

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

JULIA CRISTINA OLIVEIRA PAZINATO

**CONSTRUÇÃO DE UMA CÉLULA FOTOCATALÍTICA UTILIZANDO FILMES DE
ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO SINTETIZADOS A PARTIR DE Na_2WO_4 /PVAL**

Porto Alegre, 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

JULIA CRISTINA OLIVEIRA PAZINATO

**CONSTRUÇÃO DE UMA CÉLULA FOTOCATALÍTICA UTILIZANDO FILMES DE
ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO SINTETIZADOS A PARTIR DE Na_2WO_4 /PVAL**

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

Profa. Dra. Irene Teresinha Santos Garcia
Orientadora

Porto Alegre, 2014

Agradecimentos

A Deus, pela vida que me foi dada.

A minha orientadora Irene Garcia, pelos ensinamentos concedidos no transcorrer destes três anos e paciência nesta reta final de curso.

Ao Diego Moura, pelos momentos de coleguismo no LINDIM durante os dias de sufoco e na hora das risadas.

À Camila Martins (Camy), pela amizade construída durante estes quase cinco anos de muita Química.

A Leandra Campo e Ricardo Strack, por estarem sempre prestes a ajudar em tudo que lhes é possível.

Ao meu melhor amigo e namorado, Renan, agradeço por estar sempre ao meu lado em todos os momentos e me fazer feliz.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento.

À UFRGS, por me proporcionar o ensino e pelas oportunidades oferecidas.

À Companhia Fiação e Tecidos Porto Alegre – FIATECI, pela gentileza na doação do efluente.

Ao Laboratório de Micro Eletrônica do Instituto de Física, por ceder seu espaço para a deposição dos filmes.

E aos meus pais, Sarita e Valdoir, por fazerem de mim a pessoa que sou hoje, dedico esta monografia a eles.

RESUMO

Neste trabalho foi proposta a fabricação de uma célula para degradação de corantes orgânicos contendo um sistema fotocatalítico obtido a partir de filmes de óxido de tungstênio. O fotocatalisador, na forma de filme fino, foi obtido a partir da deposição via *spin coating* da solução precursora Na_2WO_4 /álcool polivinílico (PVAL) sobre substrato de silício. A concentração do polímero foi otimizada para obtenção de uma melhor estruturação. A atividade fotocatalítica dos filmes foi determinada através da degradação de efluente têxtil. Através da técnica de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) foi verificado que os filmes mais espessos foram aqueles obtidos com a maior concentração do PVAL, isso ocorre devido a maior quantidade de sítios ativos provenientes do polímero. A avaliação da superfície dos filmes obtidos a partir das diferentes concentrações do polímero, através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), mostrou que todos obtiveram estruturação, sendo esta mais acentuada naqueles filmes mais espessos. Microscopia Raman e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) também foram utilizadas para a caracterização estrutural e mapeamento da superfície do catalisador. O catalisador mostrou-se bastante eficiente na degradação do efluente de tingimento têxtil. A velocidade de degradação do efluente foi cerca de 4 vezes maior quando na presença do catalisador de WO_3 . Os resultados obtidos neste ensaio tiveram seus valores expandidos para a escala industrial, mostrando a viabilidade do sistema fotocatalítico. O fato de o catalisador ser suportado, permite que este possa ser reutilizado, sendo excluída a etapa de remoção do meio. Outro aspecto importante é que o catalisador pode utilizar uma fonte de energia limpa, pois aproveita uma ampla faixa de energia solar.

Palavras-chave: Filmes finos. Óxido de tungstênio. Álcool polivinílico. Degradação de efluente. Fotocatálise.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura cristalina do óxido de tungstênio.....	14
Figura 2: Reação para obtenção do PVA: polimerização do acetato de vinilia resultando no poli(acetato de vinila) e reação de hidrólise do poli (acetato de vinila) tendo como produto final o PVAL.....	16
Figura 3: Mecanismo fotocatalítico para um semicondutor.	19
Figura 4: Número de patentes por período de cinco anos utilizando as palavras-chave “photocatalysis” e “tungsten oxide”.	22
Figura 5: Número de patentes por período de cinco anos utilizando as palavras-chave “tungsten oxide” e “dye degradation”.	22
Figura 6: Etapas para obtenção do sistema fotocatalítico.	26
Figura 7: Etapas para a obtenção da solução precursora de $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{PVAL}$	28
Figura 8: Ilustração do forno utilizado para as calcinações.	30
Figura 9: Representação da célula utilizada no ensaio fotocatalítico de degradação do efluente.....	33
Figura 10: Perfis de íons He^+ retroespalhados ($E_0=1800$ keV) dos substratos de silício e ouro utilizados como padrão mostrando os ajustes com curva sigmoideal para obtenção da curva de calibração.....	35
Figura 11: RBS He^+ 1800 keV de óxido de tungstênio sobre substrato de silício obtido a partir do PVAL de menor massa molar com diferentes concentrações do polímero.	35
Figura 12: RBS He^+ 1800 keV de óxido de tungstênio sobre substrato de silício obtido a partir do PVAL de maior massa molar com diferentes concentrações do polímero.	36
Figura 13: RBS He^+ 1800 keV de óxido de tungstênio sobre substrato de silício obtido com a concentração de 50 g L^{-1} de PVAL 1 e PVAL 3.	38
Figura 14: RBS He^+ 1800 keV de óxido de tungstênio sobre substrato de silício obtidos com diferentes concentrações do polímero, após teste de lixiviação: a) PVAL 1 b) PVAL 2.	39
Figura 15: RBS He^+ 1800 keV de óxido de tungstênio sobre substrato de silício obtido a partir do PVAL de maior massa molar antes e após a lixiviação.	40

- Figura 16: Micrografia do filme obtido a partir do PVAL 3 com a concentração de 20 g L⁻¹ após o tratamento com HCl/H₂O₂: a) micrografia com aumento de 500 vezes, b) mapa de distribuição do elemento tungstênio e c) mapa de distribuição do elemento oxigênio.41
- Figura 17: Micrografia do filme obtido a partir do PVAL 3 com a concentração de 5 g L⁻¹ após o tratamento com HCl/H₂O₂ e lixiviação: a) micrografia com aumento de 2000 vezes sem mapeamento, b) mapa de distribuição para o elemento tungstênio e c) mapa de distribuição para o elemento oxigênio.42
- Figura 18: Micrografia do filme obtido a partir do PVAL 3 com a concentração de 5 g L⁻¹ após o tratamento com HCl/H₂O₂ com aumento de 50000 vezes: a) antes da lixiviação c e b) após a lixiviação.....42
- Figura 19: Micrografia do filme obtido a partir do PVAL 1 com a concentração de 20 g L⁻¹ após o tratamento com HCl/H₂O₂ e lixiviação em diferentes aumentos: a) 1000 vezes e b) inserto 20000 vezes.....43
- Figura 20: Espectros Raman utilizando laser He-Ne ($\lambda = 632,9$ nm) dos filmes de óxido de tungstênio antes do tratamento com ácido clorídrico obtidos com a maior e menor massa molar de PVAL (curva verde e curva preta), respectivamente.....44
- Figura 21: Espectros Raman utilizando laser He-Ne ($\lambda = 632,9$ nm) dos filmes de óxido de tungstênio após o tratamento com ácido clorídrico obtidos sobre a superfície lisa e dentro da região do grão, respectivamente.45
- Figura 22: Micrografias dos filmes de WO₃ sobre substrato de silício obtidos a partir de Na₂WO₄/PVAL após tratamento com HCl/H₂O₂ com diferentes concentrações do polímero e em diferentes aumentos, 500 vezes e 50000 para o inserto, respectivamente: a) PVAL 3 - 1 g L⁻¹, b) PVAL 3 - 5 g L⁻¹, c) PVAL 3 - 20 g L⁻¹, d) PVAL 3 - 20 g L⁻¹, d) PVAL 3 - 50 g L⁻¹ e e) PVAL 1 - 20 g L⁻¹47
- Figura 23: Absorbância como função do comprimento de onda para o efluente após irradiação na presença do catalisador de WO₃ obtido com a concentração de 50 g L⁻¹ do PVAL 3 na temperatura de 25 °C.48
- Figura 24: Absorbância como função do comprimento de onda para o efluente após irradiação na ausência do catalisador de WO₃ obtido com a concentração de 50 g L⁻¹ do PVAL 3 na temperatura de 25 °C.49

Figura 25: Absorbância em função do tempo de degradação do efluente, na presença do catalisador de WO_3 a 25 C° , obtida no comprimento de onda de 228 nm.	50
Figura 26: $\ln (1 / (1 - X_A))$ em função do tempo para a degradação do efluente na presença do catalisador de WO_3	50
Figura 27: Representação simplificada do tanque utilizado para a degradação em batelada do efluente têxtil.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais aplicações do óxido de tungstênio.	13
Tabela 2: Valores de <i>band gap</i> para semicondutores.	14
Tabela 3: Volumes das soluções mães de Na ₂ WO ₄ /PVAL para diluição a concentração constante de tungstato de sódio.	28
Tabela 4: Espessuras aproximadas dos filmes de WO ₃ obtidas a partir da técnica de RBS.	37
Tabela 5: Atribuições do espectro RAMAN para os filmes de óxido de tungstênio. ...	45
Tabela 6: Constantes de velocidade e fatores de correlação obtidos no ensaio fotocatalítico de degradação do efluente no comprimento de onda de 228 nm, na presença do catalisador de WO ₃ e na ausência do catalisador.	51
Tabela 7: Relação da quantidade e custo das matérias-primas necessárias para a fabricação de 6,25 cm ² do catalisador de óxido de tungstênio em escala laboratorial.	53
Tabela 8: Relação da quantidade e custo para o preparo de 1,5 m ² do catalisador de óxido de tungstênio em escala industrial.	53

SUMÁRIO

1 APRESENTAÇÃO	11
2 ESTADO DA ARTE	13
2.1 ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO	13
2.2 ÁLCOOL POLIVINÍLICO COMO AGENTE ESTRUTURANTE.....	15
2.3 FOTOCATÁLISE	17
3 SITUAÇÃO ATUAL	21
4 OBJETIVOS.....	24
5 PROPOSTA TECNOLÓGICA.....	25
6 METODOLOGIA	26
6.1 MATERIAIS	26
6.2 PREPARO DO SISTEMA FOTOCATALÍTICO	26
6.2.1 Oxidação e limpeza dos substratos.....	27
6.2.2 Solução precursora.....	27
6.2.3 Deposição dos filmes obtidos a partir de Na₂WO₄/PVAL.....	29
6.2.4 Tratamento com HCl/H₂O₂	29
6.2.5 Calcinação	30
6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	31
6.4 TESTE DE RESISTÊNCIA À LIXIVIAÇÃO.....	31
6.5 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	32
6.6 ENSAIO FOTOCATALÍTICO	32
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
7.1 COMPOSIÇÃO E ESPESSURA	34
7.2 ESTRUTURAÇÃO.....	43
7.3 EFEITO FOTOCATALÍTICO	48
8 FABRICAÇÃO DO SISTEMA CATALÍTICO EM ESCALA INDUSTRIAL.....	52

9 CONCLUSÕES55
10 PERSPECTIVAS.....56
11 REFERÊNCIAS.....57

1 APRESENTAÇÃO

Filmes finos de óxido de tungstênio têm sido bastante estudados nas últimas décadas devido a suas propriedades ópticas que mudam sob a ação de calor, campo elétrico ou radiação eletromagnética, dando origem aos fenômenos conhecidos como termocromismo, eletrocromismo e fotocromismo, respectivamente. Trabalhos mais recentes apontam o óxido de tungstênio como um semicondutor com ótimas qualidades para aplicação na degradação de compostos orgânicos e inorgânicos. O fato de ter um *band gap* menor, quando comparado ao TiO_2 , faz com que o óxido de tungstênio possa absorver radiação em uma faixa ampla do espectro visível, podendo assim aproveitar melhor a energia solar que é uma fonte de energia limpa e obter rendimentos catalíticos elevados.

O álcool polivinílico (PVAL) é um polímero solúvel em água que reage rapidamente com os diferentes agentes de reticulação para formar um gel, sendo também biocompatível e biodegradável. Tem sido usado como agente estruturante na formação de nanopartículas, atuando na ativação da ligação com o metal, no encapsulamento para evitar posteriores reações químicas e na prevenção de reatividade excessiva que conduz a fases indesejadas do material em estudo. O polímero desempenha também a função de controlar a viscosidade da solução e, conseqüentemente, controlar a espessura do filme. Neste trabalho avaliamos o efeito da concentração do PVA com grau de hidrólise 87-89 % e massas molares $(31-50) \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ e $(146-186) \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ na estruturação dos filmes finos de óxido de tungstênio.

O descarte de efluentes contendo matéria orgânica, principalmente corantes, no meio ambiente é um problema bem conhecido e associado a vários tipos de indústrias, pois as taxas de fixação são relativamente baixas. Boa parte da metodologia usada para o tratamento está baseada em processos de adsorção que apenas provoca a transferência da fase líquida para uma fase sólida, não se constituindo em uma boa solução para o problema. Este problema tem direcionado uma enorme busca por processos de tratamento desses rejeitos. Neste cenário, um dos processos oxidativos avançados (POAs), a fotocatalise heterogênea a partir de semicondutores, tem tido grande destaque, devido a sua capacidade de degradar um grande número de substâncias.

Para a execução do projeto foi proposta a construção de uma célula contendo um sistema fotocatalítico obtido sobre substrato de silício a partir de filmes de óxido de tungstênio estruturados com o álcool polivinílico. Neste sistema foi avaliada a degradação do efluente têxtil proveniente da Companhia Fiação e Tecidos Porto Alegre – FIATECI.

2 ESTADO DA ARTE

2.1 ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO

O tungstênio é um metal encontrado na natureza nos minerais sheelita, que é um mineral de tungstato de cálcio, na volframita, uma mistura de tungstato de ferro e manganês e na stolzita, tungstato de chumbo. O isolamento do tungstênio é efetuado através da formação de “ácido tungstico” (WO_3 hidratado). Tungstênio é obtido inicialmente na forma de pó, sendo convertido no estado de massa por compressão e sinterização sob atmosfera de hidrogênio e altas temperaturas (GREENWOOD, EARNSHAW, 2006; COTTON et al., 1999).

Os óxidos de tungstênio, chamados genericamente de WO_x são materiais com diversas aplicações (**Tabela 1**). O interesse pelos WO_x é datado desde o século XVII, quando as propriedades do LiWO_3 e as técnicas para síntese de WO_3 e NaWO_3 foram estudadas. Com o advento da nanotecnologia, os estudos com os WO_x tornaram-se cada vez mais intensos devido às melhores propriedades deste material na sua forma nanoestruturada. O aumento da relação superfície/volume, fornece maior área disponível para as interações químicas e físicas (ZHENG et al., 2011).

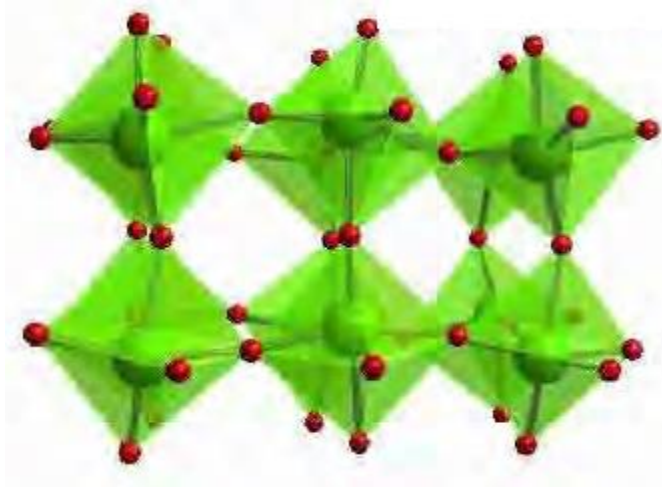
A estrutura cristalina do óxido de tungstênio, em seu maior estado de oxidação, é composta por cadeias tridimensionais de octaedros WO_6 ligados pelos vértices e está representada na **Figura 1**. A fórmula química deste óxido é $\text{WO}_{6/2}$ ou WO_3 , isto é, cada oxigênio liga-se a dois octaedros (MONTANARI, 2005).

