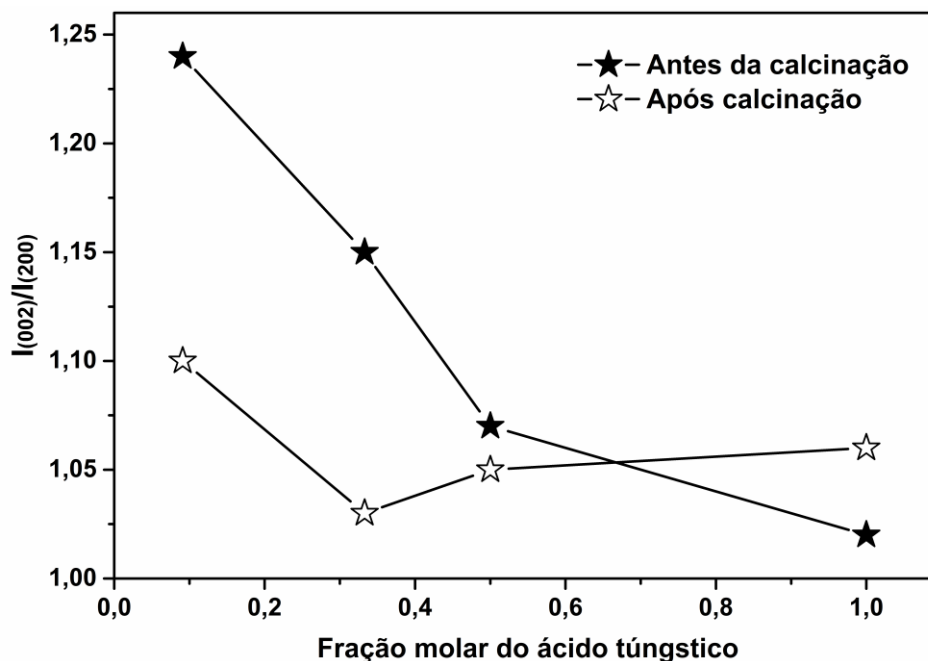


Figura 13: Razão entre as intensidades dos planos (002) e (200) para a fase monoclinica do WO_3 (JCPDS 99-500-0020) em função da fração molar do ácido túngstico antes e após a calcinação.

A análise de espectroscopia por reflectância difusa (DRIFTS) também exhibe a interação entre o ácido esteárico e o precursor de óxido de tungstênio (**Figura 14**).

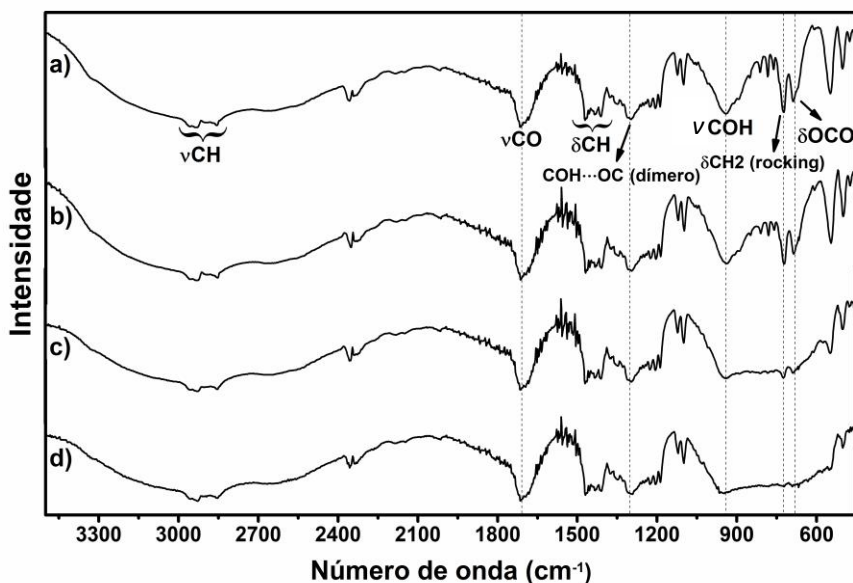


Figura 14: Espectros DRIFTS a) ácido esteárico, b) AT/AE 1:10, c) AT/AE 1:2 e d) AT/AE 1:1 após primeira etapa de processamento.

Na região de 2800-3000 cm^{-1} as bandas em 2926 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} representam a vibração de estiramento da ligação CH nos grupos CH_2 e CH_3 do ácido esteárico.¹⁶⁵ O ácido esteárico apresenta uma banda em 1715 cm^{-1} atribuída ao modo de estiramento do grupo carboxila, possui um centro de simetria, absorvendo no infravermelho apenas o modo de deformação axial assimétrico do $\text{C}=\text{O}$.¹⁶⁶ Bandas características de carboxilato não são observadas no espectro do octadecanóico (ácido esteárico). Isso se deve ao fato da maioria dos ácidos graxos existirem na forma dimérica, sendo os hidrogênios do grupamento carboxila em ligação hidrogênio, não possuindo portando grupos COOH dissociados.¹⁶⁷ No caso da interação com ácido túngstico, o oxigênio do grupo carboxila é ligado ao sítio eletrodeficiente do ácido inorgânico (COO-W), como mostram os dados de ^{13}C RMN no estado sólido.

A região entre 1400 cm^{-1} e 1470 cm^{-1} é atribuída à deformação angular das ligações metileno (modo tesoura).¹⁶⁸ O grupo metileno adjacente ao grupo carboxila absorve com uma frequência mais baixa, sendo responsável pela banda em torno de 1408 cm^{-1} .¹⁶⁹ Uma larga banda em 1300 cm^{-1} está relacionada ao estiramento CO do ácido esteárico na sua forma dimérica.¹⁷⁰ Podemos observar também uma banda em 938 cm^{-1} atribuída ao modo de estiramento C-OH , característica de ácidos carboxílicos.¹⁶⁶ A banda em 722 cm^{-1} está relacionada à vibração do modo *rocking* do grupo metila.¹⁷¹ Deformação

no plano O-C=O em 686 cm^{-1} com uma banda de baixa intensidade em 666 cm^{-1} correspondem ao ácido esteárico na forma cristalina. Ambas as bandas são atribuídas ao equilíbrio cis/trans resultante da transferência de prótons entre dímeros do ácido esteárico.^{171, 172}

O ácido túngstico puro apresenta 4 bandas características, de acordo com a literatura:^{21,173} uma banda na região de $3200\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$ e outra em 1625 cm^{-1} associadas aos modos de estiramento e flexão da ligação W-OH da água coordenada, respectivamente; uma banda larga na região de $500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ associada ao modo de estiramento O-W-O, centrada em aproximadamente 660 cm^{-1} e uma banda em 950 cm^{-1} devido ao modo de estiramento do grupo terminal W=O.

A baixa relação molar do ácido túngstico no sistema AT/AE 1:10 não causa alteração nas bandas características do ácido esteárico puro. Quando esta relação é aumentada, ocorrem modificações na região de 540 cm^{-1} a 940 cm^{-1} . As alterações têm início em baixa frequência e se estendem até a região de vibrações por flexão de C-OH da carboxila. No sistema AT/AE 1:2 ainda é possível observar bandas de fraca intensidade em 722 e 686 cm^{-1} , referentes à vibração *rocking* da metila e à deformação angular no plano O-C=O, respectivamente. Estas bandas desaparecem no sistema AT/AE 1:1, quando todo o ácido esteárico reage com o ácido túngstico. Como mencionado em relação as bandas características do ácido túngstico, esta é a região de maior proeminência no espectro de infravermelho, responsável pelas bandas de estiramento (O-W-O).

A espectroscopia Raman é sensível ao ambiente local de arranjos moleculares e permite acessar a caracterização química, como a fase cristalina e detectar vacâncias bem como água dentro da estrutura do óxido de tungstênio.^{174,53} Os resultados Raman dos sistemas AT e AE puros e AT/AE são mostrados na **Figura 15**.

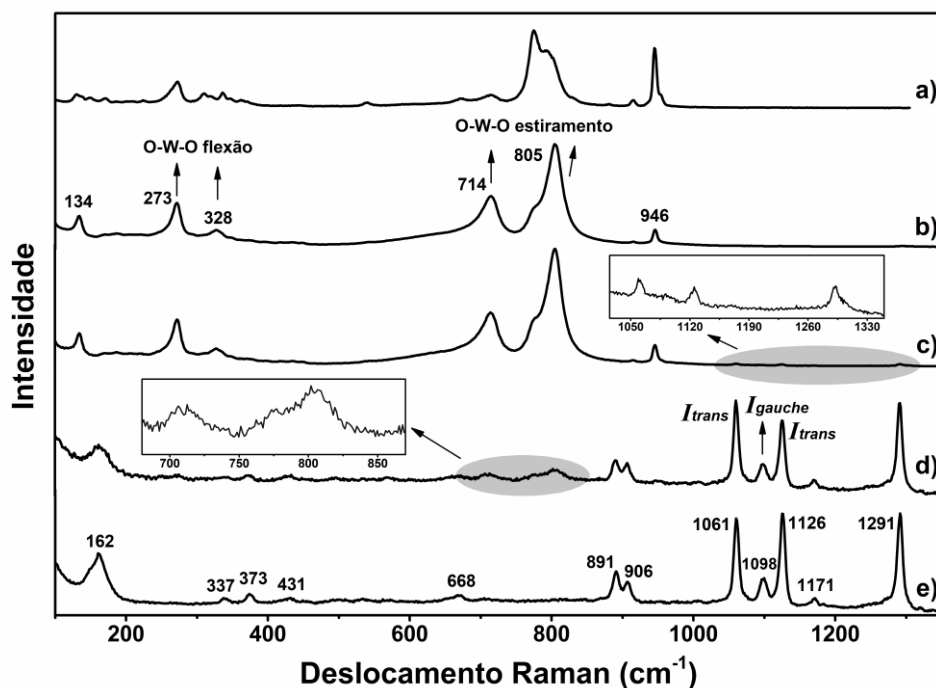


Figura 15: Deslocamento Raman: a) ácido túngstico comercial b) AT/AE 1:1, c) AT/AE 1:2, d) AT/AE 1:10, após primeira etapa de processamento, e e) ácido esteárico.

Nos sistemas com as maiores razões molares ácido túngstico/ácido esteárico após primeira etapa de processamento já é possível observar os modos $\delta(\text{O-W-O})$ e $\nu(\text{O-W-O})$ nas regiões de baixo (273 cm^{-1} , 328 cm^{-1}) e alto número de onda (714 cm^{-1} , 805 cm^{-1}), respectivamente (**Figura 15**).^{175,176} Quando a razão molar do ácido túngstico/ácido esteárico é reduzida a 1:10 estas bandas têm a intensidade diminuída drasticamente. A **Tabela 8** mostra as atribuições das bandas referentes ao ácido esteárico (**Figura 15 e**). Os deslocamentos Raman devido à cadeia hidrocarbônica do ácido esteárico ocorrem em diferentes regiões. A região do espectro entre 1000 cm^{-1} e 1150 cm^{-1} aproximadamente, está relacionada às vibrações do modo $\nu(\text{C-C})$ e pode ser utilizada para investigar as diferentes conformações intramoleculares da cadeia. As bandas em 1061 e 1126 cm^{-1} são atribuídas à configuração trans, enquanto a banda de menor intensidade, situada em 1098 cm^{-1} , é atribuída à configuração gauche.⁶⁶ O aumento na razão das intensidades das bandas situadas em 1098 cm^{-1} e 1126 cm^{-1} , corresponde a um aumento da relação gauche/trans e fornece informações sobre alterações conformacionais nesta região. Estas alterações ocorrem devido a perturbações na cadeia do ácido graxo ou variações de temperatura, conforme descrito por Goutev *et al.*¹⁷⁷ A intensidade das bandas

em 1098 cm^{-1} e 1126 cm^{-1} , no sistema AT/AE 1:10, indica um aumento da razão gauche/trans, em comparação com o octadecanóico puro. Esse comportamento evidencia um aumento de desordem na cadeia do estruturante causada pela presença do precursor de tungstênio. A interação entre os grupos carboxila do AE e o AT modifica a orientação espacial da cadeia de ácido orgânico. Nos sistemas AT/AE 1:2 e 1:1 não é possível observar com clareza este comportamento devido à baixa intensidade das bandas do ácido esteárico.

Tabela 8: Atribuição dos sinais Raman para o óxido de tungstênio e ácido esteárico.

Deslocamento Raman (cm^{-1})	Modo de vibração	Ref.
Óxido de tungstênio		
134	Vibração de rede	176
273	$\delta(\text{O-W-O})$, mWO_3	180
328	$\delta(\text{O-W-O})$	175
714	$\nu(\text{O-W-O})$, mWO_3	180
805	$\nu(\text{O-W-O})$, mWO_3	180
775	$\text{WO}_{(3-x)}$	184
946	$\nu(\text{W=O})$	185
Ácido esteárico		
161	Vibração de rede	178
337	$\delta(\text{CCC})$	181
374	$\delta(\text{CCC})$	181
670	$\delta(\text{COO})$	181
891	CH_2 rocking	183
908	CH_2 rocking	183
1061	$\nu_{\text{as}}(\text{CC})$, trans	66,179
1098	$\nu(\text{CC})$, gauche	66
1126	$\nu_{\text{s}}(\text{CC})$, trans	66,179
1171	$\nu(\text{CC})$	182
1291	$\delta(\text{CH}_2)$ twist	66

δ modo de flexão; ν modo de estiramento; m, monoclinico; as, assimétrico; s, simétrico.

As misturas resultantes da primeira etapa de processamento e o ácido esteárico puro foram submetidas à análise termogravimétrica. As curvas de TGA e DTG são apresentadas nas **Figuras 16-a** e **16-b**, respectivamente.

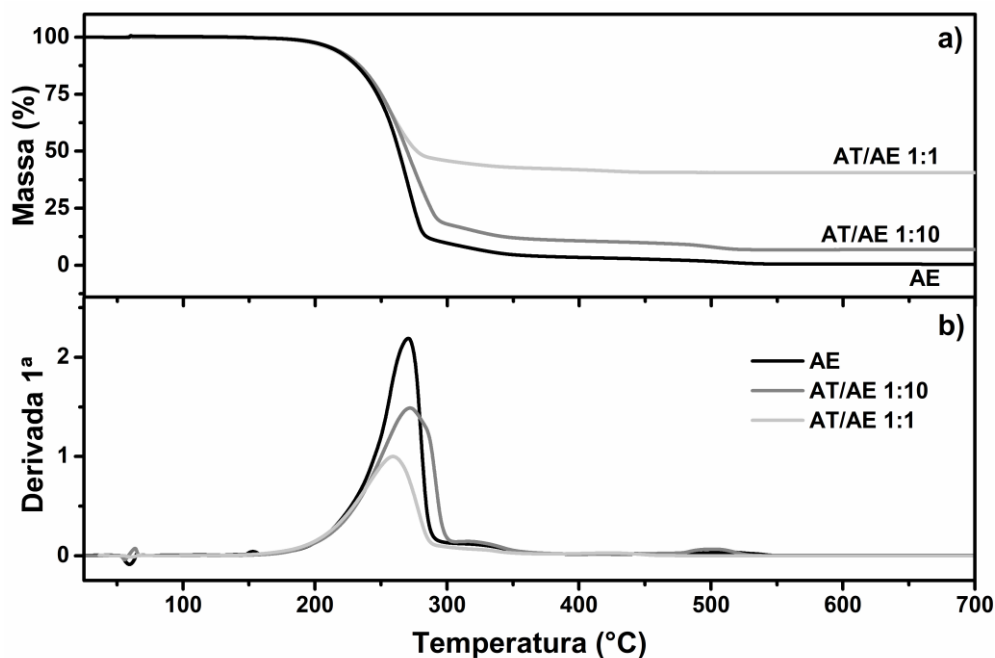
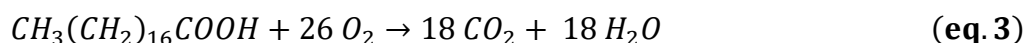


Figura 16: Curvas de TGA (a) e DTG (b) do ácido esteárico e dos sistemas AT/AE, após primeira etapa de processamento.

Os perfis da **Figura 16-a** mostram a perda de massa em função da temperatura, devido ao desprendimento de água do precursor e a carbonização do agente estruturante. As perdas de massa estão de acordo com a relação ácido túngstico/ácido esteárico na mistura original (**Tabela 9**). A **Tabela 9** mostra as temperaturas iniciais de decomposição, as temperaturas de pico (temperaturas na quais as taxas de decomposição são máximas) e as temperaturas finais de decomposição, bem como as perdas de massa experimental e teórica. Os valores das temperaturas de decomposição do ácido esteárico e dos sistemas AT:AE, são semelhantes. A curva de DTG do ácido esteárico (**Figura 16-b**) mostra uma região estreita de perda de massa, com taxa de decomposição máxima em 270,7 °C. O sistema ácido túngstico/ácido esteárico 1:10 apresentou taxa de decomposição próxima à do ácido esteárico. O sistema que apresenta maior relação molar de ácido túngstico em sua composição, AE/AT 1:1, mostrou a taxa de decomposição máxima na menor temperatura, 259 °C. O ácido túngstico pode perturbar a estrutura cristalina do ácido esteárico, contribuindo para a diminuição da temperatura de

decomposição. Lin, Y. *et al.*¹⁶³ observaram um comportamento semelhante em compostos de ácido esteárico e de sílica na presença de óxido de grafeno. Os autores atribuíram a diminuição na temperatura máxima de decomposição ao aumento da condutividade térmica do meio. O valor ligeiramente inferior de perda de massa em relação ao valor teórico esperado para o ácido esteárico pode ser atribuído à presença de contaminantes. A perda de massa teórica nos sistemas contendo o sistema precursor foi calculada com base na conversão do ácido tungstíco em água e óxido de tungstênio em seu maior estado de oxidação (eq. 1). Nestes sistemas, a perda de massa foi superior ao valor teórico calculado, devido à perda de oxigênio e formação de estruturas subestequiométricas, conforme mostrado na eq. 2. O ácido esteárico reage com o oxigênio produzindo liberando CO₂ e água (eq. 3).



Estes resultados mostram que o AE contribui para a produção de estruturas subestequiométricas de óxido de tungstênio, corroborados pelos resultados de XPS, que serão apresentados posteriormente.

Tabela 9: Parâmetros da decomposição térmica e comparação entre valores de perda de massa teórica e experimental.

Amostra	T inicial (°C)	T final (°C)	DTG pico (°C)	Perda de massa (%)	Perda de massa teórica (%)
AT/AE 1:1	167,0	279,0	259,0	59,4	56,6
AT/AE 1:10	167,0	292,0	272,0	93,2	92,5
AE	167,0	282,0	270,7	99,5	100,0

5.1.2. Características estruturais dos óxidos formados a partir dos sistemas AT/AE

A análise dos difratogramas após a segunda etapa de processamento (**Figura 17**) mostra que os produtos apresentam duas fases, contendo uma mistura de WO_3 monoclinico (JCPDS 99-500-0020) e $\text{WO}_{2.625}$ ortorrômico (JCPDS 99-500-0133). A presença de óxido de tungstênio subestequiométrico está de acordo com os resultados de XPS, que serão discutidos posteriormente.

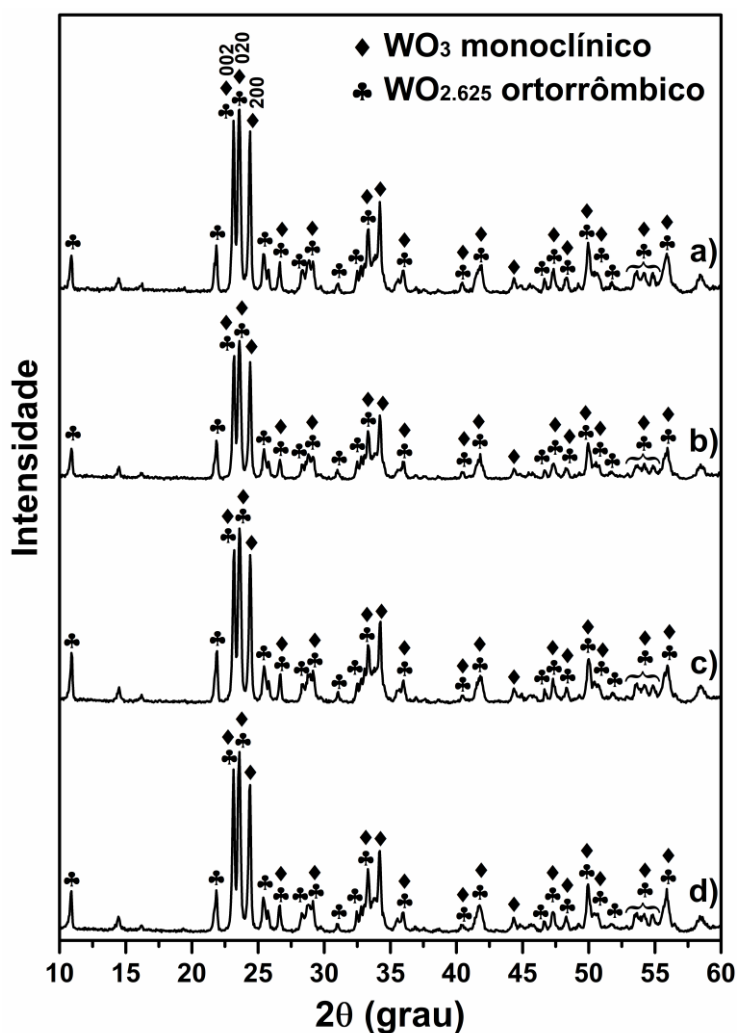


Figura 17: Difratogramas de óxido de tungstênio resultantes da calcinação do precursor e do precursor/agente estruturante: a) AT, b) AT/AE 1:1, c) AT/AE 1:2 e d) AT/AE 1:10.

O tamanho médio do cristal (D) foi calculado usando a equação de Scherrer¹⁸⁶:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{eq. 4})$$

Onde: k é o fator de forma (k = 0,9), λ é o comprimento de onda da radiação de raios-X (foi utilizado Cu-K α_1 = 0,15406 nm), β é o alargamento angular dos picos de Bragg e θ é o ângulo de Bragg, metade do ângulo entre o feixe difratado e o feixe original.

Sendo as amostras compostas por duas fases cristalinas, para o cálculo do diâmetro do cristalito foram utilizados picos não comuns para as duas fases e, para cada um destes valores que estão apresentados na **Tabela 10**, foi realizada a média do diâmetro de 3 picos. Diâmetros entorno de 31 nm e 36 nm foram obtidos para o óxido estequiométrico e não-estequiométrico, respectivamente. O crescimento preferencial dos cristais ao longo do plano (002) da estrutura monoclinica foi mais tênue após a calcinação, sendo o efeito mais proeminente no sistema 1:10 (**Figura 13**).

Tabela 10: Sistema cristalino, diâmetro médio do cristalito e grau de cristalinidade do óxido de tungstênio obtido por calcinação do precursor e sistemas precursor/agente estruturante.

