



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102018075168-9 A2



(22) Data do Depósito: 05/12/2018

(43) Data da Publicação Nacional: 16/06/2020

(54) **Título:** FILME COMPREENDENDO FIBRAS DE TiO_2 DOPADO COM H_2WO_4 OU TiO_2 DOPADO $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PROCESSO DE OBTENÇÃO E USO DO FILME

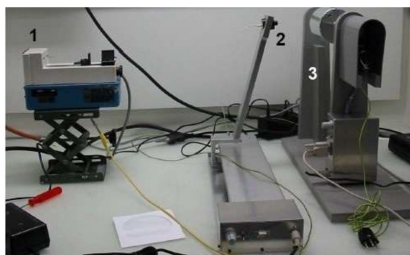
(51) **Int. Cl.:** B01J 21/06; B01J 35/00; D01D 5/00; D01D 5/06.

(52) **CPC:** B01J 21/063; B01J 35/004; D01D 5/0007; D01D 5/06; C02F 2305/10.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) **Inventor(es):** LUANA GÓES SOARES DA SILVA; ANNELISE KOPP ALVES.

(57) **Resumo:** A presente invenção descreve um filme compreendendo fibras de TiO_2 dopado com H_2WO_4 ou $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtido através da técnica de spin-coating a partir das fibras obtidas por electrospinning. Especificamente, a presente invenção compreende um filme útil como fotodegradador de compostos orgânicos para o tratamento de efluentes. A presente invenção situa-se nos campos da química, engenharia ambiental, nanotecnologia e engenharia de materiais.



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

FILME COMPREENDENDO FIBRAS DE TiO_2 DOPADO COM H_2WO_4 OU TiO_2 DOPADO $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PROCESSO DE OBTENÇÃO E USO DO FILME

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção descreve um filme compreendendo fibras de TiO_2 dopado com H_2WO_4 ou $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtido através da combinação técnicas de *electrospinning* e *spin-coating*, útil como fotodegradador de compostos orgânicos para o tratamento de efluentes ou como conversor de energia. A presente invenção situa-se nos campos da química, engenharia ambiental, nanotecnologia e engenharia de materiais.

Antecedentes da Invenção

[0002] No mundo atual observamos que os recursos naturais (águas residuárias, efluentes industriais e domésticos, o ar atmosférico e o meio ambiente de uma forma geral) encontram-se cada vez mais contaminados por compostos orgânicos e, diante disso, buscam-se constantemente mecanismos sustentáveis de tratamento desses recursos a fim de degradar esses compostos. No Estado da técnica é relatado o uso de óxidos metálicos semicondutores com capacidade de fotodegradação de compostos orgânicos.

[0003] Um exemplo é o TiO_2 na qualidade de semicondutor mais utilizado na fotocatalise heterogênea por sua eficiência na decomposição de poluentes da água, do ar, bactérias células cancerígenas e na degradação de compostos orgânicos tóxicos. Entretanto, as capacidades fotocatalíticas do TiO_2 se mostram ativas somente em 3% do espectro solar limitando sua utilização. Adicionalmente, diversos métodos de obtenção de fibras são relatados no Estado da técnica entre eles método de sol-gel; hidrotérmico, *dry spinning*, *solid state melt spinning* e *hand drawing*.

[0004] Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

[0005] O documento KR101183745B1 - *Fabrication of SnO₂ nanoparticle embedded TiO₂ nanofibers by electrospinning and photocatalytic application under UV light*, revela um método de obtenção de nanofibras de dióxido de carbono contendo nanopartículas de óxido de estanho. O método compreende as etapas de preparação de uma solução de mistura contendo precursor de dióxido de titânio e precursor de óxido de estanho, polímeros e ácido acético. Em seguida, é realizado o *electrospinning* da solução contendo o precursor de óxido de dióxido de titânio e óxido de estanho, nanofibra do polímero, a indução da hidrólise do precursor de dióxido de titânio/óxido de estanho, nanofibra do precursor/polímero sob a presença de umidade para formar dióxido de titânio e a ligação covalente do grupo hidroxila e do precursor de óxido de estanho. Por fim o tratamento térmico das nanofibras à temperatura entre 400°C a 550°C. As nanofibras obtidas possuem a propriedade de fotocatalise e são utilizadas na degradação de compostos orgânicos. Entretanto no documento KR101183745B1 é revelado apenas a síntese das fibras por *electrospinning*, enquanto que a presente invenção apresenta estas fibras junto com outros reagentes para a obtenção de filmes por *spin-coating*.

[0006] O documento US6733715 - *Fabrication of hollow ceramics fibers using unidirectionally oriented organic fibers prearranged based on electrostatic means* revela um método de fabricação de fibras cerâmicas ocas com poros de estrutura oca, de escala micrométrica orientadas unidirecionalmente. O método compreende as seguintes etapas: dispersão de fibras orgânicas em um líquido dielétrico; sob o líquido dielétrico é aplicada uma alta voltagem para promover o alinhamento eletrostático das fibras e produzir o acúmulo dessas orientadas unidirecionalmente; usando o acúmulo das fibras como molde e mergulhando-as em uma solução base de cerâmica. Por fim removendo o molde por tratamento com aquecimento ou um solvente orgânico para formar as fibras de cerâmica ocas.

[0007] O documento KR101164000 - *Hybrid nanostructure thin film type photocatalyst* revela um fotocalisador nanoestruturado híbrido de película fina

que inclui uma película fina nanoestruturada de dióxido de carbono - titânio híbrido ou uma película fina nanoestruturada de dióxido de titânio prata. O método utilizado para obter a dita película compreende a técnica de sol-gel. De acordo com o documento o processo ocorre pela preparação de uma solução de micela reversa dissolvendo um copolímero dibloco anfifílico. Posteriormente, o precursor de titânio é dissolvido num solvente para obtenção de uma solução precursora de sol-gel. As duas soluções são misturadas e revestidas por rotação obtendo-se uma película fina de copolímero dibloco de dióxido de titânio. O raio ultravioleta é irradiado para preparação do filme fino e por fim é realizado o tratamento térmico com o objetivo de carbonizar ou eliminar o copolímero dibloco.

[0008] O documento WO2012161660 *Method of transferring thin films* revela um método para transferir um filme de um primeiro substrato para um segundo substrato. O método compreende as seguintes etapas: fornecimento de uma estrutura de transferência ao filme fino em uma superfície no primeiro substrato sendo que a estrutura de transferência compreende uma camada de suporte e uma camada de contato de filme, em que a estrutura de transferência entra em contato com o filme; remoção do primeiro substrato para obter a estrutura de transferência com o filme fino em contato com a camada de contato do filme; contatação da estrutura de transferência obtida com uma superfície de um segundo substrato; e remoção da camada de contato de filme transferindo assim a película fina para a superfície do segundo substrato.

[0009] Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

[0010] Sendo que, a solução aqui proposta soluciona a inexistência até o presente momento de métodos de tratamento que sejam eficientes e alternativos ao mesmo tempo no tratamento de recursos naturais poluídos.

Sumário da Invenção

[0011] Dessa forma, a presente invenção resolve os problemas constantes no estado da técnica a partir de um filme compreendendo fibras de TiO_2 ou de TiO_2 dopadas com precursores de tungstênio, H_2WO_4 (ácido túngstico) ou $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tungstato de sódio di hidratado) obtidas por *electrospinning* e empregadas nas soluções precursoras utilizadas no processo de obtenção do filme por *spin-coating* sendo que o dito filme possui propriedades fotocromáticas e fotocatalíticas que permitem sua utilização como fotodegradador de compostos orgânicos em tratamento de efluentes ou como conversor de energia solar. O uso das fibras obtidas por *electrospinning* é vantajoso a medida que essa é uma técnica versátil, simples, eficiente e de fácil manuseio o que não ocorre com as demais técnicas citadas no Estado da técnica como sol-gel.

[0012] A presente invenção tem como conceitos inventivos os seguintes objetos:

[0013] A presente invenção tem como primeiro objeto um filme que compreende fibras de TiO_2 dopado com H_2WO_4 ou TiO_2 dopado $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

[0014] A presente invenção tem como segundo objeto o processo de obtenção do filme que compreende as seguintes etapas:

- a) preparação de soluções precursoras;
- b) obtenção das fibras por *eletrospinning*;
- c) tratamento térmico das fibras obtidas na etapa (b);
- d) preparação de dispersão das fibras;
- e) obtenção do filme por *spin-coating*.

[0015] A presente invenção tem como terceiro objeto um filme que compreende fibras de TiO_2 dopado com H_2WO_4 ou TiO_2 dopado $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtido a partir pelo processo definido acima.

[0016] A presente invenção tem como quarto objeto o uso do filme como fotodegradador de compostos orgânicos.

[0017] A presente invenção tem como quinto objeto o uso do filme como

conversor de energia solar.

[0018] A presente invenção tem como sexto objeto fibras que compreendem TiO_2 dopado com H_2WO_4 ou TiO_2 dopado $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

[0019] Dentre os nanomateriais, as fibras são as nanoestruturas unidimensionais que mais têm chamado atenção, devido a sua: flexibilidade, propriedades ópticas, capacidade de interação com outras áreas da ciência, como; materiais, biologia, física, química e medicina, entre outras. Esta relação multidisciplinar promove o desenvolvimento de novas técnicas de produção, possibilitando o emprego destas fibras em catálises, células solares, células combustíveis, membranas, baterias de hidrogênio, materiais estruturais que requerem elevada resistência mecânica, nanoeletrônicos, sensores, em dispositivos ópticos e magnetos eletrônicos, engenharia de tecidos e biossensores

[0020] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e serão descritos em detalhadamente a seguir.

