

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

**Síntese de óxidos de tungstênio em meio aquoso,  
utilizando ácido ascórbico como agente estruturante, para  
degradação fotocatalítica de formol**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Eduardo Santos Vasconcelos

Orientadora: Dra. Irene Teresinha Santos Garcia

Porto Alegre, dezembro de 2020.

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

**Eduardo Santos Vasconcelos**

**Síntese de óxidos de tungstênio em meio aquoso,  
utilizando ácido ascórbico como agente estruturante, para  
degradação fotocatalítica de formol**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a  
Obtenção do grau de Mestre em Química

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Irene Teresinha Santos Garcia

Porto Alegre, dezembro de 2020

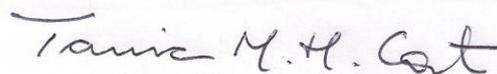
A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre maio/2018 e dezembro/2020, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Irene Teresinha Santos Garcia. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora

**Comissão Examinadora:**



---

Prof. Dr. Neftali Lenin Villarreal Carreño  
UFPel



---

Profa. Dra. Tania Maria Haas Costa



---

Prof. Dr. Vladimir Lavayen  
PPGQ/UFRGS



---

Profa. Dra. Irene T. Santos Garcia  
Orientadora - PPGQ/UFRGS



---

Eduardo Santos Vasconcelos

"Aqueles que não reconhecem seu verdadeiro eu estão condenados ao fracasso."

Uchiha Itachi

IV

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha grande amiga Nathana Stephany Marques Gay  
(*in memoriam*).

## **AGRADECIMENTOS**

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

À professora Irene, pela disposição imediata em me orientar, pelos seus ensinamentos acadêmicos, pela sua dedicação com seus alunos e pelas conversas dentro do laboratório E-114 que tornaram este trabalho muito mais agradável.

Aos colegas de laboratório Julia e André, pela amizade e parceria nas atividades rotineiras do laboratório.

Aos amigos e amigas que foram fundamentais para atravessar essa fase com mais alegria. Em especial ao meu melhor amigo, Anderson Fragozo, e as minhas amigas e colegas de curso desde a graduação, Ana Longoni e Miriã Terra, que acompanharam de perto toda a minha trajetória acadêmica, assim como eu acompanho as trajetórias delas.

Aos professores Claudio Radtke (LAMAS), Naira Maria Balzaretto (LAPMA) e Salatiel Wohlmuth da Silva (LACOR) pelo auxílio nas análises necessárias para conclusão deste trabalho.

Aos demais servidores da UFRGS que contribuíram de alguma forma positiva para tornar este lugar o meu segundo lar.

À CAPES pelo apoio financeiro, apesar de não ter prorrogado a minha bolsa em plena pandemia do coronavírus, como fez com outros 28 mil estudantes.

## Sumário

|   |      |
|---|------|
| Lista de Figuras.....   | IX   |
| Lista de Tabelas.....   | XI   |
| Lista de Abreviaturas.....  | XII  |
| Resumo.....   | XIII |
| Abstract.....   | XIV  |
| 1. Introdução.....  | 1    |
| 2. Revisão bibliográfica.....   | 4    |
| 2.1. Óxidos de tungstênio: propriedades, características e aplicações | 4    |
| 2.2. Nanotecnologias de óxidos de tungstênio .....                    | 5    |
| 2.3. Fotocatálise e óxidos de tungstênio .....                        | 6    |
| 2.4. Principais métodos de síntese.....                               | 10   |
| 2.4.1. Síntese em fase vapor .....                                    | 10   |
| 2.4.2. Síntese em fase líquida.....                                   | 10   |
| 2.5. Agentes estruturantes para síntese de óxidos de tungstênio ..... | 12   |
| 3. Objetivo.....  | 15   |
| 3.1. Objetivo Geral.....  | 15   |
| 3.2. Objetivos Específicos .....                                      | 15   |
| 4. Procedimentos experimentais.....                                   | 16   |
| 4.1. Materiais.....   | 16   |
| 4.2. Preparação dos óxidos de tungstênio .....                        | 16   |
| 4.3. Caracterização dos materiais obtidos.....                        | 21   |
| 4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....                | 21   |
| 4.3.2. Difração de raios-X (DRX).....                                 | 21   |
| 4.3.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) 21  |      |
| 4.3.4. Espectroscopia Raman .....                                     | 22   |
| 4.3.5. Espectroscopia de UV/Vis de reflectância difusa .....          | 22   |

|   |    |
|---|----|
| 4.4. Testes fotocatalíticos para degradação do formol ..... | 22 |
| 5. Resultados e discussão .....                             | 25 |
| 5.1. Caracterização dos óxidos de tungstênio .....          | 25 |
| 5.1.1. Obtidos sem etapa de refluxo.....                    | 25 |
| 5.1.2. Obtidos com etapa de refluxo.....                    | 32 |
| 5.1.3. Obtido sem uso de agente estruturante .....          | 39 |
| 5.2. Ensaio fotocatalítico .....                            | 44 |
| 6. Conclusões .....   | 46 |
| 7. Proposta de continuidade .....                           | 48 |
| 8. Referências.....   | 49 |
| Anexos .....  | 58 |