	AT	AT/AE 1:1	AT/AE 1:2	AT/AE 1:10
Sistema cristalino (%)	78,7/	77,0/	78,6/	78,4/
(monoclinico/ortorrômbico)	21,3	23,0	21,4	21,6
d (nm), sistema monoclinico	31	31	37	31
d (nm), sistema ortorrômbico	36	35	36	36
Grau de cristalinidade (%)	73,9	76,5	77,3	76,9

Os espectros Raman (**Figura 18**) exibem bandas em 273, 715 e 805 cm⁻¹ características do WO₃ monoclinico,^{180, 187} que corroboram com os resultados de DRX. As bandas em 273 cm⁻¹ e 327 cm⁻¹ são atribuídas ao modo de flexão O-W-O e, em 715 cm⁻¹ e 805 cm⁻¹, ao modo de estiramento assimétrico e simétrico O-W-O, respectivamente.^{175,188} A banda em 134 cm⁻¹ está relacionada às vibrações de rede.¹⁷⁶ O oxigênio terminal é observado em 946 cm⁻¹

($W^{6+}=O$),¹⁸⁵ estes grupos estão localizados na superfície dos óxidos. Esta banda é também comum no óxido de tungstênio ortorrômbico hidratado,¹⁸⁸ o que corrobora os resultados de DRX. Li *et al.*¹⁸⁴ associaram uma banda em 775 cm^{-1} ao aparecimento de vacâncias durante transições de fase. Neste trabalho, observamos que a intensidade da banda em 775 cm^{-1} aumenta à medida que a concentração do agente estruturante aumenta, o que indica a presença de estrutura subestequiométrica, de acordo com os resultados de XPS a serem discutidos logo abaixo.

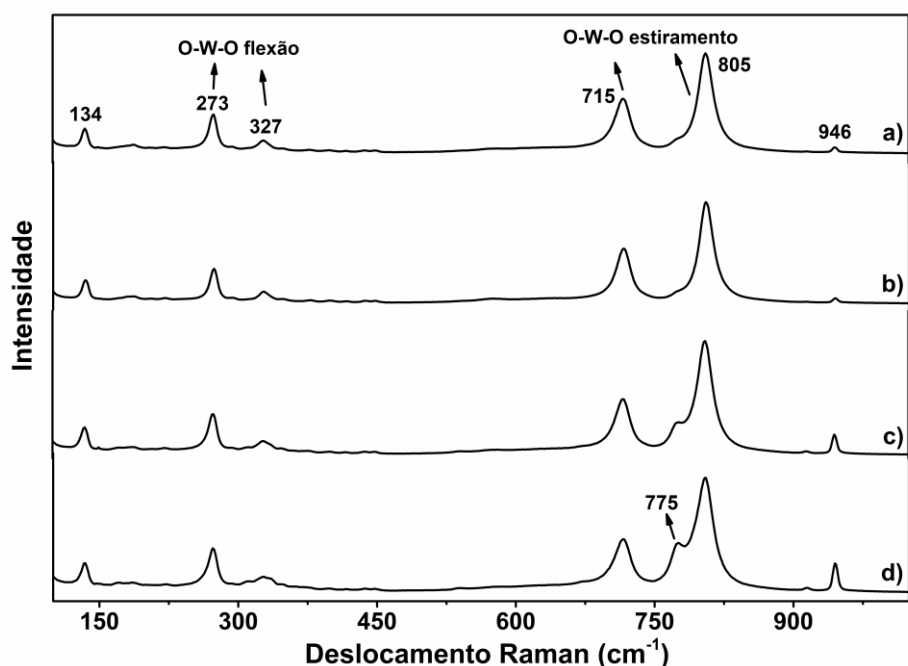


Figura 18: Espectros Raman dos produtos resultantes da calcinação do precursor (a) e dos sistemas precursor/agente estruturante 1:1 (b), 1:2 (c) e 1:10 (d).

A composição da superfície dos pós de óxido de tungstênio, bem como os estados de oxidação do tungstênio e a estequiometria foram investigados por XPS. Na (**Figura 19**) encontram-se os espectros de XPS obtidos a partir do survey, onde estão compreendidas as energias de ligação características dos elementos presentes. O levantamento espectral identificou tungstênio, oxigênio, traços de sódio e carbono adventício.

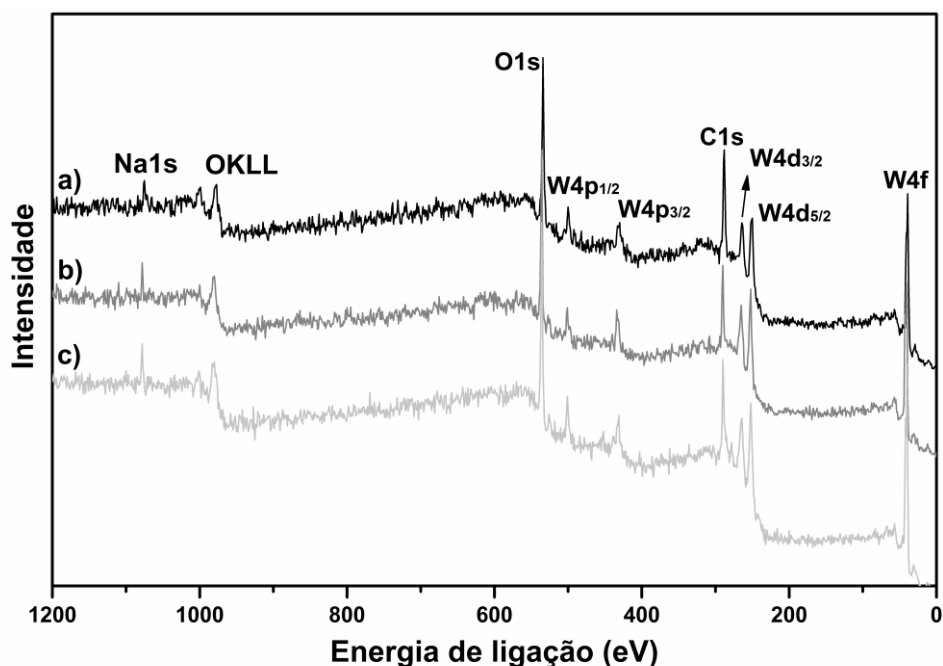


Figura 19: Espectros survey obtidos utilizando radiação Al/K α (1486,6 eV) dos produtos resultantes da calcinação do precursor (a) e sistemas precursor/agente estruturante: 1:1 (b) e 1:10 (c).

A **Tabela 11** mostra a composição dos produtos calculada a partir das áreas correspondentes ao Na 1s, O 1s, C 1s e W 4d, normalizadas pelo fator de sensibilidade relativo correspondente. Esses resultados serão contextualizados com os resultados obtidos pelos espectros de XPS em alta resolução.

Tabela 11: Composição dos produtos resultantes da calcinação do precursor e dos sistemas precursor/agente estruturante.

	Fator de sensibilidade de relativo	Composição (%)		
		AT	AT/AE 1:1	AT/AE 1:10
Na 1s	8,52	2,43	2,02	3,08
O 1s	2,93	29,8	37,5	34,7
C 1s	1	61,4	50,9	54,3
W 4d	16,33*	6,29	9,56	7,88

*Soma dos fatores de sensibilidade relativos do W4d_{3/2} e W4d_{5/2}.

O espectro de XPS de alta resolução referente ao W4f (**Figura 20**), permite acessar os estados de oxidação do tungstênio. A **Tabela 12** mostra as energias de ligação, correspondentes a cada pico de deconvolução. A calcinação do ácido túngstico produziu óxido de tungstênio com W (VI), W (V) e

W (IV). Os produtos obtidos pela calcinação dos sistemas AT/AE não apresentam W (VI), mesmo em baixas concentrações de ácido esteárico. O W (IV) aumenta de 22 % para 50 % à medida que o teor de ácido esteárico aumenta no sistema. A calcinação do sistema precursor e agente estruturante libera vapor d'água e CO₂, gerando um ambiente deficiente em oxigênio, favorecendo a produção de tungstênio em estados de oxidação mais baixos. Esses resultados justificam as reações propostas, mostradas nas equações (2) e (3). Comportamento parecido foi observado por Chen *et al.*¹⁸⁹ na síntese de W₁₈O₄₉ subestequiométrico, sintetizado por meio de um método de combustão em solução e utilizando a glicina como combustível. A presença de W (V) e W (IV) nos produtos de calcinação mostram que o ácido esteárico é um poderoso produtor de vacâncias na estrutura do óxido de tungstênio.

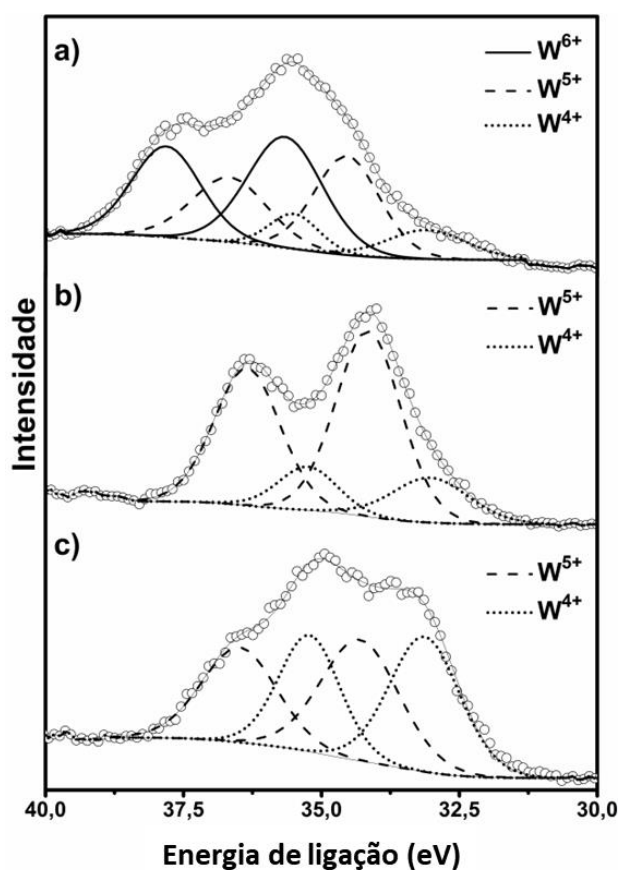


Figura 20: Espectros XPS de alta resolução para o W4f, utilizando radiação Al/K α (1486,6 eV) para os produtos resultantes da calcinação do precursor (a) e dos sistemas precursor/agente estruturante: 1:1 (b) e 1:10 (c).

Tabela 12: Energias de ligação, largura de banda e contribuição percentual dos diferentes estados de oxidação para o W 4f obtidos a partir da análise de XPS em alta resolução para os óxidos de tungstênio resultantes dos sistemas AT e AT/AE.

Sistema	Atribuição	Energia de ligação (eV)	FWHM (eV)	Estado de oxidação	Composição (%)
AT	4f _{5/2}	37,8	1,5	W ⁶⁺	48,7
	4f _{7/2}	35,7	1,6		
	4f _{5/2}	36,7	1,6	W ⁵⁺	37,9
	4f _{7/2}	34,5	1,4		
	4f _{5/2}	33,5	1,0	W ⁴⁺	13,5
	4f _{7/2}	33,1	1,7		
AT/AE 1:1	4f _{5/2}	36,3	1,4	W ⁵⁺	77,9
	4f _{7/2}	34,1	1,4		
	4f _{5/2}	35,2	1,3	W ⁴⁺	22,1
	4f _{7/2}	33,0	1,6		
AT/AE 1:10	4f _{5/2}	36,5	1,6	W ⁵⁺	49,9
	4f _{7/2}	34,3	1,7		
	4f _{5/2}	35,2	1,3	W ⁴⁺	50,1
	4f _{7/2}	33,1	1,5		

A superfície de óxidos por estar em contato com a atmosfera encontra-se hidratada, contendo além de moléculas de água adsorvidas, grupos hidroxila (M-OH e HO-M-OH). Além destes, verifica-se também a ocorrência de grupos C=O, C-O-C e C-O-H, oriundos de reações entre o CO₂ disponível na atmosfera e os sítios catalíticos disponíveis na superfície do óxido.¹⁹⁰ Por este motivo, para a deconvolução do pico atribuído ao O1s, a presença de todas estas espécies adsorvidas foi considerada (**Figura 21**). Os picos de energia mais baixos são atribuídos às espécies O²⁻ presentes na rede cristalina do óxido de tungstênio, seguido pelo pico de oxigênio nos grupos hidroxila adsorvidos e, na região de maior energia, aqueles referentes à água e espécies orgânicas adsorvidas, respectivamente. Ao observar o pico de maior intensidade do O 1s nota-se um deslocamento para regiões de menor energia de ligação nas amostras obtidas fazendo uso do agente estruturante, possivelmente devido à deformação da ligação W-O. Zhuiykov *et al.*¹⁹¹ e Imran *et al.*¹⁹² também observaram este comportamento em estudos de estruturas subestequiométricas de óxido de tungstênio. A presença de água adsorvida explica o ligeiro aumento no teor de oxigênio mostrado na **Tabela 11**. Óxidos deficientes em oxigênio são capazes de adsorver de forma mais efetiva moléculas de água.

A estequiometria dos óxidos de tungstênio foi calculada utilizando as áreas dos picos do W 3d e O 1s obtidas a partir do survey e corrigidas pelos respectivos fatores de sensibilidade relativa (FSR). A porcentagem de espécies de oxigênio adsorvidas, calculado a partir do espectro de alta resolução, foi subtraído da porcentagem obtida no survey. As fórmulas calculadas foram $WO_{2.99}$, $WO_{2.95}$ e $WO_{2.91}$ para os sistemas obtidos com AT, AT/AE 1:1 e AT/AE 1:10, respectivamente.

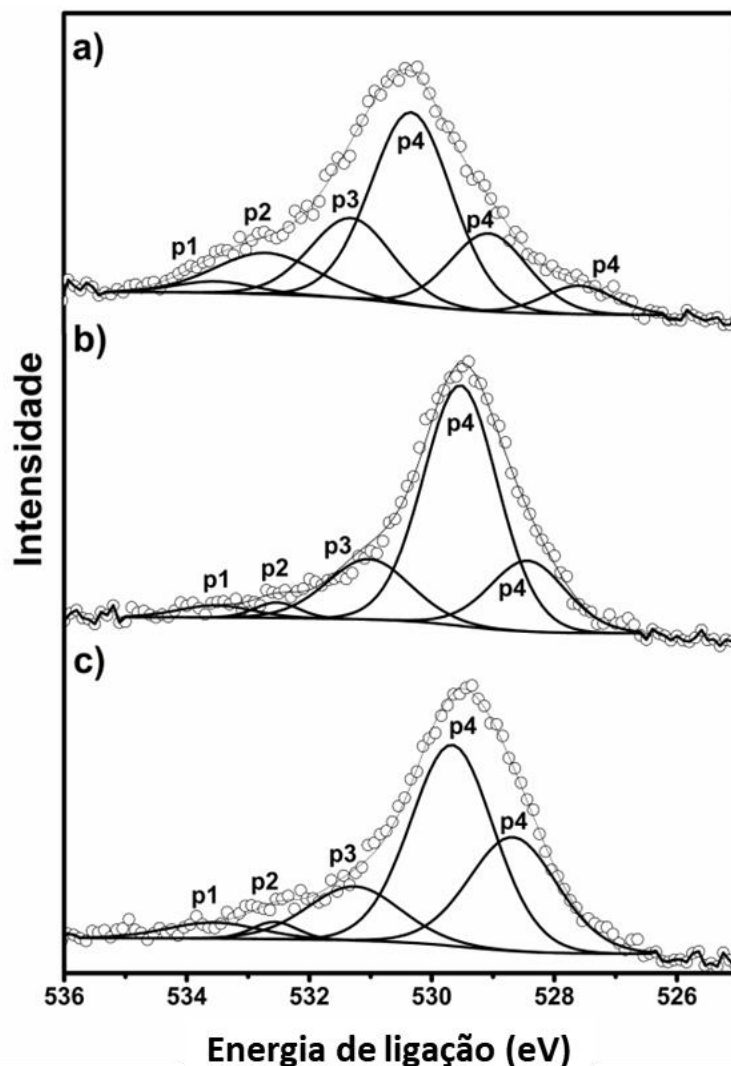


Figura 21: Espectros XPS de alta resolução para o O1s, utilizando radiação Al/K α (1486,6 eV) para os produtos resultantes da calcinação do precursor AT (a) e dos sistemas precursor/agente estruturante: 1:1 (b) e 1:10 (c), onde: p1 corresponde ao oxigênio de H₂O; p2, orgânico; p3, oxigênio de OH⁻ e p4, oxigênio de rede no óxido.

A **Tabela 13** também mostra três espécies de óxidos (O²⁻) em produtos da calcinação do ácido túngstico, enquanto duas espécies são observadas em

produtos da calcinação dos sistemas AT/AE. Este resultado está correlacionado com os resultados obtidos por meio dos espectros do W 4f, o que mostra claramente que o AE atua como agente redutor.

Tabela 13: Energias de ligação, largura de banda e contribuição percentual dos diferentes picos obtidos para O1s a partir da análise de XPS em alta resolução para os óxidos de tungstênio resultantes dos sistemas AT e AT/AE.

Sistema	Atribuição	Energia de ligação (eV)	FWHM (eV)	Composição (%)
AT	O atribuído ao óxido	527,6	1,3	5,5
	O atribuído ao óxido	529,1	1,5	17,2
	O atribuído ao óxido	530,3	1,6	44,2
	OH ⁻	531,3	1,6	18,5
	O ligado a compostos orgânicos	532,7	2,0	11,9
	H ₂ O	533,1	1,5	2,6
AT/AE 1:1	O atribuído ao óxido	528,4	1,5	18,0
	O atribuído ao óxido	529,5	1,4	60,0
	OH ⁻	531,0	1,6	16,8
	O ligado a compostos orgânicos	532,5	0,8	2,3
	H ₂ O	533,5	1,4	3,0
AT/AE 1:10	O atribuído ao óxido	528,7	1,7	29,5
	O atribuído ao óxido	529,7	1,6	49,1
	OH ⁻	531,3	1,8	14,7
	O ligado a compostos orgânicos	532,6	0,9	2,3
	H ₂ O	533,6	1,8	4,4

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi usada para investigar a morfologia das amostras de óxido de tungstênio. A **Figura 22-a** apresenta as micrografias do óxido de tungstênio após calcinação do precursor sem ácido esteárico, mostrando nanoesferas com diâmetro médio de 139 nm. Os valores de diâmetro médio das estruturas de óxido de tungstênio aumentam com a adição de ácido esteárico ao precursor. Óxidos obtidos na razão molar de 1:1 e 1:2 apresentam algumas estruturas na forma de placas (**Figura 22 b-c**). A formação de placas de óxido é predominante com poucas estruturas esféricas menores remanescentes quando a concentração molar do agente de direcionamento do crescimento é 10 vezes maior do que a concentração do precursor AT (**Figura 22-d**).

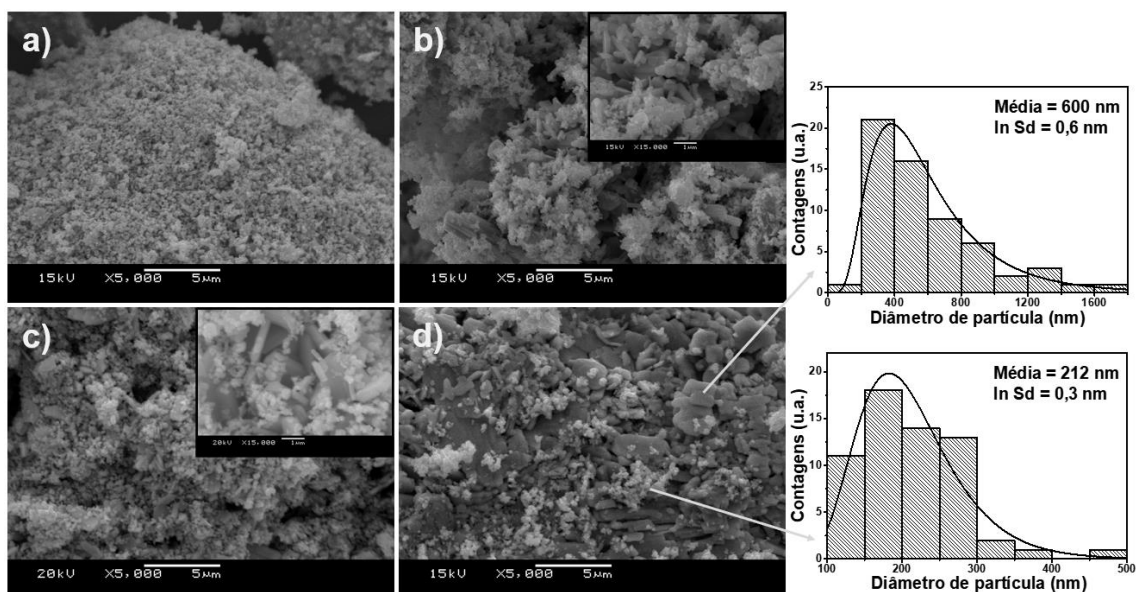


Figura 22: Micrografias dos óxidos de tungstênio com magnificação 5000 vezes (enxerto com magnificação de 15000 vezes) obtidos a partir do precursor AT (a) e dos sistemas AT/AE 1:1 (b), AT/AE 1:2 (c) e AT/AE 1:10 (d), este último sistema contendo a distribuição de diâmetro de partículas (nm).

A **Tabela 14** mostra o diâmetro médio das estruturas obtidas em cada amostra. O óxido de tungstênio resultante do sistema 1:10 apresentou uma distribuição de tamanho de partícula bimodal.

Tabela 14. Diâmetro médio de partícula e desvio padrão (Sd).

Sistema	Diâmetro (nm)	ln Sd (nm)
AT	139	0,3
AT/AE 1:1	369	0,6
AT/AE 1:2	345	0,5
AT/AE 1:10	212*	0,3*
	600**	0,6**

*Região de partículas com menor diâmetro.

**Região de partículas com maior diâmetro.

O crescimento de estruturas em placas pode ser explicado pelo aumento na razão das intensidades dos picos de difração correspondentes aos planos (002) e (200) para a fase monoclinica, em função da quantidade de ácido esteárico, conforme discutido anteriormente. Além disso, grandes quantidades do agente estruturante segregam o precursor devido à sua longa cadeia de hidrocarbonetos, reduzindo assim o contato com as zonas hidrofóbicas. Ghazanfari *et al.*⁸⁴ corroboram nossos resultados ao relatar um aumento no tamanho de partículas de Fe_2O_3 quando utilizaram dois ácidos graxos de cadeia

longa e uma diminuição quando foram utilizados ácidos com cadeias muito pequenas. A longa cadeia carbônica do ácido esteárico tende a formar ligações fracas com o metal de transição do AT, gerando estruturas com tamanhos maiores.