Breve Descrição das Figuras

[0021] São apresentadas as seguintes figuras:

[0022] A figura 1 mostra um sistema de *electrospinning* utilizado no LACER para a síntese das fibras. Carrega-se uma seringa com a solução precursora em questão (1-2). O ajuste de seu fluxo na bomba de injeção (1) que estão conectadas ao capilar (agulha) que por sua vez está diretamente conectado a fonte de alimentação de alta tensão (2), conecta-se o cabo terra ao coletor (3), ajusta-se a tensão a ser aplicada. Depois de todas estas etapas, ligou-se a bomba de infusão (1), a fonte de alimentação de alta tensão (2) e o sistema de aterramento do coletor (3), a partir do qual gotas da solução polimérica começaram a se formar e serem ejetadas da ponta do capilar (agulha) na direção do coletor cilíndrico. A aquisição das fibras no coletor se inicia durante 4 horas. As fibras foram coletadas a cada 30 minutos.

[0023] A Figura 2 mostra as etapas do processo de *spin-coating* na obtenção de

filmes.

[0024] A Figura 3 mostra a concentração relativa do corante alaranjado de metila na presença dos filmes contendo as fibras de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tratadas a 700, 750 e 800°C respectivamente. Pelos resultados do gráfico das 4 amostras de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ utilizadas 3 foram capazes de mineralizar completamente o corante alaranjado de metila comprovando a efetividade dos filmes.

[0025] A Figura 4 mostra o resultado do ensaio fotocatalítico utilizando o filme contendo fibras de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tratadas a 750 °C. Pela análise da imagem pode-se observar que o filme de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ contendo fibras tratadas a 750 °C degrada totalmente o corante, pois a coloração alaranjada da solução diminui gradativamente com o tempo de exposição à radiação UV-A.

[0026] A Figura 5 mostra as curvas de reflectância dos filmes de TiO_2 -P25, de TiO_2 sem dopagem, de TiO_2/WO_3 e de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidos por *spin-coating*. As amostras utilizadas foram as que continham fibras tratadas a 750 °C. Pelo gráfico pode-se concluir que os filmes de TiO_2 -P25, TiO_2 , TiO_2/WO_3 e de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, apresentaram uma diferença de cor crescente entre 400 e 700 nm e tiveram reflexão mínima (400 nm) em: 52,76%, 77,17%, 82,06% e 86,46% respectivamente. A reflexão máxima (700 nm) ocorreu em: 64,9%, 89,9%, 97,3% e 99,19%, respectivamente.

[0027] A Figura 7 mostra o difratograma das amostras com precursor de titânio.

[0028] A Figura 8 mostra um difratograma das amostras de TiO_2/WO_3 .

[0029] A Figura 9 mostra um difratograma das amostras contendo $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

[0030] A Figura 10 mostra curvas de TGA das amostras STT de TiO_2 e de TiO_2 contendo $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

[0031] A Figura 11 mostra a curva de TGA das amostras de TiO_2 STT contendo H_2WO_4 .

[0032] A Figura 12 mostra imagens de MEV EDS dos filmes de TiO_2 .

[0033] A Figura 13 mostra imagens de MEV EDS dos filmes de TiO_2/WO_3 .

[0034] A Figura 14 mostra imagens de MEV EDS dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

[0035] A Figura 15 mostra FTIR das amostras sintetizadas: (a) TiO_2 ; (b) TiO_2/WO_3 e (c) $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4$.

Descrição Detalhada da Invenção

[0036] Aqui, serão relatados filmes compreendendo fibras de TiO_2 ou de TiO_2 dopadas com H_2WO_4 ou $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que apresentam propriedades fotocromicas e fotocatalíticas correlacionadas, úteis como fotodegradador de compostos orgânicos em tratamento de efluentes e/ou como conversor de energia solar.

[0037] Primeiramente foram sintetizadas as fibras de TiO_2 , TiO_2/WO_3 e de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pela técnica de *electrospinning* a partir de soluções precursoras preparadas com propóxido de titânio, polivinilpirrolidona 10%, ácido acético glacial, peróxido de hidrogênio, ácido tungstico e tungstato de sódio di hidratado. Em seguida, as fibras foram tratadas termicamente em temperaturas de 650 a 800°C e a essas foram adicionados 8 mL de etanol anidro, 0,8 mL de acetilacetona, 0,1 mL de Triton X-100 e 0,4 g de polivinilbutiral para o preparo das soluções que foram depositadas sobre as placas de vidro para obtenção dos filmes pela técnica de *spin-coating*.

[0038] Após a obtenção dos filmes semicondutores para fotocatalise heterogênea foram realizados ensaios de degradação do corante alaranjado de metila na presença dos filmes e testes de colorimetria para verificar a propriedade fotocatalítica e fotocromica, respectivamente. O alaranjado de metila, um composto orgânico, é um corante aniônico pertencente ao grupo dos azocorantes, amplamente utilizado em fotocatalise heterogênea. Corantes do grupo "AZO" certamente representam a maior e mais importante classe de corantes sintéticos produzidos atualmente. Segundo a literatura, compostos

orgânicos são substâncias químicas que possuem em sua estrutura carbono e ligações covalentes C-H, ou substâncias que sejam derivadas destas. Como o alaranjado de metila se enquadra nesta definição, pois possui fórmula molecular de $C_{16}H_{19}N_3NaO_3S$ e massa molecular de 356,395130 g/mol, é mais que justificada a sua utilização como indicador de eficiência de degradação, para posteriormente ser aplicado ao tratamento de efluentes.

[0039] Nos ensaios verificou-se que os filmes de $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ degradaram completamente o corante alaranjado de metila e ao mesmo tempo refletiram 100% da luz UV-A incidente. Esses resultados permitiram concluir que os filmes apresentam propriedades influentes, protagonizadas principalmente pelo TiO_2 dopado com WO_3 devido a semelhança das características químicas e físicas desses materiais quando ativados opticamente corroborando com a aplicação desses filmes na fotodegradação de compostos orgânicos em tratamento de efluentes e descontaminação do ambiente, e ainda como conversores de energia solar.

[0040] Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta um filme que compreende fibras de TiO_2 dopado com H_2WO_4 ou TiO_2 dopado $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$.

[0041] Em um segundo objeto a presente invenção apresenta o processo de obtenção do filme que compreende as seguintes etapas:

- a) preparação de soluções precursoras;
- b) obtenção das fibras por *electrospinning*;
- c) tratamento térmico das fibras obtidas na etapa (b);
- d) preparação de dispersão das fibras;
- e) obtenção do filme por *spin-coating*.

[0042] Em uma realização, a etapa (a) compreende a preparação da solução de TiO_2 pela mistura de propóxido de titânio (TiP), solução alcoólica com 10% em peso de polivinilpirrolidona (PVP).

[0043] Em uma realização, a etapa (a) compreende a preparação da solução de TiO_2/WO_3 pela mistura da solução de TiO_2 , peróxido de hidrogênio e H_2WO_4 por agitação magnética por 15 minutos.

[0044] Em uma realização, a etapa (a) compreende a preparação da solução de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pela mistura da solução de TiO_2 , peróxido de hidrogênio e $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sob agitação magnética por 15 minutos.

[0045] Em uma realização, a solução de TiO_2 compreende 2,5 mL de propóxido de titânio (TiP); 2 mL de ácido acético glacial e 5 mL de uma solução alcoólica contendo 10% em peso de polivinilpirrolidona (PVP).

[0046] Em uma realização, a solução de TiO_2/WO_3 compreende a solução de titânio preparada previamente, 1 mL de peróxido de hidrogênio e 0,10 g de H_2WO_4 .

[0047] Em uma realização, a solução de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ compreende a solução de titânio preparada previamente, 1 mL de peróxido de hidrogênio e 0,10 g de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

[0048] Em uma realização, o processo de obtenção do filme compreende a técnica de *electrospinning* na etapa (b) em que uma seringa plástica é conectada a uma agulha hipodérmica de aço inox preenchida com as soluções precursoras obtidas na etapa (a) sendo a distância entre a agulha e o coletor cilíndrico rotativo de 12 cm, a tensão aplicada de 13,5 kV e vazão de 1,8 mL/h.

[0049] Em uma realização, a etapa (b) compreende a coleta das fibras a cada 30 minutos durante 4 horas.

[0050] Em uma realização, a etapa (c) compreende o tratamento térmico das fibras obtidas na etapa (b), realizado em forno elétrico a temperaturas de 650 a 800°C, com patamar de 1 hora e taxa de aquecimento de 1,4°C/min.

[0051] Em uma realização, a etapa (d) compreende dispersão da mistura de 0,25 g das fibras tratadas termicamente em 8,0 mL de etanol anidro e 0,8 mL de acetilacetona em ultrassom por 10 min seguida da adição de 0,1 mL de Triton X-100 e 0,4 g de polivinilbutiral mantidos sob agitação magnética por 10 minutos.

[0052] Em uma realização, a etapa (e) compreende a obtenção do filme por *spin-coating* pela deposição de 5 gotas de uma das soluções de fibra sobre uma placa de vidro (1cm x 2 cm) recobertas com FTO (*Fluorine-Doped Tin*

Oxide, XOP Glass) e fixadas ao equipamento com rotação de 800 RPM por 30 s.

[0053] Em um terceiro objeto a presente invenção apresenta um filme que compreende fibras de TiO_2 dopado com H_2WO_4 ou TiO_2 dopado $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtido a partir do processo descrito acima.

[0054] Em um quarto objeto a presente invenção apresenta o uso do filme como fotodegradador de compostos orgânicos.

[0055] Em uma realização, o uso do dito filme em tratamento de efluentes.

[0056] Em um quinto objeto a presente invenção apresenta o uso do filme como conversor de energia solar.

[0057] Em um sexto objeto a presente invenção apresenta fibras que compreendem TiO_2 dopado com H_2WO_4 ou TiO_2 dopado $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

[0058] Em uma realização, o processo de obtenção do filme compreende a etapa (b) em que a obtenção das fibras é pela técnica de *electrospinning*.

[0059] A presente invenção apresenta como vantagens a obtenção de filmes por *spin-coating* a partir de uma solução de fibras obtidas por *electrospinning*, técnica de fácil manuseio, procedimento versátil simples e eficiente evitando etapas longas e complexas. Além disso, o filme obtido correlaciona propriedades fotocatalíticas e fotocromicas, fenômenos não relatados em conjunto no Estado da técnica.