## Lista de Figuras

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1.</b> Representação dos modos de excitação de elétrons pela incidência da luz em um processo fotocatalítico. Adaptado de Kalanur et al. <sup>37</sup> ..... | 7  |
| <b>Figura 2.</b> Energias de band gap de alguns materiais semicondutores utilizados na fotocatalise. Adaptado de Grätzel et al. <sup>40</sup> .....                    | 8  |
| <b>Figura 3.</b> Rota sintética para obtenção de óxido de tungstênio com o agente estruturante participando da reação. ....  | 17 |
| <b>Figura 4.</b> Rota sintética para obtenção de óxido de tungstênio com o agente estruturante participando da reação e com etapa de aquecimento sob refluxo. ....     | 17 |
| <b>Figura 5.</b> Rota sintética para obtenção de óxido de tungstênio adicionando o agente estruturante ao final da reação e sem etapa de refluxo.....                  | 18 |
| <b>Figura 6.</b> Rota sintética para obtenção de óxido de tungstênio adicionando o agente estruturante após a reação, com duas etapas de refluxo.....                  | 19 |
| <b>Figura 7.</b> Rota sintética para obtenção de óxido de tungstênio sem o uso de agente estruturante. ....  | 19 |
| <b>Figura 8.</b> Difratogramas de DRX para as amostras (a) E111, (b) E115, (c) E311 e (d) E315.....  | 26 |
| <b>Figura 9.</b> Gráficos para cálculo dos valores de <i>band gap</i> dos óxidos de tungstênio para os sistemas (a) E111, (b) E115, (c) E311 e (d) E315. ....          | 27 |
| <b>Figura 10.</b> Espectros Raman para as amostras de óxidos de tungstênio obtidas pelas rotas sintéticas (a) E1 e (b) E3. ....  | 28 |
| <b>Figura 11.</b> Espectros de XPS para as amostras E111, (a) para tungstênio e (b) para oxigênio, e E115, (c) para tungstênio e (d) para oxigênio. ....               | 30 |
| <b>Figura 12.</b> Espectros de XPS para as amostras E311, (a) para tungstênio e (b) para oxigênio, e E315, (c) para tungstênio e (d) para oxigênio. ....               | 31 |
| <b>Figura 13.</b> Micrografias para as amostras (a) E111 e (b) E311 em aumento de 1.000 vezes. ....  | 32 |
| <b>Figura 14.</b> Difratogramas de DRX para as amostras (a) E211, (b) E215, (c) E411 e (d) E415.....   | 33 |
| <b>Figura 15.</b> Gráficos para cálculo dos valores de <i>band gap</i> dos óxidos de tungstênio para os sistemas (a) E211, (b) E215, (c) E411 e (d) E415. ....         | 35 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 16.</b> Espectros Raman para óxidos de tungstênio obtidos pelas rotas sintéticas (a) E2 e (b) E4.....   | 36 |
| <b>Figura 17.</b> Espectros de XPS para os sistemas E211, (a) para tungstênio e (b) para oxigênio, e E215, (c) para tungstênio e (d) para oxigênio..... | 37 |
| <b>Figura 18.</b> Espectros de XPS para os sistemas E411, (a) para tungstênio e (b) para oxigênio, e E415, (c) para tungstênio e (d) para oxigênio..... | 37 |
| <b>Figura 19.</b> Micrografias para os sistemas (a) E211 e (b) E215 em aumento de 1.000 vezes.....  | 39 |
| <b>Figura 20.</b> Difratoograma de DRX para o sistema EØ.....   | 40 |
| <b>Figura 21.</b> Gráficos para cálculo dos valores de <i>band gap</i> dos óxidos de tungstênio para o sistema EØ. ....                                 | 41 |
| <b>Figura 22.</b> Espectro Raman para o sistema de óxidos de tungstênio EØ. ....  | 42 |
| <b>Figura 23.</b> Espectro de XPS para o sistema EØ.....  | 42 |
| <b>Figura 24.</b> Micrografia para o sistema EØ em um aumento de 1.000 vezes. ...   | 44 |