5.1.3. Propriedades físico-químicas dos óxidos de tungstênio sintetizados com os sistemas AT/AE

As propriedades texturais dos óxidos de tungstênio, obtidos após calcinação, foram investigadas através das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e da distribuição de tamanho de poros, obtida através do método BJH (**Figura 23**). As isotermas obtidas são classificadas como Tipo II.¹⁹³ Os resultados de área superficial específica (A_{BET}), volume de poro e diâmetro de poro dos materiais estão detalhados na **Tabela 15**. Os valores encontrados para as áreas superficiais específicas foram bastante próximos, tendo os sistemas preparados sem a utilização do estruturante e aquele com a maior fração molar de estruturante apresentado maiores valores de área superficial. Outros autores também reportaram baixos valores de área superficial em óxidos utilizando o ácido esteárico como estruturante e meio dispersante. Khanahmadzadeh *et al.*¹¹³ e Enhessari,¹⁹⁴ por exemplo, sintetizaram óxidos de $La_{1.8}Ba_{0.2}CuO_4$ e $FeAl_2O_4$ com área específica de 7,1 m²/g e 2,8 m²/g, respectivamente. O volume do poro teve um discreto aumento com a utilização e quantidade do estruturante,

a presença do ácido esteárico durante o processo de calcinação permitiu a formação de poros na estrutura do óxido.

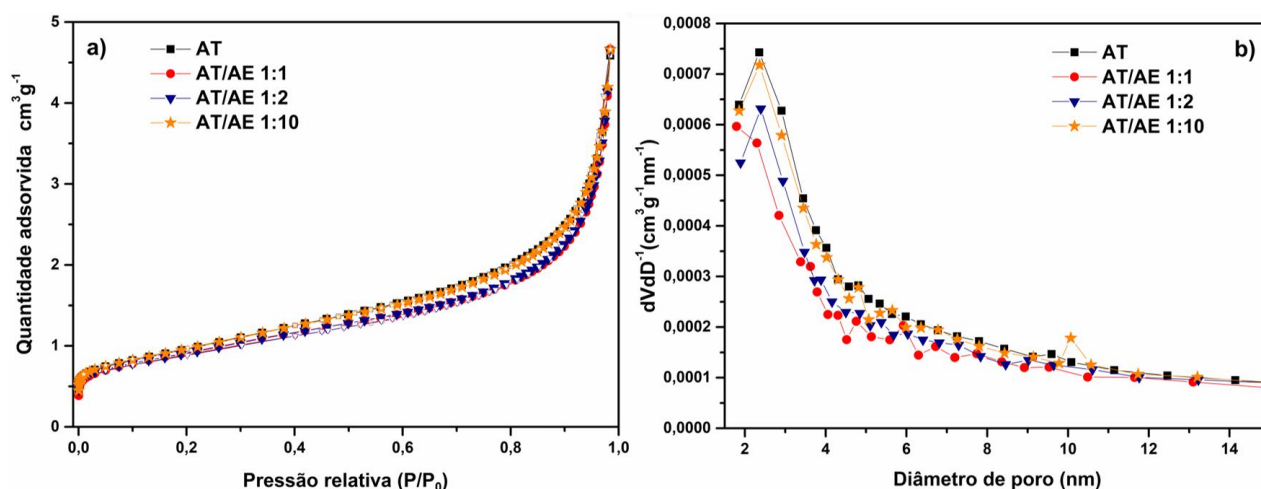


Figura 23: Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a) e distribuição de tamanho de poros b) das amostras obtidas a partir do sistema precursor AT/AE.

Tabela 15: Valores de área superficial, volume de poro e diâmetro de poro das amostras calcinadas.

Amostra	A _{BET} (m ² g ⁻¹) (± 0,2 m ² g ⁻¹)	Volume de Poro (cm ³ g ⁻¹) (± 5x10 ⁻⁴ cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro de poro (nm)
AT	3,4	6,6x10 ⁻³	2 - 4
AT/AE 1:1	3,3	7,0x10 ⁻³	≤ 2 - 3,7
AT/AE 1:2	3,2	7,2x10 ⁻³	2 - 3,8
AT/AE 1:10	3,4	7,2x10 ⁻³	2 - 4

O *band gap* dos óxidos obtidos foram calculados usando a relação de Tauc,¹⁵⁹ conforme a **eq. 5**:

$$h\alpha\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{eq. 5})$$

Onde α é o coeficiente de absorção, A é a constante de proporcionalidade, h é a constante de Planck e ν é a frequência de radiação. O valor do expoente n depende da natureza da transição óptica, podendo assumir valores iguais a 1/2, 3/2, 2 ou 3, para transições direta permitida, direta proibida, indireta permitida e indireta proibida, respectivamente. Para óxidos de tungstênio o valor de n utilizado é igual a 2. O gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ permite descobrir os valores

de *band gap* ajustando a **eq. 5** e extrapolando-a para o eixo de abcissas, conforme mostrado na **Figura 24**.

Observamos que o *band gap* para o óxido de tungstênio obtido sem a utilização do ácido esteárico apresentou o maior valor, 2,68 eV. Para os materiais preparados com o agente estruturante, estes valores foram ligeiramente menores: 2,65 eV, 2,64 eV e 2,65 eV, para o sistema 1:1, 1:2 e 1:10, respectivamente. Estes óxidos são capazes de absorver radiação na parte visível do espectro eletromagnético, que corresponde a 44% da radiação que incide sobre a Terra.

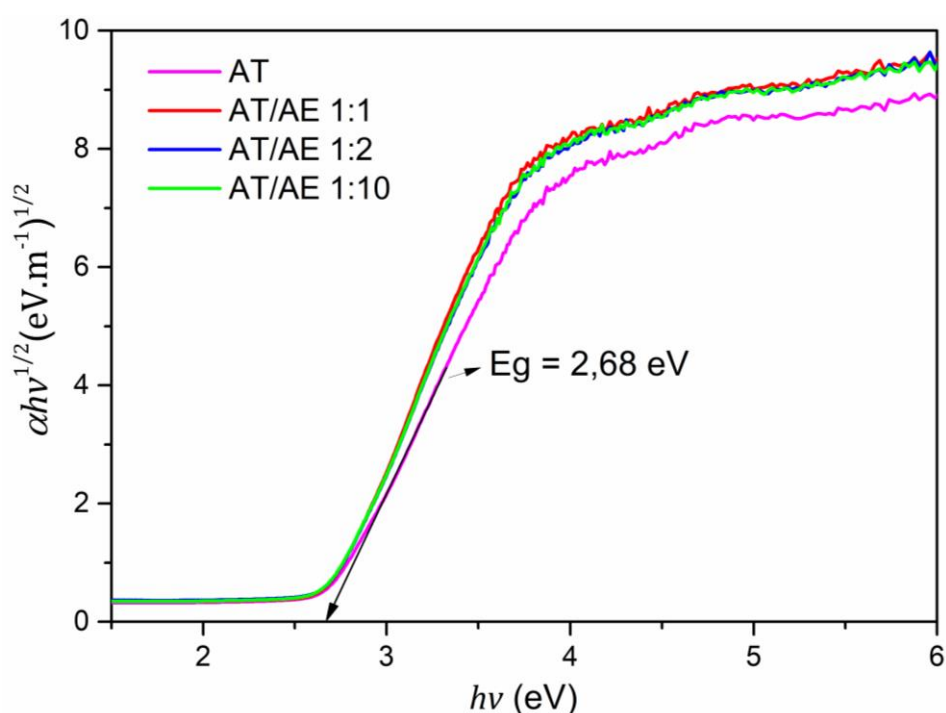


Figura 24: Gráfico Tauc dos óxidos de tungstênio resultantes da calcinação do precursor AT e dos sistemas precursor/agente estruturante.

O ensaio de adsorção, utilizando o corante azul de metileno na temperatura de 25 °C, foi realizado a fim de se obter o comportamento de adsorção no equilíbrio dos fotocatalisadores. Os dados obtidos experimentalmente foram ajustados de acordo com os modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich (**Figura 25**). As isotermas de Langmuir e de Freundlich foram determinadas pelas **equações 6 e 7**, respectivamente.

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{eq. 6}$$

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad \text{eq. 7}$$

Onde q_e é a quantidade de corante adsorvido no óxido no equilíbrio (mg/g), q_{max} o parâmetro de Langmuir relativo à capacidade máxima de adsorção, K_L a constante de Langmuir (L/mg), C_e é a concentração do corante na solução no equilíbrio (mg/L), K_f a constante de adsorção de Freundlich ($L^n g^{-1} mg^{1-n}$) e n um parâmetro adimensional, que indica a afinidade do solvente pelo soluto.

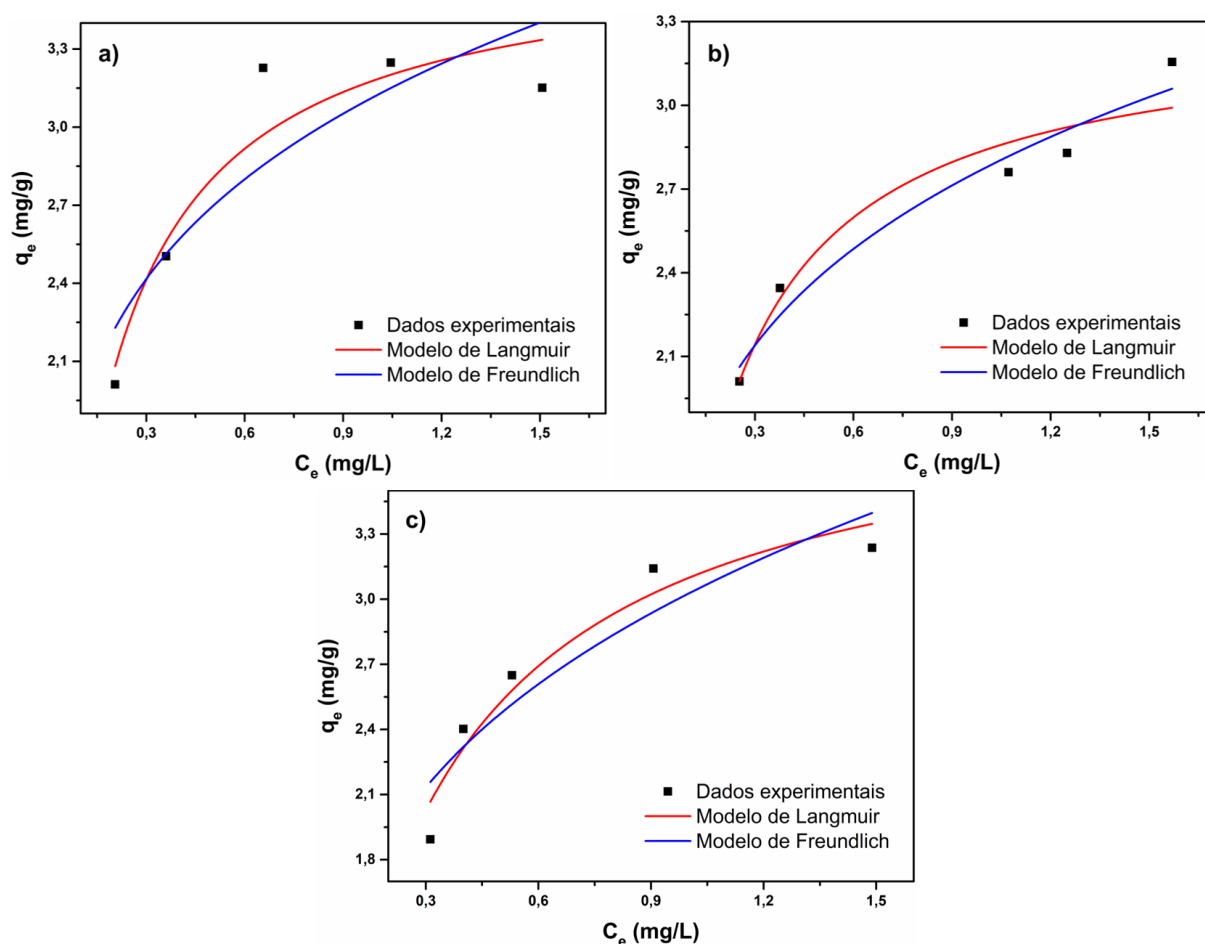


Figura 25: Equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno (25 °C) utilizando como adsorvente os pós obtidos dos sistemas AT (a), AT/AE 1:1 (b) e AT/AE 1:10 (c).

Os parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich são apresentados na **Tabela 16**. Para os sistemas AT e AT/AE 1:10 o modelo de Langmuir foi melhor ajustado, indicando uma adsorção química, provavelmente do tipo ácido base em sítios equivalentes. Já para o sistema AT/AE 1:2 o ajuste para os dois modelos foi muito próximo. A capacidade máxima de adsorção (q_{\max}) com maior valor foi obtida para o catalisador sintetizado com a maior concentração de ácido esteárico.

Tabela 16: Parâmetros obtidos a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich para os diferentes catalisadores obtidos a 25 °C.

Óxido adsorvente	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_f ($L^n g^{-1} mg^{1-n}$)	n	R^2
AT	3,68	6,33	0,88	3,12	0,21	0,71
AT/AE 1:1	3,30	6,17	0,92	2,77	0,22	0,95
AT/AE 1:10	4,30	3,42	0,93	3,03	0,29	0,83

5.1.4. Desempenho fotocatalítico dos óxidos de tungstênio sintetizados com os sistemas AT/AE

O desempenho fotocatalítico dos óxidos foi investigado através da degradação fotocatalítica do corante azul de metileno (**Figura 26**). As condições utilizadas no ensaio fotocatalítico estão descritas na seção **4.5.1**.

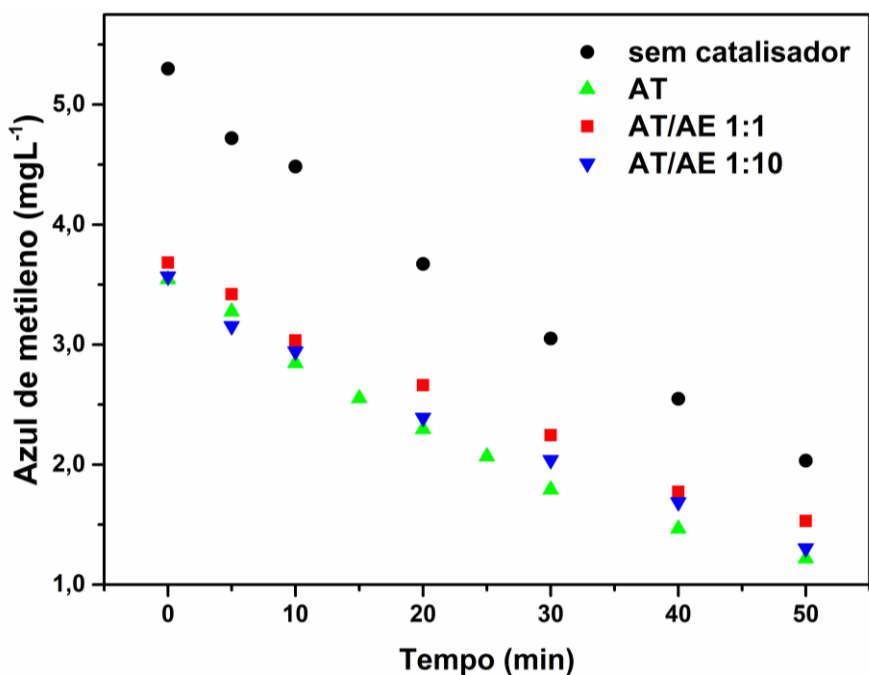


Figura 26: Degradação fotocatalítica do corante azul de metileno em função do tempo na temperatura de 25 °C e pH 6, na ausência de catalisador e na presença dos óxidos de tungstênio.

Na **Tabela 17** podemos observar as porcentagens mássicas do corante adsorvido após uma hora no escuro, seguido da porcentagem mássica degradada quando na presença da luz e a porcentagem total, levando em conta a adsorção mais a presença do catalisador e luz. O efeito do catalisador sintetizado com o sistema AT/AE 1:1 mostrou um desempenho inferior quando somente luz foi utilizada na degradação do corante. Os sistemas AT e AT/AE 1:10 obtiveram melhores resultados, estes dois pós apresentaram área superficial específica ligeiramente maior, tendo o catalisador sintetizado sem a utilização do estruturante apresentado a maior constante de velocidade de reação. O catalisador AT foi também o que apresentou maior valor de *band gap*. Observa-se com os resultados da **Tabela 17** que o óxido de tungstênio leva a um ligeiro aumento na remoção do azul de metileno em pH 6. Observa-se também o papel importante desempenhado como adsorvente. Vale lembrar que os testes foram realizados sem a utilização de um iniciador, como o peróxido de hidrogênio por exemplo e, somado às baixas áreas superficiais dos pós e alta intensidade da lâmpada (300 W), o efeito do catalisador não foi tão destacado. Além do mais, a molécula de azul de metileno apresenta em sua estrutura um anel tricíclico planar altamente conjugado. A presença desta estrutura com alta

estabilidade faz deste corante uma molécula com maior resistência à degradação.

Tabela 17: Porcentagens do azul de metileno adsorvidas e degradadas, e constantes de velocidade na temperatura de 25 °C e pH 6.

Amostra	Adsorção (%)	Fotocatálise (%)	Adsorção + Fotocatálise (%)	Constante de velocidade (min ⁻¹) e R ²
Sem catalisador	-	61,6	61,6	1,88 x 10 ⁻² ; 0,998
AT	33,0	65,6	77,0	2,19 x 10 ⁻² ; 0,997
AT/AE 1:1	30,4	58,5	71,1	1,77 x 10 ⁻² ; 0,995
AT/AE 1:10	32,7	63,5	75,4	1,94 x 10 ⁻² ; 0,995

Os dados apresentados na **Figura 27** foram graficados considerando a reação de degradação do corante azul de metileno de primeira ordem, cuja equação é mostrada a seguir:

$$\ln[\text{corante}]_t = -kt + \ln[\text{corante}]_0 \quad \text{eq. 8}$$

Onde k é a constante de velocidade da reação e t é o tempo medido em minutos. Ao observar a **Figura 26**, vemos um comportamento exponencial na degradação do corante em função do tempo. Ao graficar o logaritmo natural da concentração do corante em função do tempo observamos a formação de uma reta, evidenciando que a degradação do corante azul de metileno segue uma cinética de reação de primeira ordem. Os ajustes obtidos para cada sistema encontram-se no **Apêndice 3** deste trabalho. As constantes de velocidade estão dispostas na **Tabela 17**.

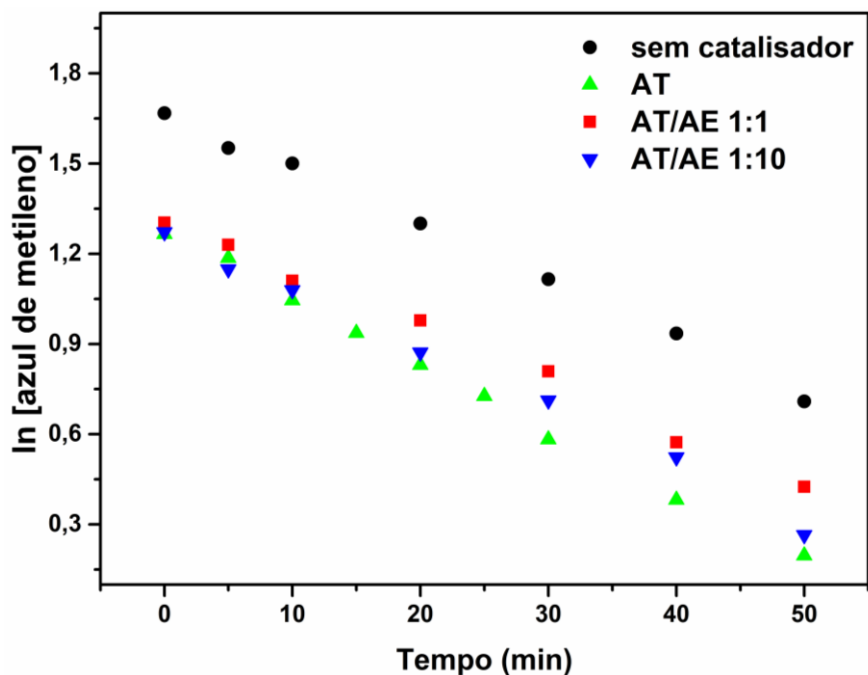


Figura 27: Degradação fotocatalítica do corante azul de metileno em função do tempo na temperatura de 25 °C e pH 6, considerando uma cinética de primeira ordem na ausência de catalisador e na presença de óxidos de tungstênio.

5.2. Sistemas ácido peroxotúngstico (APT)/tergitois (TG)

A segunda etapa no estudo realizado neste período de doutoramento consistiu na investigação dos sistemas ácido peroxotúngstico/tergitol 15-s-9 e ácido peroxotúngstico/tergitol 15-s-40. Neste capítulo serão abordadas especificamente a interação entre precursor e estruturante, as propriedades estruturais dos óxidos formados, suas propriedades físico-químicas e seu desempenho fotocatalítico.

5.2.1. Interação entre precursor (APT) e estruturantes (TGs)

Inicialmente foi estudada a interação do ácido peroxotúngstico com o Tergitol 15-S-9. As análises de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C em solução foram realizadas para o Tergitol 15-S-9 e para o sistema APT/T9, **Figuras 28 e 29**, respectivamente.

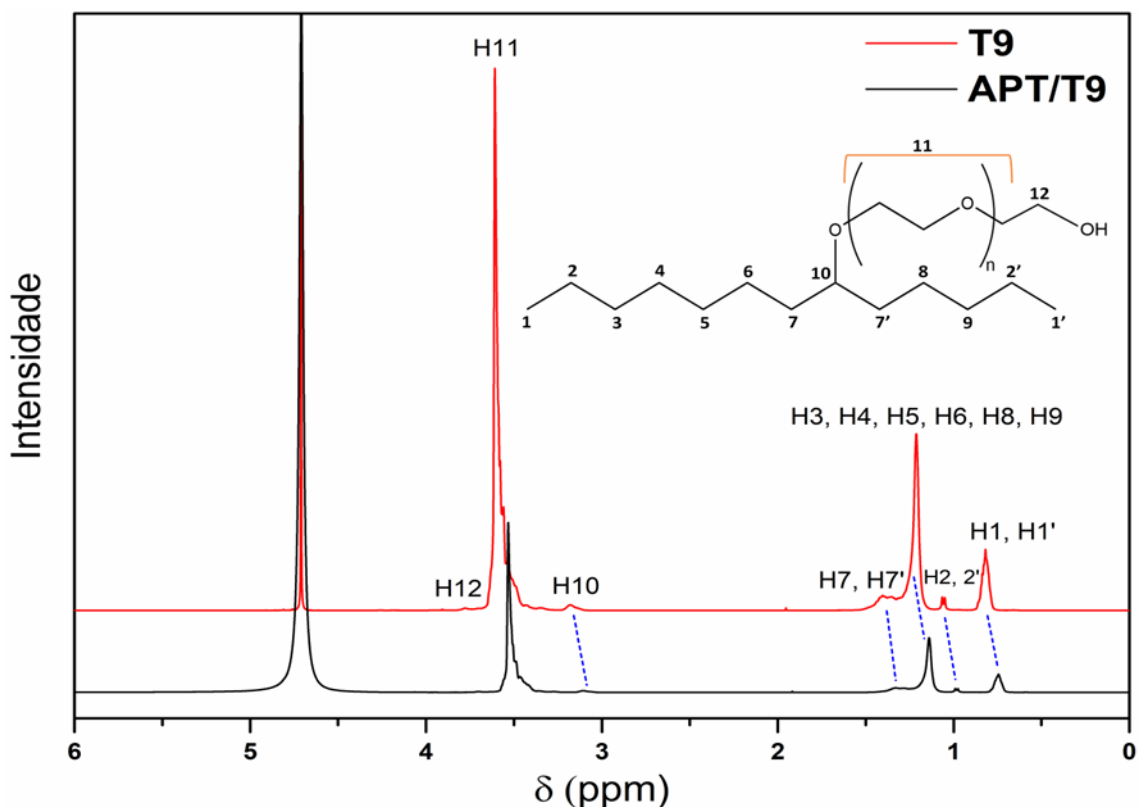


Figura 28: Espectros de RMN ^1H para o Tergitol 15-s-9 e para o sistema APT/T9 em D_2O a 400 MHz.