Tabela 1: Principais aplicações do óxido de tungstênio.

Propriedade	Aplicação
Eletrocromica	janelas inteligentes
Fotocromica	geração de hidrogênio, degradação de poluentes orgânicos
Termocromica	dispositivos de gravação óptica
Gasocromica	sensores de gás e umidade

(ZHENG et al., 2011, LI et al., 2012, SENGUTTUVAN et al., 2010).

Figura 1: Estrutura cristalina do óxido de tungstênio.



Fonte: Montanari, 2005.

O óxido de tungstênio existe em diversas estruturas cristalinas que são caracterizadas pelas distorções do octaedro WO_6 e da cadeia tridimensional, são elas: cúbica, ortorrômbica, triclínica, monoclínica, tetragonal, hexagonal e não estequiométrica. Os óxidos não estequiométricos ocorrem devido à presença de defeitos na rede cristalina, provocados por vacâncias causadas pela ausência de oxigênio (CUNHA, 2008).

WO_3 é um semicondutor do tipo - n, com um *band gap* eletrônico indireto, correspondente à diferença entre os níveis de energia da banda de valência e da banda de condução. Na **Tabela 2** encontram-se os valores de *band gap* de alguns semicondutores, mas este valor pode variar dependendo das condições de preparação do catalisador.

Tabela 2: Valores de *band gap* para semicondutores.

Fotocatalisador	Band Gap (eV)	Fotocatalisador	Band Gap (eV)
Si	1.1	ZnO	3.2
TiO ₂ (rutilo)	3.0	TiO ₂ (anatase)	3.2
WO ₃	2.7	CdS	2.4
ZnS	3.7	SrTiO ₃	3.4
SnO ₂	3.5	WSe ₂	1.2
Fe ₂ O ₃	2.2	α -Fe ₂ O ₃	3.1

Fonte: (LUAN et al., 2010).

Os filmes de óxido de tungstênio podem ser obtidos por diferentes métodos, como evaporação térmica (CORRÊA et al., 2014; KIM, SENTHIL, YONG, 2010), sol

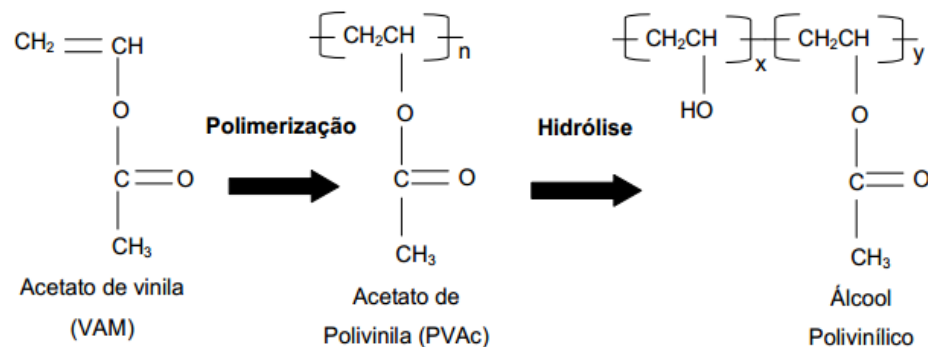
gel (DENG, GU, DI, 2011; DJAOUED, BALAJI, BEAUDOIN, 2013), processos hidrotérmicos (SALMAOUI et al., 2011), Eletrodeposição (BAECK et al., 2003), *sputtering* (YAN et al., 2010). Neste trabalho o método sol gel será usado para obtenção dos filmes. Este método geralmente inicia-se com uma suspensão do precursor (“Sol”) de modo a formar partículas coloidais ou uma estrutura de rede tridimensional (gel), sendo bastante utilizada para a preparação de filmes finos.

2.2 ÁLCOOL POLIVINÍLICO COMO AGENTE ESTRUTURANTE

O álcool polivinílico (PVAL) é um polímero sintético semicristalino, hidrossolúvel e sólido, sendo encontrado na forma granular e/ou em pó. Adere a diversas superfícies e possui excelente capacidade para formar filmes. Algumas de suas aplicações estão nos segmentos de papéis, produtos agrícolas, materiais de construção, cosméticos, biomédicos, entre outras. (XIMENES, 2014)

O PVAL é obtido a partir de duas reações químicas consecutivas do acetato de vinila, sendo elas a polimerização e a posterior hidrólise dos grupamentos acetato (**Figura 2**). Foi obtido pela primeira vez em 1924, por Herrman e Haehnel, a partir da hidrólise do poli(acetato de vinila), que é a forma de obtenção comercial utilizada até hoje. Em 1961, Staudinger pesquisou a transformação reversível entre o poli(álcool vinílico) e o poli(acetato de vinila) por meio das reações de esterificação e saponificação (BISPO, 2009). As propriedades do álcool polivinílico têm dependência direta com seus graus de polimerização e hidrólise. Isso torna possível a existência de variados tipos de PVAL's, com diferentes características e aplicações.

Figura 2: Reação para obtenção do PVA: polimerização do acetato de vinila resultando no poli(acetato de vinila) e reação de hidrólise do poli (acetato de vinila) tendo como produto final o PVAL.



Fonte: (SADAHIRA, 2007).

Considerando que os grupos hidroxila atuam como locais de reticulação física entre as cadeias adjacentes, diferentes graus de hidrólise dão origem a estruturas de polímeros diferentes. O grau de hidrólise está relacionado à quantidade de grupos hidroxila (OH) presente no material. Quanto mais hidrolisado for o polímero maior será a quantidade de grupos hidroxila em sua estrutura (XIMENES, 2014).

A solubilidade do PVAL em água está diretamente relacionada ao seu grau de hidrólise, polimerização e a temperatura da solução. Quanto mais hidrolisado maior é a dificuldade na solubilização do PVAL, pois a presença dos grupos hidroxila promove ligações de hidrogênio entre grupos de diferentes cadeias do polímero, dificultando assim, a solubilidade do material. Por outro lado, no PVAL parcialmente hidrolisado, os grupos acetato residuais promovem interações de van der Waals, que são mais fracas que as ligações de hidrogênio e, portanto, mais fácil se torna a entrada de água nos novos poliméricos. Para o PVAL 100 % hidrolisado, torna-se necessária alta temperatura para que ocorra solubilização em água, pois as regiões cristalinas do material possuem altas energias associadas à dissolução e essas são rompidas com o aumento da temperatura. Depois de dissolução a solução permanece estável em temperatura ambiente (CRUZ, 2008).

Esse polímero também reage rapidamente com diferentes agentes de reticulação para formar um gel. O PVAL apresenta excelente propriedade de

isolamento, sendo que o valor mais alto que sua condutividade pode chegar é 10^{-10} S cm⁻¹ (MAITI et al., 2012).

Muitos trabalhos têm estudado o efeito do álcool polivinílico como agente estruturante na produção de filmes finos, nanotubos e nanofibras, tanto de WO₃ como outros óxidos. Esses trabalhos partem da dissolução do polímero, evitando assim a separação de fases durante o manuseio e posterior mistura com a solução contendo do metal. O polímero atua aumentando a viscosidade do meio permitindo, assim, o controle da espessura do filme. Em alguns trabalhos, solventes como álcool etílico (DENG, GU, DI, 2011) ou álcool isopropílico (LI et al., 2010) são adicionados às soluções precursoras contendo o PVAL, mas a maioria utiliza apenas água deionizada. O PVAL desempenha um duplo papel nessas soluções, ativando a ligação com o metal e evitando posteriores reações químicas indesejáveis, distribuindo o metal de forma homogênea sobre o filme. A utilização do polímero permite ainda que o crescimento de estruturas ocorra também durante o procedimento de calcinação, onde o PVAL será eliminado. A rede polimérica do PVA tem a propriedade de permitir o controle do tamanho de partícula de óxido de tungstênio (KALAGI et al., 2010; MUANGBAN, JAROENAPIBAL, 2014).

2.3 FOTOCATÁLISE

Os processos oxidativos avançados (POAs) vêm sendo amplamente utilizados no tratamento de efluentes industriais e águas residuárias, com capacidade de degradar um grande número de substâncias, entre elas as recalcitrantes. (BATISTA, 2010). Um desses POAs, a degradação fotocatalítica, se baseia na geração *in situ* do radical hidroxila (OH•) (VIANNA, TÔRRES, AZEVEDO, 2008) através da iluminação de um material semicondutor com radiação de energia maior ou igual à sua energia de *bandgap*. A energia fornecida correspondente à necessária para excitar um elétron da banda de valência (BV) e promovê-lo para a banda de condução (BC). Com a promoção do elétron para a BC, ocorre a separação de cargas formando o par lacuna/elétron (h⁺/e⁻) com potencial de oxidação e/ou redução suficiente para a degradação dos compostos orgânicos (NAKAMURA, VAZ, 2011).

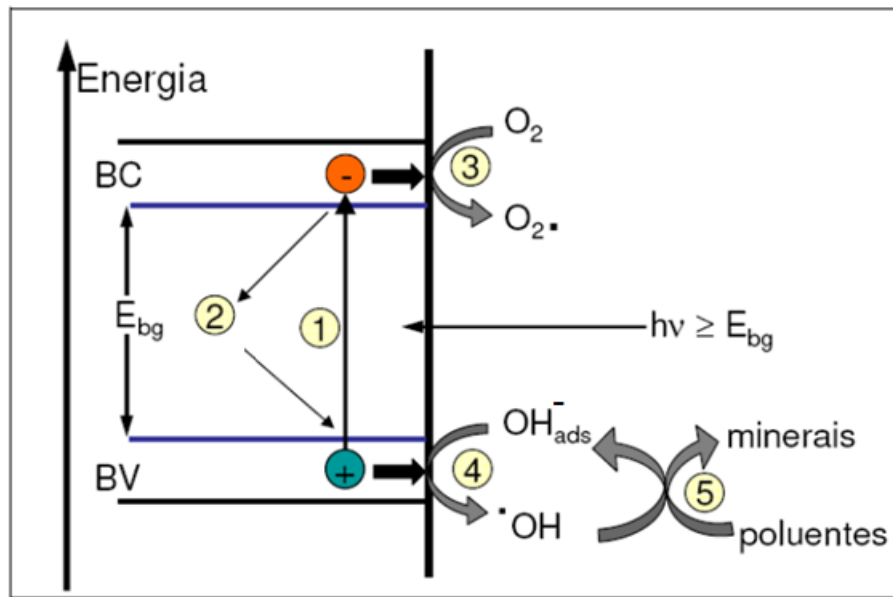
A grande vantagem dos POAs sobre os demais métodos de tratamento utilizados atualmente é que, com exceção dos processos Fenton e foto-Fenton, conseguem promover a mineralização completa dos compostos orgânicos, evitando assim a produção de rejeitos. Isto significa que um composto pode ser mineralizado completamente, obtendo-se como produtos finais dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e outros produtos não tóxicos (NAKAMURA, VAZ, 2011).

O termo fotocatalise implica a combinação de fotoquímica com catálise. Tanto a luz e o catalisador são necessários para atingir ou acelerar uma reação química. A fotocatalise começou a atrair a atenção dos pesquisadores a partir da década de 70, quando Fujishima e Honda observaram pela primeira vez a geração de hidrogênio através da quebra da água utilizando radiação solar e TiO_2 como catalisador (FUJISHIMA, HONDA, 1972). Os sólidos que podem promover reações na presença da luz e não são consumidos na reação global são referidos como fotocatalisadores. Como exemplos de catalisadores podem ser citados o TiO_2 , ZnO , Si , WO_3 , CdS , ZnS , SrTiO_3 , SnO_2 , WSe_2 , Fe_2O_3 , entre outros. Um bom fotocatalisador deve ser fotoativo, fotoestável, quimicamente e biologicamente inerte, não tóxico, disponível e de baixo custo (LUAN et al., 2010).

A fotocatalise heterogênea é um processo baseado na absorção direta ou indireta de energia radiante - visível ou ultra-violeta (UV) - por um sólido (fotocatalisador heterogêneo, normalmente é um semicondutor inorgânico). O catalisador, simultaneamente, adsorve reagentes e produtos e absorve fótons. A fotocatalise heterogênea pode ser realizada em fase gasosa, fase líquida orgânica pura ou soluções aquosas (PINTO, 2013).

A **Figura 3** é uma representação esquemática do processo global de fotocatalise com semicondutores, apresentando a fotogeração e transferência de cargas, incluindo a formação e o ataque dos radicais às moléculas do poluente.

Figura 3: Mecanismo fotocatalítico para um semiconductor.



Fonte: MOURÃO, 2009.

O processo acontece com os seguintes eventos:

- 1) Fotogeração das cargas elétron (e^-) e lacuna (h^+) pela absorção de um fóton $h\nu \geq E_{bg}$;
- 2) Recombinação das cargas com liberação de energia em forma de calor;
- 3) Processo de redução através da transferência do elétron da condução (BC) para um aceptor de elétrons adsorvido à superfície do semiconductor (geralmente, o O_2);
- 4) Formação do radical hidroxila (OH) através da transferência do elétron da banda de valência (BV) para grupos hidroxila adsorvidos;
- 5) Ataque do radical OH às moléculas orgânicas.

Quando comparado com o TiO_2 , o WO_3 destaca-se pelo fato de poder ser irradiado por uma região mais ampla do espectro visível, a região do azul, podendo então aproveitar um maior espectro da energia solar como fonte de radiação limpa. Destaca-se também em relação a outros processos convencionais por ser capaz de provocar a completa mineralização do poluente, ter uma faixa de operação próxima à temperatura ambiente além de não ser necessária a adição de outros produtos químicos na degradação. O WO_3 possui também uma estabilidade notável em

ambientes ácidos, o que o torna ideal para o tratamento de água contaminada por ácidos orgânicos. Sua atividade fotocatalítica pode ser aumentada consideravelmente a partir da nanoestruturação, pois desta forma há um aumento da relação área/volume aumentando a superfície disponível para as reações fotocatalíticas. A inclusão de dopantes é também uma forma de aumentar sua atividade fotocatalítica, pois aumenta o tempo de recombinação do par elétron-lacuna. (LIU, WANG, WANG, 2012; SUI et al., 2011).

3 SITUAÇÃO ATUAL

A grande emissão de substâncias tóxicas na atmosfera e nos corpos hídricos tem ocasionado inúmeros problemas à sustentabilidade dos ecossistemas. Temos no uso de pesticidas, hormônios, fármacos, corantes, gorduras e surfactantes, entre outras, alguns exemplos relacionados à poluição gerada pela atividade humana (BATISTA, 2010).

O descarte de efluentes contendo altas concentrações de corantes é um problema bem conhecido associado a vários tipos de indústrias. Devido às taxas de fixação relativamente baixas, variando entre 60 e 90% e à baixa eficiência dos processos biológicos normalmente usados para o tratamento destes efluentes, cerca de 20% dos corantes não fixados são descartados no meio ambiente. Torna-se, portanto, necessário investigar novas alternativas adequadas ao tratamento deste tipo de poluentes (VIANNA, TÔRRES, AZEVEDO, 2008).