Exemplos

[0060] Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

Exemplo 1 - Obtenção do filme

[0061] A concretização da invenção inicia-se pela produção dos 3 tipos de fibras. São elas: fibra de TiO_2 , de TiO_2 dopadas com H_2WO_4 ou com $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

[0062] As principais etapas para obtenção das fibras são:

i) Preparação das soluções precursoras (sem aquecimento):

[0063] Solução de TiO_2 – Foram misturados 2,5 mL de propóxido de titânio (TiP); 2 mL de ácido acético glacial e 5 mL de uma solução alcoólica contendo 10% em peso de polivinilpirrolidona (PVP).

[0064] Solução de TiO_2/WO_3 – À solução contendo titânio preparada previamente foram adicionados 1 mL de peróxido de hidrogênio e 0,10 g de H_2WO_4 e essa solução foi mantida sob agitação magnética por 15 minutos.

[0065] Solução de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – À solução inicial contendo titânio foram adicionados 1 mL de peróxido de hidrogênio e 0,10 g de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sob agitação magnética por 15 minutos.

ii) Electrospinning

[0066] Para a obtenção de fibras pelo processo de *electrospinning* (Figura 1), uma seringa plástica (marca BD) de 5 mL conectada a uma agulha hipodérmica de aço inox de 1 mm de diâmetro interno foi preenchida com a solução precursora de TiO_2 , de TiO_2/WO_3 ou de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A seringa foi preenchida com a solução em questão, uma de cada vez, ou seja, quando terminava uma formulação dava-se início ao preenchimento da seringa com a outra solução. O capilar (agulha) foi conectado à fonte de alta tensão. A distância entre a ponta da agulha e de um coletor cilíndrico rotativo revestido por uma folha de papel alumínio foi de 12 cm (colocado sobre o coletor cilíndrico para facilitar a remoção das fibras formadas). O coletor cilíndrico de alumínio de 100 mm de diâmetro fica girando em torno do seu próprio eixo na velocidade de 90 rpm durante a síntese das fibras. O coletor foi conectado ao sistema de aterramento da fonte de potencial. Aplicou-se uma tensão de 13,5 kV entre a agulha e o coletor. Uma bomba de infusão (KD Scientific) controlou o fluxo da solução precursora com vazão de 1,8 mL/h. A bomba de infusão manteve constante o fluxo de solução ejetado pelo capilar. As fibras foram coletadas a cada 30 minutos, durante o período de 4 horas para cada formulação.

iii) Tratamento térmico das fibras obtidas por *electrospinning*:

[0067] As fibras obtidas na etapa (ii) foram submetidas a um tratamento térmico em um forno elétrico (Sanchis) em temperaturas de 650, 700, 750 ou 800 °C, com patamar de 1 hora e taxa de aquecimento de 1,4 °C/min, a fim de remover o material polimérico e formar fases cristalinas.

iv) Preparo de dispersões das fibras e do padrão P25

[0068] Antes da deposição das soluções sobre as placas de vidro, as mesmas foram lavadas com uma solução de acetona e água a 80 %v/v. Após o término da lavagem das placas de vidro, estas foram levadas a um banho ultrassônico por 15 minutos e depois secas com folhas de papel absorvente.

[0069] Os reagentes utilizados na preparação das amostras foram: 8 mL de etanol anidro, 0,8 mL de acetilacetona (Sigma-Aldrich); 0,1 mL de Triton X-100 (Sigma-Aldrich) e 0,4 g de polivinilbutiral (PVB).

[0070] Primeiramente foram misturados 0,25 g do padrão TiO₂ (Evonik-pó comercial) ou das fibras tratadas termicamente a 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C em 8 mL de etanol anidro e 0,8 mL de acetilacetona. As misturas foram dispersas em um ultrassom por 10 minutos. Após este período foram adicionados os outros reagentes; 0,1 mL de Triton X-100 e 0,4 g de polivinilbutiral, que foram mantidos sob agitação magnética por 10 minutos.

v) Spin-coating

[0071] Primeiramente foram misturados em um béquer 0,25 g do padrão TiO₂ (Evonik-pó comercial) ou das fibras de TiO₂, TiO₂/WO₃ e de TiO₂/Na₂WO₄.2H₂O sintetizadas por *electrospinning* e tratadas termicamente a 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C em 8 mL de etanol anidro e 0,8 mL de acetilacetona. As misturas foram colocadas em um ultrassom por 10 minutos. Após este período foram adicionados os outros reagentes; 0,1 mL de Triton X-100 e 0,4 g de polivinilbutiral, que foram mantidos sob agitação magnética por 10 minutos. As misturas foram feitas separadamente, ou seja, uma de cada vez. Totalizando 13 soluções. Uma solução contendo o 0,25 g do padrão TiO₂ (Evonik-pó comercial) e os demais reagentes, 4 soluções contendo 0,25 g das fibras de TiO₂ (em questão: primeiro as fibras tratadas a 650 °C, depois as

fibras tratadas a 700 °C, e assim sucessivamente até preparar-se a solução contendo as fibras tratadas a 800 °C) acrescida dos demais reagentes supracitados, 4 soluções contendo 0,25 g das fibras de TiO_2/WO_3 (em questão: primeiro as fibras tratadas a 650 °C, depois as fibras tratadas a 700 °C, e assim sucessivamente até preparar-se a solução contendo as fibras tratadas a 800 °C) acrescida dos demais reagentes supracitados e 4 soluções contendo 0,25 g das fibras de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (em questão: primeiro as fibras tratadas a 650 °C, depois as fibras tratadas a 700 °C, e assim sucessivamente até preparar-se a solução contendo as fibras tratadas a 800 °C) acrescida dos demais reagentes supracitados.

[0072] Os filmes foram obtidos através da deposição de 5 gotas de cada uma das 13 soluções preparadas anteriormente sobre placas de vidro (1 cm x 2 cm) recobertas com FTO (*Fluorine-Doped Tin Oxide*, XOP Glass). Estas placas de vidro foram fixadas com fita dupla face no lugar apropriado do equipamento para o início do processo de *spin-coating* (Figura 2). O equipamento utilizado foi um (TC 100 Spin Coater) com uma rotação de 800 RPM por 30 s.

[0073] A técnica de *spin-coating* baseia-se na deposição de gotas da solução precursora inicial sobre a superfície de um substrato que é submetido a movimentos de rotação em torno de seu próprio eixo, gerando velocidade em relação ao substrato e escoando o líquido para suas extremidades. Na sequência, o líquido atinge a extremidade do substrato e é removido sob a forma de gotículas. Por fim, o processo de evaporação do solvente termina, resultando na formação dos filmes.

[0074] A Figura 2 é apresentada o *Spin-coating*, técnica utilizada para a deposição de filmes finos, na proteção de metais e polímeros, circuitos elétricos, sistemas ópticos integrados, entre outros. Baseia-se na deposição de gotas da solução precursora inicial sobre a superfície de um substrato que é submetido a movimentos de rotação, gerando velocidade em relação ao substrato e escoando o líquido para suas extremidades. O substrato gira em torno de um eixo, que deve ser perpendicular à região de recobrimento. Na

sequência, o líquido atinge a extremidade do substrato e é removido sob a forma de gotículas. A taxa de remoção do excesso de líquido diminui, a viscosidade aumenta elevando também a concentração de partículas não voláteis. Por fim, o processo de evaporação do solvente termina, resultando na formação dos filmes. A evaporação dos solventes mais voláteis no instante da aplicação facilita a ocorrência dos processos de hidrólise e condensação, originados no contato com a umidade do ar local.

Exemplo 2 – Experimento de Fotocatálise

[0075] A fotocatálise ou a fotocatálise heterogênea é um dos processos oxidativos avançados que através da ação de um fotocatalisador aumenta a velocidade de uma reação na fotodegradação de compostos orgânicos. O princípio de ação da fotocatálise se baseia na absorção de fótons de luz ultravioleta, visível ou infravermelho, pelos fotocatalisadores que geram os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que reagem com oxigênio, originando reações de degradação.

[0076] O processo de fotocatálise foi realizado em um reator fotocatalítico (Figura 6), de vidro *pyrex*, onde a radiação foi proporcionada por 12 lâmpadas negras UV-A, de 8 W cada, modelo Flúor BLB T5 e da marca *Sadokin*. As lâmpadas estão dispostas em dois semi-cilindros, que possuem superfície interna refletora. Os demais componentes do reator fotocatalítico compreendem um agitador magnético, um sistema de aeração de ar comprimido e um banho termostático. As amostras foram retiradas do frasco reator (Figura 6) através de um canal fechado por um septo de silicone. A circulação de água foi realizada de forma constante, pela parte externa do frasco, possibilitando assim, manter a temperatura do ensaio fixa em 30 °C. O frasco possui também uma tampa com um prolongamento com ponta porosa para borbulhar o ar comprimido no interior do líquido. Para a realização dos ensaios de fotocatálise, utilizou-se 125 mL de uma solução contendo 20 ppm de alaranjado de metila, transferidos para um reator fotocatalítico e o sistema de luz ultravioleta foi ligado.

[0077] A seguir a placa de vidro contendo o filme a ser estudado foi imobilizada dentro do reator. Antes do início de cada ensaio foi coletada uma alíquota de 4 mL da solução, definida como amostra inicial de referência (absorbância indicativa de concentração igual a 100% alaranjado de metila; tempo de reação de zero minutos). Esta primeira alíquota foi retirada antes da aplicação do sistema de luz, da circulação de água e do borbulhamento de ar. Após o início de cada ensaio, foram retiradas, com uma seringa, alíquotas de 4 mL, em intervalos de 15 minutos, filtradas em filtro de 0,2 μm , e transferidas para cubetas de PMMA. Em seguida, as alíquotas foram analisadas por um espectrofotômetro (Cary 5000, Agilent, com acessório UMA).