Nos espectros de RMN ^1H observamos uma mudança no ambiente químico do estruturante quando o ácido peroxotúngstico é adicionado. A inserção do APT gera um deslocamento químico dos núcleos de ^1H para regiões de campo alto (blindagem). Em meio aquoso, o tergitol está estruturado na forma de micelas com os deslocamentos químicos esperados. A presença do ácido peroxotúngstico aumenta a força iônica do meio,⁷ forçando o estruturante a formar micelas mais compactas. Essa formação de micelas compactas provoca um ambiente químico rico em elétrons que blinda mais os hidrogênios. Também observamos o efeito da blindagem dos carbonos pelo APT no núcleo de ^{13}C (**Figura 29**), sendo neste o efeito menos pronunciado, apresentando uma variação de deslocamento químico de 0,03 ppm para o carbono ligado ao grupo hidroxílico para regiões de alto campo.

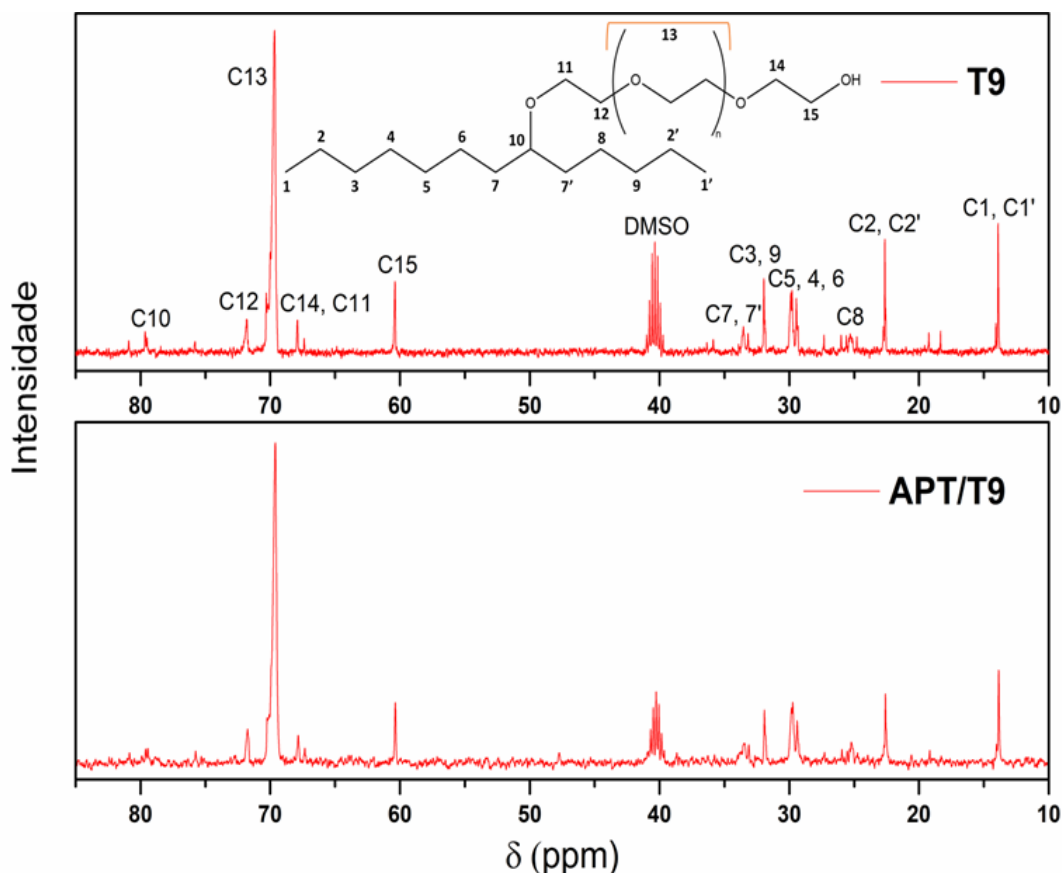


Figura 29: Espectro de RMN ^{13}C para o Tergitol 15-s-9 e para o sistema APT/T9 em DMSO- d_6 a 100 MHz.

Os espectros FTIR por reflectância difusa do precursor APT e dos sistemas APT/Tergitóis antes da calcinação são mostrados na **Figura 30**. Para os sistemas APT/Tergitóis, observamos 5 bandas características dos álcoois secundários etoxilados. A banda em 1152 cm^{-1} está associada ao modo de estiramento da ligação C-O da função éter do tergitol,¹⁹⁵ em 1466 cm^{-1} ao modo de flexão da vibração CH_2 , na região de $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ aproximadamente, as bandas são atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico de CH_3 e CH_2 ¹⁹⁶ e, na região em torno de 3500 cm^{-1} , ocorre a banda de estiramento OH. A banda em 1152 cm^{-1} associada ao modo de estiramento da ligação C-O da função éter do tergitol apresentou leve deslocamento. A banda de estiramento OH presente na região de 3500 cm^{-1} torna-se menos intensa nos sistemas contendo os tergitóis. Este comportamento é esperado decorrente de adsorção do surfactante sobre o precursor APT.¹⁷⁰

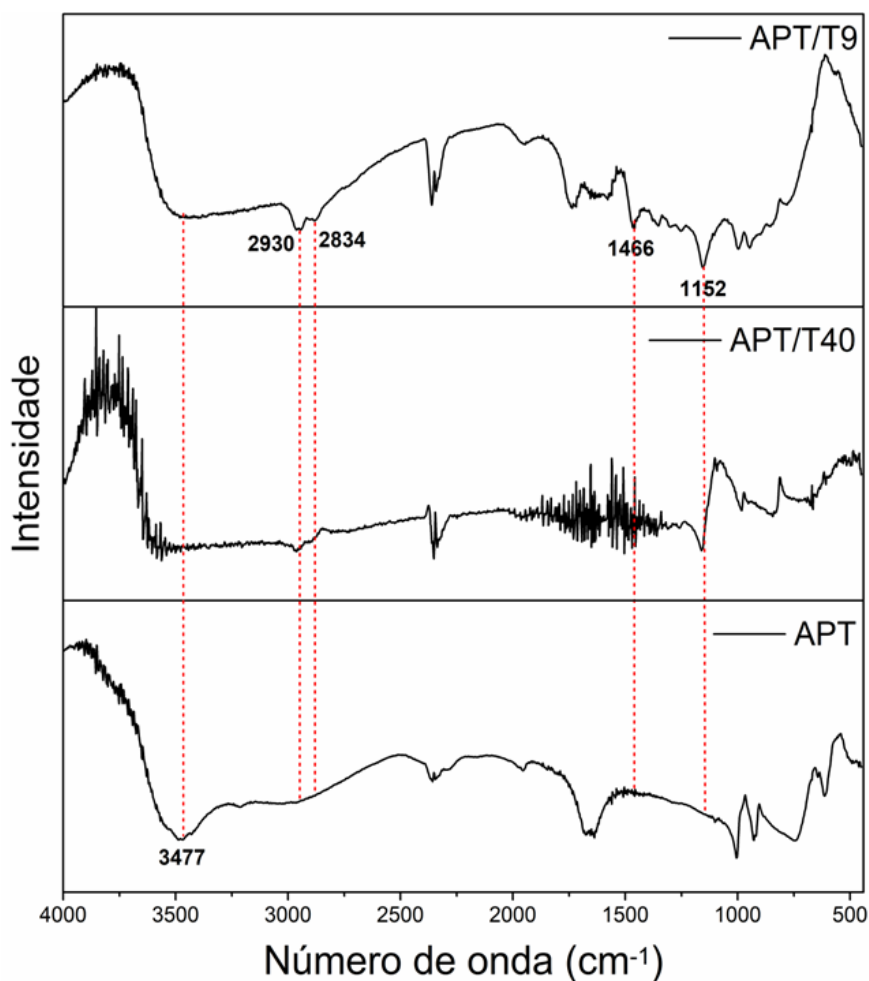


Figura 30: Espectros DRIFTS do precursor e sistemas APT/Tergitóis antes da calcinação.

Os espectros Raman após o processamento do precursor com os estruturantes à temperatura ambiente e evaporação lenta à 50 °C para as amostras de APT, APT /tergitóis de diferentes massas molares e estruturante Tergitol 15-S-40 puro, encontram-se na **Figura 31**. Não foi possível analisar o Tergitol 15-S-9 puro, pois a evaporação da água contida no produto comercial não foi completa. Devido à intensa fluorescência exibida pelos sistemas APT/Tergitóis no comprimento de onda do laser utilizado nas análises Raman, não foi possível observar bandas referentes às ligações do tungstênio nos sistemas após remoção do solvente à 50 °C. Diferente do primeiro sistema estudado (AT/AE), onde a temperatura de processamento de 70 °C permitiu a formação de óxidos antes mesmo da calcinação e a consequente investigação das bandas por microscopia Raman, para os sistemas APT/Tergitóis, a condução do experimento à temperatura ambiente e lenta evaporação à 50 °C,

não possibilitou a formação de óxido. A condução do experimento à temperatura ambiente e evaporação à temperatura branda foram necessárias para que não ocorresse a decomposição do ácido peroxotúngstico em um primeiro momento.

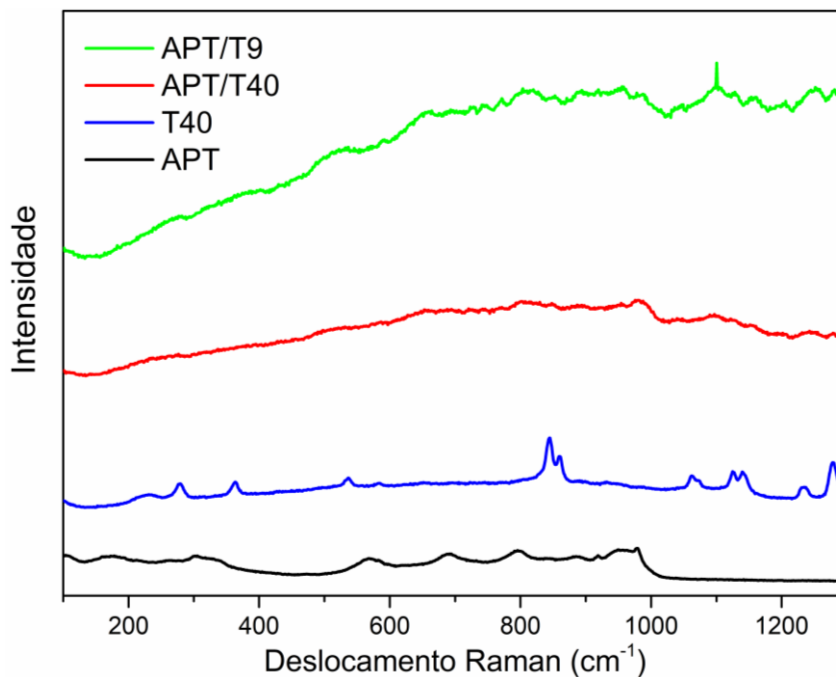


Figura 31: Espectros Raman (632,8 nm) para o tergitol 15-s-40 e sistemas APT/tergítóis e APT após processamento à 50 °C.

A fim de entendermos as etapas envolvidas no processo de calcinação, os sistemas resultantes da primeira etapa de processamento e o Tergitol 15-s-40 puro, foram submetidos à análise termogravimétrica. As curvas de TGA e DTG são apresentadas nas **Figuras 32-a** e **32-b**, respectivamente.

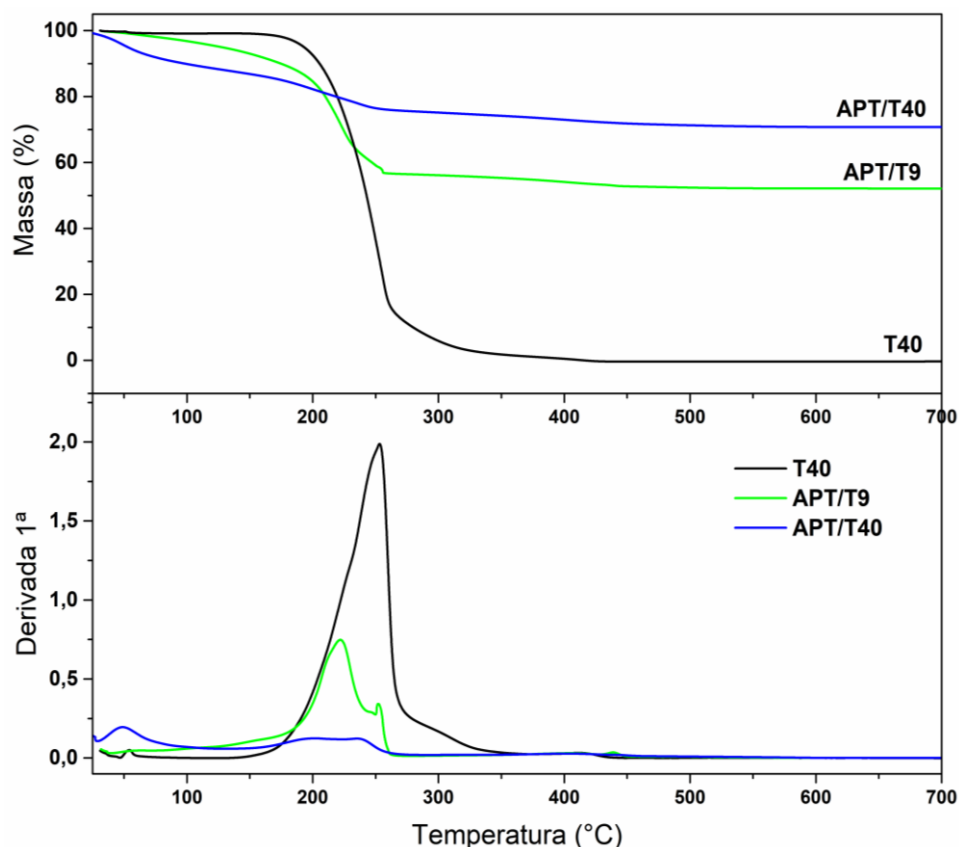
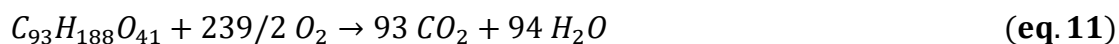
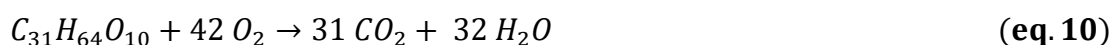
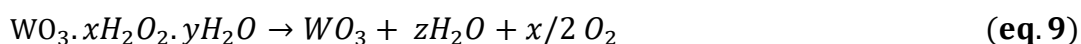


Figura 32: Curvas de TGA (a) e DTG (b) para p tergitol 15-s-40 e sistemas APT/tergitol após primeira etapa de processamento.

Os perfis da **Figura 32-a** mostram a perda de massa em função da temperatura, devido ao desprendimento de água do precursor (**eq. 9**) e a carbonização do agente estruturante (**eq. 10** e **eq. 11**).



A amostra de Tergitol 15-s-40 puro apresentou temperatura inicial e final de decomposição de 156,6 °C e 421,3 °C, respectivamente. Na temperatura de 344 °C, 98 % da amostra já havia sido decomposta, sendo a temperatura de 600 °C utilizada durante a calcinação, suficiente para total eliminação do agente estruturante. Não foi realizada investigação termogravimétrica da amostra de Tergitol 15-s-9 devido à baixa concentração dele na solução comercial do estruturante. No termograma da **Figura 32-a**, observamos uma perda de massa

mais acentuada com o aumento da temperatura já no início do aquecimento para os sistemas contendo o APT. Este comportamento é muito mais tênue para o Tergitol puro, e se deve ao desprendimento de água adsorvida no sistema e de água intercalada na estrutura do ácido peroxotúngstico. As perdas de massa teóricas e calculadas encontram-se na **Tabela 18**.

Tabela 18: Parâmetros da decomposição térmica e comparação entre valores de perda de massa teórica e experimental.

Amostra	DTG pico (°C)	Perda de massa (%)	Perda de massa teórica (%)
T40	253,2	100,4	100
APT/T9	-	47,9	1,18*
APT/T40	222,0 - 252,1	29,2	23,21*

*Cálculos realizados considerando apenas a massa do tungstênio do ácido peroxotúngstico e massa dos tergitóis.

Devido às diversas estruturas que o ácido peroxotúngstico pode assumir⁷, o cálculo foi realizado considerando apenas a massa do tungstênio de partida e a massa dos estruturantes. Neste sentido, a perda de massa real do sistema APT/T40 ser maior que o valor calculado está de acordo com as previsões. No entanto, para o sistema APT/T9 a diferença apresentada foi muito elevada e, quando analisamos a curva de TGA, a quantidade de água adsorvida nesta amostra é inclusive menor que aquela apresentada na amostra APT/T40. Esta diferença pode ser explicada através de duas hipóteses: a primeira seria que a grande quantidade de água intercalada na estrutura do ácido peroxotúngstico é eliminada em temperaturas mais elevadas do que aquelas da água simplesmente adsorvida; a segunda hipótese decorre do fato que as amostras foram preparadas utilizando a mesma relação para a concentração micelar crítica para os dois estruturantes (1,15 x a CMC) mas a relação molar do estruturante com o precursor para o sistema APT/T9 é menor quando comparada ao sistema APT/T40. Logo, existem regiões do APT que não interagiram com o estruturante T9. A análise pode ter sido realizada com amostra contendo maior quantidade do estruturante devido a uma segregação de fases, o que resulta junto com o primeiro argumento, em uma perda de massa com valor maior que o esperado.

A curva de DTG do Tergitol 15-s-40 (**Figura 32-b**) apresentou uma taxa de decomposição máxima em 253,2 °C. Os sistemas preparados utilizando o ácido peroxotúngstico apresentaram redução da temperatura máxima de decomposição em relação ao valor do Tergitol puro. Assim como nos sistemas AT/ácido esteárico, onde o ácido túngstico gerou perturbação na estrutura cristalina do ácido esteárico reduzindo a temperatura máxima de decomposição, o ácido peroxotúngstico também desempenhou o mesmo comportamento com os tergitóis.

5.2.2. Características estruturais dos óxidos formados a partir dos sistemas APT/TGs

Ao analisar os espectros FTIR por reflectância difusa dos produtos formados (**Figura 33**), não observamos nenhuma banda referente aos estruturantes Tergitol 15-S-9 e Tergitol 15-S-40, pois estes materiais foram totalmente carbonizados durante o processo de calcinação. A banda em 1634 cm^{-1} é atribuída ao modo de flexão da vibração W-OH.¹⁹⁷ As vibrações de estiramento simétricas, relacionadas ao WO_3 e às moléculas de água intercaladas, são caracterizadas por uma banda larga em aproximadamente 3477 cm^{-1} .¹⁹⁷ Esta banda no APT calcinado é menos intensa quando comparada aos sistemas calcinados fazendo uso dos tergitóis. Para comparar a redução da intensidade da banda em 3477 cm^{-1} , foram analisadas as relações das bandas em 3477 cm^{-1} com as bandas situadas em 1038 cm^{-1} para os três sistemas. Uma possível explicação estaria na maior quantidade de água intercalada devido às vacâncias originadas pelo tungstênio não estequiométrico. A região que se estende de 400 até 1200 cm^{-1} está associada aos modos de estiramento O-W-O e W=O do grupo terminal, este último em maior número de onda,¹⁷³ para os sistemas calcinados.

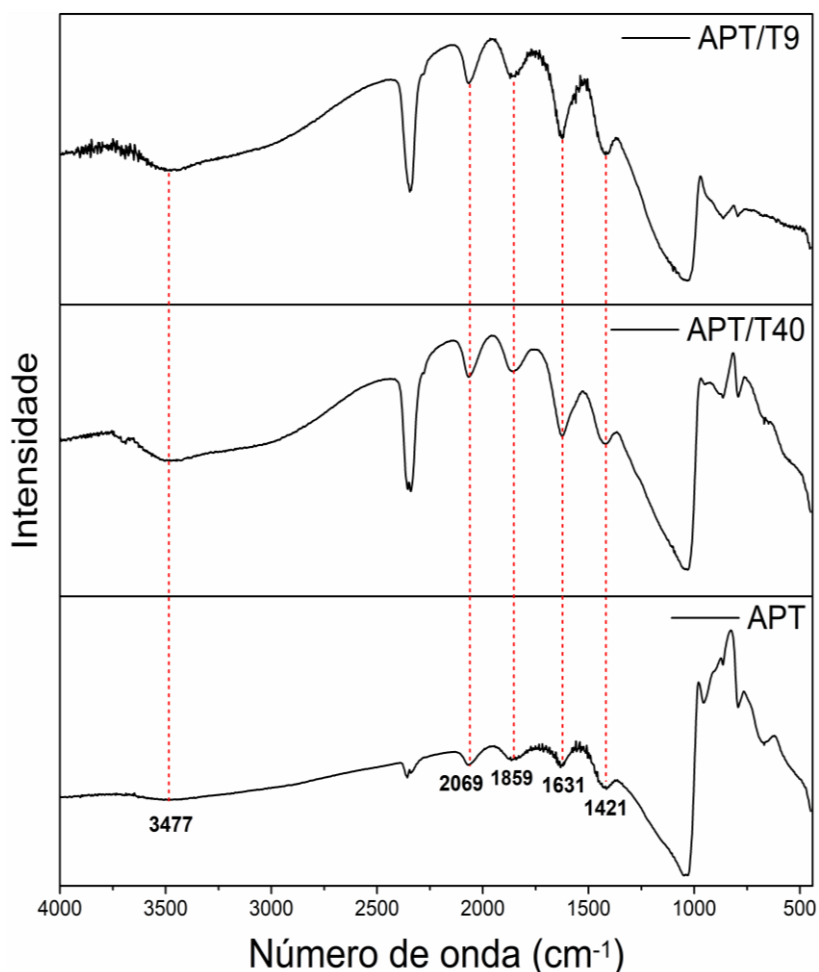


Figura 33: Espectros DRIFTS do precursor e sistemas APT/Tergitóis após a calcinação.

Os espectros Raman dos óxidos de tungstênio obtidos da calcinação, à 600 °C, do sistema precursor/estruturante são apresentados na **Figura 34**. As bandas em 133 cm^{-1} e 181 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de rede do óxido de tungstênio; as bandas referentes ao modo de flexão O-W-O aparecem em 270 cm^{-1} e 325 cm^{-1} e, em 715 cm^{-1} e 807 cm^{-1} , ao modo de estiramento assimétrico e simétrico O-W-O, respectivamente.^{175, 188} As bandas em 270 cm^{-1} , 715 cm^{-1} e 807 cm^{-1} são características de óxido de tungstênio monoclinico,^{180, 187} com intensidade mais fraca podemos observar um ombro em aproximadamente 630 cm^{-1} , esta banda está associada à forma triclinica do óxido,¹⁸⁵ mais proeminente nos óxidos sintetizados com os tergitóis. Uma banda que esteve ausente nestes sistemas é a referente ao oxigênio terminal ($\text{W}^{6+}=\text{O}$),¹⁸⁵ em torno de 945 cm^{-1} , associada ao tungstênio ortorrômbico hidratado¹⁸⁸ e presente também em sistemas monoclinicos.⁶² A ausência desta banda pode estar relacionada a

cristais de tamanho grande, já que pequenos cristais apresentam W=O proeminente. O efeito dos estruturantes não promoveram mudanças significativas em relação ao espectro Raman do precursor APT.