## Lista de Tabelas

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 1:</b> Resumo das amostras obtidas, seus códigos e a quantidade de agente estruturante utilizada. ....                                  | 20 |
| <b>Tabela 2:</b> Condições para os testes fotocatalíticos.....  | 23 |
| <b>Tabela 3:</b> Resultados obtidos a partir da análise de DRX para os óxidos de tungstênio sintetizados sem refluxo. ....                        | 26 |
| <b>Tabela 4:</b> Estados de oxidação, atribuições, energias e porcentagens atômicas obtidas por XPS. ....   | 29 |
| <b>Tabela 5:</b> Resultados obtidos a partir da análise de DRX para os óxidos de tungstênio sintetizados com refluxo. ....                        | 33 |
| <b>Tabela 6.</b> Estados de oxidação, atribuições, energias e porcentagens atômicas obtidas por XPS. ....   | 38 |
| <b>Tabela 7:</b> Resultado obtido a partir da análise de DRX para o óxido de tungstênio sintetizado sem agente estruturante. ....                 | 40 |
| <b>Tabela 8:</b> Estados de oxidação, atribuições, energias e porcentagens atômicas .....   | 43 |
| <b>Tabela 9:</b> Resultados das análises de COT para os testes fotocatalíticos com a degradação da solução de formol à temperatura de 25 °C. .... | 44 |

## Lista de Abreviaturas

**BV:** banda de valência

**BC:** banda de condução

**COV:** compostos orgânicos voláteis

**h<sup>+</sup>:** lacunas positivas

**e<sup>-</sup>:** elétron

**α:** estrutura tetragonal

**β:** estrutura ortorrômbica

**γ:** estrutura monoclínica I

**ε:** estrutura monoclínica II

**δ:** estrutura triclínica

**h:** estrutura hexagonal

**MEV:** microscopia eletrônica de varredura

**DRX:** difração de raios-x

**XPS:** espectroscopia de fotoelétrons excitados

**COT:** carbono orgânico total

## Resumo

Neste trabalho foram investigadas 5 diferentes rotas de obtenção de óxidos de tungstênio através da reação do tungstênio com peróxido de hidrogênio e hidróxido de amônio. Este método aumenta a solubilidade do precursor, ácido túngstico, em meio aquoso. O papel do ácido ascórbico como agente estruturante/estabilizante dos óxidos de tungstênio foi investigado para sistemas 1:1 e 1:5 (ácido túngstico/ácido ascórbico). O agente estruturante foi estudado em dois cenários: adicionado durante a reação entre  $H_2O_2$ ,  $NH_4OH$  e  $H_2WO_4$  e adicionado após o término da reação. Estudou-se ainda o tratamento térmico através de refluxo das soluções contendo os precursores. Os produtos foram avaliados através de técnicas como difração de raios-X (DRX), espectroscopia de fotoelétrons excitados (XPS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman e espectroscopia de UV/Vis de reflectância difusa. Dados de DRX mostraram que as estruturas com fases cristalinas monoclinicas foram predominantes. Também foi observado uma quantidade significativamente maior de tungstênios no estado 6+. Os cálculos para *band gap* apresentaram diversos valores entre 2,49 e 3,00 eV, todos na região visível do espectro eletromagnético. Os materiais obtidos foram também avaliados quanto a sua atividade fotocatalítica para degradar soluções de formol 25 mg/L por 60 minutos, com resultados variando entre 13,9% e 100% de degradação. Os resultados obtidos mostram que os materiais sintetizados são apropriados para o uso na degradação de formol.

**Palavras-chave:** óxido de tungstênio, estruturação, ácido ascórbico, fotocatalise, formol.

## Abstract

In this work, five different routes for obtaining tungsten oxides through the reaction of tungstic acid with hydrogen peroxide and ammonium hydroxide were investigated. This method improves the solubility of the precursor, tungstic acid, in an aqueous medium. The role of ascorbic acid as a structuring/stabilizing agent for tungsten oxides was investigated for 1:1 and 1:5 systems (tungstic acid/ascorbic acid). The structuring agent was studied in two scenarios: added during the reaction between  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  and  $\text{H}_2\text{WO}_4$  or added after the completion of the reaction. We also investigated the role of the heat treatment through reflux of solutions containing precursors. The products were evaluated by X-ray diffraction (XRD), excited photoelectron spectra (XPS), scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy and UV/diffuse reflectance spectroscopy techniques. XRD data showed that structures with monoclinic crystalline phases were predominant. A significantly higher amount of tungsten was also observed in the 6+ state. The band gap calculations showed different values between 2.49 and 3.00 eV, all in the visible region of the electromagnetic spectrum. The obtained materials were also evaluated with respect to their photocatalytic activity to degrade 25 mg/L formaldehyde solutions during 60 minutes. The results varying between 13.9% and 100% degradation. The obtained results show that the synthesized materials are suitable for using in formaldehyde degradation.