[0078] Através da análise do experimento de fotocatalise concluiu-se que os filmes contendo fibras de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tratadas a 700, 750 e 800 $^\circ\text{C}$, respectivamente, foram as amostras mais eficazes na degradação do corante alaranjado de metila já que 3 das 4 amostras de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ utilizadas na degradação do corante alaranjado de metila foram capazes de mineralizar completamente este corante (Figura 3).

[0079] Na Figura 3 para a construção de um gráfico da atividade fotocatalítica, foi avaliada a eficiência dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na degradação do corante alaranjado de metila, durante a exposição à radiação ultravioleta. O gráfico foi plotado no excel depois das cubetas de PMMA contendo alíquotas de 4 mL da solução contendo o filme imobilizado sobre o corante alaranjado de metila serem analisadas por espectrofotometria. Foi realizado com base na relação C/C_0 , onde C é a concentração molar da solução aquosa de corante em presença do catalisador no tempo da análise e C_0 é a concentração molar inicial da solução aquosa de corante sem a presença do catalisador.

Exemplo 3 – Ensaio de Fotocatálise heterogênea

[0080] Para realizar o ensaio de fotocatalise heterogênea foram utilizadas cubetas de PMMA (metacrilato óptico) contendo 4 mL de uma solução de 20 ppm do corante alaranjado de metila e o filme de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ imobilizado.

[0081] Através da análise das cubetas (Figura 4) pode-se concluir que o filme de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ contendo fibras tratadas a $750\text{ }^\circ\text{C}$ degrada totalmente o corante, pois a coloração alaranjada da solução diminui gradativamente com o tempo de exposição à radiação UV-A. Esse resultado ratifica o uso desse filme como semicondutor em fotocatalise heterogênea e a possível produção em escala comercial, como fotodegradador de compostos orgânicos, no tratamento de efluentes e descontaminação do ambiente.

[0082] O processo de fotocatalise foi realizado em um reator fotocatalítico (Figura 6), de vidro *pyrex*, onde a radiação foi proporcionada por 12 lâmpadas negras UV-A, de 8 W cada, modelo Flúor BLB T5 e da marca *Sadokin*. As lâmpadas estão dispostas em dois semi-cilindros, que possuem superfície interna refletora. Os demais componentes do reator fotocatalítico compreendem um agitador magnético, um sistema de aeração de ar comprimido e um banho termostático.

[0083] As amostras foram retiradas do frasco reator (Figura 6) através de um canal fechado por um septo de silicone. A circulação de água foi realizada de forma constante, pela parte externa do frasco, possibilitando assim, manter a temperatura do ensaio fixa em $30\text{ }^\circ\text{C}$. O frasco possui também uma tampa com um prolongamento com ponta porosa para borbulhar ar comprimido no interior do líquido.

[0084] Para a realização dos ensaios de fotocatalise, utilizou-se 125 mL de uma solução contendo 20 ppm de alaranjado de metila, transferidos para um reator fotocatalítico e o sistema de luz ultravioleta foi ligado. A seguir a placa de vidro contendo o filme a ser estudado foi imobilizada dentro do reator.

[0085] Antes do início de cada ensaio foi coletada uma alíquota de 4 mL da solução, definida como amostra inicial de referência (absorbância indicativa de concentração igual a 100% alaranjado de metila; tempo de reação de zero minutos). Esta primeira alíquota foi retirada antes da aplicação do sistema de luz, da circulação de água e do borbulhamento de ar.

[0086] Após o início de cada ensaio, foram retiradas, com uma seringa,

alíquotas de 4 mL, em intervalos de 15 minutos, filtradas em filtro de 0,2 µm, e transferidas para cubetas de PMMA. Em seguida, as alíquotas foram analisadas por um espectrofotômetro (Cary 5000, Agilent, com acessório UMA).

[0087] A figura 4 apresenta um exemplo típico de como é realizado o ensaio de fotocatalise heterogênea no Lacer. É a aparência das cubetas contendo alíquotas de 4 mL da solução contendo o filme imobilizado sobre o corante alaranjado de metila durante 90 minutos de exposição à radiação ultravioleta, após o término da análise fotocatalítica.

Exemplo 4 – Ensaio de fotocromismo

[0088] O fotocromismo de todas as amostras foi determinado por colorimetria, utilizando um espectrofotômetro, e descrito com base na formação de centros de cor, por meio da geração de vacâncias de O₂. Os valores de reflectância dos filmes foram obtidos através da construção de um gráfico contendo os dados registrados pelo espectrofotômetro. No espectrofotômetro cada um dos filmes, do padrão TiO₂ P25 Evonik, de TiO₂, de TiO₂/WO₃ e de TiO₂/Na₂WO₄.2H₂O foram colocados diretamente e prensados entre duas placas de vidro, utilizando-se como iluminante o D65, que corresponde à faixa espectral da luz do dia. Não foi necessária a preparação prévia das amostras. Os filmes foram analisados separadamente, ou seja, um de cada vez. A medição da cor refletida pela amostra simula um observador a 10°. Realiza-se a calibração do aparelho antes de dar início à análise, tendo dois pontos como referência, o zero e o branco padrão. O espectrofotômetro funciona em conjunto com um *software* que acompanha o equipamento.

[0089] O espectrofotômetro registra várias informações para cada análise, mas as mais úteis para definir o índice de cor são as do sistema CIE-Lab. Neste sistema, a cor é registrada como coordenada em um sistema de 3 eixos, sendo os eixos a* (vermelho e verde) e b* (amarelo e azul) variando entre valores positivos e negativos e, L* (luminescência) variando entre 0 a 100%. Valores negativos de a* representam influência do verde, valores positivos de a*

representam influência do vermelho. Valores negativos de b^* representam influência do azul e valores positivos de b^* representam influência do amarelo. No eixo L^* , 0% representa preto (ausência total de luz refletida) e 100% representa branco (reflexão total).

[0090] OBS: Vacância ou sítio vazio da rede é o mais simples dos defeitos pontuais, onde um átomo é retirado do sítio comumente preenchido. As vacâncias podem surgir durante a solidificação ou em decorrência de vibrações atômicas, que ocasionam as mudanças de posições dos átomos, a partir de seus sítios normais na rede.

[0091] Como os filmes de TiO_2 -P25, TiO_2 , TiO_2/WO_3 e de $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ manifestaram predominantemente as cores azul, azul, amarelo e amarelo, respectivamente, para fins de explanação foram escolhidas, uma amostra de cada filme contendo fibras tratadas a 750 °C.

[0092] As curvas de reflectância dos filmes de TiO_2 -P25, de TiO_2 sem dopagem, de TiO_2/WO_3 e de $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ obtidos por *spin-coating* (Figura 5) demonstram que os filmes de TiO_2 -P25, TiO_2 , TiO_2/WO_3 e de $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, apresentaram uma diferença de cor crescente entre 400 e 700 nm e tiveram reflexão mínima (400 nm) em: 52,76%, 77,17%, 82,06% e 86,46% respectivamente. Já a reflexão máxima (700 nm) ocorreu em: 64,9%, 89,9%, 97,3% e 99,19%, respectivamente.

[0093] Estas curvas foram plotadas no excel após o término das análises colorimétricas. O gráfico mostra o quanto os filmes são eficientes em refletir a luz ultravioleta incidente num determinado comprimento de onda. Estes dados colorimétricos foram fornecidos por um espectrofotômetro (Konica-Minolta, CM 2600 d) com uma esfera integrada a um filtro ultra-violeta. O espectrofotômetro utiliza o iluminante D65, que corresponde à faixa espectral da luz do dia. A medição da cor refletida pela amostra simula um observador a 10°. Realiza-se a calibração do aparelho antes de dar início à análise, tendo dois pontos como referência, o zero e o branco padrão.

[0094] Os dados são registrados por um *software* que acompanha o

equipamento. O equipamento registra várias informações para cada análise, mas as mais úteis para definir o índice de cor são as do sistema CIE-Lab. Neste sistema, a cor é determinada conforme os valores positivos ou negativos das coordenadas a^* (vermelho e verde) e b^* (amarelo e azul). O L^* define a luminescência variando entre 0 a 100%. Os valores negativos de a^* indicam a influência do verde, valores positivos de a^* indicam a influência do vermelho. Os valores negativos de b^* indicam a influência do azul e os valores positivos de b^* indicam a influência do amarelo. No eixo L^* , 0% representa preto (ausência total de luz refletida) e 100% representa branco (reflexão total).

Difração de Raios X (DRX)

[0095] Para as amostras contendo apenas o precursor de TiO_2 , Figura 7, observou-se que aqueles que continham fibras tratadas até a temperatura de 700 °C apresentaram a presença majoritária da fase cristalina anatase (JCPDS 01-078-2486), com o primeiro pico característico em $2\theta = 25,271^\circ$.

[0096] As amostras que continham fibras tratadas a partir de 750 °C formaram além da fase anatase, a fase rutilo (JCPDS 01-077-0442). O primeiro pico característico da fase rutilo aparece em aproximadamente $2\theta = 27,294^\circ$. Esse resultado foi de certa maneira esperado, pois sabe-se ocorre uma transição da fase cristalina anatase para rutilo, após a aplicação de um tratamento térmico entre 350 e 1175 °C. Porém, a temperatura em que ocorre esta transição de fases depende de vários fatores, como: presença de impurezas ou aditivos, a técnica empregada na síntese das amostras e atmosfera presente durante a transformação.

[0097] A Figura 7 apresenta os resultados de difração de raios X das amostras contendo as fibras com o precursor H_2WO_4 . Para as amostras tratadas até a temperatura de 650 °C foram identificadas as fases anatase (JCPDS 01-078-2486) e brookita (JCPDS 01-075-1582) para o TiO_2 com picos característicos em $2\theta = 25,271^\circ$ e $25,425^\circ$, respectivamente. Para o WO_3 foi detectada a fase monoclinica (JCPDS 00-032-1393), com primeiro pico característico em aproximadamente $2\theta = 23^\circ$, para as amostras tratadas a 800 °C. As amostras

tratadas a partir de 700 °C apresentaram para o TiO₂ além das fases anatase e brookita também a fase rutilo (JCPDS 01-077-0442), esta última com o primeiro pico característico em $2\theta = 27,294^\circ$.