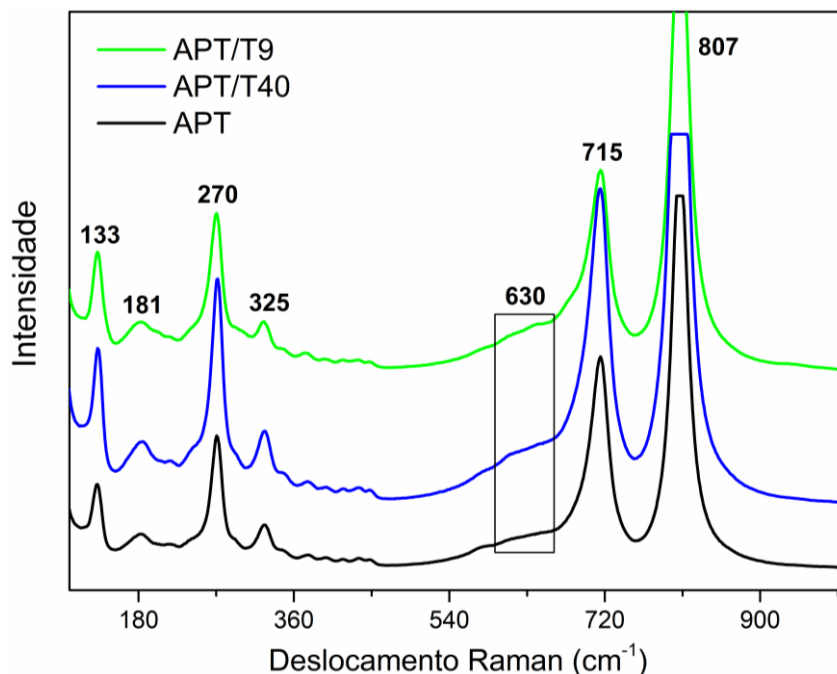


Figura 34: Espectros Raman (632,8 nm) após calcinação para o PTA e para sistemas oriundos das misturas APT/Tergitóis.

Os difratogramas, realizados após calcinação (**Figura 35**), mostram que os produtos apresentam uma única fase, WO₃ monoclinico (JCPDS 96-210-6383). Os picos se mostraram mais resolvidos na amostra sintetizada na ausência dos estruturantes.

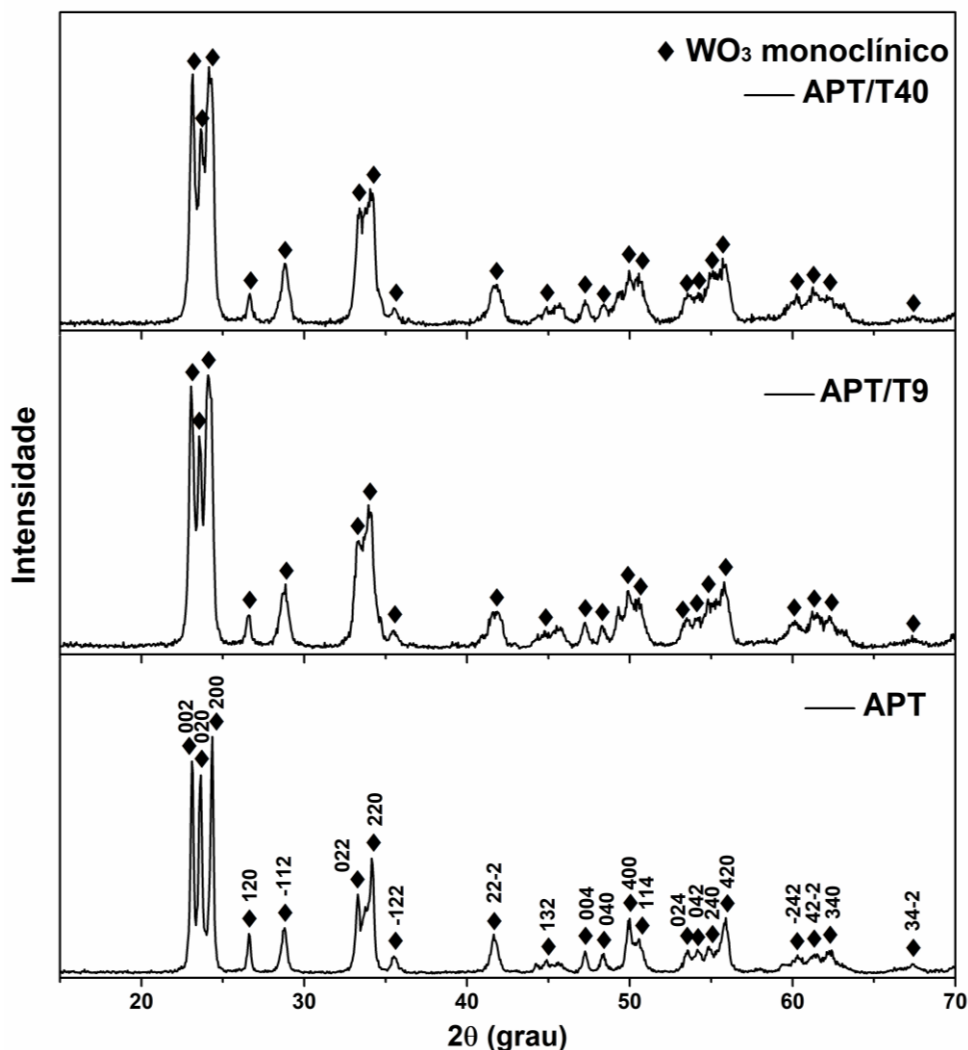


Figura 35: Difratomogramas de óxido de tungstênio resultantes da calcinação do precursor APT e dos sistemas APT/Tergitóis.

Observamos nos difratogramas mudanças na intensidade dos picos posicionados em 2θ igual a $23,1^\circ$, $23,6^\circ$ e $24,3^\circ$, atribuídos aos planos (002), (020) e (200), respectivamente. A utilização dos estruturantes ocasionou um crescimento preferencial dos óxidos no plano (002). A razão entre as intensidades dos planos (002) e (020) para os óxidos sintetizados a partir do precursor e dos sistemas APT/T9 e APT/T40 apresentou os valores de 1,07, 1,22 e 1,27, respectivamente. Da mesma forma como discutido para os sistemas AT/ácido esteárico, os tergitóis também desempenharam um papel de agente direcionador de crescimento, corroborando com os resultados obtidos por RMN ^1H e RMN ^{13}C .

Os valores para o grau de cristalinidade dos óxidos sintetizados na ausência e presença dos estruturantes encontram-se na **Tabela 19**, e são

próximos, provavelmente devido à temperatura de calcinação ser a mesma para todas as amostras. O óxido obtido sem a presença do estruturante apresentou grau de cristalinidade levemente maior que os demais, indicando que a presença dos tergitóis perturba levemente o desenvolvimento dos cristais.

O tamanho médio do cristal (d) foi calculado usando a equação de Scherrer:¹⁸⁶

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{eq. 4})$$

onde: k é o fator de forma ($k = 0,9$), λ é o comprimento de onda da radiação de raios-X (foi utilizado $\text{Cu-K}\alpha_1 = 0,15406 \text{ nm}$), β é o alargamento angular dos picos de Bragg e θ é o ângulo de Bragg, metade do ângulo entre o feixe difratado e o feixe original.

Para cada amostra, o diâmetro médio do cristal foi calculado a partir da média dos diâmetros médios calculados para 4 picos distintos ($2\theta = 23,1^\circ$, $26,6^\circ$, $28,8^\circ$ e $41,6^\circ$). Os valores dos diâmetros podem ser visualizados na **Tabela 19**. A presença do Tergitol 15-S-9 e Tergitol 15-S-40 junto ao precursor APT gerou cristalitos de menor diâmetro, o que mais uma vez evidencia a interação precursor/estruturante.

Tabela 19: Diâmetro médio do cristalito e grau de cristalinidade do óxido de tungstênio monoclinico obtido por calcinação do precursor APT e sistemas APT/Tergitóis.

	APT	APT/T9	APT/T40
d (nm) do cristalito	32	17	15
Grau de cristalinidade (%)	82,8	81,3	80,5

A composição da superfície dos pós de óxido de tungstênio, bem como os estados de oxidação do tungstênio e a estequiometria dos óxidos sintetizados a partir do sistema APT/Tergitol foram investigados por XPS. Na **Figura 36** encontram-se os espectros de XPS do survey, onde estão compreendidas as energias de ligação dos elétrons aos respectivos elementos abaixo da radiação

K_{α} do Al. Foi possível identificar somente a presença de tungstênio, oxigênio, além do carbono adventício e/ou carbono residual.

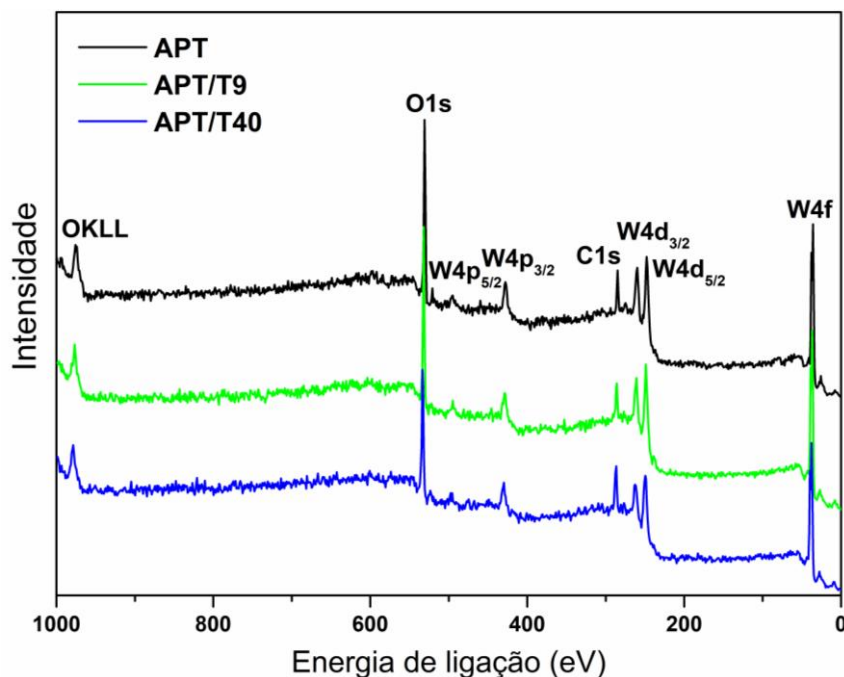


Figura 36: Espectros survey obtidos utilizando radiação Al/ K_{α} (1486,6 eV) dos produtos resultantes da calcinação do precursor APT e dos sistemas APT/Tergitóis.

A **Tabela 20** mostra a composição dos produtos calculada a partir das áreas correspondentes ao O 1s, C 1s e W 4d, normalizadas pelo fator de sensibilidade relativo correspondente. Esses resultados serão contextualizados com os resultados obtidos pelos espectros de XPS em alta resolução.

Tabela 20: Composição (em porcentagem atômica) dos produtos resultantes da calcinação do precursor APT e dos sistemas APT/Tergitóis.

	Fator de sensibilidade relativo	Composição (% atômica)		
		APT	APT/T9	APT/T40
O 1s	2,93	54,42	48,01	44,77
C 1s	1	32,36	38,18	45,13
W 4d	16,33*	13,22	13,81	10,10

*Soma dos fatores de sensibilidade relativos do W4d_{3/2} e W4d_{5/2}.

O espectro de XPS de alta resolução referente ao W 4f (**Figura 37**), permite acessar os estados de oxidação do tungstênio. A **Tabela 21** mostra as

energias de ligação, correspondentes a cada pico do espectro deconvoluído, largura de banda e contribuição percentual dos diferentes estados de oxidação para o W 4f obtidos a partir da análise de XPS. A calcinação do precursor puro e dos sistemas APT/Tergitol de diferentes massas moleculares produziu óxido de tungstênio com dois estados de oxidação, W (VI) e W (V). O óxido obtido a partir da calcinação do precursor possui apenas o tungstênio no seu maior estado de oxidação. Para os sistemas APT/T9 e APT/T40, foram encontrados W (VI) e W (V), sendo que o sistema APT/T40 apresentou uma porcentagem maior de W (V) quando comparado ao sistema APT/T9. O Tergitol 15-S-40 apresenta maior quantidade de carbono em sua estrutura além de um maior número de mols ter sido utilizado para o alcance de 1,15 vezes a concentração micelar crítica (a CMC para o Tergitol 15-S-9 é 0,087 mmol.L⁻¹ e para o Tergitol 15-S-40 é 0,670 mmol.L⁻¹), o que gerou um ambiente mais redutor com consequente obtenção de tungstênio em menor estado de oxidação. No primeiro sistema estudado, no qual o óxido foi preparado a partir do ácido tungstico/ácido esteárico, uma maior porcentagem de tungstênio com menores estados de oxidação foi obtida. Isso se deve a maior quantidade de carbono disponível durante a queima, pois no sistema AT/AE o agente estruturante, fonte de carbono redutor, foi utilizado também como meio dispersante.

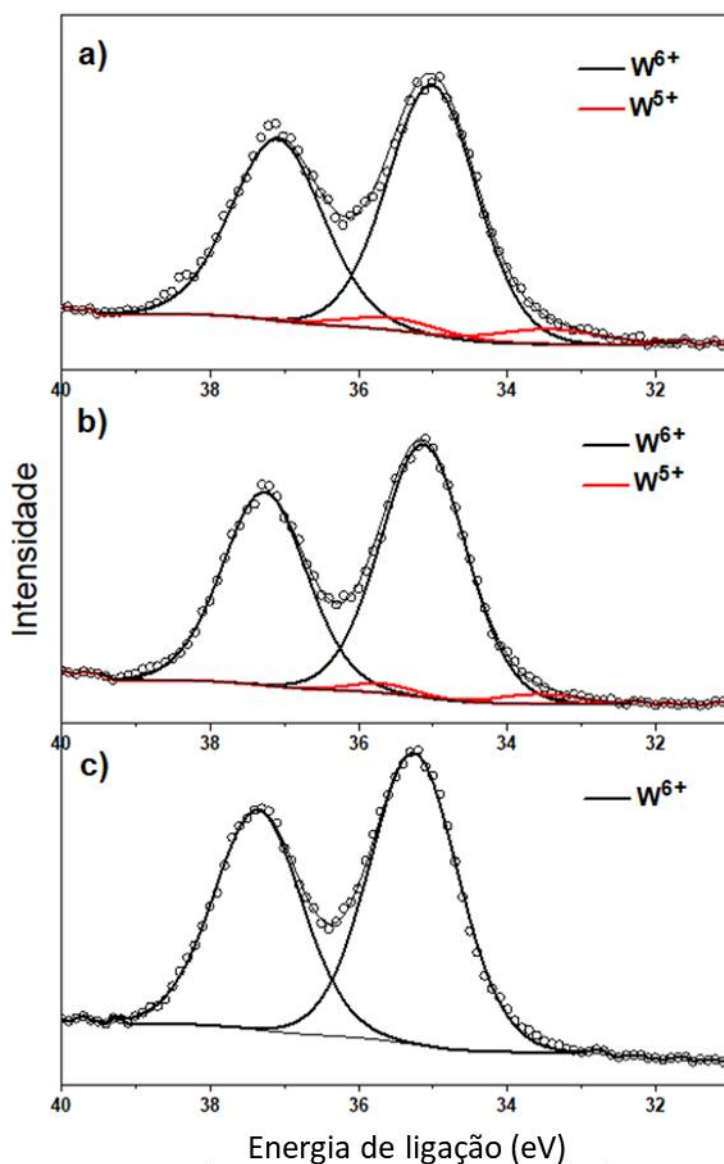


Figura 37: Espectros XPS de alta resolução para o W4f, utilizando radiação Al/K α (1486,6 eV) para o precursor APT (c) e para os produtos resultantes da calcinação do sistema APT/T9 (b) e APT/T40 (a).

Tabela 21: Energias de ligação, largura de banda e contribuição percentual dos diferentes estados de oxidação para o W 4f obtidos a partir da análise de XPS em alta resolução para os óxidos de tungstênio resultantes dos sistemas APT, APT/T9 e APT/T40.

Sistema	Atribuição	Energia de ligação (eV)	FWHM (eV)	Estado de oxidação	Composição (%)
APT	4f _{5/2}	37,3	1,4	W ⁶⁺	100,0
	4f _{7/2}	35,3	1,4		
APT/T9	4f _{5/2}	37,3	1,3	W ⁶⁺	96,5
	4f _{7/2}	35,1	1,3		
	4f _{5/2}	35,7	1,0	W ⁵⁺	3,5
	4f _{7/2}	33,6	1,3		
APT/T40	4f _{5/2}	37,1	1,4	W ⁶⁺	93,5
	4f _{7/2}	35,0	1,4		
	4f _{5/2}	35,5	1,5	W ⁵⁺	6,5
	4f _{7/2}	33,4	1,6		

Para a deconvolução do pico atribuído ao O1s (**Figura 38**), foi levado em consideração a presença de todas as espécies que poderiam estar presentes, tais como água, espécies orgânicas e o oxigênio ligado aos metais no óxido. Os picos de energia mais baixos são atribuídos às espécies O²⁻ presentes na rede cristalina do óxido de tungstênio, seguido pelo oxigênio nas espécies orgânicas e na água, respectivamente. A amostra obtida a partir do precursor APT apresentou dois picos atribuídos aos elétrons oriundos do oxigênio da rede cristalina, para as amostras sintetizadas fazendo uso dos tergitóis apenas um pico foi observado, o que explicará a estequiometria encontrada e que será discutida mais à frente. Para todas as amostras temos um pico referente ao oxigênio presente em espécies orgânicas e para aquelas sintetizadas os estruturantes encontramos ainda um último pico associado ao oxigênio presente na água adsorvida. A presença de estruturas subestequiométricas e consequente geração de vacâncias nestas amostras permite que maior quantidade de água seja adsorvida na superfície destes pós, o que justifica a presença deste pico, observado na deconvolução. A estequiometria dos óxidos de tungstênio foi calculada utilizando as áreas dos picos do W 3d e O 1s obtidas a partir do survey e subtraídas as porcentagens estimadas de oxigênio adsorvidas das espécies orgânicas e água obtidas a partir do espectro de alta resolução, cujos valores encontram-se na **Tabela 22**. As fórmulas calculadas

foram $\text{WO}_{3.78}$, $\text{WO}_{2.94}$ e $\text{WO}_{2.96}$ para os sistemas obtidos a partir do precursor APT e dos sistemas APT/T9 e APT/T40, respectivamente.

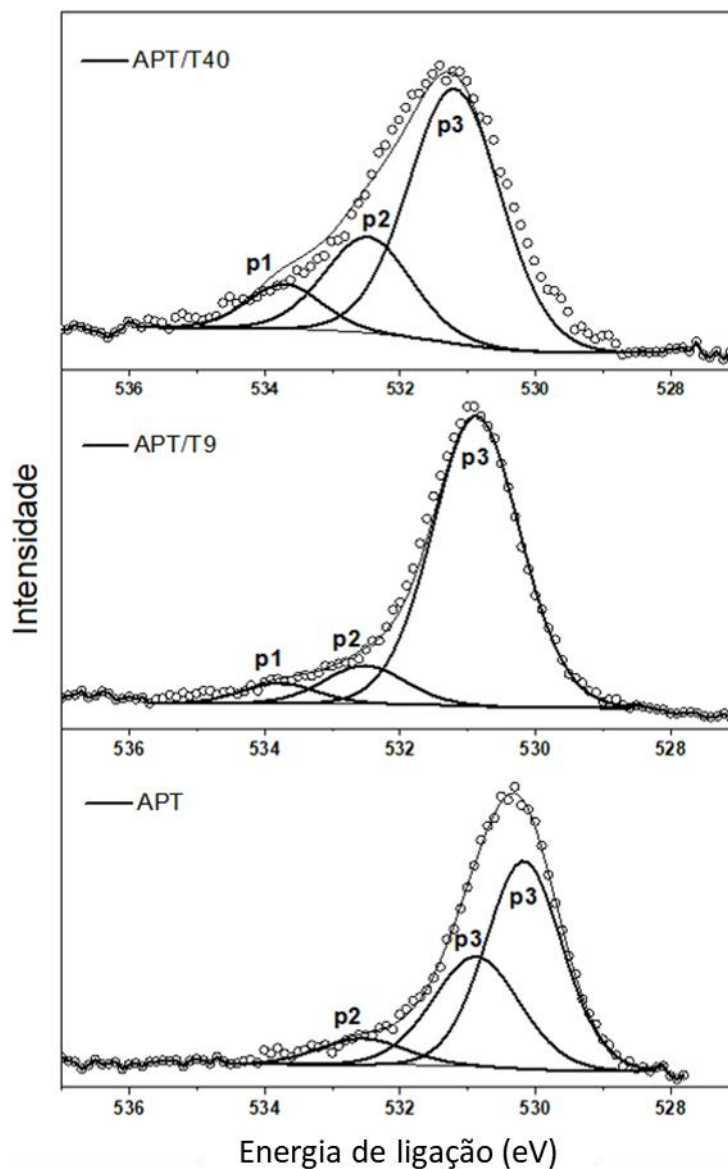


Figura 38: Espectros XPS de alta resolução para o O1s, utilizando radiação Al/K α (1486,6 eV) para os produtos resultantes da calcinação do precursor e dos sistemas APT/T9 e APT/T40, onde: p1 corresponde ao oxigênio de H_2O ; p2, de composto orgânico e p3, oxigênio de rede no óxido.

Tabela 22: Energias de ligação, largura de banda e contribuição percentual dos diferentes picos obtidos para O1s obtidos a partir da análise de XPS em alta resolução para os óxidos de tungstênio resultantes dos sistemas APT/T9 e APT/T40.

Sistema	Atribuição	Energia de ligação (eV)	FWHM (eV)	Composição (%)
APT	Oxigênio atribuído ao óxido	530,2	1,3	57,5
	Oxigênio atribuído ao óxido	530,9	1,5	34,4
	Oxigênio ligado a compostos orgânicos	532,6	1,5	8,1
APT/T9	Oxigênio atribuído ao óxido	530,9	1,5	84,6
	Oxigênio ligado a compostos orgânicos	532,5	1,4	10,3
	H ₂ O	533,8	1,3	5,1
APT/T40	Oxigênio atribuído ao óxido	531,2	1,6	66,8
	Oxigênio ligado a compostos orgânicos	532,5	1,5	23,6
	H ₂ O	533,7	1,3	9,5

5.2.3. Propriedades físico-químicas dos óxidos obtidos pela calcinação dos sistemas APT/TGs

As propriedades texturais dos óxidos de tungstênio, sintetizados utilizando os tergitóis, foram investigadas através das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e da distribuição de tamanho de poros, obtida através do método BJH (**Figura 39**).