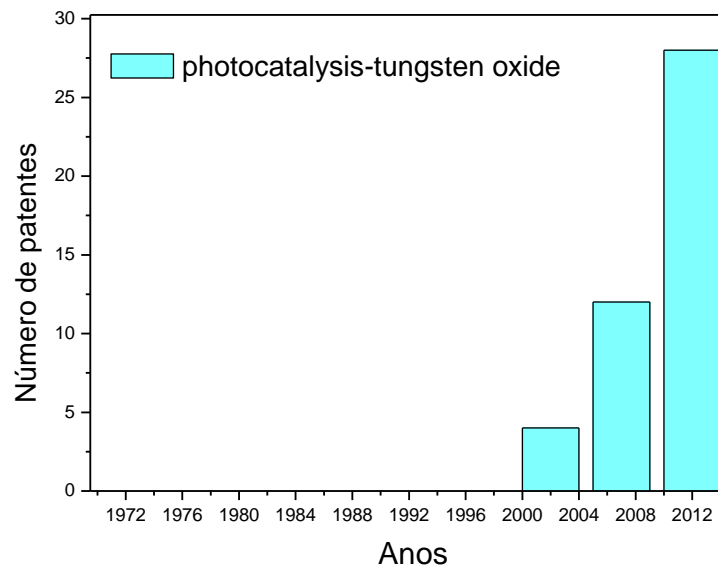
Os efluentes industriais que contém corantes, quando entram em contato com os corpos d'água, não permitem a penetração de luz solar e, com isso minimizam a fotossíntese, além de muitos deles também serem tóxicos e carcinogênicos no ambiente aquático. (GÖZMEN, TURABIK, HESENOV, 2009; MURUGANANDHAM, SWAMINATHAN, 2006).

A maioria dos métodos convencionais para remoção de corantes não destrutivos simplesmente transferem os poluentes de uma fase (por exemplo, aquosa) para outra (por exemplo, adsorvente). Assim, os processos oxidativos avançados (POAs), têm sido implantados com sucesso para o tratamento de águas com corantes (MORAES, 2010).

Quando se utiliza POAs através de sistemas heterogêneos, como semicondutores nanoparticulados em suspensão, a efetividade do processo fotocatalítico dependerá essencialmente da área superficial do semicondutor. Desta forma, fotocatalisadores em escala nanométrica são bastante interessantes, pois tais materiais possuem alta área superficial específica (MOURÃO et al., 2009).

As **Figuras 4 e 5** mostram o número aproximado de patentes da área de fotocatalise e óxido de tungstênio registradas desde o ano de 1970 até os dias atuais. Estes dados foram compilados utilizando a base de dados *SciFinder* com as palavras-chave “photocatalysis”, “tungsten oxide” e dye degradation”.

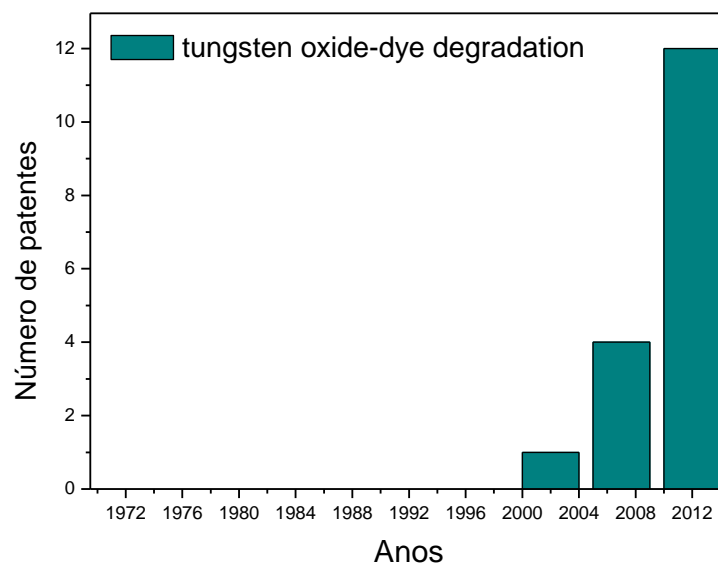
Figura 4: Número de patentes por período de cinco anos utilizando as palavras-chave “photocatalysis” e “tungsten oxide”.



Fonte: SciFinder.

Já o número de patentes relacionadas à aplicação desses sistemas como agentes de degradação estão representados na **Figura 5**:

Figura 5: Número de patentes por período de cinco anos utilizando as palavras-chave “tungsten oxide” e “dye degradation”.



Fonte: SciFinder.

As primeiras patentes utilizando a palavra-chave “photocatalysis-tungsten oxide” foram registradas no ano de 2000, mas este número tem crescido consideravelmente a partir de então devido aos estudos envolvendo as propriedades fotocatalíticas do óxido de tungstênio (SUI et al., 2011; SZILÁGYI et al., 2012). O número de registros encontrados foi de 44 patentes no intervalo de 1970-2014.

Quando da associação das palavras-chave “tungsten oxide e dye degradation” 17 registros foram encontrados, sendo o primeiro referente ao ano de 2002, quando AHN et al. (2002) desenvolveram um sistema de tratamento de efluentes que compreende um eletrodo semiconductor resistente à corrosão e uma fonte de energia de alta tensão. O sistema elimina materiais tóxicos não degradáveis e corantes de águas residuais. AUGUSTYNSKI, ULMANN, SOLARSKA (2005) elaboraram um estudo de produção de filmes de óxido de tungstênio para uso na degradação de compostos orgânicos através de uma célula fotoeletroquímica, partindo de uma solução coloidal de ácido túngstico e material orgânico.). CUI Y et al. (2013) produziram um fotocatalisador de fórmula $\text{Ag/Bi}_2\text{WO}_6$ para utilização na degradação de corantes oriundos do tingimento industrial e papéis de impressão.

4 OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho é a construção de uma célula contendo um sistema fotocatalítico que será avaliado na degradação de um efluente de industrial têxtil. Este trabalho tem como objetivos específicos:

- Obter um catalisador de óxido de tungstênio na forma de filme fino, suportado em substrato de silício, a partir de sistemas precursores $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{PVAL}$.
- Investigar as propriedades estruturais e morfológicas destes filmes, bem como sua resistência a lixiviação e atividade fotocatalítica, discutindo o efeito da massa molar e concentração do polímero PVAL nas propriedades dos fotocatalisadores obtidos.
- Discutir a adequação desse sistema para utilização na degradação de efluentes em escala industrial.

5 PROPOSTA TECNOLÓGICA

A alta concentração de corantes é um problema bem conhecido associado a vários tipos de indústrias, pois as taxas de fixação são relativamente baixas, e os corantes não fixados são descartados no meio ambiente. Boa parte da metodologia usada para o tratamento apenas provoca a transferência da fase líquida para uma fase sólida, não se constituindo em uma boa solução para o problema. Isso tem direcionado uma enorme busca por processos de tratamento desses rejeitos. Neste cenário, a fotocatalise heterogênea a partir de semicondutores tem tido grande destaque, principalmente através dos processos oxidativos avançados (POAs) e sua capacidade de degradar um grande número de substâncias.

A proposta tecnológica deste trabalho é produzir uma célula de degradação utilizando como catalisador filme de óxido de tungstênio obtido através do sistema precursor $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{PVAL}$. Para obter o catalisador ideal diferentes concentrações e massas molares de álcool polivinílico foram utilizadas, variando a viscosidade do meio e obtendo-se diferentes estruturas. Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foram utilizadas para caracterizar o catalisador.

O desempenho fotocatalítico dos filmes de WO_3 foi avaliado pelo ensaio de degradação do efluente proveniente da Companhia Fiação e Tecidos Porto Alegre – FIATECI. Para tanto, foi construída uma célula com a superfície a receber a radiação UV feita de quartzo. Foram obtidas constantes de velocidade da reação de degradação na presença e na ausência do catalisador de WO_3 .

No final do trabalho é proposta uma transposição dos resultados obtidos para a escala industrial a fim de avaliar sua possível introdução no mercado atual. Para tanto, foi realizado um estudo do custo das matérias-primas utilizadas além de propostas de adaptação para que o processo seja viável economicamente quando aplicado em grande escala.

6 METODOLOGIA

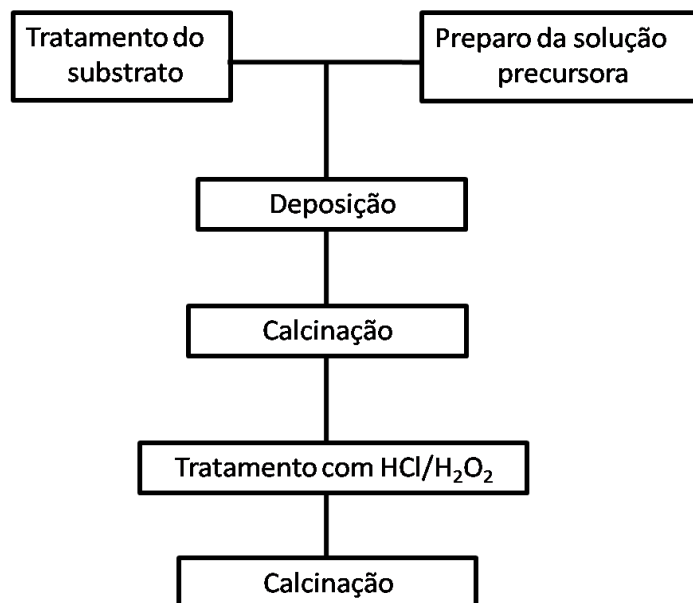
6.1 MATERIAIS

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas as seguintes matérias primas: substrato de silício proveniente da University Wafer/South Boston, tungstato de sódio adquirido da Fmaia com 99% de pureza, álcool polivinílico com intervalo de massa molar de $(31-50) \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ e $(146-186) \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ ambos com grau de hidrólise de 87-89%, ácido clorídrico PA e peróxido de hidrogênio 30%.

6.2 PREPARO DO SISTEMA FOTOCATALÍTICO

O preparo do sistema precursor está descrito nos itens a seguir, o fluxograma da **Figura 6** exemplifica as etapas do processo (DENG, GU, DI, 2011; SONGARA et al., 2012).

Figura 6: Etapas para obtenção do sistema fotocatalítico.



6.2.1 Oxidação e limpeza dos substratos

A aplicação da camada de óxido de silício ocorreu pela reação do oxigênio em contato com o silício produzindo dióxido de silício. O método de crescimento que faz uso da temperatura é chamado oxidação térmica. Neste método, as lâminas de silício são colocadas dentro de um forno com fluxo de oxigênio em temperatura tipicamente entre 900 °C e 1200 °C. A oxidação térmica pode ser do tipo seca ou úmida. Neste trabalho a oxidação tipo seca foi realizada na sala limpa do Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física – UFRGS, com as seguintes etapas:

- Aquecimento do forno a 1150 °C;
- 5 minutos em Ar;
- Carregamento das lâminas;
- 5 minutos em Ar;
- 6 horas em O₂ (55 L/h);
- 20 minutos em Ar;
- Retirada das amostras.

Ao término do processo obteve-se um óxido com espessura média de 40 nm e o substrato foi denominado SiO₂/Si.

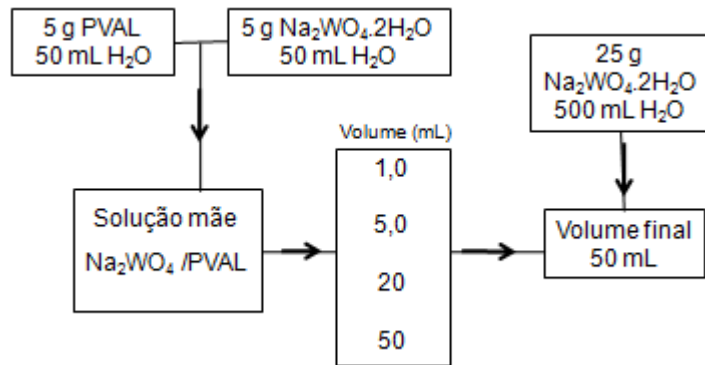
Os substratos de SiO₂/Si foram tratados previamente às deposições através de imersão em ácido nítrico 10 % durante trinta minutos, lavados com água deionizada, imersão em acetona durante 15 minutos e novamente lavados com água deionizada. A secagem dos substratos foi feita em estufa, durante 1 hora em temperatura de 60 °C e resfriados até temperatura ambiente.

6.2.2 Solução precursora

Para obtenção das soluções precursoras, o tungstato de sódio (Na₂WO₄.2H₂O) e o álcool polivinílico (PVAL) foram aquecidos a 110 °C durante 2 horas em estufa e resfriados durante 15 minutos em dessecador para garantir a

ausência de umidade. Na **Figura 7** encontra-se o fluxograma para exemplificar as etapas de obtenção da solução precursora.

Figura 7: Etapas para a obtenção da solução precursora de $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{PVAL}$.



Três soluções com volume de 50 mL foram preparadas, a primeira contendo 5,0 gramas de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e as outras duas 5,0 gramas de PVAL, cada uma referente a uma massa molar do polímero. O PVAL foi dissolvido com água deionizada sob agitação e temperatura de 90 °C. A solução de tungstato foi gotejada sobre as respectivas soluções de PVAL, obtendo-se então duas soluções mãe de $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{PVAL}$. Em paralelo 500 mL de solução de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (50 g L^{-1}) foi preparada para uso nas diluições abaixo (**Tabela 3**), o valor de tungstato de sódio foi mantido constante, variando apenas a concentração do polímero. Para questões de simplificação o PVAL de menor e maior massa molar serão chamados PVAL 1 e PVAL 3, respectivamente.

Tabela 3: Volumes das soluções mães de $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{PVAL}$ para diluição à concentração constante de tungstato de sódio.

Concentração PVAL (g L^{-1})	PVAL 1 (mL)	PVAL 3 (mL)
1,0	1,0	1,0
5,0	5,0	5,0
20,0	20,0	20,0
50,0	50,0	50,0

Após as diluições, as soluções foram agitadas durante 30 minutos para completa homogeneização.

6.2.3 Deposição dos filmes obtidos a partir de $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{PVAL}$

A deposição dos filmes foi feita via *spin coating*. Trata-se de uma técnica de cobertura por rotação. Neste processo, um fluido é depositado no substrato desejado sendo que este é fixado horizontalmente sobre um porta-amostras que pode rotacionar com velocidade angular determinada. Assim, a resultante das forças adesivas entre o líquido e o substrato e da força centrífuga resultante do processo causa o espalhamento horizontal do fluido sobre o substrato gerando um filme. A viscosidade, temperatura do substrato, velocidade e tempo de rotação do equipamento definem a espessura do filme. Outro fator importante é a molhabilidade do substrato, pois define se o filme será formado ou a solução será repelida da superfície deste. As soluções de $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{PVA}$ foram depositadas sobre os substratos de SiO_2/Si com a velocidade de 3000 rpm durante 30 segundos à temperatura ambiente. Após a deposição os filmes foram colocados em estufa a 60 °C durante 2 horas, para que a evaporação da água ocorra de forma lenta antes da etapa de calcinação.

6.2.4 Tratamento com $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$

Os filmes de Na_2WO_4 foram tratados com $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ para a formação de ácido tungstico e remoção do sódio presente a partir da formação de NaCl com o cloro proveniente do ácido clorídrico.

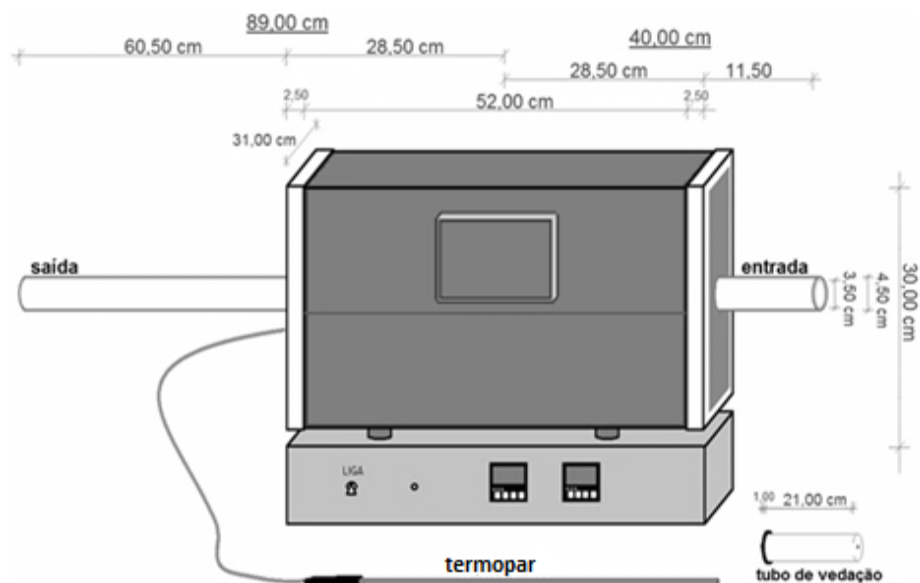
O peróxido teve a função de fornecimento de oxigênio para garantir a formação do ácido tungstico que após a calcinação formará como produto o óxido de tungstênio.