[0098] As amostras de tungstato de sódio di hidratado tratadas até a temperatura de 700 °C, Figura 8, apresentaram a fase monoclinica para o WO₃ (JCPDS 00-032-1393), a fase anatase (JCPDS 01-078-2486) e brookita (JCPDS 01-075-1582) para o TiO₂. Para as amostras calcinadas a 750 °C foram identificadas as fases anatase e brookita para o TiO₂ e tetragonal (JCPDS 00-002-0414) para o WO₃, com o primeiro pico em $2\theta = 37,604^\circ$. Já as fibras calcinadas a 800 °C apresentaram as fases anatase, brookita e rutilo (JCPDS 01-077-0442) para o TiO₂ e predominância da fase tetragonal para o WO₃. O grupo Na(OH) apresentou a fase ortorrômbica (JCPDS 00-035-1009) identificado em todas as amostras tratadas entre 650 e 800 °C, com primeiro pico em aproximadamente $2\theta = 16^\circ$. As diferenças observadas na estrutura cristalina do WO₃, já eram esperadas, em razão da mistura de óxidos de titânio e tungstênio e da transição entre as fases monoclinica e tetragonal do WO₃, que ocorre com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Análise Termogravimétrica (TGA)

[0099] A Figura 10 mostra as curvas de perda de massa durante o ensaio de análise térmica, das amostras sem tratamento térmico (STT) de TiO₂ e de TiO₂ contendo Na₂WO₄.2H₂O. A curva de TGA das amostras de TiO₂ podem ser divididas em 3 zonas: a primeira perda de massa ocorre entre 36 °C e 204 °C e corresponde possivelmente à remoção de água adsorvida e de PVP. A segunda perda ocorre entre 204 °C e 522 °C e se deve possivelmente a vaporização e a calcinação dos compostos orgânicos. Na terceira e última zona, entre 522 °C e 1194 °C, não há mais perda de massa, visto que as amostras estão praticamente livres da presença de compostos orgânicos. As amostras de TiO₂ misturadas com Na₂WO₄.2H₂O apresentaram a primeira perda de massa entre 25 e 294°C, possivelmente em decorrência da volatilização da água, a segunda entre 294 e 459 °C, provavelmente

consequência da separação da estrutura de PVP, e, a terceira entre 459 e 874 °C, se refere a decomposição de PVP e a perda de compostos orgânicos presentes nas amostras. Acima de 874 °C a amostra não apresentou mais perda de massa.

[0100] A Figura 11 apresenta a curva de TGA das amostras STT de TiO_2 contendo H_2WO_4 . A perda de massa em 320 °C pode ser atribuída à remoção da água de hidratação e dos grupos hidroxilas (OH) aderidos à superfície de TiO_2 . Conforme observado no gráfico, a perda de massa desta amostra foi relativamente baixa, próximo de 2,384 %, o que está possivelmente associado a dificuldade em remover os grupos alcóxidos que não foram consumidos no processo de síntese, uma vez que os compostos orgânicos propóxido de titânio, polivinilpirrolidona (PVP) e álcool etílico são reagentes presentes nas amostras. A baixa perda de massa obtida está provavelmente associada à evaporação de água e a presença de compostos orgânicos nas amostras.

Microestrutura

[0101] O microscópio eletrônico de varredura (MEV) estava equipado com EDS (espectroscopia de espalhamento de energia dispersiva) que identificou a presença de átomos de titânio em diferentes regiões dos filmes de TiO_2 , tratados a temperatura de 700 °C e com ampliação de 20 μm . Conforme mostra a Figura 12.

[0102] A Imagem de (MEV) equipado com EDS dos filmes de TiO_2/WO_3 , tratados a temperatura de 700 °C e com ampliação de 5 μm . A espectroscopia de espalhamento de energia dispersiva (EDS) identificou a presença de átomos de titânio e tungstênio em diferentes regiões da amostra, conforme mostra a Figura 13.

[0103] A Figura 14 é uma imagem de MEV equipado com EDS dos filmes de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tratados a temperatura de 700 °C e com ampliação de 2 μm . A espectroscopia de espalhamento de energia dispersiva (EDS) indicou a existência de átomos de Na, W, Ti e O em todas as amostras desta composição, possivelmente provenientes dos precursores.

Presença de Grupos Funcionais

[0104] A Figura 15 (a-c) apresenta os espectros de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das amostras de TiO_2 e de TiO_2 contendo W utilizando H_2WO_4 e Na_2WO_4 , respectivamente. A banda existente entre 3400 cm^{-1} , presente em todas as amostras, revela a presença de grupos hidroxila (OH), provavelmente decorrente de água adsorvida na superfície das amostras. As bandas na faixa de $632\text{-}1049\text{ cm}^{-1}$ indicam a presença de ligações W-O e, as bandas na faixa de $594\text{-}1002\text{ cm}^{-1}$ correspondem às ligações Ti-O.

Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD)

[0105] A ERD determinou os valores de *band gap* das amostras que estão descritos na Tabela 1. Os valores de *band gap* foram bastante importantes na determinação do fotocromismo e da atividade fotocatalítica das amostras, pois quanto menor o *band gap* das amostras maior % de reflectância e atividade fotocatalítica das amostras.

Tabela 1. *Band gap* das amostras sintetizadas.

Amostra	Band gap (eV)
TiO₂ – STT	3,70
TiO ₂ – 650°C	3,50
TiO ₂ – 700°C	3,40
TiO ₂ – 750°C	3,35
TiO ₂ – 800°C	3,25
TiO₂/WO₃ – STT	3,18
TiO ₂ /WO ₃ – 650 °C	3,05
TiO ₂ /WO ₃ – 700 °C	2,95
TiO ₂ /WO ₃ – 750 °C	2,91
TiO ₂ /WO ₃ – 800 °C	2,89
TiO₂/Na₂WO₄ – STT	3,16
TiO ₂ /Na ₂ WO ₄ – 650 °C	3,04
TiO ₂ /Na ₂ WO ₄ – 700 °C	2,96
TiO ₂ /Na ₂ WO ₄ – 750 °C	2,91
TiO ₂ /Na ₂ WO ₄ – 800 °C	2,85

Usos e aplicações

[0106] O foco da presente invenção é na síntese de catalisadores para degradar compostos orgânicos. Os filmes podem ser utilizados como conversor de energia solar, assim como, na descontaminação ambiental, desodorização de ambientes, entre outros usos.

[0107] Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes, abrangidas pelo escopo das reivindicações a seguir.

Reivindicações

1. Filme **caracterizado por** compreender fibras de TiO_2 dopado com H_2WO_4 ou TiO_2 dopado $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2. Processo de obtenção de filme **caracterizado por** compreender as etapas:

- a) preparação de soluções precursoras;
- b) obtenção das fibras por *electrospinning*;
- c) tratamento térmico das fibras obtidas na etapa (b);
- d) preparação de dispersão das fibras;
- e) obtenção do filme por *spin-coating*.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pela etapa (a) compreender a preparação da solução de TiO_2 pela mistura de propóxido de titânio (TiP), solução alcoólica com 10% em peso de polivinilpirrolidona (PVP).

4. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pela etapa (a) compreender a preparação da solução de TiO_2/WO_3 pela mistura da solução de TiO_2 , peróxido de hidrogênio e H_2WO_4 por agitação magnética por 15 minutos.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pela etapa (a) compreender a preparação da solução de $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pela mistura da solução de TiO_2 , peróxido de hidrogênio e $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sob agitação magnética por 15 minutos.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 5, **caracterizado** pela técnica de *electrospinning* na etapa (b) compreender uma seringa plástica conectada a agulha hipodérmica de aço inox preenchida com uma das soluções precursoras sendo que a distância entre a agulha e o coletor cilíndrico rotativo é de 12 cm, a tensão aplicada é de 13,5 kV e a vazão de 1,8 mL/h.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pela etapa

(b) compreender a coleta das fibras a cada 30 minutos durante 4 horas.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 7, **caracterizado** pela etapa (c) ocorrer em forno elétrico a temperaturas de 650 a 800 °C, com patamar de 1 hora e taxa de aquecimento de 1,4 °C/min.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 8, **caracterizado** pela etapa (d) compreender a dispersão da mistura de 0,25 g das fibras tratadas termicamente, 8,0 mL de etanol anidro e 0,8 mL de acetilacetona, em ultrassom por 10 minutos seguido da adição de 0,1 mL de Triton X-100 e 0,4 g de polivinilbutiral mantidos sob agitação magnética por 10 minutos.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 2 a 9, **caracterizado** pela etapa (e) compreender a obtenção do filme por *spin-coating* pela deposição de 5 gotas de uma das soluções de fibra sobre uma placa de vidro (1cm x 2 cm) recobertas com FTO (*Fluorine-Doped Tin Oxide*, XOP Glass) e fixadas ao equipamento com rotação de 800 RPM por 30 s.

11. Filme, **caracterizado** por ser obtido pelo processo conforme definido em qualquer uma das reivindicações 2 a 10, a partir das técnicas de *electrospinning* e *spin-coating*.

12. Uso do filme, conforme definido na reivindicação 11, **caracterizado por** ser como fotodegradador de compostos orgânicos.