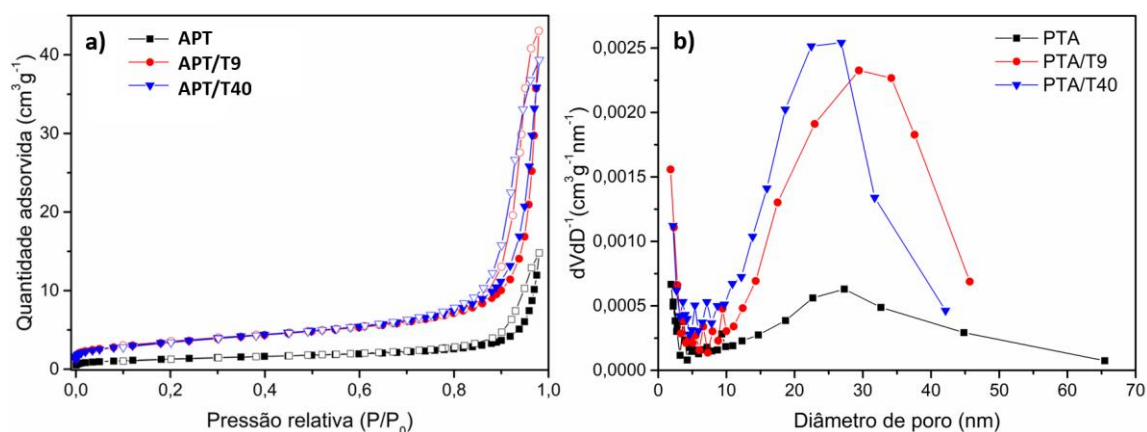


Figura 39: Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a) e distribuição de tamanho de poros b) das amostras obtidas a partir do sistema precursor APT e APT/Tergitóis.

As isotermas obtidas são classificadas como do Tipo IV¹⁹³, indicando a presença de mesoporos. Os valores de área superficial específica (A_{BET}) e volume de poros dos materiais estão detalhados na **Tabela 23**. Os valores encontrados para as áreas superficiais específicas dos pós sintetizados utilizando os tergitóis como agentes estruturantes foram cerca de 260% superiores em relação aos pós obtidos sem a utilização de estruturante. O volume do poro também apresentou maiores valores para os sistemas obtidos com os tergitóis. Não foi observada diferença de área específica ou de volume de poro para os pós obtidos com os tergitóis de diferentes massas molares. Para o óxido obtido a partir do sistema APT/T9 a distribuição de diâmetro de poro apresentou valores levemente maiores que os demais óxidos. As áreas superficiais dos pós obtidos utilizando os tergitóis foram bastante superiores às áreas dos pós obtidos com o sistema ácido tungstíco/ácido esteárico utilizado na primeira etapa deste estudo. A utilização do ácido peroxotungstíco como meio precursor sintetizado em um meio aquoso, e a utilização dos tergitóis acima de sua concentração micelar crítica, possibilitaram a obtenção de pós com maior área superficial específica.

Tabela 23: Valores de área superficial, volume de poro e diâmetro de poro das amostras calcinadas.

Amostra	A_{BET} (m^2g^{-1})	Volume de Poro (cm^3g^{-1})	Diâmetro de poro (nm)
APT	$4,6 \pm 0,7$	$0,026 \pm 0,002$	15 - 45
APT/T9	12 ± 1	$0,060 \pm 0,002$	12 - 47
APT/T40	12 ± 1	$0,060 \pm 0,002$	10 - 42

Na **Figura 40** o gráfico de $(\alpha hv)^{1/2}$ versus hv que permite obter os valores de *band gap* através da relação de Tauc (**eq. 5**). Observamos que o *band gap* para o óxido de tungstênio obtido sem a utilização de estruturante apresentou o menor valor, 2,43 eV. Para os óxidos preparados utilizando o tergitol 15-s-9 e o tergitol 15-s-40, os valores de *band gap* obtidos foram 2,58 eV e 2,55 eV, respectivamente, sendo bastante próximos. Os valores de *band gap* encontrados para os três sistemas indicam que estes devem absorver radiação na parte visível do espectro eletromagnético. Isso deve contribuir para que estes sistemas apresentem um melhor desempenho fotocatalítico, quando

comparados aos óxidos obtidos a partir dos sistemas compostos de ácido tungstico/ácido esteárico devido aos menores valores de *band gap* apresentados.

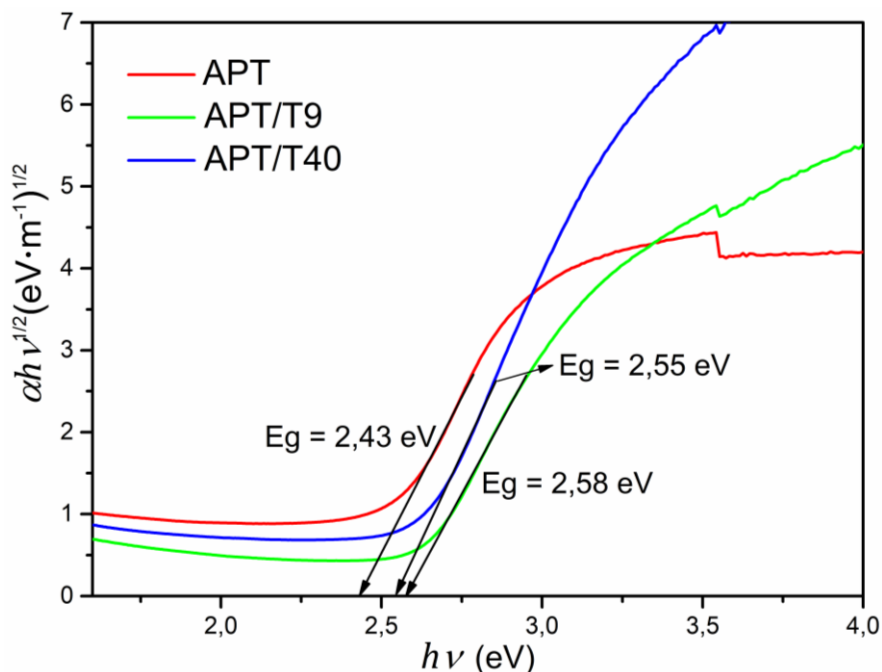


Figura 40: Gráfico Tauc dos óxidos de tungstênio resultantes da calcinação do precursor APT e dos sistemas precursor/agente estruturante.

5.2.4. Desempenho fotocatalítico dos óxidos obtidos pela calcinação do sistema APT/TGs

O desempenho fotocatalítico dos óxidos obtidos a partir dos sistemas APT/Tergitóis foi investigado através da degradação do hormônio 17 α -etinilestradiol (EE2). As condições utilizadas no ensaio fotocatalítico estão descritas na seção 4.5.2. A espectroscopia de fluorescência utilizada neste experimento é uma excelente ferramenta para avaliar a variação de concentração do analito de interesse. Devido a sua alta sensibilidade permite detectar baixas concentrações de analito. Quando comparada a outras técnicas, como as cromatográficas, que são bastante utilizadas em estudo de diferentes hormônios, a espectroscopia de fluorescência apresenta um baixo custo de análise. Oliveira *et al.*¹⁴⁷ avaliou a degradação do 17 α -etinilestradiol utilizando as técnicas de fluorescência e cromatografia líquida de alta eficiência. Os resultados da porcentagem de degradação do hormônio obtidos foram bastante próximos, sendo ligeiramente menores para aqueles obtidos por HPLC. O autor

explicou que essa redução na porcentagem de degradação se deve à geração de subprodutos que não mais apresentam sinal de fluorescência, mas que podem apresentar afinidade semelhante com a coluna e assim, mostrar resultados com concentrações mais elevadas que o valor real. Desta forma, propomos utilizar espectroscopia de fluorescência para avaliar a degradação do hormônio, bem como possíveis subprodutos.

O espectro tridimensional (excitação x emissão x intensidade) para soluções de hormônio, mostrado na **Figura 41**, permite mapear o comportamento de emissão e excitação do EE2 nas condições de trabalho utilizadas neste estudo, e definir a concentração com rendimento de fluorescência adequado ao acompanhamento do processo. Com o mapeamento do comportamento de fluorescência também é possível investigar, após a degradação, a possível formação de subprodutos, com um possível deslocamento em suas bandas de excitação/emissão. O EE2, quando excitado na faixa de 260 nm a 293 nm, emite em um comprimento de onda que se estende de 287 nm até 351 nm, apresentando intensidade máxima de emissão em 308 nm quando excitado no comprimento de onda de 280 nm.

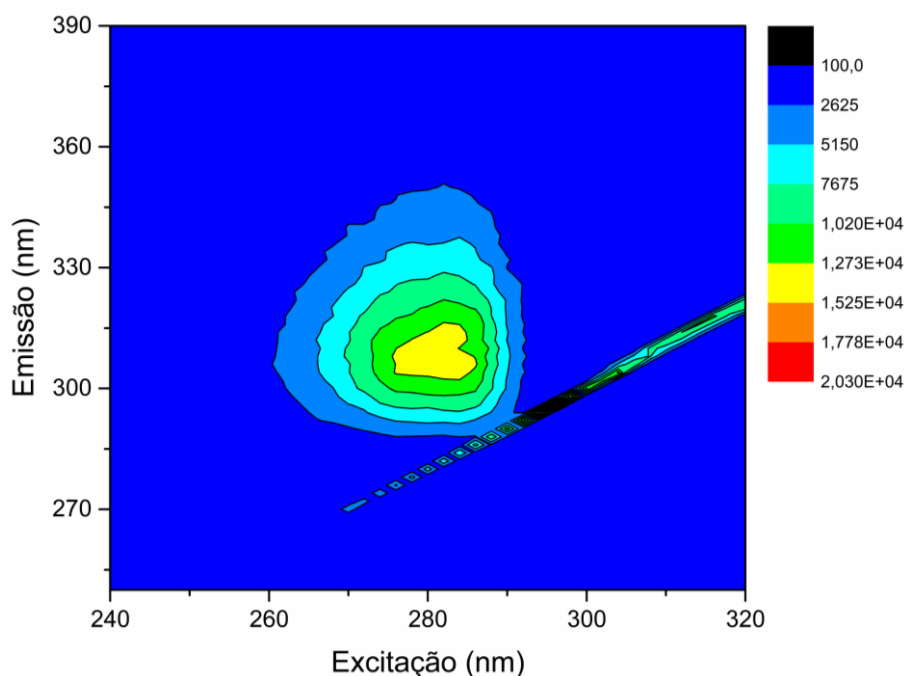


Figura 41: Espectro de fluorescência 3D para o 17 α -etinilestradiol a 25 °C.

A região em amarelo, na **Figura 41**, corresponde à região de maior sensibilidade e, dessa forma, a curva de calibração foi construída com base na **Figura 41**, com o espectro bidimensional obtido selecionado o comprimento de onda de excitação de 280 nm. A intensidade do pico de emissão a 308 nm foi graficada como função da concentração de hormônio. Esse pico foi utilizado para o monitoramento do processo de degradação.

O ensaio inicial de adsorção no escuro, mostrou que após 1 hora foram adsorvidos 10,09%, 57,06% e 48,30% do EE2 para os sistemas contendo os óxidos de tungstênio sintetizados a partir de APT, APT/T9 e APT/T40, respectivamente.

Os valores das porcentagens de degradação na ausência e presença dos fotocatalisadores, após os diferentes tempos de irradiação podem ser observados na **Figura 42**. Após 90 minutos de irradiação a degradação do hormônio foi 24,4%, e sobe para 41,1% quando utilizado o fotocatalisador sintetizado a partir do precursor, sem estruturante. O melhor desempenho foi alcançado pelo APT/T9, alcançando 62,7% de degradação após os 90 minutos de irradiação. O valor ficou próximo do obtido no sistema utilizando o APT/T40.

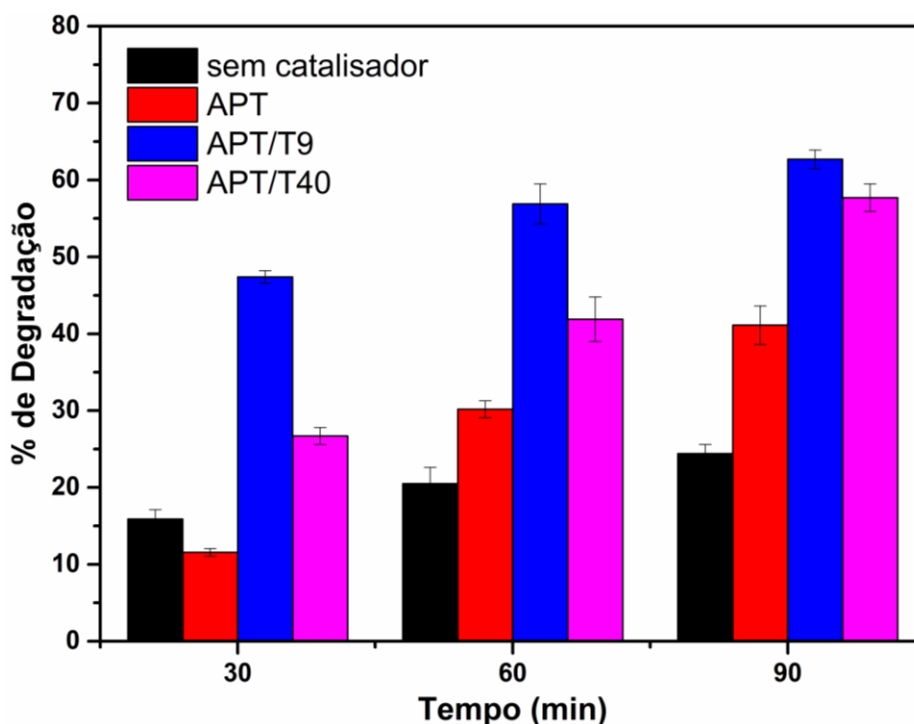


Figura 42: Porcentagens de degradação da solução de 17 α -etinilestradiol em álcool etílico (9:1) para os diferentes sistemas após irradiação durante 30 min., 60 min. e 90 min. na temperatura de 25 °C.

Após 90 minutos de irradiação foi realizada novamente a varredura tridimensional de fluorescência para os quatro sistemas (**Figura 43**). Não foi observado deslocamento das bandas de emissão e excitação após o ensaio de degradação, indicando que a técnica pode ser usada satisfatoriamente para mapear a degradação do hormônio. O mapeamento está de acordo com a quantidade de hormônio presente após a degradação. A amostra na qual a degradação do hormônio foi de aproximadamente 25% na ausência de fotocatalisador apresenta ainda alta intensidade como pode ser observado no mapeamento.

A estruturação do óxido de tungstênio sintetizado a partir do ácido peroxotúngstico fazendo uso dos tergitóis foi eficiente na degradação do hormônio EE2, quando comparada a aquela utilizando o óxido obtido apenas da calcinação do precursor APT. A proximidade nos valores da degradação do hormônio utilizando os sistemas APT/T9 e APT/T40 deve-se ao fato destes sistemas apresentarem as mesmas áreas superficiais específicas, além da similaridade estrutural.

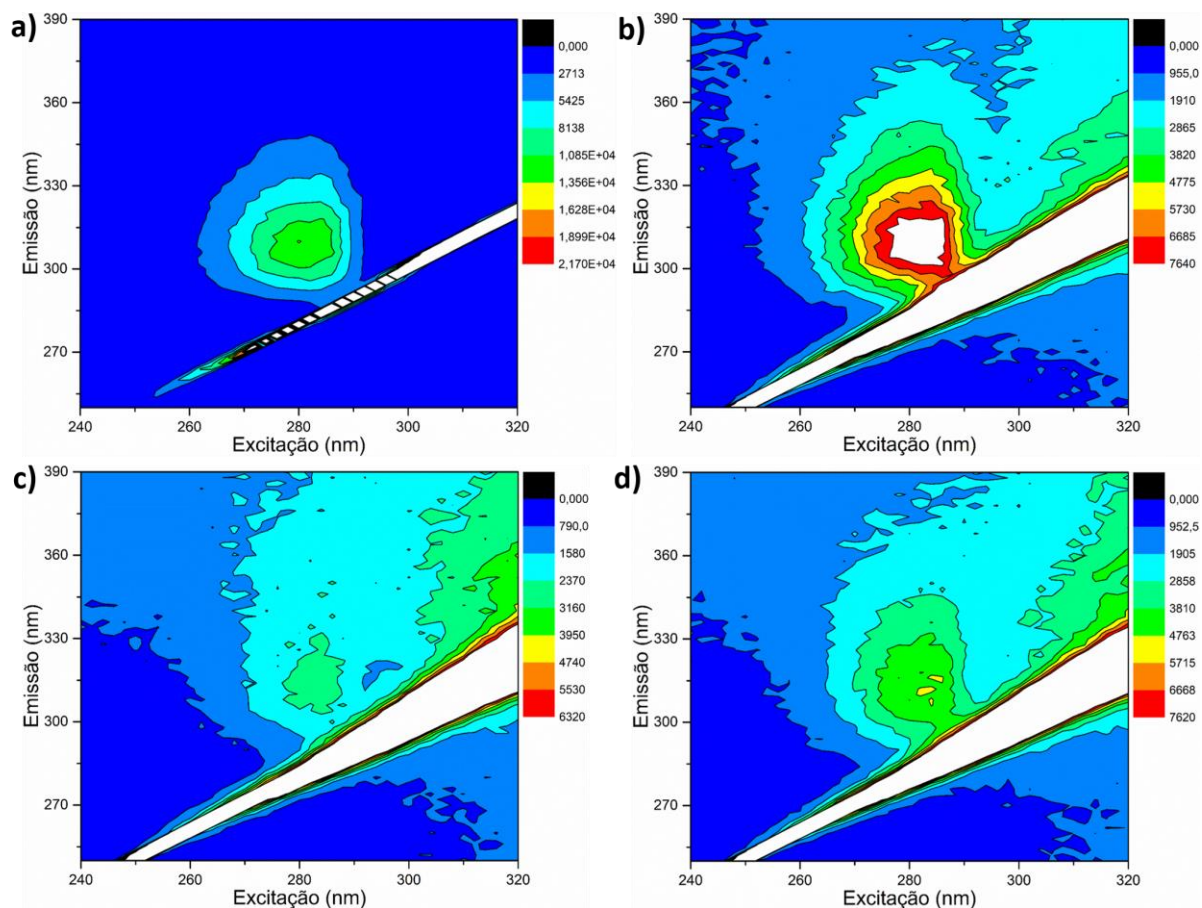


Figura 43: Espectro de fluorescência 3D para o 17 α -etinilestradiol após 90 minutos de exposição a irradiação a 25 °C: a) sem fotocatalisador, b) APT, c) APT/T9 e d) APT/T40

6. Considerações finais

Neste trabalho, propomos a síntese de fotocatalisadores de óxido de tungstênio a partir de dois diferentes precursores, o ácido túngstico e o ácido peroxotúngtico. Como agentes estruturantes foram utilizados três estruturantes, o ácido esteárico e os álcoois secundários etoxilados Tergitol 15-S-9 e Tergitol 15-S-40.

O ácido esteárico é um ácido graxo, portanto insolúvel em água, assim como o ácido túngstico, este sistema foi conduzido em meio fundido, sendo o ácido esteárico utilizado como agente estruturante e como meio dispersante e redutor. A interação AT/AE, após dispersão à 70 °C, foi confirmada por diferentes análises. A análise de ^{13}C RMN CP-MAS evidenciou esta interação ao mostrar o desblindamento do carbono carboxílico, através do deslocamento químico para regiões de mais alto valor. A interação foi comprovada também pela análise Raman, onde se observa o aumento da relação das conformações gauche/trans ($1098\text{ cm}^{-1}/1026\text{ cm}^{-1}$) do ácido esteárico quando na presença do precursor ácido túngstico. A interação entre os grupos carboxila do AE e o AT modificou a orientação espacial da cadeia do ácido orgânico. As análises de TGA, DRITS e difração de raios-X também corroboram esta interação. O papel de agente direcionador de crescimento do ácido esteárico foi observado nas análises de DRX, onde ocorre o crescimento preferencial dos óxidos no plano (002) para o óxido de tungstênio monoclinico com o aumento da proporção molar do estruturante.

Os pós de óxido de tungstênio apresentaram uma mistura de fases cristalinas monoclinica e ortorrômbica. A análise de microscopia Raman também evidenciou a presença destas fases, assim como de estruturas subestequiométricas. As análises de XPS mostraram que os produtos obtidos da calcinação dos sistemas AT/AE não apresentam W (VI), mesmo em baixas concentrações de ácido esteárico e o percentual de W (IV) aumentou de 22 % para 50 % à medida que o teor de ácido esteárico teve um acréscimo no sistema. A investigação da morfologia das estruturas realizada através da microscopia eletrônica de varredura, mostrou a presença de nanoesferas com diâmetro médio de 139 nm nos pós sintetizados na ausência do estruturante. Os óxidos

obtidos com a razão molar AT/AE 1:1 e 1:2 apresentam algumas estruturas na forma de placas, sendo predominante e com diâmetro médio de 600 nm quando a concentração molar do estruturante foi cerca 10 vezes maior do que a concentração do precursor AT.

Os valores de área superficial específica foram muito próximos para os óxidos sintetizados com o precursor AT e sistemas AT/AE, variando entre 3,2-3,4 m².g⁻¹. Os *band gaps* dos óxidos obtidos com os estruturantes apresentaram menores valores quando comparados ao obtido somente com o precursor. Para o desempenho fotocatalítico dos óxidos, investigado através da degradação do corante azul de metileno, todos os sistemas estudados apresentaram cinética de primeira ordem. Os sistemas contendo AT e AT/AE 1:10 obtiveram os melhores resultados, pois estes dois óxidos apresentaram área superficial específica ligeiramente maior. Já o catalisador sintetizado sem a utilização do estruturante apresentou a maior constante de velocidade de reação, o catalisador AT foi também o que apresentou maior valor de *band gap*. Uma possível explicação para o desempenho fotocatalítico dos pós não muito satisfatório pode ser embasada nos baixos valores das áreas superficiais dos catalisadores e também, foi optado por não se utilizar um iniciador durante os ensaios.

Quando os álcoois secundários etoxilados tergitol 15-S-9 e tergitol 15-S-40 foram utilizados como estruturantes, e por serem surfactantes solúveis em água, foi utilizado o ácido peroxotúngstico como precursor do óxido de tungstênio e, desta forma, a preparação foi conduzida em meio aquoso. Após processamento realizado à temperatura ambiente, a interação do precursor com os estruturantes foi melhor constatada através das análises de ressonância magnética, onde observamos a blindagem dos núcleos de ¹³C e ¹H em virtude do aumento da força iônica do meio causada pela presença do ácido peroxotúngstico no sistema micelar.