O tratamento ocorreu através da imersão dos filmes em solução de $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ 1:1 durante 30 minutos e posteriormente em solução de H_2O_2 (30 %). Os filmes foram secos em estufa durante 2 horas na temperatura de 60 °C e calcinados na temperatura de 600 °C durante 1 hora.

6.2.5 Calcinação

A calcinação dos filmes de Na_2WO_4 e $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi executada no forno industrial da marca *Sanchis*® sob pressão atmosférica e ar atmosférico. O forno contém uma câmara tubular constituída de cerâmica refratária de 3,50 cm de diâmetro interno. O forno possui programação para a taxa de aquecimento, além de termostato para controle de temperatura. O forno tubular foi calibrado quanto às diferentes zonas de temperatura. A calibração foi efetuada mantendo o forno aquecido em temperatura de 700 °C e medindo a temperatura com auxílio do termopar, em função da distância ao centro do forno. A **Figura 8** ilustra o forno e suas dimensões:

Figura 8: Ilustração do forno utilizado para as calcinações.



Os filmes foram calcinados duas vezes durante o processo de obtenção, primeiramente para remoção do polímero e posteriormente após o tratamento com $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ para obtenção do WO_3 . As condições de calcinação encontram-se abaixo:

Remoção do polímero:

- 25 °C; 7,5 °C min⁻¹ até 600 °C (180 mim); -11 °C min⁻¹ até 25 °C.

Obtenção do WO_3 :

- 25 °C; 7,5 °C min⁻¹ até 600 °C (60 mim); - 11 °C min⁻¹ até 25 °C.

As amostras foram retiradas do forno um dia após o processo de calcinação para garantir o retorno à temperatura ambiente e evitar o choque térmico.

6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

As medidas de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) foram feitas no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS, utilizando acelerador de partículas *TANDEM High Voltage Engineering Europe* de 3 MV. A configuração utilizada para as medidas de RBS inclui ângulo de incidência de 0° com relação a normal à superfície da amostra e detector sólido de Si/Li com ângulo de detecção de 15° em relação ao feixe incidente. Para todas as análises de RBS foi utilizado feixe de íons He⁺ com energias de 1800 keV.

Os espectros micro-Raman foram obtidos no Laboratório de Altas Pressões do Instituto de Física da UFRGS pela incidência de laser de He-Ne de 10 mW e $\lambda = 632,9$ nm na amostra. A luz espalhada e coletada é levada a um monocromador *Yobin-Yvon* modelo HR 320 equipado com grades holográficas de 1800 linhas·mm⁻¹. A aquisição dos dados foi feita com detector criogênico *EGG Princeton Application Research* 1530-C-1024S. A radiação espalhada foi coletada na região de 100 a 1100 cm⁻¹. O microfeixe possui aproximadamente 2 μ m de diâmetro. Os espectros foram obtidos em tempos de aquisição de 30 segundos.

As análises envolvendo Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foram efetuadas no Laboratório Regional de Nanotecnologia (LRNANO), vinculado ao Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO) da UFRGS. O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura (EVO50 – Carl Zeiss). A tensão do acelerador foi de 15 kV. As amostras antes da análise foram recobertas com uma camada de 15 nm a 20 nm de carbono para aumentar a condutividade e diminuir o acúmulo de cargas por parte das amostras.

6.4 TESTE DE RESISTÊNCIA À LIXIVIAÇÃO

O óxido de tungstênio não é solúvel em solução ácida, eles foram caracterizados quanto sua resistência à lixiviação pois é importante que eles sejam

resistentes quando em meio aquoso. Um filme não resistente à lixiviação pode ter seu uso como fotocatalisador ofuscado por contaminar o efluente e exigir um processo extra de filtração.

Os filmes de óxido de tungstênio suportados em substrato de SiO_2/Si , foram imersos na solução do corante azul de metileno ($4,5 \text{ mg L}^{-1}$) em pH 6,0 durante 30 minutos. Foram depois secos em estufa na temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. Um filme não resistente à lixiviação pode ter seu uso como fotocatalisador ofuscado por contaminar o efluente e exigir um processo extra de filtração.

6.5 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

O efluente proveniente da indústria têxtil Fiateci teve a quantidade de matéria sólida determinada a partir da evaporação de 20 mL na temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$. A quantidade de massa encontrada foi de 0,0437g. A concentração de material sólido no efluente obtida foi $2,185 \text{ g L}^{-1}$. Devido à quantidade de matéria sólida presente, o efluente foi filtrado para remoção do material, para assim obter um efluente com concentração homogênea.

O efluente, originalmente ácido, apresentou pH 7, pois foi previamente neutralizado na indústria.

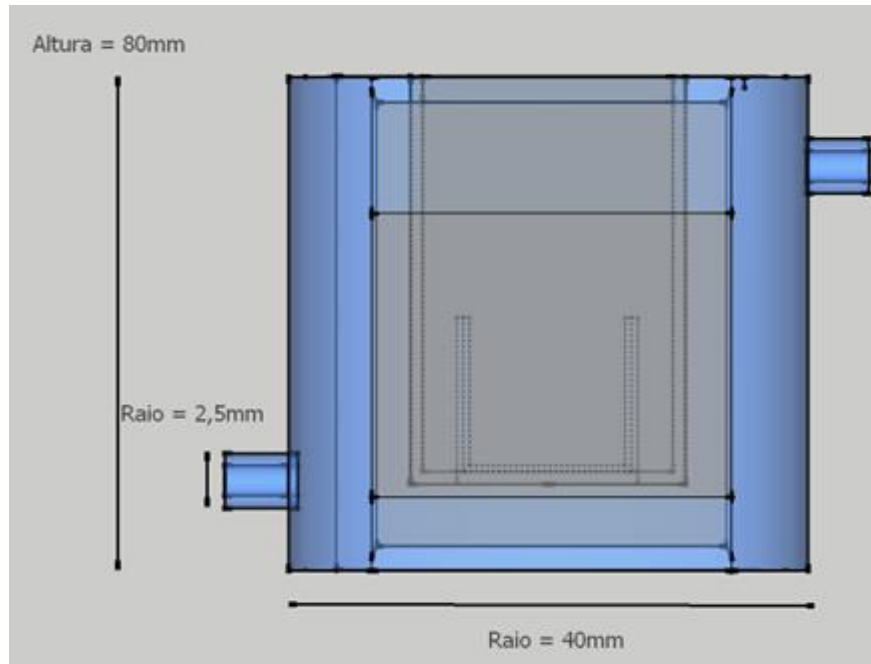
6.6 ENSAIO FOTOCATALÍTICO

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados analisando-se a degradação do efluente têxtil submetido à radiação UV na ausência e na presença do catalisador de WO_3 . Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em uma célula representada na **Figura 9** utilizando uma lâmpada UV da PHILIPS PL-S 11 W (250 nm) situada na parte posterior da célula como fonte de radiação.

O efluente foi diluído por um fator de 10, para que a degradação fosse acompanhada por absorvância na região do UV/Vis, dentro da região de resposta linear da curva de absorvância em função da concentração e o pH ajustado em 5 para evitar a lixiviação dos filmes do fotocatalisador. A temperatura do ensaio foi de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e os com filmes de fotocatalisador possuíam $6,25 \text{ cm}^2$ de área sendo imersos em 20 mL de efluente.

Alíquotas (3,5 mL) da mistura da reação foram analisadas por UV-Vis na região entre 200 e 500 nm após cada período de exposição à radiação. A banda com maior absorbância, situada no comprimento de onda de 228 nm, foi utilizada como referência para o acompanhamento em função do tempo.

Figura 9: Representação da célula utilizada no ensaio fotocatalítico de degradação do efluente.



7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados são apresentados de modo a explicitar o efeito dos parâmetros variáveis utilizados na preparação da solução precursora, diferentes concentrações e massas molares do PVAL, nas características dos filmes obtidos: composição, espessura, estrutura e efeito fotocatalítico.

7.1 COMPOSIÇÃO E ESPESSURA

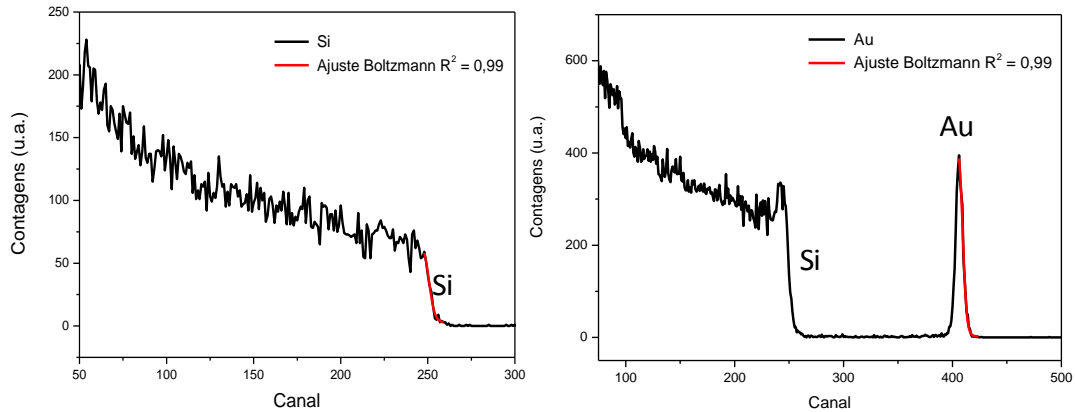
A Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) utilizando íons He^+1800 keV foi empregada para mensurar a espessura dos filmes de óxido de tungstênio antes e após a lixiviação.

Para o cálculo das espessuras foi necessário proceder à conversão dos valores dos canais obtidos em energia. Para isto foram efetuados os ajustes das curvas dos padrões silício e ouro através das suas sigmoidais como mostra a **Figura 10**. Com os valores obtidos para os números de canais e as correspondentes energias dos picos padrões foi calculada a energia de saída do hélio (KE_0) para o ângulo de incidência 0° e espalhamento de 15° . Foi obtida a **Equação 1** para a curva de calibração:

$$E = -14,05 + 4,08 C \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde E corresponde à energia e C ao canal.

Figura 10: Perfis de íons He^+ retroespalhados ($E_0=1800$ keV) dos substratos de silício e ouro utilizados como padrão mostrando os ajustes com curva sigmoideal para obtenção da curva de calibração.



Na **Figura 11** e **Figura 12** pode-se observar os espectros dos íons He retroespalhados dos filmes de óxido de tungstênio obtidos com diferentes concentrações do PVAL de menor e maior massa molar, respectivamente. Para as duas massas molares observa-se o aumento da espessura a partir do aumento da concentração do polímero sendo a espessura um pouco mais elevada nos filmes obtidos com o PVAL de maior massa molar.

Figura 11: RBS He^+ 1800 keV de óxido de tungstênio sobre substrato de silício obtido a partir do PVAL de menor massa molar com diferentes concentrações do polímero.

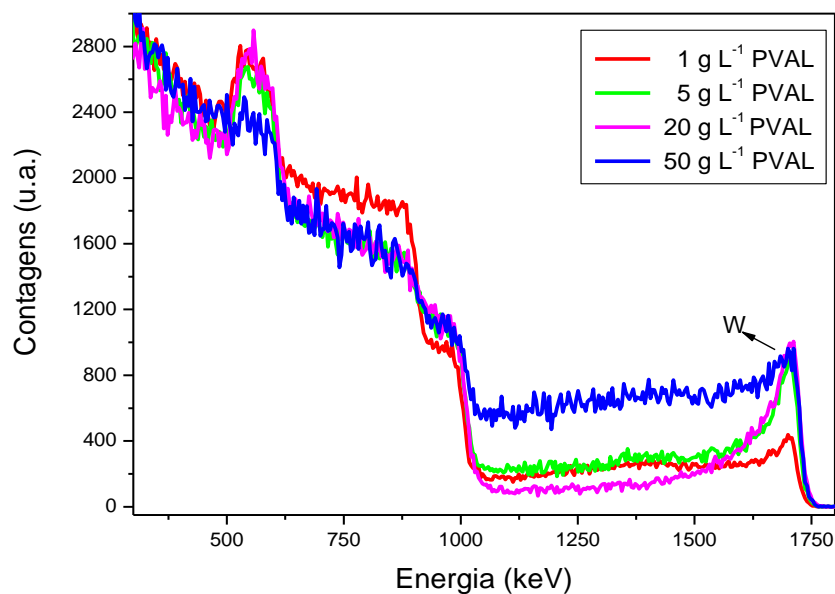
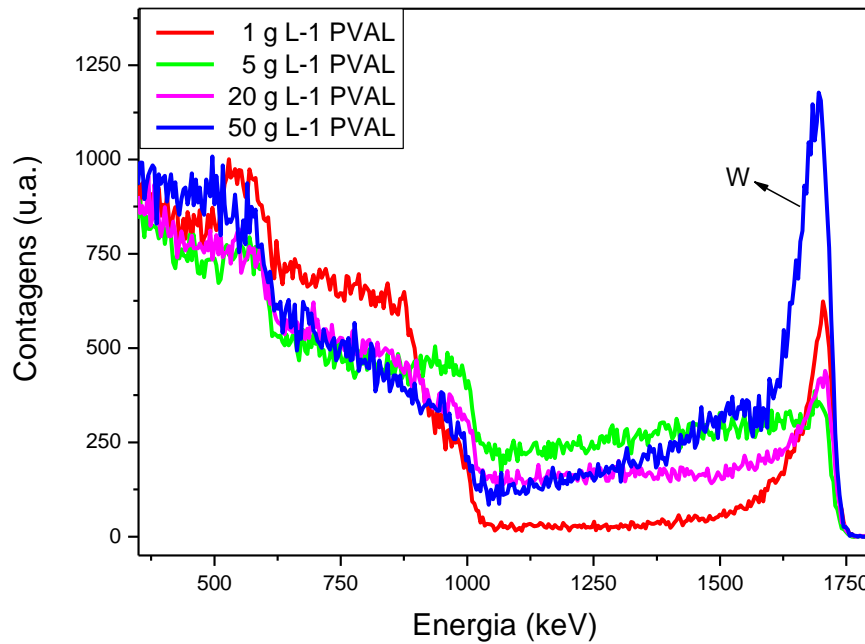


Figura 12: RBS He⁺ 1800 keV de óxido de tungstênio sobre substrato de silício obtido a partir do PVAL de maior massa molar com diferentes concentrações do polímero.