13. Uso, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** por ser aplicado no tratamento de efluentes.

14. Uso do filme, conforme definido na reivindicação 11, **caracterizado por** ser como conversor de energia solar.

FIGURAS

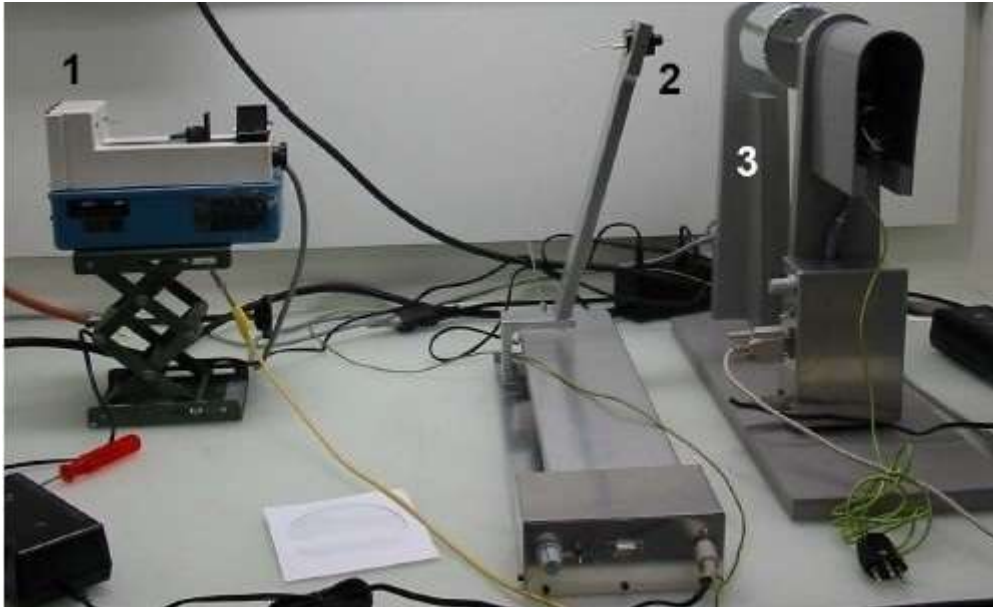


Figura 1

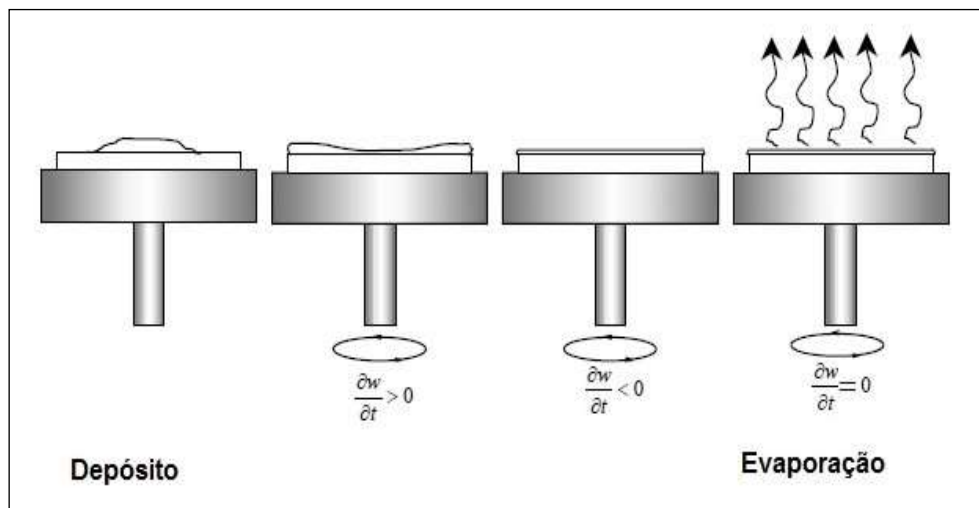


Figura 2

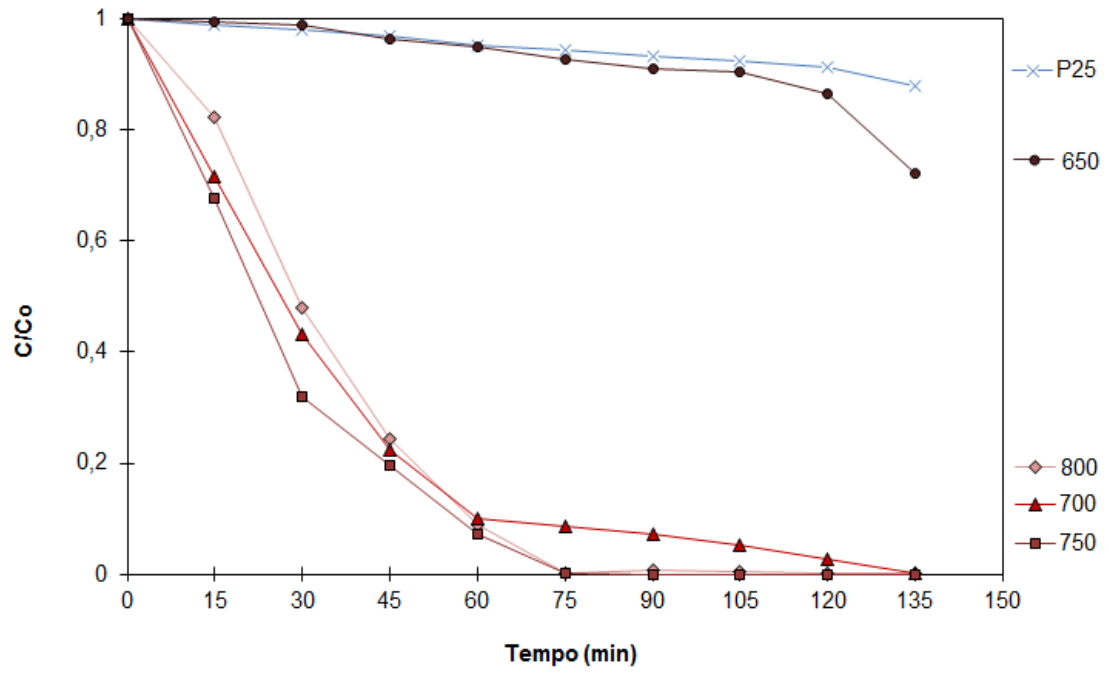


Figura 3

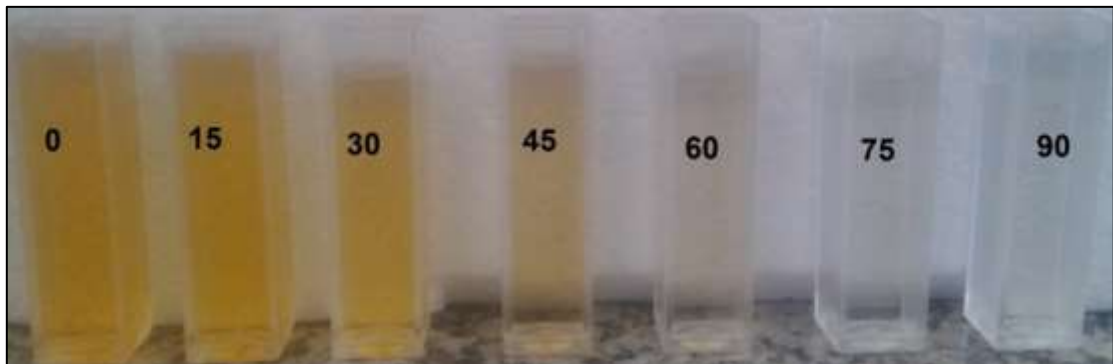


Figura 4

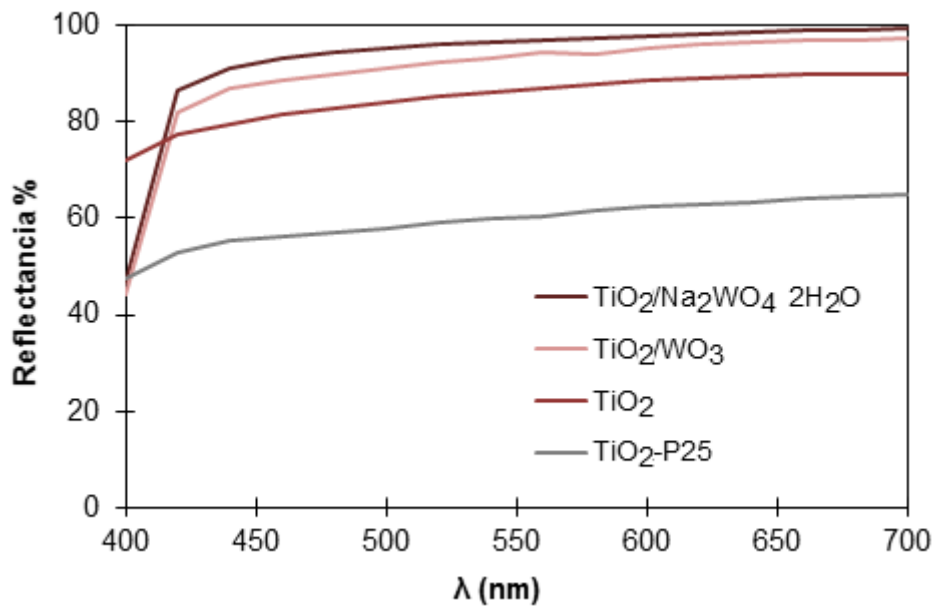


Figura 5

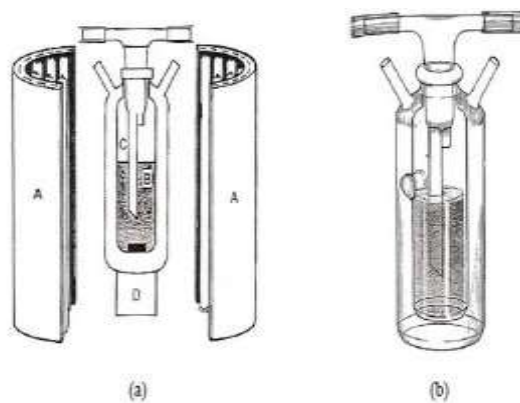


Figura. (a) Sistema de irradiação UVA: A-conjunto de suporte das lâmpadas, B-frasco reator, C-borbulhador de ar, D-agitador magnético; (b) detalhes do frasco reator.