Também observamos assim como no sistema AT/AE, através das análises de DRX o papel de agente direcionador de crescimento dos tergitóis nos sistemas APT/T9 e APT/T40. A utilização dos estruturantes ocasionou um crescimento preferencial dos óxidos no plano (002). O óxidos apresentaram como estrutura cristalina a monoclinica, conforme resultados de DRX e espectroscopia Raman. A presença dos tergitóis durante a etapa de calcinação produziu cristalitos de menor diâmetro médio. Constatamos pela técnica de XPS

que a superfície dos óxidos sintetizados com os tergitóis apresentaram W (V) indicando a formação de estruturas subestequiométricas, contudo, em porcentagens menores que aquelas obtidas nos sistemas AT/AE. No sistema AT/AE, havia maior quantidade de carbono disponível durante a queima, o que favoreceu um ambiente deficiente em oxigênio. As áreas superficiais específicas foram cerca de 260% superiores em relação àquela obtida somente com o precursor APT e também superiores a aquelas do primeiro sistema em estudo. Um sistema obtido em meio aquoso e em concentrações baixas de estruturante que permite a estruturação sem a formação de muitos aglomerados permite a obtenção de óxidos com área mais elevada. Os valores de *band gap* encontrados nestes materiais foram menores que aqueles do sistema AT/AE, e permitem também que os óxidos absorvam radiação na parte visível do espectro eletromagnético.

O desempenho fotocatalítico dos óxidos, investigado através da degradação do hormônio 17 α -etinilestradiol apresentou resultados satisfatórios. Após 90 minutos de irradiação a concentração do hormônio foi reduzida em 62,7% fazendo uso do fotocatalisador sintetizado com o sistema APT/T9, contra apenas 40% pelo óxido obtido sem o estruturante.

Não podemos comparar os resultados fotocatalíticos dos sistemas AT/AE E APT/TGs, visto que foram degradadas diferentes substâncias. Diferente do hormônio EE2 a molécula de azul de metileno possui a presença de anel tricíclico altamente conjugado. O efeito dos agentes estruturantes foi mais pronunciado nos sistemas APT/Tergitóis, mesmo estes sistemas exibindo menores quantidades de estruturas subestequiométricas. A maior área específica do sistema obtido em meio aquoso foi crucial para evidenciar o efeito dos estruturantes nos fotocatalisadores.

7. Referências

1. Dong, P.; *et al.* WO₃-based photocatalysts: morphology control, activity enhancement and multifunctional applications. *Environ. Sci. Nano* **2017**, 4, 539-557.
2. Zheng, H.; *et al.* Nanostructured tungsten oxide – properties, synthesis, and applications. *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, 21, 2175-2196.
3. Zhang, L.; *et al.* Nonstoichiometric tungsten oxide: structure, synthesis, and applications. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2020**, 31, 861-873.
4. Tsuyumoto, I. Facile synthesis of nanocrystalline hexagonal tungsten trioxide from metallic tungsten powder and hydrogen peroxide. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2018**, 101, 509-514.
5. Chen, P.; *et al.* Combustion synthesis and excellent. *CrystEngComm* **2015**, 17, 5889-5894.
6. Moura, D. S.; *et al.* Poly(vinyl alcohol) as a structuring agent for peroxotungstic acid. *J. Mol. Liq.*, **2018**, 269, 92-100.
7. Pazinato, J. C. O.; *et al.* Insights on structuration of peroxotungstic acid in aqueous media. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2019**, 30, 752-763.
8. Johansson, M. B.; *et al.* The importance of oxygen vacancies in nanocrystalline WO_{3-x} thin films prepared by DC magnetron sputtering for achieving high photoelectrochemical efficiency. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 7412-7420.
9. Costa, N. B. D.; *et al.* Controlling the structural and optical properties of tungsten oxide films synthesized under environmentally friendly conditions. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2021**, 122, 105476-105486.
10. Parashar, M.; Kumar, V.; Ranbir, S. Metal oxides nanoparticles via sol- gel method : a review on synthesis, characterization and applications. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2020**, 31, 3729-3749.
11. Kalyanasundaram, K.; Gouma, P. I. Novel synthesis of hexagonal WO₃ nanostructures. *J. Mater. Sci.*, **2015**, 50, 3517-3522.
12. Mar, P.; Carmona, N.; Rodr, O. Self-assembly of iron oxide precursor micelles driven by magnetic stirring time in sol-gel coatings. *RSC Advances* **2019**, 9, 17571-17580.
13. Zhang, L; *et al.* Synthesis and characterization of KNd₂Ti₃O_{9.5} nanocrystal

and its catalytic effect on decomposition of ammonium perchlorate. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, 125, 322-325.

14. Supriya, S. Effect of sintering temperature and micro structural analysis on sol-gel derived silver bismuth titanate ceramics. *Mater. Res. Bull.*, **2017**, 96, 290-295.

15. Deng, G.; *et al.* Electrochemical properties and hydrogen storage mechanism of perovskite-type oxide LaFeO₃ as a negative electrode for Ni/MH batteries. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 1120-1124.

16. Li, J.; *et al.* Synthesis of NdAlO₃ with good microwave dielectric properties by stearic acid method. *Ceram. Int.*, **2020**, 46, 18940-18947.

17. Chen, C.; *et al.* Preparation and properties of perovskite-type La_{0.5}Pb_{0.5}MnO₃ by stearic acid method. *Mater. Lett.*, **2013**, 110, 264-266.

18. Li, D.; Wang, L.; Xue, D. Stearic acid gel derived MgTiO₃ nanoparticles: a low temperature intermediate. *J. Alloys Compd.*, **2010**, 492, 564-569.

19. Mirtaheri, B.; Shokouhimehr, M.; Beitollahi, A. Synthesis of mesoporous tungsten oxide by template-assisted sol-gel method and its photocatalytic degradation activity. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2017**, 82, 148-156.

20. Zheng, J. Y.; *et al.* Highly enhancing photoelectrochemical performance of facilely-fabricated Bi-induced (002)-oriented WO₃ film with intermittent short-time negative polarization. *Appl. Catal. B Environ.*, **2018**, 233, 288-298.

21. Pudukudy, M.; Jia, Q. Facile chemical synthesis of nanosheets self-assembled hierarchical H₂WO₄ microspheres and their morphology-controlled thermal decomposition into WO₃ microspheres. *J. Mater. Sci.* **2019**, 54, 13914-13937.

22. Yan, J.; *et al.* Tungsten oxide single crystal nanosheets for enhanced multichannel solar light harvesting. *Adv. Mater.*, **2015**, 27, 1580-1586.

23. Jia, J.; *et al.* Effect of residual ions of hydrothermal precursors on the thickness and capacitive properties of WO₃ nanoplates. *J. Alloys Compd.*, **2020**, 823, 153715-153722.

24. Wojas, N. A.; *et al.* Surface-modified and unmodified calcite: effects of water and saturated aqueous octanoic acid droplets on stability and saturated fatty acid layer organization. *Langmuir* **2021**, 37, 14135-14146.

25. Tran-Thuy, T. M.; *et al.* Tuning surfactant-templates of nanorod-like cryptomelane synthesis towards vapor-phase selective oxidation of benzyl

- alcohol. *Mater. Lett.*, **2020**, 277, 128333-128336.
26. Mohammadnasabomran, S.; *et al.* Influence of amines in the synthesis and properties of mesostructured aluminas and assessment as supports for Co-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Fuel Process. Technol.*, **2020**, 205, 106433-106447.
27. Biswas, K.; *et al.* Synthesis of MSU-1 silica particles with spherical morphology. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2007**, 165, 587-590.
28. Pérez-Quintanilla, D.; *et al.* Synthesis and characterization of novel mesoporous silicas of the MSU-X family for environmental applications. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2009**, 9, 4901-4909.
29. Vázquez, E. S.; *et al.* Obtaining of value added chemicals from catalytic dehydration of glycerol. *Catal. Today* **2020**, 356, 349-358.
30. Crook, E. H.; Trebbi, G. F.; Fordyce, D. B. Thermodynamic properties of solutions of homogeneous p,t-octylphenoxyethoxyethanols (OPE1-10). *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68, 3592-3599.
31. Pecquenard, B.; *et al.* Structure of hydrated tungsten peroxides $[WO_2(O_2)H_2O].nH_2O$. *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1882-1888.
32. Kim, C. Y.; *et al.* WO_3 thin film coating from H_2O -controlled peroxotungstic acid and its electrochromic properties. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2010**, 53, 176-183.
33. Vogt, T.; Woodward, P. M.; Hunter, B. A. The high-temperature phases of WO_3 . *J. Solid State Chem.*, **1999**, 144, 209-215.
34. Di Valentin, C.; Wang, F.; Pacchioni, G. Tungsten oxide in catalysis and photocatalysis: Hints from DFT. *Top. Catal.*, **2013**, 56, 1404-1419.
35. Gerand, B.; *et al.* Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide. *J. Solid State Chem.*, **1989**, 29, 429-434.
36. Kuti, L. M.; Bhella, S. S.; Thangadurai, V. Revisiting tungsten trioxide hydrates (TTHs) synthesis - Is there anything new? *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 6804-6811.
37. Azimirad, R.; Khosravi, P.; Moshfegh, A. Z. Synthesis of $W_{17}O_{47}$ nanothick plates with preferred orientation and their photocatalytic activity. *Surf. Interface Anal.*, **2011**, 43, 1397-1402.
38. Zheng, F.; *et al.* Effects of morphology, size and crystallinity on the electrochromic properties of nanostructured WO_3 films. *CrystEngComm* **2015**,

17, 5440-5450.

39. Devan, R. S.; *et al.* One-dimensional metal-oxide nanostructures: Recent developments in synthesis, characterization, and applications. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, *22*, 3326-3370.

40. Han, W.; Shi, Q.; Hu, R. Advances in electrochemical energy devices constructed with tungsten oxide-based nanomaterials. *Nanomaterials*, **2021**, *11*, 692-730.

41. Wang, S.; *et al.* Advances on tungsten oxide based photochromic materials: Strategies to improve their photochromic properties. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 191-212.

42. More, A. J.; *et al.* Electrodeposition of nano-granular tungsten oxide thin films for smart window application. *Mater. Lett.*, **2014**, *134*, 298-301.

43. Van Hieu, N.; *et al.* A morphological control of tungsten oxide nanowires by thermal evaporation method for sub-ppm NO₂ gas sensor application. *Sensors Actuators, B Chem.*, **2012**, 171-172, 760-768.

44. Lu, J.; *et al.* Acetone sensor based on WO₃ nanocrystallines with oxygen defects for low concentration detection. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2019**, **101**, 214-222.

45. Liu, X.; Wang, F.; Wang, Q. Nanostructure-based WO₃ photoanodes for photoelectrochemical water splitting. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 7894-7911.

46. Sui, C.; *et al.* Fabrication of tungsten oxide microfibers with photocatalytic activity by electrospinning from PVA/H₃PW₁₂O₄₀ gel. *Appl. Surf. Sci.*, **2011**, *257*, 8600-8604.

47. Zhang, G.; *et al.* Organic additives-free hydrothermal synthesis and visible-light-driven photodegradation of tetracycline of WO₃ nanosheets. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, *53*, 5443-5450.

48. Quan, H.; Gao, Y.; Wang, W. Tungsten oxide-based visible light-driven photocatalysts: Crystal and electronic structures and strategies for photocatalytic efficiency enhancement. *Inorg. Chem. Front.*, **2020**, *7*, 817-838.

49. Ping, Y.; Galli, G. Optimizing the band edges of tungsten trioxide for water oxidation: A first-principles study. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 6019-6028.

50. Rice, J. H.; Fularz, A.; Almohammed, S. Controlling plasmon-induced photocatalytic redox reactions on WO₃ nanowire/AgNPs substrates via defect

- engineering. *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 25351-25360.
51. Wenderich, K.; Mul, G. Methods, mechanism, and applications of photodeposition in photocatalysis: A Review. *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 14587-14619.
52. Drmosh, Q. A.; *et al.* Surface composite and morphology tuning of tungsten oxide thin films for acetone gas sensing. *Chem. Phys. Lett.* **2021**, 776, 138659-138659.
53. Corrêa, D. S.; *et al.* Tungsten oxide thin films grown by thermal evaporation with high resistance to leaching. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2014**, 25, 822-830.
54. Ito, A.; Morishita, Y. Selective self-oriented growth of (200), (002), and (020) δ -WO₃ films via metal-organic chemical vapor deposition. *Mater. Lett.*, **2020**, 258, 126817-126832.
55. Park, Y. T.; Lee, S. H.; Lee, K. T. Electrochromic properties of silver nanowire-embedded tungsten trioxide thin films fabricated by electrodeposition. *Ceram. Int.*, **2020**, 46, 29052-29059.
56. Costa, N. B. D; *et al.* Tungsten oxide thin films obtained by anodisation in low electrolyte concentration. *Thin Solid Films* **2015**, 578, 124-132.
57. Wu, C.L.; *et al.* Electrochromic properties of nanostructured tungsten oxide films prepared by surfactant-assisted sol-gel process. *Surf. Coatings Technol.*, **2013**, 231, 403-407.
58. Bertus, L. M.; Enesca, A.; Duta, A. Influence of spray pyrolysis deposition parameters on the optoelectronic properties of WO₃ thin films. *Thin Solid Films* **2012**, 520, 4282-4290.
59. Sungpanich, J.; Thongtem, T.; Thongtem, S. Large-scale synthesis of WO₃ nanoplates by a microwave-hydrothermal method. *Ceram. Int.*, **2012**, 38, 1051-1055.
60. Bertus, L. M.; *et al.* Synthesis and characterization of WO₃ thin films by surfactant assisted spray pyrolysis for electrochromic applications. *Mater. Chem. Phys.*, **2013**, 140, 49-59.
61. Bertus, L. M.; Duta, A. Synthesis of WO₃ thin films by surfactant mediated spray pyrolysis. *Ceram. Int.*, **2012**, 38, 2873-2882.
62. Pazinato, J. C. O.; Garcia, I. T. S. Sub-stoichiometric tungsten oxide by the stearic acid method. *Ceram. Int.*, **2022**, 48, 11971-11980.
63. Humayun, M.; *et al.* Modification strategies of TiO₂ for potential applications

- in photocatalysis: a critical review. *Green Chem. Lett. Rev.*, **2018**, 11, 86-112.
64. Marszewski, M.; *et al.* Semiconductor-based photocatalytic CO₂ conversion. *Mater. Horiz.* **2015**, 2, 261-278.
65. Mishra, M.; *et al.* Basics and potential applications of surfactants - A review. *Int. J. Pharm. Tech. Res.*, **2009**, 1, 1354-1365.
66. Allen, A. C.; *et al.* Detection of Saturated Fatty Acids Associated with a Self-Healing Synthetic Biological Membrane Using Fiber-Enhanced Surface Enhanced Raman Scattering. *J. Phys. Chem. B* **2019**, 122, 8396-8403.
67. Slavica, M.; *et al.* Influence of the modification method on the surface adsorption of stearic acid by natural calcite. *J. Serbian Chem. Soc.*, **2009**, 67, 1-19.
68. Patti, A.; *et al.* The universal usefulness of stearic acid as surface modifier: applications to the polymer formulations and composite processing. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2021**, 96, 1-33.
69. Jiménez-Peñalver, P.; *et al.* Production and characterization of sophorolipids from stearic acid by solid-state fermentation, a cleaner alternative to chemical surfactants. *J. Clean. Prod.*, **2018**, 172, 2735-2747.
70. Zeng, Y.; *et al.* Sheet-like superhydrophobic surfaces fabricated on copper as a barrier to corrosion in a simulated marine system. *Surf. Coatings Technol.*, **2019**, 362, 62-71.
71. Xu, N.; *et al.* Superhydrophobic copper stearate/copper oxide thin films by a simple one-step electrochemical process and their corrosion resistance properties. *RSC Adv.*, **2016**, 6, 35466-35478.
72. Khanahmadzadeh, S.; Mikaeili, N.; Hasanpour, S. Facile synthesis of CaMn₂O₄ nanoparticles and investigation of photocatalytic activity, optical and magnetic properties and its influence on the thermal stability of polymeric nanocomposite. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, **2017**, 28, 4521-4529.
73. Zhang, Y.; *et al.* Shape effects of Cu₂O polyhedral microcrystals on photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 5073-5079.
74. Teng, X.; Yang, H. Effects of surfactants and synthetic conditions on the sizes and self-assembly of monodisperse iron oxide nanoparticles. *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 774-779.
75. Ruan, S.; *et al.* Surface state studies of TiO₂ nanoparticles and photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ dispersions. *Mater. Chem. Phys.*,

2001, 69, 7-9.

76. Yang, J.; *et al.* Synthesis and microstructural control of nanocrystalline titania powders via a stearic acid method. *Mater. Sci. Eng. A* **2002**, 328, 108-112.

77. Patil, M. M.; *et al.* Synthesis of rutile from ATO and stearic acid. *Mater. Lett.*, **2005**, 59, 2673-2675.

78. Hu, C.; *et al.* Synthesis of mesoporous NiO with crystalline walls by a simple sol-gel route. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2007**, 44, 171-176.

79. Chen, C.; *et al.* Photocatalytic degradation of C. I. Acid Orange 52 in the presence of Zn-doped TiO₂ prepared by a stearic acid gel method. *Dyes Pigm.*, **2008**, 77, 204-209.

80. Wang, Z.; *et al.* Photodegradation of rhodamine B under visible light by bimetal codoped TiO₂ nanocrystals. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 164, 615-620.

81. Liu, L.; *et al.* Controllable synthesis of monodisperse Mn₃O₄ and Mn₂O₃ nanostructures via a solvothermal route. *Mater. Lett.*, **2011**, 65, 694-697.

82. Sliem, M. A.; *et al.* Surfactant-induced nonhydrolytic synthesis of phase-pure ZrO₂ nanoparticles from metal – organic and oxocluster precursors. *Chem. Mater.*, **2012**, 24, 4274-4282.

83. Bajaj, N. S.; Omanwar, S. K. Low-temperature stearic acid sol-gel synthesis of α -Al₂O₃ quantum dots and its optical properties. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2015**, 75, 1-5.

84. Reza, M.; Kashefi, M.; Reza, M. Investigation of stabilization mechanism and size controlling of Fe₃O₄ nanoparticles using anionic chelating agents. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, 375, 50-56.

85. Omanwar, S. K.; *et al.* Comparative study of nano-sized Al₂O₃ powder synthesized by sol-gel (citric and stearic acid) and aldo-keto gel method. *Optik* **2018**, 158, 1248-1254.

86. Lei, M. A.; *et al.* Structure properties and sintering densification of Gd₂Zr₂O₇ nanoparticles prepared via different acid combustion methods. *J. Rare Earths* **2015**, 33, 195-201.

87. Yang, J.; *et al.* Rapid synthesis of nanocrystalline TiO₂/SnO₂ binary oxides and their photoinduced decomposition of methyl orange. *J. Solid State Chem.*, **2002**, 165, 193-198.

88. Hao, J.; *et al.* Synthesis of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ nanocrystalline powders by stearic acid gel method. *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, 90, 282-285.

89. Zhang, L.; *et al.* Rapid synthesis of ultrafine $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (Ln=La, Nd, Sm, Gd, Dy) series and its photoactivity. *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 761-768.
90. Wang, L.; Liu, L.; Xue, D. Wet routes of high purity $BaTiO_3$ nanopowders. *J. Alloys Compd.*, **2007**, 440, 78-83.
91. Luca, V.; *et al.* Synthesis of mesoporous zirconium titanates using alkylcarboxylate surfactants and their transformation to dense ceramics. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**, 103, 123-133.
92. Sadjadi, M. S.; *et al.* Structural characterization of $NiTiO_3$ nanopowders prepared by stearic acid gel method. *Mater. Lett.*, **2008**, 62, 3679-3681.
93. Tong, Y.; *et al.* Preparation and characterization of $Y_2Zr_2O_7$ nanocrystals and their photocatalytic properties. *Mater. Sci. Eng. B*, **2008**, 150, 194-198.
94. Kang, H.; *et al.* Synthesis of tetragonal flake-like magnesium titanate nanocrystallites. *J. Alloys Compd.*, **2008**, 460, 160-163.
95. Wang, L.; *et al.* Phase evolution of $BaTiO_3$ nanoparticles: an identification of $BaTi_2O_5$ intermediate phase in calcined stearic acid gel. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 2382-2388.
96. Tong, Y.; *et al.* Characterization and their photocatalytic properties of $Ln_2Zr_2O_7$ (Ln=La, Nd, Sm, Dy, Er) nanocrystals by stearic acid method. *Solid State Sci.*, **2008**, 10, 1379-1383.
97. Wei, Z.; *et al.* Preparation and catalytic activities of $LaFeO_3$ and Fe_2O_3 for HMX thermal decomposition. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 165, 1056-1061.
98. Deng, G.; *et al.* Electrochemical properties of $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ ($x = 0.2, 0.4$) as negative electrode of Ni–MH batteries. *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 3910-3914.
99. Xu, G. F.; *et al.* Study on the synthesis of $Al_2W_2MoO_{12}$ by a simple stearic acid route and its negative thermal expansion property. *Ceram. Int.*, **2009**, 35, 3131-3134.
100. Wang, L.; *et al.* Low-temperature synthesis of $ZnTiO_3$ nanopowders. *J. Cryst. Growth*, **2009**, 311, 611-614.
101. Wang, L.; *et al.* Synthesis and characterization of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ nanoparticles. *J. Cryst. Growth* **2009**, 311, 605-607.
102. Deng, G.; *et al.* Preparation and electrochemical properties of $La_{0.4}Sr_{0.6}FeO_3$ as negative electrode of Ni/MH batteries. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, 34, 5568–5573.
103. Yang, X.; *et al.* Preparation and magnetic properties of controllable-

morphologies nano-SrFe₁₂O₁₉ particles prepared by sol-gel self-propagation synthesis. *J. Alloys Compd.*, **2009**, 475, 312-315.

104. Wang, L.; *et al.* Synthesis of BaTi₂O₅ powders by stearic acid gel method. *J. Cryst. Growth* **2009**, 311, 608-610.

105. Wei, Z.; *et al.* Combustion synthesis and effect of LaMnO₃ and LaOCl powder mixture on HMX thermal decomposition. *Thermochim. Acta* **2010**, 499, 111-116.

106. Drisko, G. L.; *et al.* Size matters: incorporation of poly (acrylic acid) and small molecules into hierarchically porous metal oxides prepared with and without templates. *Langmuir* **2010**, 26, 14203-14209.

107. Zhang, W.; *et al.* Synthesis and characterization of ultrafine Ln₂Ti₂O₇ (Ln = Sm, Gd, Dy, Er) pyrochlore oxides by stearic acid method. *Mater. Charact.*, **2010**, 61, 154-158.

108. Wei, Z. X.; *et al.* Combustion synthesis and effect of LaMnO₃ and La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ on RDX thermal decomposition. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, 177, 554-559.

109. Li, W.; *et al.* Synthesis and characterization of (Na_{0.85}K_{0.15})_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ceramics by different methods. *Mater. Res. Bull.* **2011**, 46, 871-874.

110. Shao, G. N.; *et al.* Enhancement of porosity of sodium silicate and titanium oxychloride based TiO₂-SiO₂ systems synthesized by sol-gel process and their photocatalytic activity. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**, 179, 111-121.

111. Wei, Z. X.; *et al.* Synthesis, magnetization and photocatalytic activity of LaFeO₃ and LaFe_{0.5}Mn_{0.5-x}O_{3-δ}. *Mater. Chem. Phys.*, **2012**, 136, 755-761.