A espessura dos filmes foi obtida conforme **Equação 2**, primeiramente conforme calculando-se o valor da largura à meia altura do pico relativo aos íons retroespalhados pelo tungstênio, através do ajuste das duas curvas sigmoidais. Sendo conhecido o poder de freamento [S] do material para o íon He⁺ (**Equação 3**), é possível relacioná-lo com os valores de energia dos íons He⁺ de entrada e de saída e obter a espessura do filme.

$$\Delta x = \Delta E/[S] \quad (\text{Eq. 2})$$

$$[S] = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{entrada}} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{saída}} \right] \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde Δx é a espessura do filme analisado, ΔE é a variação de energia dos íons hélio da superfície e da interface com o substrato de SiO₂/Si, [S] é a secção de choque de freamento para os íons hélio tomando $K_W = 0,92$ para cálculo da energia de saída dos íons em matriz de WO₃, K_W é o fator cinemático para o átomo de tungstênio, θ_1 é o ângulo entre o feixe incidente e a normal à amostra, θ_2 é o ângulo

entre o feixe retroespalhado e a normal, dE/dx representa o poder de freamento na entrada e saída do feixe e foi obtido utilizando o programa Transport Ion in Matter versão (TRIM 95). Para filmes finos $(dE/dx)_{\text{entrada}}$ é calculado na energia do feixe E_0 , e $(dE/dx)_{\text{saída}}$ é calculado pela aproximação de energia de superfície, em KE_0 .

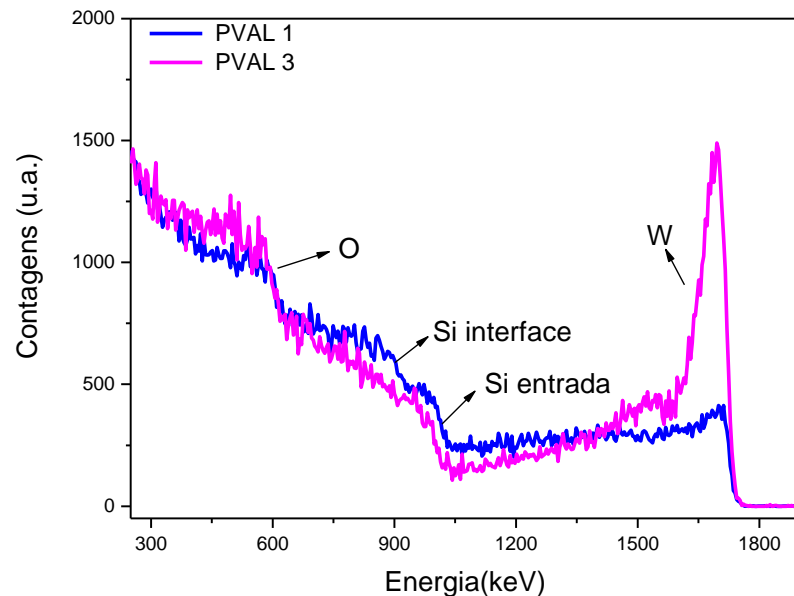
Na **Tabela 4** estão os valores das espessuras aproximadas dos filmes de óxido de tungstênio obtidos a partir dos polímeros de menor e maior massa molar. Alguns destes valores são maiores que os calculados pois alguns filmes são muito espessos não permitindo o cálculo da espessura total.

Tabela 4: Espessuras aproximadas dos filmes de WO_3 obtidas a partir da técnica de RBS.

Concentração do PVA ($g L^{-1}$)	Largura a meia altura ΔE (keV)		Espessura (nm)	
	PVA 1	PVA 3	PVA 1	PVA3
1,0	76,0	145	>115	220
5,0	82,0	176	125	>125
20	206	206	310	>310
50	>190	>190	>290	>290

A **Figura 13** permite que façamos uma análise comparativa dos espectros de RBS obtidos a partir do PVAL 1 e PVAL 3 ambos com a maior concentração do polímero. Fica evidente a maior espessura do filme obtido com o polímero de maior massa molar para condições iguais de deposição (velocidade de rotação do *spinner* e tempo de rotação). Uma explicação provável é o fato da solução obtida com o PVAL 3 ter a viscosidade mais elevada que a solução obtida com PVAL 1. A viscosidade elevada permite que uma maior quantidade de solução seja fixada no substrato na hora da deposição e, tendo maior quantidade de polímero tem-se também maior número de sítios para que o tungstênio possa se ligar.

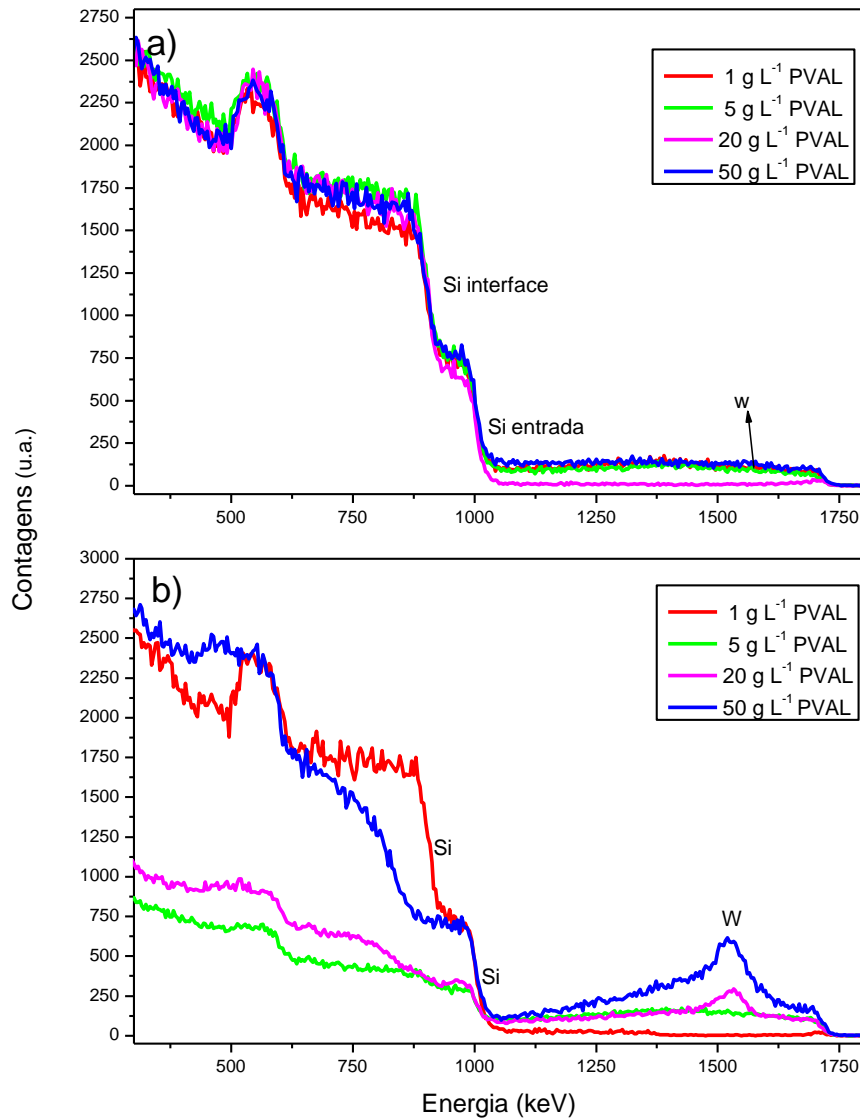
Figura 13: RBS He⁺ 1800 keV de óxido de tungstênio sobre substrato de silício obtido com a concentração de 50 g L⁻¹ de PVAL 1 e PVAL 3.



Os resultados das análises por RBS após o teste de lixiviação, utilizando uma solução do corante azul de metileno com peróxido de hidrogênio estão mostrados na **Figura 14**. Constatou-se que os filmes obtidos a partir do PVAL de menor massa molar não foram resistentes ao ensaio de lixiviação bem como o filme obtido com o PVAL de maior massa molar em menor concentração (1 g L⁻¹). O filme obtido com a maior concentração de PVAL (50 g L⁻¹) apresentou diminuição de espessura, (na **Figura 15** pode-se observar a o resultado antes e após a lixiviação). Os filmes obtidos com a concentração intermediária do polímero tiveram a menor diminuição de espessura. O filme obtido com a concentração de 5 g L⁻¹ do PVAL 3 manteve a espessura praticamente igual, antes e após a lixiviação.

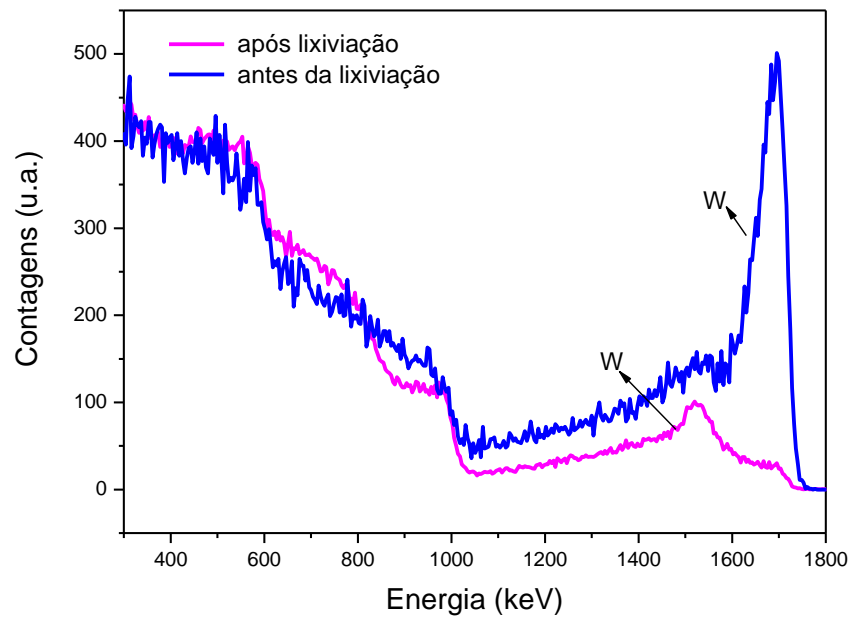
Uma possível explicação para este fato é que o filme obtido com a maior concentração, por ter uma espessura bastante elevada devido à grande quantidade de sítios provenientes do polímero, depois de calcinado contém certa quantidade de óxido que não está diretamente ligada ao substrato e que acaba lixiviando. A literatura relatava trabalhos nos quais se obtinha WO₃ a partir de Na₂WO₄, contudo, análises de infravermelho foram realizadas em um sistema estudado em paralelo que utiliza Na₂WO₄, e bandas características do tungstato de sódio foram encontradas. O Na₂WO₄ por ser um sal, teve a espessura parcialmente reduzida durante os testes de resistência à lixiviação.

Figura 14: RBS He⁺ 1800 keV de óxido de tungstênio sobre substrato de silício obtidos com diferentes concentrações do polímero, após teste de lixiviação: a) PVAL 1 b) PVAL 2.



O *edge* do silício, na interface Si/SiO₂, do filme obtido com a menor concentração do PVAL 3, após a lixiviação, possui a mesma posição quando comparado àqueles obtidos com o PVAL 1 que sofreram lixiviação. Nos demais filmes obtidos com o PVAL 3, o *edge* do silício encontra-se deslocado para valores de menor energia. Isto ocorre devido ao fato do filme ser espesso e a perda de energia dos íons hélio ser maior (pois atravessarão maior espessura do filme até atingir a camada de silício).

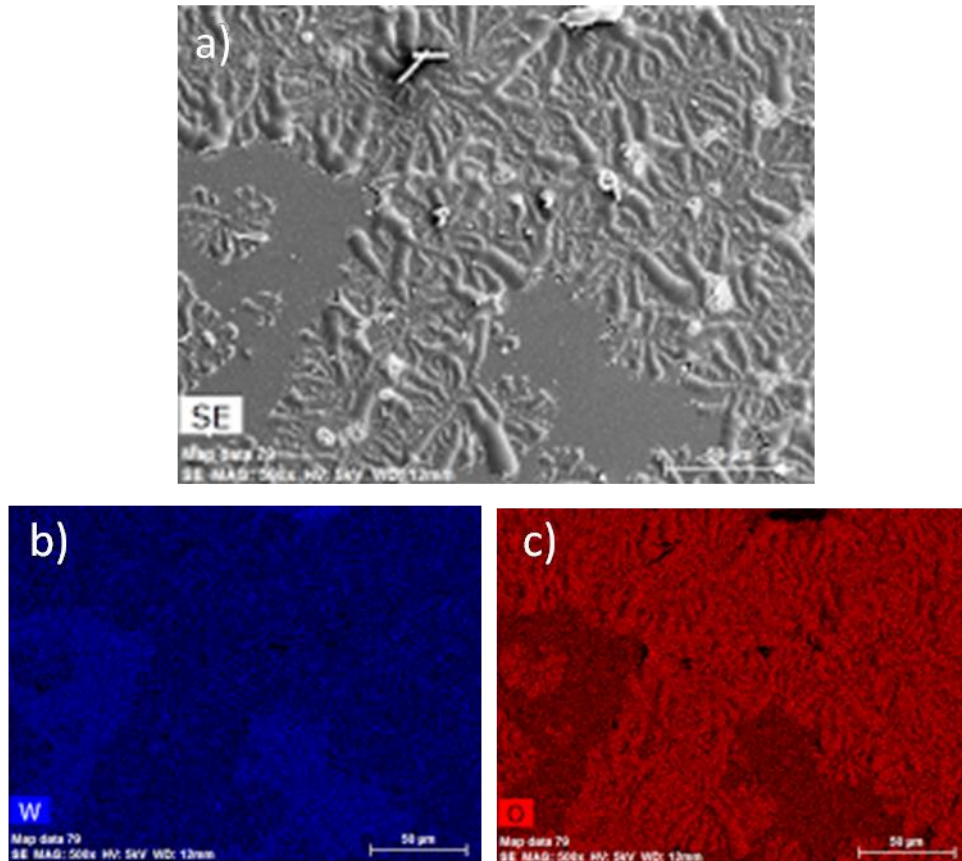
Figura 15: RBS He^+ 1800 keV de óxido de tungstênio sobre substrato de silício obtido a partir do PVAL de maior massa molar antes e após a lixiviação.



Após tratamento com o ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio, os filmes foram avaliados utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura para investigar a presença do óxido de tungstênio após o tratamento e após a lixiviação.

Na **Figura 16**, através do mapeamento da superfície, pode-se confirmar a presença de tungstênio após o tratamento com $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ e a maior quantidade do óxido sobre as estruturas crescidas sobre filme. O oxigênio presente na superfície provém também da camada de óxido de silício resultante da oxidação térmica.

Figura 16: Micrografia do filme obtido a partir do PVAL 3 com a concentração de 20 g L^{-1} após o tratamento com $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$: a) micrografia com aumento de 500 vezes, b) mapa de distribuição do elemento tungstênio e c) mapa de distribuição do elemento oxigênio.



O mapeamento foi feito também sobre a amostra obtida a partir do PVAL 3 na concentração de 5 g L^{-1} (**Figura 17**) depois do processo de lixiviação e, a permanência de filme é comprovada pela presença do óxido de tungstênio que pode ser observada na superfície do substrato. **A Figura 18** compara a mesma micrografia antes e após a lixiviação, onde é visível a presença dos filmes de WO_3 após o processo.

Figura 17: Micrografia do filme obtido a partir do PVAL 3 com a concentração de 5 g L^{-1} após o tratamento com $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ e lixiviação: a) micrografia com aumento de 2000 vezes sem mapeamento, b) mapa de distribuição para o elemento tungstênio e c) mapa de distribuição para o elemento oxigênio.