Figura 6

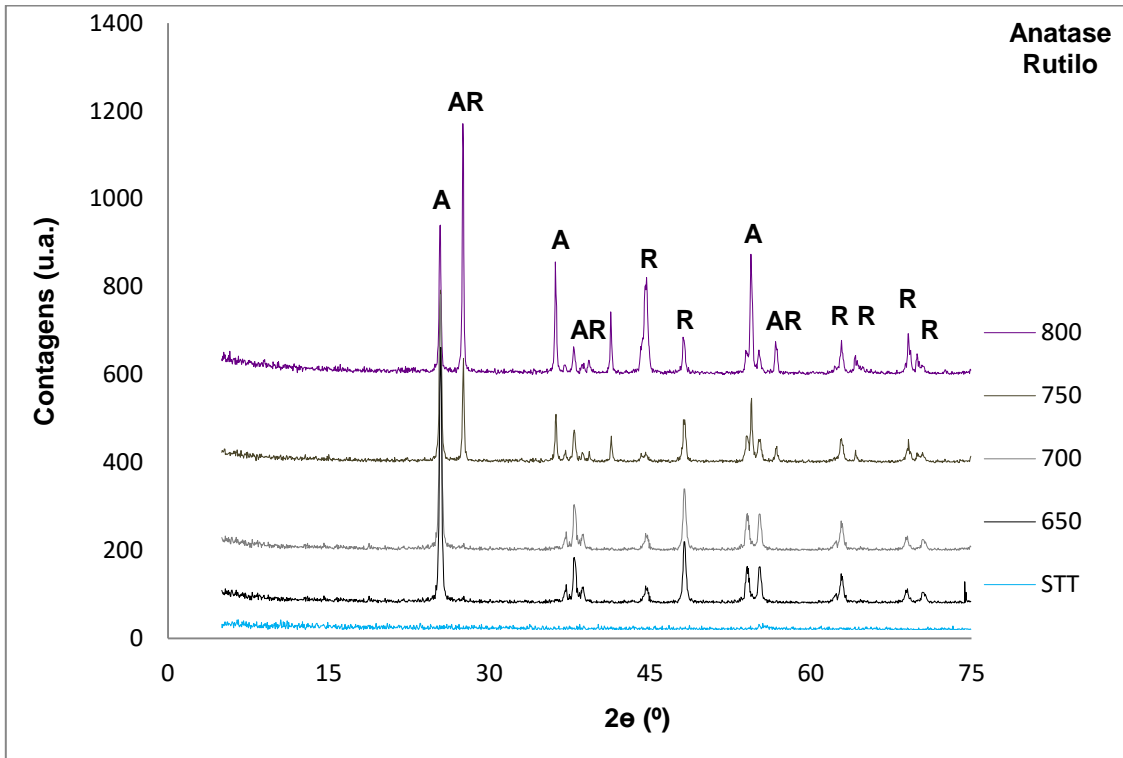


Figura 7

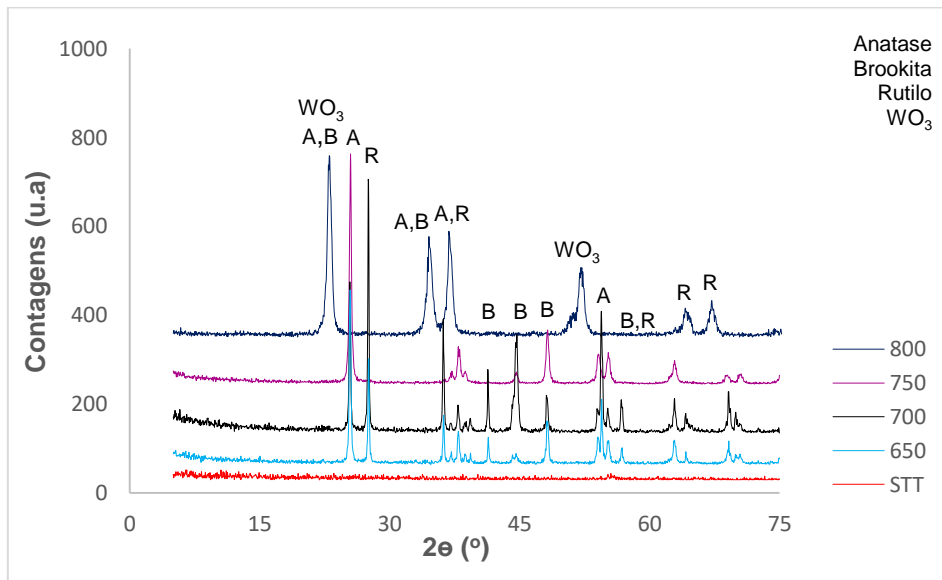


Figura 8

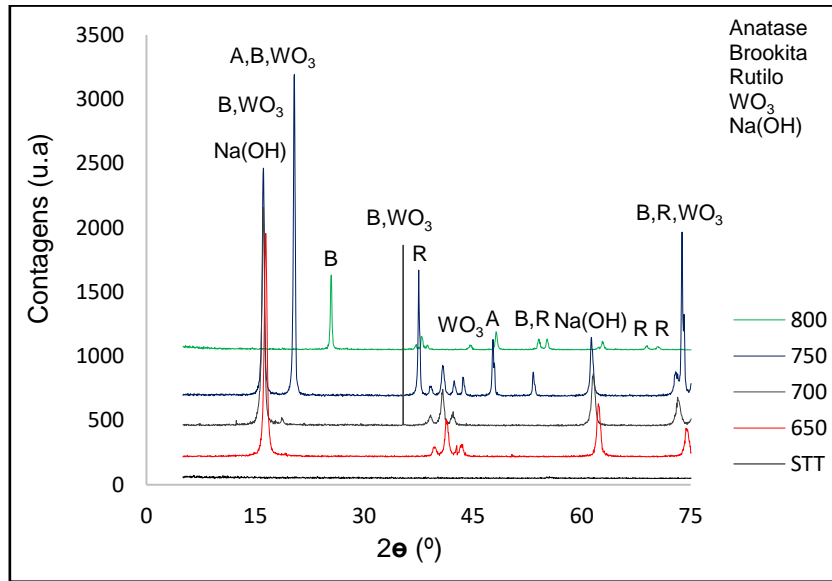


Figura 9

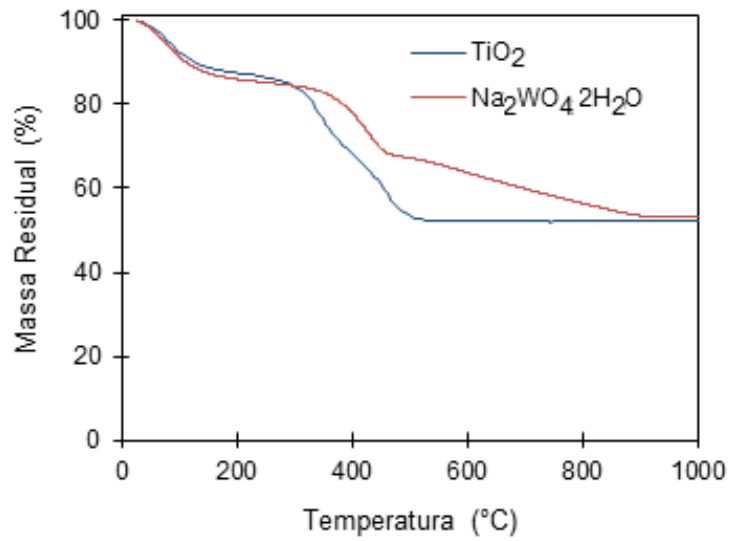


Figura 10

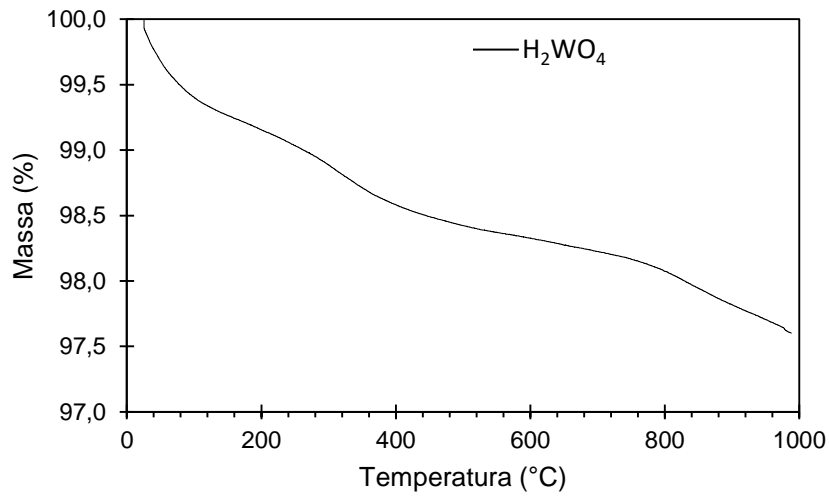


Figura 11

Full scale counts: 119

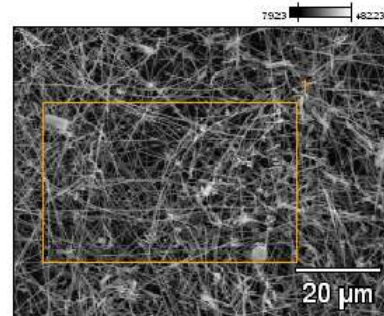
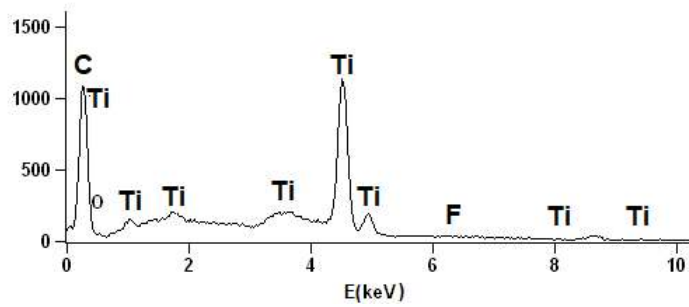