112. Chen, C.; *et al.* Preparation and properties of perovskite-type La_{0.5}Pb_{0.5}MnO₃ by stearic acid method. *Mater. Lett.*, **2013**, 110, 264-266.

113. Khanahmadzadeh, S.; Paknahad, N.; Azizi, F. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of the lanthanum barium copper oxide nanoparticles in presence of stearic acid as solvent and stabilizer agent. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, **2017**, 28, 2747-2753.

114. Li, J.; *et al.* Structure, morphology, and microwave dielectric properties of SmAlO₃ synthesized by stearic acid route. *J. Adv. Ceram.*, **2020**, 9, 558-566.

115. Vo, M. D.; *et al.* Adsorption of anionic and non-ionic surfactants on carbon nanotubes in water with dissipative particle dynamics simulation. *J. Chem. Phys.*, **2016**, 144, 204701-204717.

116. Chen, S.; *et al.* Recent advances in non-ionic surfactant vesicles (niosomes): fabrication, characterization, pharmaceutical and cosmetic applications. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **2019**, 144, 18-39.
117. Lindman, B.; Medronho, B.; Karlström, G. Clouding of nonionic surfactants. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2016**, 22, 23-29.
118. Garg, N.; *et al.* Controlling the aspect ratio and electrocatalytic properties of nickel cobaltite nanorods. *RSC Adv.*, **2013**, 3, 24328-24336.
119. Ahmad, T.; Lone, I. H. Structural characterization and properties of YCrO₃ nanoparticles prepared by reverse micellar method. *Bull. Mater. Sci.* **2018**, 41, 1-5.
120. Altunay, N.; *et al.* Tergitol@SiO₂@Fe₃O₄ magnetic nano-material and experimental design methodology: an effective and selective adsorbent for solid phase microextraction and flame atomic absorption spectrometric analysis of lead in different matrixes. *Microchem. J.*, **2021**, 170, 106765-106775.
121. Corriu, R. J. P.; *et al.* Direct synthesis of functionalized mesoporous silica by non-ionic assembly routes. quantitative chemical transformations within the materials leading to strongly chelated transition metal ions. *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 159-166.
122. Wang, Y.; Lee, J. Y.; Chen, B.-H. Microemulsion syntheses of Sn and SnO₂-graphite nanocomposite qnodes for Li-ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, 151, A563.
123. Lesaint, C.; *et al.* Fluorescence probing investigation of the mechanism of formation of MSU-type mesoporous silica prepared in fluoride medium. *Langmuir* **2005**, 21, 8923-8929.
124. Toufaily, J.; *et al.* Synthesis and characterization of new catalysts formed by direct incorporation of heteropolyacids into organized mesoporous silica. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **2008**, 316, 285-291.
125. Zhang, Z.; Pinnavaia, T. J. Mesoporous γ -alumina formed through the surfactant-mediated scaffolding of peptized pseudoboehmite nanoparticles. *Langmuir* **2010**, 26, 10063-10067.
126. Vaidya, S.; *et al.* Synthesis of core-shell nanostructures of Co₃O₄@SiO₂ with controlled shell thickness (5-20 nm) and hollow shells of silica. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2011**, 11, 3405-3413.
127. Khatoun, S.; Ganguly, A.; Ahmad, T. Fabrication of nano-sized solid solution

- of $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15$) in reverse microemulsions: Structural characterization and properties. *Bull. Mater. Sci.*, **2012**, 35, 377-382.
128. Dharmadasa, R.; *et al.* Room temperature synthesis of a copper ink for the intense pulsed light sintering of conductive copper films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 13227-13234.
129. Kinadjian, N.; *et al.* Varying TiO_2 macroscopic fiber morphologies toward tuning their photocatalytic properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 11211-11218.
130. Gupta, S. K.; *et al.* Nanorods of white light emitting $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$:microemulsion-based synthesis, EPR, photoluminescence, and thermoluminescence studies. *J. Exp. Nanosci.*, **2015**, 10, 610-621.
131. Jha, M.; *et al.* Microemulsion based approach for nanospheres assembly into anisotropic nanostructures of $NiMnO_3$ and their magnetic properties. *J. Solid State Chem.*, **2018**, 258, 722-727.
132. Lone, I. H.; Ahmed, J.; Ahmad, T. Reverse micellar synthesis, characterization, magnetic and ferroelectric properties of $YFeO_3$ nanoparticles. *Mater. Today Proc.*, **2018**, 5, 15303-15310.
133. Canle, M.; Fernández Pérez, M. I.; Santaballa, J. A. Photocatalyzed degradation/abatement of endocrine disruptors. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, **2017**, 6, 101-138.
134. Sidorkiewicz, I.; *et al.* Endocrine-disrupting chemicals - Mechanisms of action on male reproductive system. *Toxicol. Ind. Health* **2017**, 33, 601-609.
135. Mirzaei, A.; *et al.* Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water by zinc oxide-based photocatalytic degradation: A review. *Sustain. Cities Soc.*, **2016**, 27, 407-418.
136. Marques-Pinto, A.; Carvalho, D. Human infertility: are endocrine disruptors to blame? *Endocr. Connect.*, **2013**, 2, R15-R29.
137. Özen, S.; Darcan, Ş. Effects of Environmental endocrine disruptors on pubertal Development. *JCRPE J. Clin. Res. Pediatr. Endocrinol.* **2011**, 3, 1-6.
138. Quagliariello, V.; *et al.* Metabolic syndrome, endocrine disruptors and prostate cancer associations: biochemical and pathophysiological evidences. *Oncotarget* **2017**, 8, 30606-30616.
139. Mnif, W.; *et al.* Effect of endocrine disruptor pesticides: A review. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2011**, 8, 2265-2303.

140. Ma, L.; Yates, S. R. Dissolved organic matter and estrogen interactions regulate estrogen removal in the aqueous environment: A review. *Sci. Total Environ.*, **2018**, 640–641, 529-542.
141. Prez-Campos, E. F. Ethinylestradioldienogest in oral contraception. *Drugs* **2010**, 70, 681-689.
142. Khetan, S. K.; Collins, T. J. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: A challenge to green chemistry. *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2319-2364.
143. Combalbert, S.; Hernandez-Raquet, G. Occurrence, fate, and biodegradation of estrogens in sewage and manure. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2010**, 86, 1671-1692.
144. Clouzot, L.; *et al.* 17 alpha-ethinylestradiol: An endocrine disrupter of great concern. Analytical methods and removal processes applied to water purification. A review. *Environ. Prog.*, **2008**, 27, 383-396.
145. Vieira, W. T.; *et al.* Latest advanced oxidative processes applied for the removal of endocrine disruptors from aqueous media - A critical report. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2021**, 9, 105748-105769.
146. Fagan, R.; *et al.* A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2016**, 42, 2-14.
147. Oliveira, H. G.; *et al.* Remediation of 17- α -ethinylestradiol aqueous solution by photocatalysis and electrochemically-assisted photocatalysis using TiO₂ and TiO₂/WO₃ electrodes irradiated by a solar simulator. *Water Res.*, **2015**, 72, 305-314.
148. Chang, S.; Lo, P.; Chang, C. Photocatalytic behavior of TOPO-capped TiO₂ nanocrystals for degradation of endocrine disrupting chemicals. *Appl. Catal. B Environ.*, **2009**, 91, 619-627.
149. Farhangi, N.; *et al.* Visible light active Fe doped TiO₂ nanowires grown on graphene using supercritical CO₂. *Appl. Catal. B Environ.*, **2011**, 110, 25-32.
150. Han, J.; *et al.* Comparative photocatalytic degradation of estrone in water by ZnO and TiO₂ under artificial UVA and solar irradiation. *Chem. Eng. J.*, **2012**, 213, 150-162.
151. Frontistis, Z.; *et al.* Photocatalytic degradation of 17 α -ethinylestradiol in environmental samples by ZnO under simulated solar radiation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2012**, 87, 1051-1058.


152. Koutantou, V.; *et al.* Solar photocatalytic decomposition of estrogens over immobilized zinc oxide. *Catal. Today* **2013**, 209, 66-73.
153. Yang, Y.; *et al.* One-step hydrothermal synthesis of surface fluorinated TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposites for photocatalytic degradation of estrogens. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2015**, 40, 183-193.
154. Khadgi, N. *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of 17 α -ethinylestradiol exhibited by multifunctional ZnFe₂O₄-Ag/rGO nanocomposite under visible light. *photochem. Photobiol.*, **2016**, 92, 238-246.
155. Liu, Y.; *et al.* Enhanced catalytic degradation of methylene blue by α -Fe₂O₃/graphene oxide via heterogeneous photo-fenton reactions. *Appl. Catal. B Environ.*, **2017**, 206, 642-652.
156. Luo, K.; *et al.* Synthesis of petal-like δ -MnO₂ and its catalytic ozonation performance. *New J. Chem.*, **2018**, 42, 6770-6777.
157. Villa, K.; *et al.* Core-shell microspheres for the ultrafast degradation of estrogen hormone at neutral pH. *RSC Adv.*, **2018**, 8, 5840-5847.
158. Long, Y.; *et al.* Photocatalytic removal of 17 α -ethinyl estradiol using the Bi₂O₃/Bi₂O₄ photocatalyst. *Catal. Letters* **2018**, 148, 3608-3617.
159. Tauc, J. Amorphous and Liquid semiconductors. Plenum: London, **1974**.
5160. Chan, K. Y.; *et al.* Solvent-dependent fluorescence lifetimes of estrone, 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol. *Photochem. Photobiol.*, **2013**, 89, 294-299.
161. Ouyang, J.; *et al.* Gradiently alloyed Zn_xCd_{1-x}S colloidal photoluminescent quantum dots synthesized via a noninjection one-pot approach. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 4908-4919.
162. Arata, S.; *et al.* Structural characterization of stearic acid in the crystalline state by the cross polarization in solid state ¹³C NMR. *J. Mol. Struct.*, **1999**, 513, 133-138.
163. Lin, Y.; Zhu, C.; Fang, G. Synthesis and properties of microencapsulated stearic acid/silica composites with graphene oxide for improving thermal conductivity as novel solar thermal storage materials. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2019**, 189, 197-205.
164. Tahan Latibari, S.; *et al.* Facile synthesis and thermal performances of stearic acid/titania core/shell nanocapsules by sol-gel method. *Energy* **2015**, 85, 635-644.

165. Wen, R.; *et al.* A novel composite phase change material of stearic acid/carbonized sunflower straw for thermal energy storage. *Mater. Lett.*, **2018**, 215, 42-45.
166. Cao, Z.; *et al.* Formation of a hydrophobic and corrosion resistant coating on manganese surface via stearic acid and oleic acid diethanolamide. *Colloids Surfaces A*, **2018**, 555, 372-380.
167. Raja, T. S. G.; Jeyasubramanian, K. Tuning the superhydrophobicity of magnesium stearate decorated ZnO porous structures for self-cleaning urinary coatings. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, 423, 293-304.
168. Zuin, A.; *et al.* Lipophilic magnetite nanoparticles coated with stearic acid: A potential agent for friction and wear reduction. *Tribol. Int.*, **2017**, 112, 10-19.
169. McKay, A. F.; Jones, R. N.; Sinclair, B. R. G. The Infrared Absorption Spectra of Saturated Fatty Acids and Esters. *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2570-2575.
170. Webber, J.; *et al.* Identification of α -Al₂O₃ surface sites and their role in the adsorption of stearic acid. *J. Mater. Sci.*, **2016**, 51, 5170-5184.
171. Pudney, P. D. A.; Mutch, K. J.; Zhu, S. Characterising the phase behaviour of stearic acid and its triethanolamine soap and acid-soap by infrared spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, 11, 5010-5018.
172. Moreno, E.; *et al.* Polymorphism of even saturated carboxylic acids from n-decanoic to n-eicosanoic acid. *New J. Chem.*, **2007**, 31, 947-957.
173. Cao, J.; *et al.* Thermodecomposition synthesis of WO₃/H₂WO₄ heterostructures with enhanced visible light photocatalytic properties. *Applied Catal. B, Environ.* **2012**, 111-112, 288-296.
174. Garcia, I. T. S.; *et al.* Multifaceted tungsten oxide films grown by thermal evaporation. *Surf. Coat. Technol.*, **2015**, 283, 177-183.
175. Hasani, A.; *et al.* A thorough study on electrochromic properties of metal doped tungsten trioxide film prepared by a facile solution process. *Electrochim. Acta* **2018**, 283, 1195-1202.
176. Balaji, S.; *et al.* Micro-Raman spectroscopic characterization of a tunable electrochromic device for application in smart windows. *J. Raman Spectrosc.*, **2009**, 40, 92-100.
177. Goutev, N.; Nickolov, Z. S. Raman studies of three-dimensional foam. *Phys. Rev. E Stat. Phys. Plasmas Fluids Relat. Interdiscip. Topics* **1996**, 54, 1725-1733.

178. Silva, L. F. L.; *et al.* Understanding the effect of solvent polarity on the polymorphism of octadecanoic acid through spectroscopic techniques and DFT calculations. *CrystEngComm* **2019**, 21, 297-309.
179. Musto, P.; *et al.* Confocal Raman imaging, FTIR spectroscopy and kinetic modelling of the zinc oxide/stearic acid reaction in a vulcanizing rubber. *Polymer* **2013**, 54, 685-693.
180. Ashraf, S.; *et al.* Aerosol-assisted chemical vapour deposition of WO₃ thin films using polyoxometallate precursors and their gas sensing properties. *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 1063-1070.
181. Silva, L. F.; *et al.* Polarized raman and infrared spectroscopy and ab initio calculation of palmitic and stearic acids in the bm and c forms. *J. Phys. Chem. A* **2017**, 121, 4830-4842.
182. Czamara, K.; *et al.* Raman spectroscopy of lipids: A review. *J. Raman Spectrosc.*, **2015**, 46, 4-20.
183. Miljanić, S.; *et al.* Recent Advances in linear and nonlinear Raman spectroscopy I. *J. Raman Spectrosc.*, **2007**, 38, 1538-1553.
184. Li, Y.; *et al.* Defect engineering of air-treated WO₃ and its enhanced visible-light-driven photocatalytic and electrochemical performance. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 9750-9763.
185. Kustova, G. N.; *et al.* Vibrational spectra of WO₃·nH₂O and WO₃ polymorphs. *Vib. Spectrosc.*, **2011**, 55, 235-240.
186. Scherrer, P. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. *Math. Phys. Kl.*, **1918**, 2, 98-100.
187. Soltani, T.; *et al.* Solar Energy Materials and solar cells a novel growth control of nanoplates WO₃ photoanodes with dual oxygen and tungsten vacancies for efficient photoelectrochemical water splitting performance. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2019**, 191, 39-49.
188. Kriti, K.; *et al.* Influence of defect structure on colour tunability and magneto optical behaviour of WO₃ nanoforms. *RSC Adv.* **2019**, 9, 20536-20548.
189. Chen, P. *et al.* Combustion synthesis and excellent photocatalytic degradation properties of W₁₈O₄₉. *CrystEngComm* **2015**, 17, 5889-5894.
190. Shpak, A. P.; *et al.* XPS studies of active elements surface of gas sensors based on WO_{3-x} nanoparticles. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2007**, 156-158, 172-175.

191. Zhuiykov, S.; *et al.* Proton intercalated two-dimensional WO₃ nano-flakes with enhanced charge-carrier mobility at room temperature. *Nanoscale* **2014**, 6, 15029-15036.
192. Imran, M.; *et al.* Enhanced amperometric acetone sensing using electrospun non-stoichiometric WO_{3-x} nanofibers. *J. Mater. Chem. C* **2021**, 9, 671-678.
193. Sing, K. S. W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603-619.
194. Enhessari, M. FeAl₂O₄ nanopowders; structural analysis and band gap energy. *High Temp. Mater. Process.*, **2017**, 36, 789-793.
195. Pandele, A. M.; *et al.* Non-covalent functionalization of GO for improved mechanical performances of pectin composite films. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2017**, 103, 188-195.
196. Khan, R.; *et al.* The influence of ionic and nonionic surfactants on the colloidal stability and removal of CuO nanoparticles from water by chemical coagulation. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2019**, 16, 1-17.
197. Said, A; *et al.* The role of acid sites in the catalytic performance of tungsten oxide during the dehydration of isopropyl and methyl alcohols. *Chem. Mater. Eng.*, **2016**, 4, 17-25.
198. Khadieva, A.; *et al.* Arylamine Analogs of methylene blue: substituent effect on aggregation behavior and DNA binding. *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, 22, 5847-5860.
199. Knorst, J. K.; *et al.* Antimicrobial effect of methylene blue formulations with oxygen carrier at different pHs: preliminary study. *Braz. Dent. Sci.*, **2019**, 22, 39-45.

APÊNDICE 1: Artigos publicados no período.

 **JBCS**
30
<http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180196>
J. Braz. Chem. Soc., Vol. 30, No. 4, 752-763, 2019
Printed in Brazil - ©2019 Sociedade Brasileira de Química

Article

Insights on Structuration of Peroxotungstic Acid in Aqueous Media

Julia C. O. Pazinato,^a Marcos A. Villetti,^b Omar Mertins,^c Emerson R. Silva^{*,c} and Irene T. S. Garcia^{*,a}

^aDepartamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970 Porto Alegre-RS, Brazil

^bDepartamento Física, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900 Santa Maria-RS, Brazil

^cDepartamento de Biofísica, Escola Paulista de Medicina, Universidade Federal de São Paulo, 04023-062 São Paulo-SP, Brazil

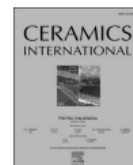
Ceramics International 48 (2022) 11971–11980



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint



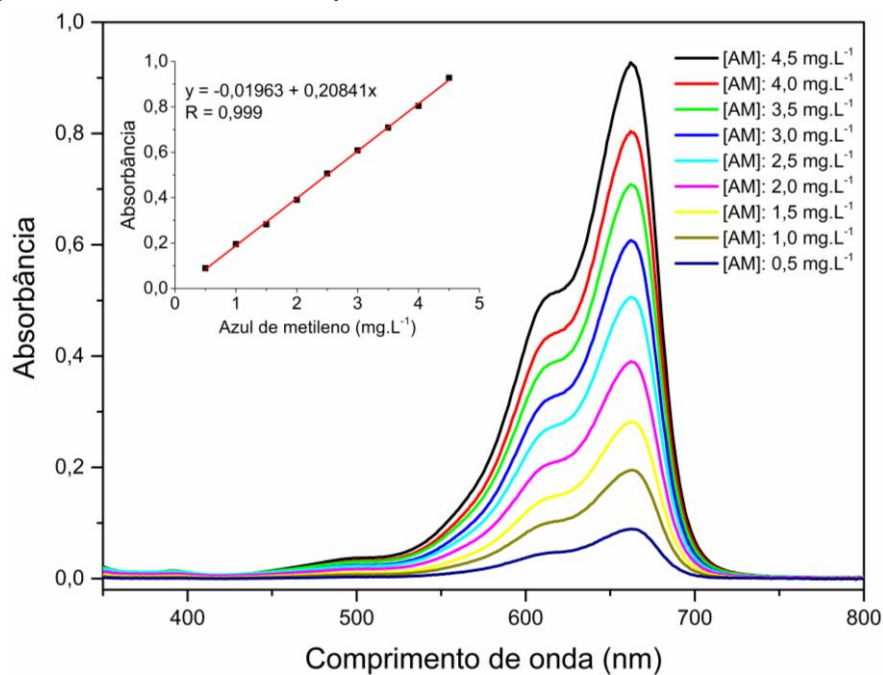
Sub-stoichiometric tungsten oxide by the stearic acid method

Julia C.O. Pazinato, Irene T.S. Garcia^{*}

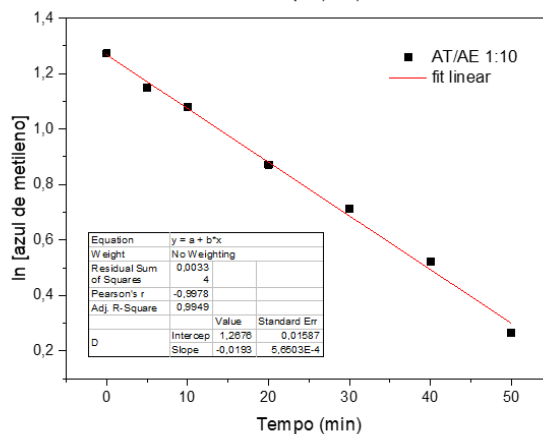
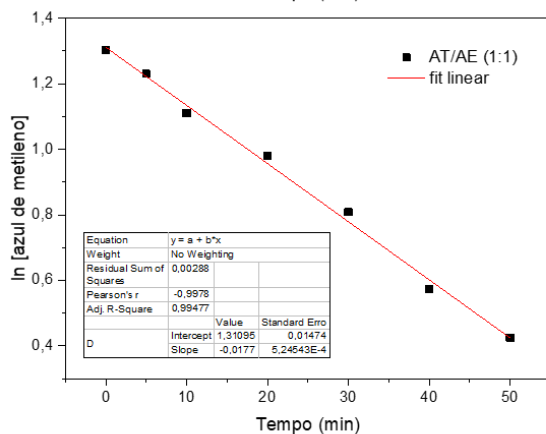
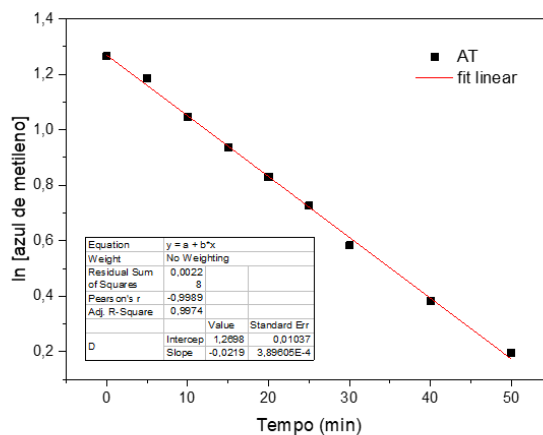
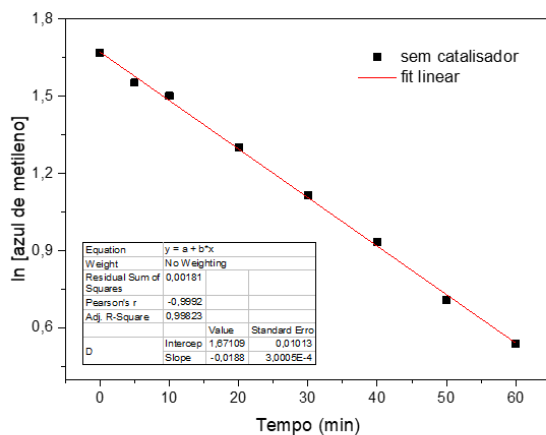
Institute of Chemistry, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, Brazil

ARTICLE INFO

ABSTRACT

APÊNDICE 2: Curva de calibração para o corante azul de metileno na temperatura de 25 °C e pH 6.

APÊNDICE 3: Ajustes lineares obtidos para a degradação do corante azul de metileno considerando cinética de primeira ordem.



APÊNDICE 4: Curva de calibração para o hormônio 17 α -etinilestradiol na temperatura de 25 °C e pH 6.