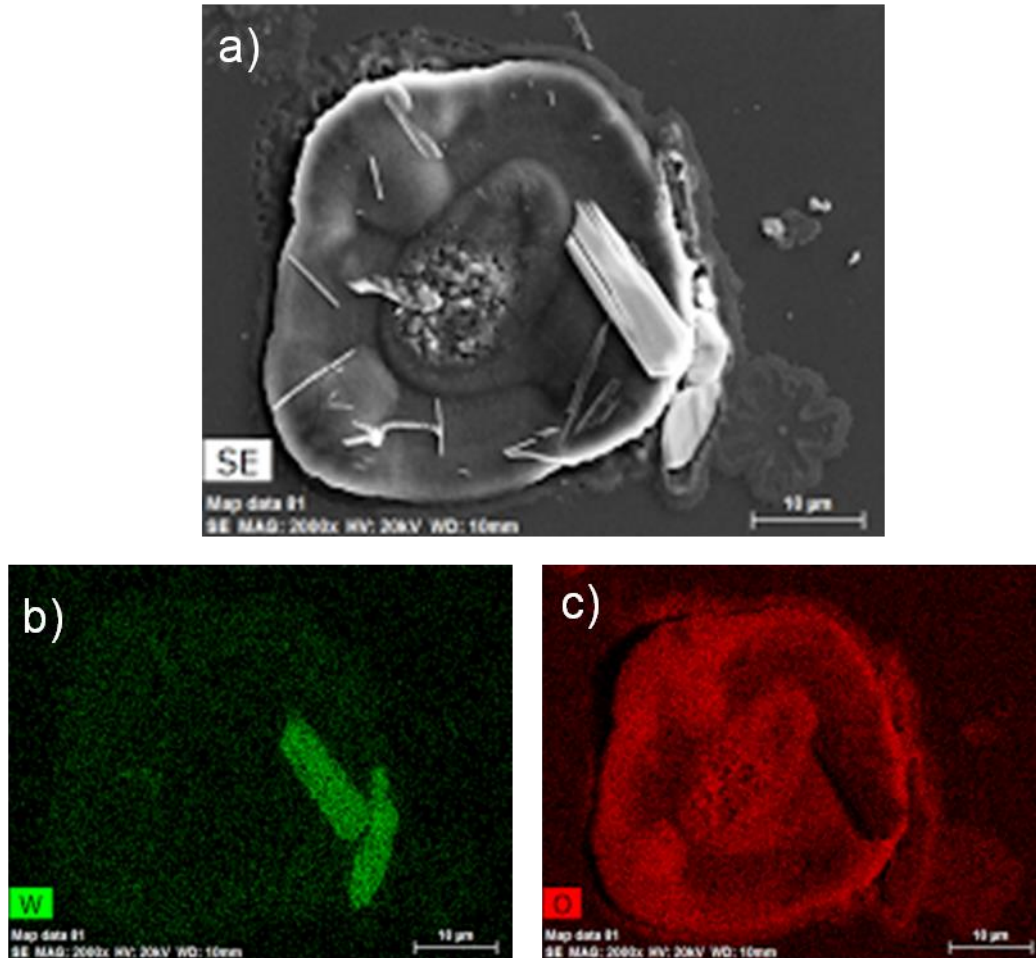
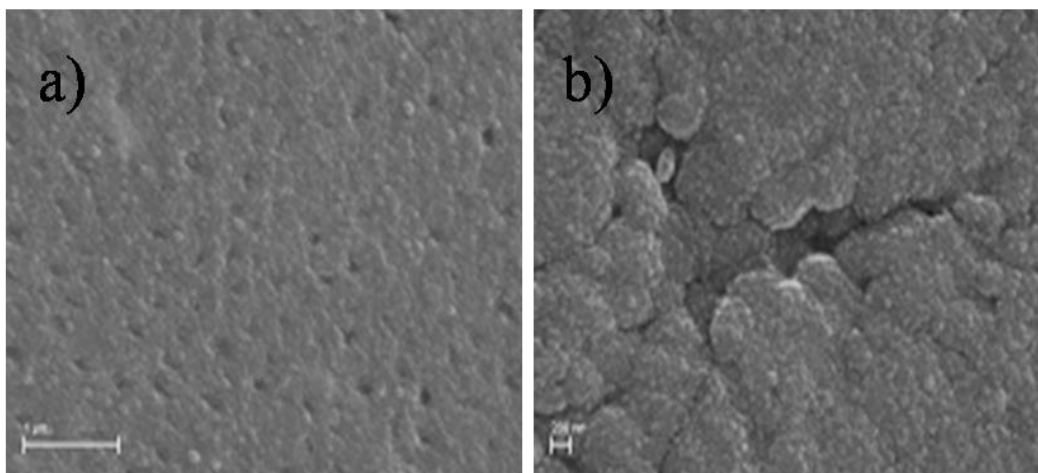
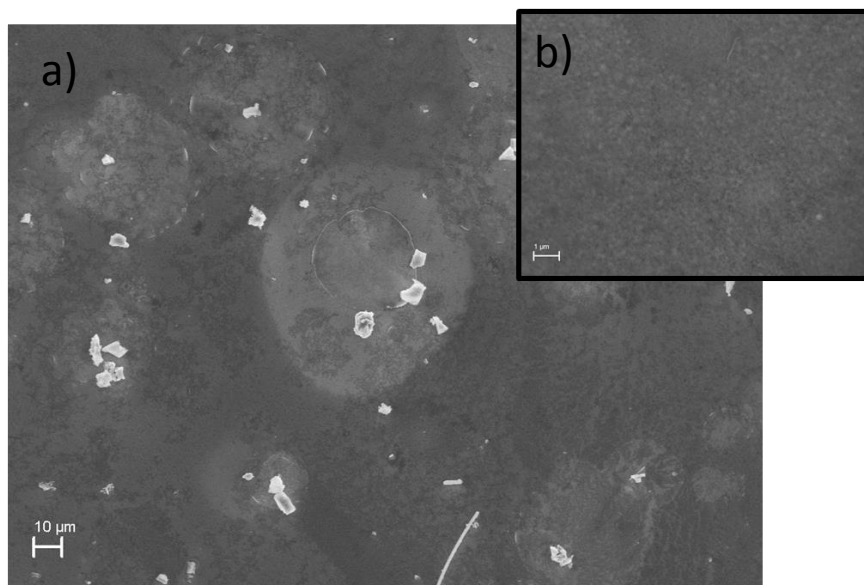


Figura 18: Micrografia do filme obtido a partir do PVAL 3 com a concentração de 5 g L^{-1} após o tratamento com $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ com aumento de 50000 vezes: a) antes da lixiviação c e b) após a lixiviação.



Na micrografia da **Figura 19**, que corresponde ao filme obtido com o PVAL de menor massa molar, é possível observar a existência de estruturas mesmo após o tratamento com HCl/H₂O₂ e a etapa de lixiviação. Isso comprova que os filmes obtidos apresentam resistência à lixiviação. Contudo, mesmo após o tratamento, os filmes obtidos com a maior massa molar do polímero continuaram mostrando os melhores resultados, isto se deve a todos os fatores relatados nesta discussão.

Figura 19: Micrografia do filme obtido a partir do PVAL 1 com a concentração de 20 g L⁻¹ após o tratamento com HCl/H₂O₂ e lixiviação em diferentes aumentos: a) 1000 vezes e b) inserto 20000 vezes.



7.2 ESTRUTURAÇÃO

A espectroscopia Raman foi efetuada nos filmes de óxido de tungstênio sobre substrato de SiO₂/Si, antes e após o tratamento com ácido clorídrico, sendo que após o tratamento foram investigadas as regiões dentro e fora dos grãos, buscando assim avaliar a constituição das camadas.

Os resultados de espectroscopia Raman mostram a existência das bandas características de ligação W-O, antes e após o tratamento com HCl/H₂O₂. Não sendo possível diferenciar o óxido de tungstênio do ácido tungstico. Somente a presença da banda a 950 cm⁻¹ permite afirmar que se trata de uma estrutura hidratada. A análise dos filmes obtidos com as diferentes massas molares de PVAL antes do tratamento (**Figura 20**) apresentou as mesmas bandas, sendo mais intensas

aquelas cujo filme foi obtido com o polímero de maior massa molar devido a maior quantidade de óxido sobre o filme conforme os valores de espessura. Quanto às diferentes regiões analisadas, as bandas obtidas são bastante semelhantes, variando algumas apenas em intensidade, o que mostra que a superfície do substrato é totalmente recoberta pelo WO_x , conforme a **Figura 21**.

Conforme **Tabela 5** pode-se observar as bandas na região de 132 e 177 cm^{-1} características de vibrações de rede do óxido de tungstênio. As bandas que aparecem em 710 e 810 cm^{-1} , não tão intensas, estão associadas ao estiramento simétrico $\nu(\text{O-W-O})$ e são características da fase monoclinica. Em 416 cm^{-1} a banda é atribuída as vibrações de flexão do $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$, em 272 e 322 cm^{-1} e em 663 cm^{-1} observa-se as bandas do modo flexão e estiramento dos oxigênios em ponte, respectivamente. A banda bastante intensa na região de 950 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional de estiramento da ligação terminal do tungstênio com o oxigênio.

Figura 20: Espectros Raman utilizando laser He-Ne ($\lambda = 632,9 \text{ nm}$) dos filmes de óxido de tungstênio antes do tratamento com ácido clorídrico obtidos com a maior e menor massa molar de PVAL (curva verde e curva preta), respectivamente.

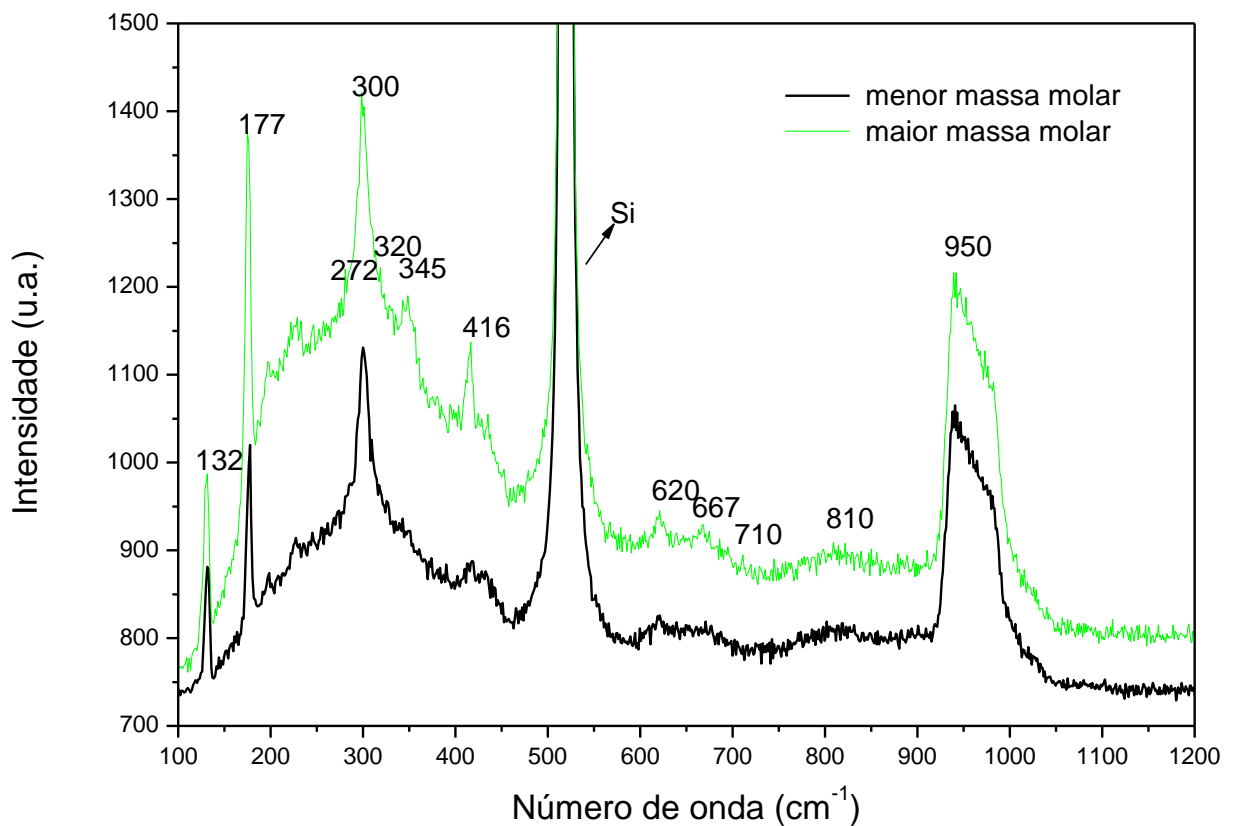


Figura 21: Espectros Raman utilizando laser He-Ne ($\lambda = 632,9$ nm) dos filmes de óxido de tungstênio após o tratamento com ácido clorídrico obtidos sobre a superfície lisa e dentro da região do grão, respectivamente.

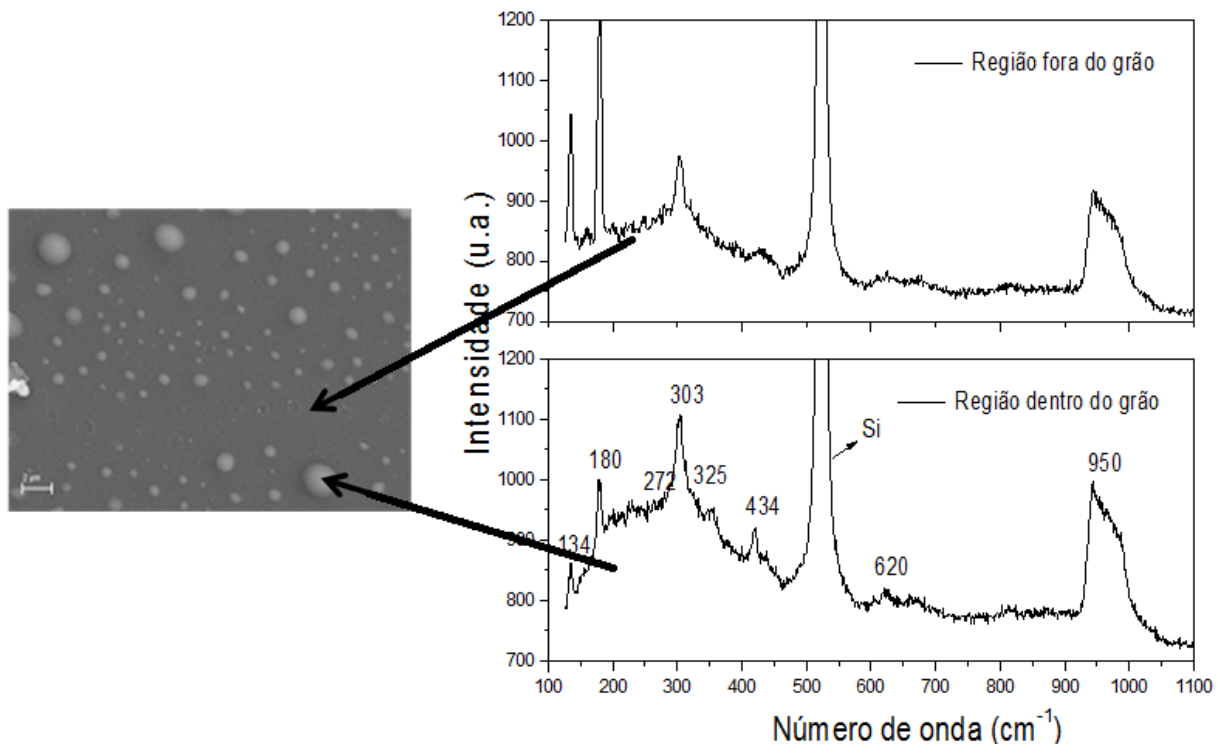


Tabela 5: Atribuições do espectro RAMAN para os filmes de óxido de tungstênio.