Figura 12

Full scale counts: 119

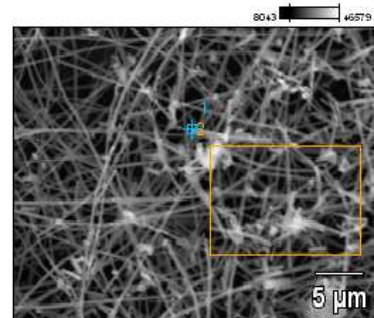
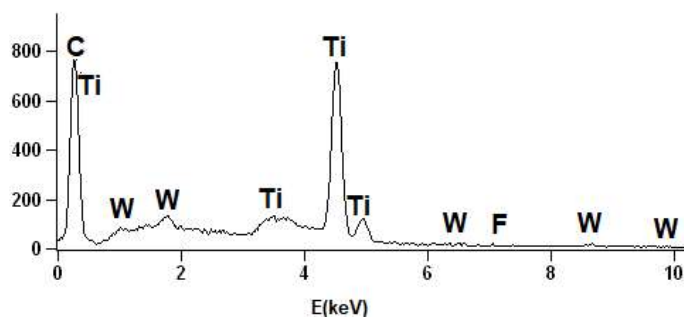


Figura 13

Full scale counts: 119

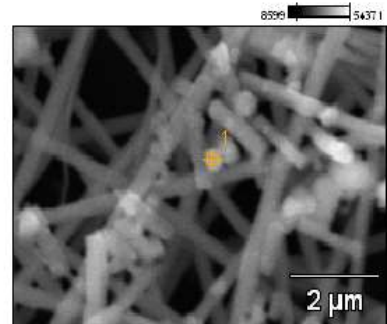
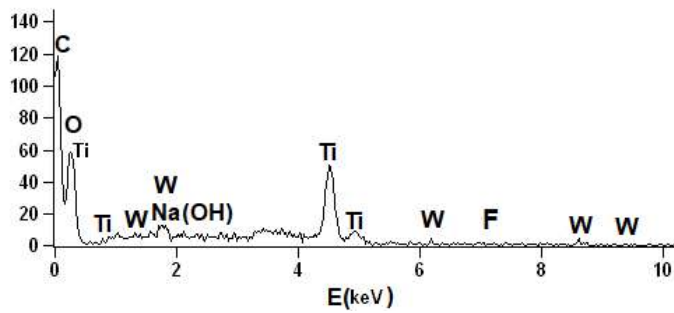


Figura 14

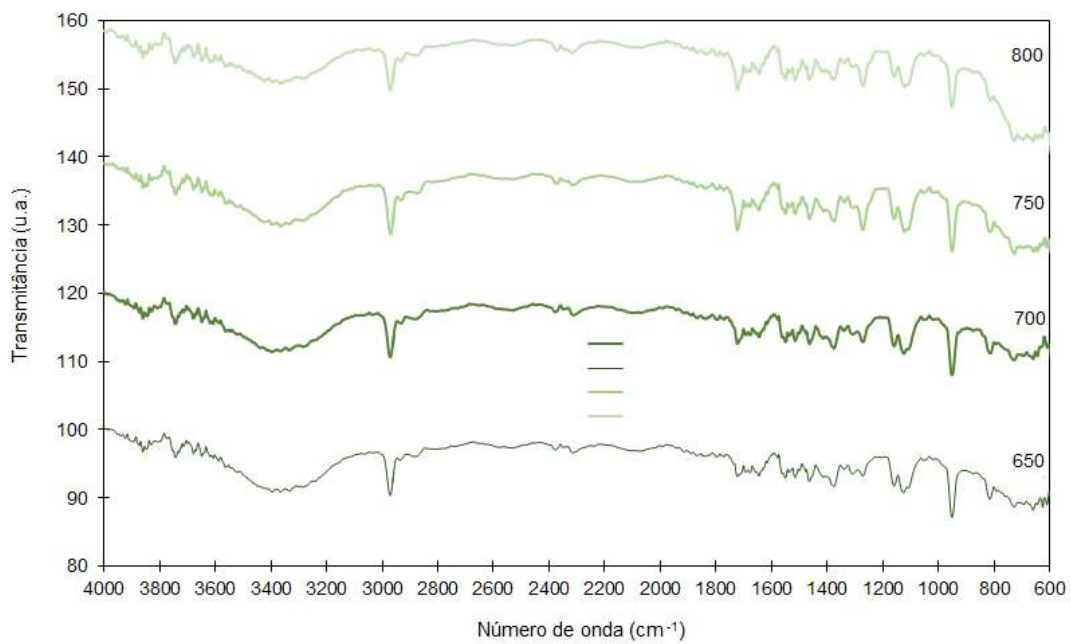


Figura 15 (a)

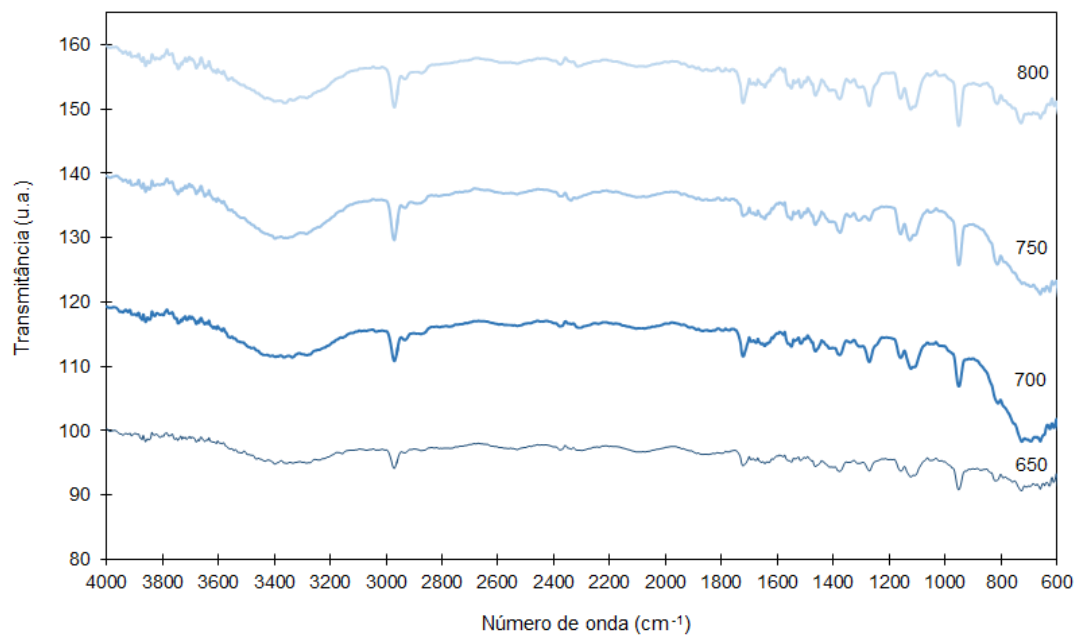


Figura 15 (b)

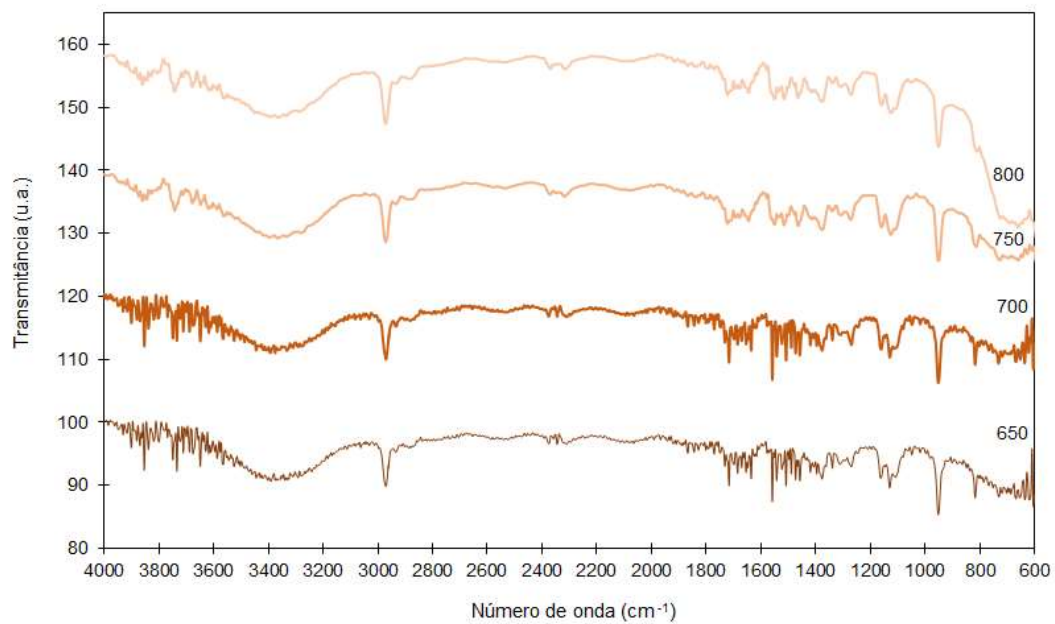


Figura 15 (c)

Resumo**FILME COMPREENDENDO FIBRAS DE TiO_2 DOPADO COM H_2WO_4 OU TiO_2
DOPADO $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PROCESSO DE OBTENÇÃO E USO DO FILME**

A presente invenção descreve um filme compreendendo fibras de TiO_2 dopado com H_2WO_4 ou $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtido através da técnica de *spin-coating* a partir das fibras obtidas por *electrospinning*. Especificamente, a presente invenção compreende um filme útil como fotodegradador de compostos orgânicos para o tratamento de efluentes. A presente invenção situa-se nos campos da química, engenharia ambiental, nanotecnologia e engenharia de materiais.