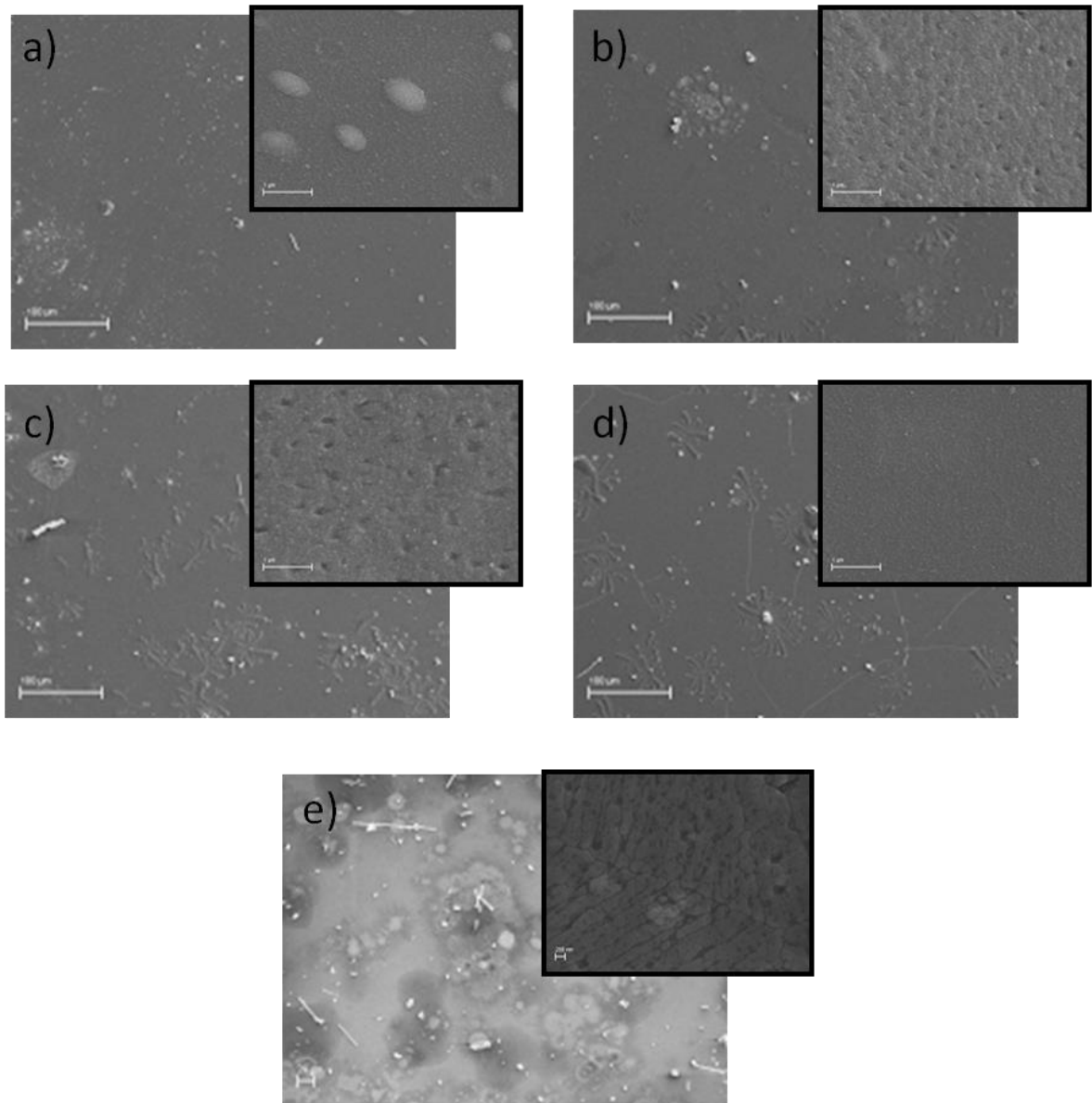
Atribuição Característico	Número de onda (cm^{-1})	Referência*
Vibrações de rede	134 e 180	(1), (6)
$\delta(\text{O-W-O})$	272, 320 e 416	(1), (4)
$\delta(\text{W}^{6+}\text{-O})$	303	(3)
$\nu(\text{W-OH}_2)$	345	(1)
$\nu(\text{O-W-O})$	663, 710 e 810	(2), (6), (7)
$\nu(\text{W=O})$	950	(2), (5)
Si-O	434, 520 e 620	(3)

(GOTIC et al., 2000; SANTATO et al., 2001; RAMANA et al., 2006; SUI et al., 2011; SONGARA et al., 2012; SZILÁGYI et al., 2012; CORRÊA, 2013).

Através das micrografias da **Figura 22** observa-se que há formação de filmes estruturados de óxido de tungstênio em todas as concentrações do PVAL utilizadas. Na micrografia 22-a) correspondente a menor concentração do PVAL 3 observa-se a formação de estruturas esféricas distribuídas espaçadamente na

superfície do filme, com a ampliação da imagem nanoesferas são observadas, distribuídas de forma homogênea. O diâmetro das esferas nesta micrografia varia de 0,7 μm até 2 μm . Com o aumento da concentração do polímero e maior espessura, maior estruturação foi obtida, isso se deve a maior quantidade de sítios provenientes do polímero que formam uma rede com óxido de tungstênio (micrografias 22-b, d). Esferas com diâmetro de 57 nm foram encontradas no filme obtido com a maior concentração do polímero. Na micrografia 22-e), correspondente ao filme obtido a partir do PVAL 1 (20 g L^{-1}), pode-se observar também a estruturação, porém um pouco menos definida quando comparada a de mesma concentração do PVAL 3.

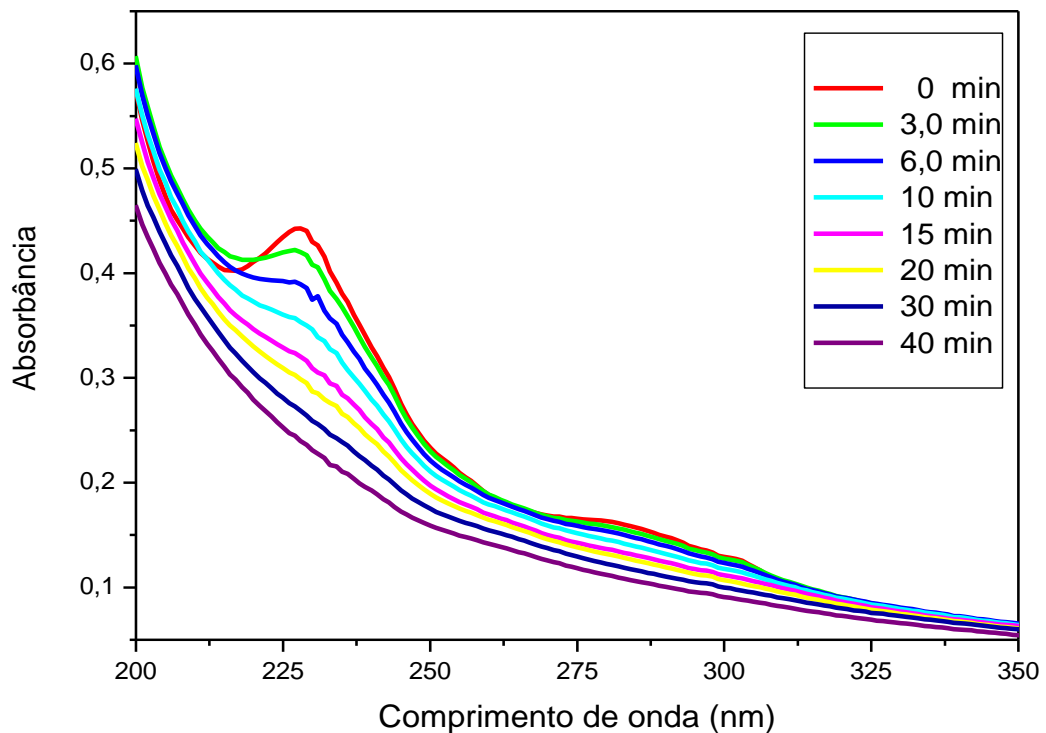
Figura 22: Micrografias dos filmes de WO_3 sobre substrato de silício obtidos a partir de $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{PVAL}$ após tratamento com $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ com diferentes concentrações do polímero e em diferentes aumentos, 500 vezes e 50000 para o inserto, respectivamente: a) PVAL 3 - 1 g L^{-1} , b) PVAL 3 - 5 g L^{-1} , c) PVAL 3 - 20 g L^{-1} , d) PVAL 3 - 50 g L^{-1} e e) PVAL 1 - 20 g L^{-1} .



7.3 EFEITO FOTOCATALÍTICO

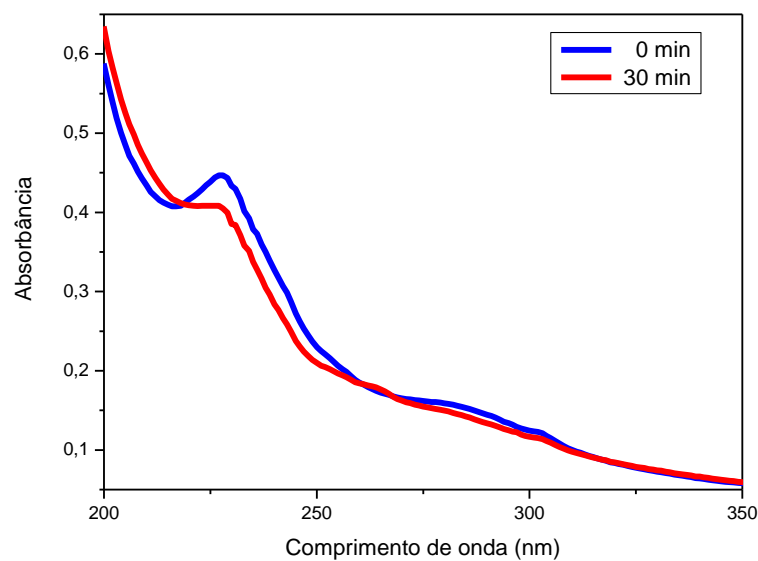
A **Figura 23** apresenta os resultados da absorbância como função do comprimento de onda para o sistema efluente/catalisador na temperatura de 25 °C. Com o aumento do tempo de exposição à radiação UV, na presença do catalisador, é possível observar a diminuição da intensidade das bandas, situadas em 228 nm e 277 nm. Para comprimento da onda de trabalho foi escolhida a banda de maior intensidade situada em 228 nm.

Figura 23: Absorbância como função do comprimento de onda para o efluente após irradiação na presença do catalisador de WO_3 obtido com a concentração de 50 g L^{-1} do PVAL 3 na temperatura de 25 °C.



Através da **Figura 24** observa-se os resultados da absorvância como função do comprimento de onda na ausência do catalisador sob as mesmas condições de análise. Após 30 minutos de exposição à radiação UV a degradação do efluente foi consideravelmente menor quando comparada com a degradação na presença do catalisador.

Figura 24: Absorvância como função do comprimento de onda para o efluente após irradiação na ausência do catalisador de WO_3 obtido com a concentração de 50 g L^{-1} do PVAL 3 na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Os resultados a seguir referem-se à degradação do efluente na presença do catalisador. Na **Figura 25**, encontra-se a absorvância obtida no comprimento de onda máximo em função do tempo de degradação do efluente. Pode-se observar que a concentração do efluente, que é proporcional à absorvância, decai exponencialmente com o tempo (**Equação 4**), característico de cinética de primeira ordem, onde a velocidade é diretamente proporcional à concentração do reagente.

$$C_A = C_{A0} e^{-kt} \quad (\text{Eq. 4})$$

O grau de conversão (X_A) da reação de degradação pode ser obtido através da **Equação 5**, onde A_0 é a absorvância no tempo zero e A é a absorvância nos diferentes tempos de degradação. A constante de velocidade da reação pode ser obtida a partir do coeficiente angular da reta do gráfico que relaciona $\ln [1/(1-X_A)]$ com o tempo (**Equação 6**). Os pontos experimentais permitem o traçado de uma reta, confirmando a cinética de primeira ordem (**Figura 26**). Na **Tabela 6** encontram-

se os valores das constantes de velocidade obtidas da reação de degradação do efluente sem catalisador e na presença do catalisador.

$$X_A = \frac{A_0 - A}{A_0} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\ln\left(\frac{1}{1 - X_A}\right) = kt \quad (\text{Eq. 6})$$

Figura 25: Absorbância em função do tempo de degradação do efluente, na presença do catalisador de WO_3 a 25 C° , obtida no comprimento de onda de 228 nm.

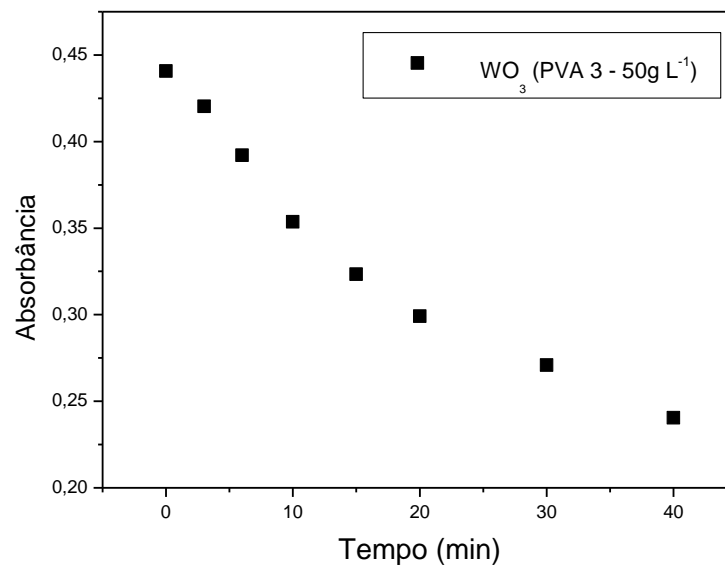


Figura 26: $\ln(1 / (1 - X_A))$ em função do tempo para a degradação do efluente na presença do catalisador de WO_3 a 25 C° .

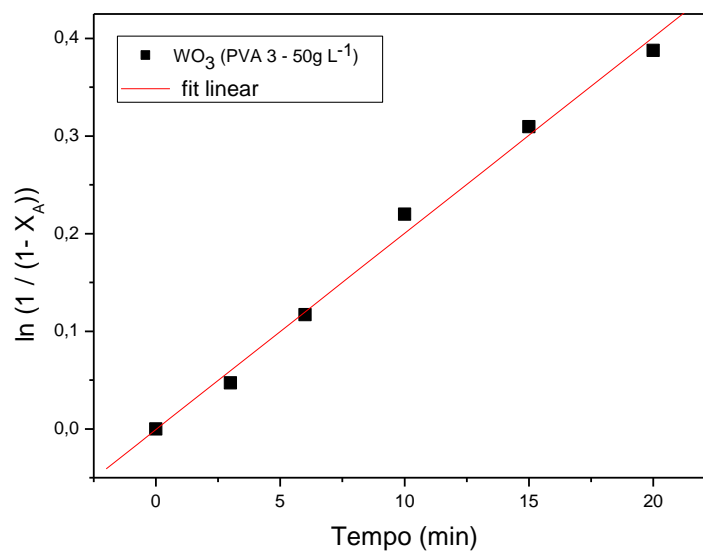


Tabela 6: Constantes de velocidade e fatores de correlação obtidos no ensaio fotocatalítico de degradação do efluente com radiação de comprimento de onda de 250 nm, na presença do catalisador de WO_3 e na ausência do catalisador.

	k(min⁻¹)	R
Com catalisador	$2,01 \times 10^{-2}$	0,996
Sem catalisador	$4,82 \times 10^{-3}$	0,998

A partir dos valores das constantes de velocidade pode-se observar a eficiência do catalisador de WO_3 na degradação do efluente. A velocidade da reação é cerca de quatro vezes maior na presença do catalisador.

8 FABRICAÇÃO DO SISTEMA CATALÍTICO EM ESCALA INDUSTRIAL

Este capítulo irá tratar dos custos para o preparo do catalisador de WO_3 fotocatalítico e proposta para construção do tanque que serão utilizados na degradação de efluentes têxteis. A representação do tanque pode ser visualizada na **Figura 27**. O tanque tem capacidade para degradar até $2,7 \text{ m}^3$ (pois será considerado que o efluente não ultrapasse a altura máxima de 90 cm). O processo de tratamento será feito em batelada.

O catalisador ficará posicionado 10 cm abaixo do nível do efluente, pois o processo de degradação necessita da radiação proveniente da lâmpada UV (localizada abaixo da tampa do tanque). Se o catalisador se encontrasse em uma posição muito abaixo do nível do efluente a quantidade de fótons que chegaria até a superfície do catalisador seria diminuída substancialmente.

A célula utilizada no ensaio fotocatalítico no laboratório foi produzida utilizando vidro e quartzo. A utilização do quartzo foi necessária devido à posição lateral da lâmpada UV no experimento, pois o vidro iria impossibilitar grande parte da passagem da radiação.

Na escala industrial não há necessidade da utilização de quartzo, pois a fonte de radiação ultravioleta ficará localizada na parte superior do tanque. O material de construção do tanque não será o vidro, por ser um material não resistente para ser utilizado em uma indústria e por existir circulação de pessoas no local, que receberiam certa quantidade de radiação UV proveniente da lâmpada.

O substrato utilizado para deposição da solução precursora em escala laboratorial foi o silício, foi escolhido por ser um material com propriedades conhecidas. A escolha do silício permitiu avaliação de espessura de filme por RBS. No entanto, não é um substrato ideal para ser utilizado em escala industrial, pois tem um custo bastante elevado e pouca resistência. Uma solução é utilizar como substrato aço inoxidável.

Foram construídas duas tabelas para fins de cálculos das quantidades e valores de custo para produção do catalisador de WO_3 , para a escala laboratorial (**Tabela 7**) e industrial (**Tabela 8**), respectivamente.

Tabela 7: Relação da quantidade e custo das matérias-primas necessárias para a fabricação de 6,25 cm² do catalisador de óxido de tungstênio em escala laboratorial.

Matérias-primas	quantidade	valor (R\$)
Tungstato de sódio	0,1 g	0,03
Álcool polivinílico	0,1 g	0,09
Ácido clorídrico	3mL	0,01
Peróxido de hidrogênio 30 %	6mL	0,38

		0,51

Tabela 8: Relação da quantidade e custo para o preparo de 1,5 m² do catalisador de óxido de tungstênio em escala industrial.

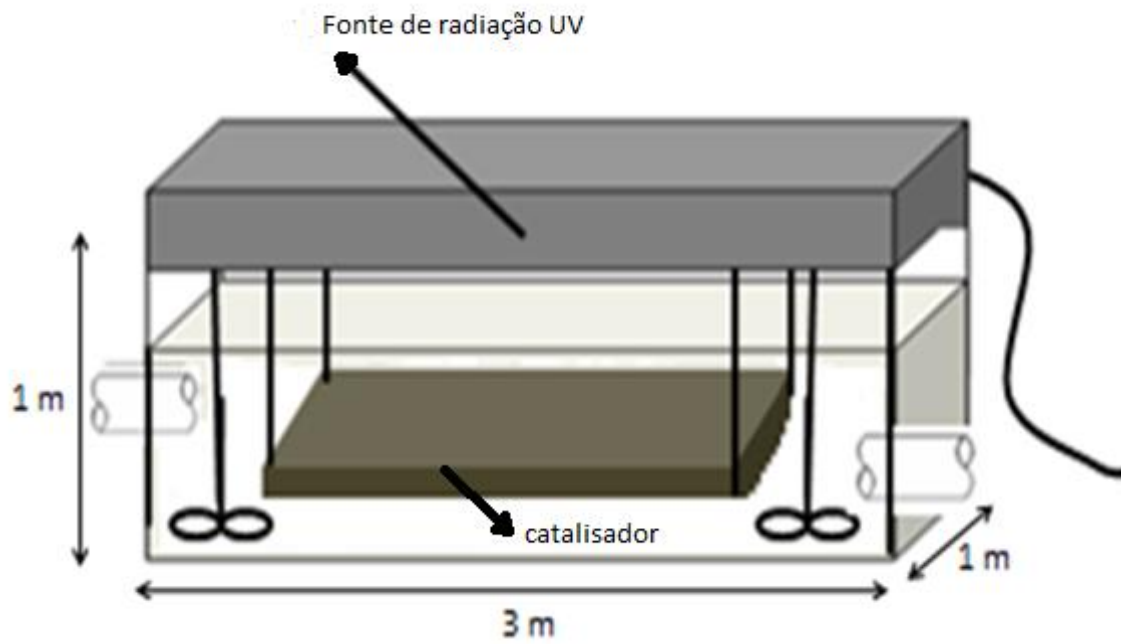
Matérias-primas	quantidade	valor (R\$)
Tungstato de sódio	240 g	61,60
Álcool polivinílico	240 g	165,30
*Ácido clorídrico	7,5 L	85,50
*Peróxido de hidrogênio 30%	15 L	254,25

		566,65

*Podem ser reutilizados.

O valor final para obtenção de 1,5 m² do catalisador de WO₃ foi de 566,65 reais. O fato do catalisador poder ser reutilizado, além de dispensar o processo de filtragem, faz com que o investimento na sua produção seja compensado. O uso do catalisador também diminui os gastos com energia elétrica, pois o tempo de utilização de energia UV para degradação do efluente é 4 vezes menor quando na presença do catalisador.

Figura 27: Representação simplificada do tanque utilizado para a degradação em batelada do efluente têxtil.



9 CONCLUSÕES

Os resultados da análise de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford mostraram que os filmes com maior espessura e mais resistentes à lixiviação foram os obtidos com o PVAL de maior massa molar na maior concentração. O tratamento com HCl/H₂O₂ foi de extrema importância para o processo de obtenção do catalisador, pois propiciou a formação do WO₃. O WO₃, ao contrário do Na₂WO₄, não é solúvel quando realizado o ensaio de lixiviação, fato importante para a utilização do filme como catalisador suportado.

A espectroscopia Raman, obtida após o tratamento com HCl/H₂O₂ comprova através dos espectros sobre a região contendo grãos e fora desta região que a superfície do substrato é totalmente recoberta pelo filme de WO₃. Os filmes de WO₃ apresentaram formação de estruturas em todas as concentrações e massas molares utilizadas. Com o aumento da concentração, a estruturação aumenta e passa a ser mais homogênea na superfície do filme, devido ao maior número de sítios ativos provenientes do polímero.

Os filmes obtidos a partir do sistema precursor Na₂WO₄/PVAL obtiveram um excelente desempenho como fotocatalisadores no ensaio de degradação do efluente têxtil proveniente da Companhia Fiação e Tecidos Porto Alegre – FIATECI. A reação de degradação apresentou uma cinética de primeira ordem e a constante de velocidade obtida cerca de quatro vezes maior quando o ensaio foi realizado na presença do catalisador, comprovando sua aplicabilidade.

Quanto à transferência de escala laboratorial para a industrial, obteve-se um processo bastante simples, tendo como maior modificação apenas a troca de substrato para melhor adaptação. Sendo assim, é possível concluir que a produção do catalisador de WO₃ possui viabilidade econômica, tecnológica e ambiental.

10 PERSPECTIVAS

- Estimar o tempo de duração do catalisador;
- Produzir WO_3 sobre outros substratos, como o aço inox;
- Determinar eficiência quântica do catalisador, através da calibração da lâmpada UV utilizada.

11 REFERÊNCIAS

AHN, D. et al. **Effluent treatment system for non-degradable waste water comprises semiconductor electrode for pulse charge**. KR2002037303-A, 2002. Disponível em: <http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=DIIDW&search_mode=GeneralSearch&qid=2&SID=1AzwaGv9prTRiWXj4Gw&page=2&doc=17&colname=DIIDW>. Acesso em: 06 abr. 2014.

AUGUSTYNSKI J, ULMANN M, SOLARSKA R. **Preparation of electrode with tungsten oxide film, used as photoanode, involves ultrasonically stirring colloidal solution of tungstic acid and organic material(s), forming layer of colloidal solution on substrate, and heating**. WO2005103329-A3, 2005. Disponível em: <http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=DIIDW&search_mode=GeneralSearch&qid=2&SID=1AzwaGv9prTRiWXj4Gw&page=2&doc=15&colname=DIIDW>. Acesso em: 06 abr. 2014.

BAECK, S. H. et al. Enhancement of photocatalytic and electrochromic properties of electrochemically fabricated mesoporous WO₃ thin films. **Advanced Materials**, v. 15, n. 15, p. 1269-1273, 2003.

BATISTA, P. S. **Propriedades morfológicas e estruturais e rendimento quântico de geração de radicais hidroxila em amostras sintetizadas de dióxido de titânio**. 2010. 122 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

BISPO, V. M. **Estudo do Efeito da Reticulação por Genipin em suportes biocompatíveis de Quitosana-PVA**. 2009. 189 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

CORRÊA, D. S. **Caracterização de filmes finos nanoestruturados de WO_x obtidos por evaporação térmica**. 2013. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2013.

CORRÊA, D. S. et al. Tungsten oxide thin films grown by thermal evaporation with high resistance to leaching. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 5, p. 822-830, 2014.

COTTON, F. A. et al. Molybdenum and Tungsten: group 6. In: COTTON, F. A. et al. **Advanced Inorganic Chemistry**. 6. ed. USA: Ed. Wiley-Interscience, 1999. Cap. 18-C, p. 920-974.

CRUZ, T. A.; CAMPOS, T. M. B.; THIM, G. P. **Estudo do comportamento do PVA com aditivos inorgânicos**. 14^o Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA, 14, 2008, São José dos Campos: XIV ENCITA, 2008.13 f. Disponível em: <<http://www.bibl.ita.br/xivencita/FUND34.pdf>>. Acesso em: 29 maio 2014.

CUI, Y. et al. **Preparing silver/bismuth and tungsten oxide heterojunction structure involves adding silver/bismuth and tungsten oxide photo-catalyst precursor to rhodium boron dye, with magnetic force in photochemical apparatus, at specific xenon light.** CN103263919-A, 2013. Disponível em: <http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=DIIDW&search_mode=GeneralSearch&qid=2&SID=1AzwaGv9prTRiWXj4Gw&page=1&doc=1&colname=DIIDW>. Acesso em: 06 abr. 2014.

CUNHA, I, M, N. **Utilização do óxido de tungstênio em fotocatalise.** 2008. 31 f. Monografia (Bacharelado em Química) – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2008.

DENG, J.; GU, M.; DI, J. Electrochromic properties of WO₃ thin film onto gold nanoparticles modified indium tin oxide electrodes. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 13, p. 5903-5907, 2011.

DJAOUED, Y.; BALAJI, S.; BEAUDOIN, N. Sol-gel synthesis of mesoporous WO₃-TiO₂ composite thin films for photochromic devices. **Journal of SOL-GEL Science and Technology**, v. 68, n. 3, p. 516-525, 2013.

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

GOTIC, M. et al. Synthesis of tungsten trioxide hydrates and their structural properties. **Materials Science and Engineering**, v. 77, p. 193-201, 2000.

GÖZMEN, B.; TURABIK, M.; HESENOV, A. Photocatalytic degradation of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 in single and binary mixture by UV/TiO₂/periodate system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2-3, p. 1487-1495, 2009.

GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. Chromium, Molybdenum and Tungsten. In: GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. 2.ed. USA: Ed. Butterworth-Heinemann, 2006. Cap. 23, p.1002-1039.

KALAGI, S. S. et al. Polymer assisted deposition of electrochromic tungsten oxide thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, n. 1-2, p. 335-339, 2010.

KIM, H.; SENTHIL, K.; YONG, K. Photoelectrochemical and photocatalytic properties of tungsten oxide nanorods grown by thermal evaporation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, n. 2-3, p. 452-455, 2010.

Li, C.-P. et al. Electrochromic films produced by ultrasonic spray deposition of tungsten oxide nanoparticles. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 99, p.50-55, 2012.

LI, R. et al. Enhancement of photoelectric response of bacteriorhodopsin by multilayered WO₃.H₂O nanocrystals/PVA membrane. **Chemical communications**, v. 46, n. 5, p. 689-691, 2010.

LIU, X.; WANG, F.; WANG, Q. Nanostructure-based WO_3 photoanodes for photoelectron chemical water splitting. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 22, p. 7894-7911, 2012.

LUAN, J. et al. Research on Different Preparation Methods of New Photocatalysts. **Current Organic Chemistry**, v. 14, n. 7, p. 683-698, 2010.

MAITI, J. et al. Where do poly(vinyl alcohol) based membranes stand in relation to Nafion® for direct methanol fuel cell applications? **Journal of Power Sources**, v. 216, n. 15, p. 48-66, 2012.

MONTANARI, B. **Filmes finos preparados a partir da matriz vítrea de WO_3 . Propriedades e aplicações**. 2005. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

MORAES, L. A. R. **Aplicação da fotocatalise heterogênea para a degradação de corantes de uma indústria de cosméticos**. 2010. 62 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

MOURÃO, H. A. J. L. et al. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

MOURÃO, H. A. J. L. Síntese e caracterização de nanocompósitos magnéticos e sua aplicação na despoluição de águas. 2009. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

MUANGBAN, J.; JAROENAPIBAL, P. Effects of precursor concentration on crystalline morphologies and particle sizes of electrospun WO_3 nanofibers. **Ceramics International**, v. 40, n. 5, p. 6759-6764, 2014.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/ TiO_2 , UV/ H_2O_2 , UV/ H_2O_2/Fe^{2+} processes - a comparative study. **Separation and Purification Technology**, v. 48, n. 3, p. 297-303, 2006.

NAKAMURA, L. K. O.; VAZ, J. M. Influência do tipo de ácido e tempo de envelhecimento na atividade fotocatalítica de filmes finos de TiO_2 . **Química Nova**, v. 34, n. 7, p.1173-1176, 2011.

PINTO, L. K. A. **Estudo da degradação do diclofenaco em meio aquoso: fotólise vs fotocatalise heterogênea (TiO_2/UV)**. 2013. 105 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

RAMANA, C. V et al. Structural stability and phase transitions in WO_3 thin films. **The Journal of Physical Chemistry. B**, v. 110, n. 21, p. 10430-10435, 2006.

SADAHIRA, C. M. **Síntese, caracterização e avaliação do perfil de liberação *in vitro* de hidrogéis do álcool polivinílico pH sensitivos processados por métodos físico-químicos.** 2007. 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

SALMAOUI, S. et al. Hexagonal nanorods of tungsten trioxide: Synthesis, structure, electrochemical properties and activity as supporting material in electrocatalysis. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 19, p. 8223-8229, 2011.

SANTATO, C. et al. Crystallographically oriented mesoporous WO₃ films: synthesis, characterization, and applications. **Journal of the American Chemical Society**, v.123, n. 43 p. 10639-10649, 2001.

SENGUTTUVAN, T. D. et al. Gas sensing properties of nanocrystalline tungsten oxide synthesized by acid precipitation method. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 150, n. 1, p. 384-388, 2010

SONGARA, S. et al. Tuning of crystal phase structure in hydrated WO₃ nanoparticles under wet chemical conditions and studies on their photochromic properties. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 73, n. 7, p. 851-857, 2012.

SUI, C. et al. Fabrication of tungsten oxide microfibers with photocatalytic activity by electrospinning from PVA/H3PW12O40 gel. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 20, p. 8600-8604, 2011.

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

YAN, A. et al. Synthesis, formation mechanism and illuminated sensing properties of 3D WO₃ nanowall. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 495, n. 1, p. 88-92, 2010.

VIANNA, V. B.; TÔRRES, A. R.; AZEVEDO, E. B. degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova**, v.31, n. 6, p. 1353-1358, 2008.

XIMENES, E. S. **Álcool polivinílico (PVA) como dielétrico de porta em eletrônica orgânica.** 2014. 77 f. Dissertação (Mestrado em Microeletrônica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

ZHENG, H. et al. Nanostructured Tungsten Oxide - Properties, Synthesis, and Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 12, p. 2175-2196, 2011.