**Keywords:** tungsten oxide, structuring, ascorbic acid, photocatalysis, formaldehyde.

## 1. Introdução

O tungstênio, um metal de transição com coloração que varia entre branco-acinzentado e cinza-brilhante, é um sólido bastante resistente a corrosão e possui os maiores pontos de fusão e ebulição dentre todos os elementos da tabela periódica, respectivamente 3422 °C e 5657 °C. É encontrado na natureza principalmente nas formas dos minérios wolframita (tungstato de ferro-manganês) e scheelita (tungstato de cálcio), ambos semicondutores de óxidos ternários na forma estrutural  $XWO_4$ , onde X pode ser ferro, manganês ou cálcio.

Os óxidos binários estequiométricos de tungstênio puros, normalmente representados como  $WO_x$ , têm despertado muito interesse nos últimos anos devido as suas excelentes propriedades físico-químicas. Suas aplicações incluem fotocatalise, dispositivos eletrocromicos, conversão de energia solar e sensores de gás, isto devido as suas propriedades catalíticas, ópticas e dielétricas, além de sua boa estabilidade.<sup>1</sup>

O trióxido de tungstênio ( $WO_3$ ) é um semicondutor do tipo n com um intervalo de *band gap* relativamente pequeno (entre 2,4 e 2,8 eV) e alto poder de oxidação nas lacunas da banda de valência (BV) (entre +3,1 e +3,2  $V_{NHE}$ ).<sup>2</sup> Ocorre naturalmente nas suas formas hidratadas tungstite ( $WO_3 \cdot H_2O$ ) e hidrotungstite ( $WO_3 \cdot 2H_2O$ ). Entre as diferentes possibilidades de síntese temos método sol-gel<sup>3</sup>, deposição química de vapor<sup>4</sup>, eletrodeposição<sup>5</sup>, anodização eletroquímica<sup>6</sup>, deposição de laser<sup>7</sup>, entre outras.

O destaque, entre suas principais utilidades dentro da fotocatalise, está para a aplicação ambiental, como degradação de poluentes orgânicos e a clivagem da água nos gases oxigênio e hidrogênio, este último sendo empregado como combustível limpo. Entre as substâncias que mais contribuem para a poluição ambiental, destacam-se os compostos orgânicos voláteis (COV). Devido a sua utilização em diversos materiais de uso cotidiano, o formaldeído é um dos COV com emissões mais elevadas. Também chamado de metanal, segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), é um gás incolor, inflamável e altamente reativo à temperatura ambiente. Comumente obtido comercialmente como solução aquosa a 30-50% (m/m), conhecida por formol. A *International Agency for Research on Cancer* (IARC) estabeleceu que

o formaldeído é cancerígeno para os seres humanos, com evidências que a exposição a substância pode levar a formação de vários tipos de câncer, principalmente relacionados ao sistema respiratório.<sup>8</sup>

O princípio da fotocatalise é a ativação do semicondutor por luz solar ou artificial. Esta ativação acontece quando a energia dos fótons, maior do que a energia de *band gap* do material, incide no sistema excitando os elétrons ( $e^-$ ) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Este movimento de elétrons deixa uma vacância positiva ( $h^+$ ), chamada de "lacuna" ou "*holes*", na BV. A formação desses pares elétron-lacuna pode gerar reações de redução e/ou oxidação no sistema.

Após a formação dos pares, pode haver a separação e migração dos mesmos para a superfície dos materiais e, na superfície, acontecem as reações redox. Portanto, a área superficial de um fotocatalisador é uma importante característica do material que deve ser observada para obter-se alta atividade fotocatalítica, e materiais nanoestruturados se destacam neste quesito. Um dos métodos para ter-se controle das características de superfície de materiais fotocatalíticos é pelo uso de agentes estruturantes a síntese. Pode-se obter uma variedade de nanomateriais escolhendo o agente estruturante e ajustando outros parâmetros, como concentração e temperatura, por exemplo.

O ácido L-ascórbico possui a estrutura de um diol que, quando oxidado forma o ácido L-deidroascórbico, ambos conhecidos como Vitamina C. Possui três isômeros: ácido L-isoascórbico, ácido D-ascórbico e ácido D-isoascórbico. Tem grande importância principalmente para sistemas bioquímicos, farmacológicos e eletroquímicos. Dentre suas características químicas de maior interesse estão suas propriedades redox. Seus processos redox são reversíveis, formando radicais livres intermediários. Podem formar complexos com íons metálicos, dependendo do pH do meio, mas são complexos relativamente instáveis, apesar de haver poucos estudos sobre o assunto.<sup>9</sup>

Os estados  $W^{5+}/W^{4+}$  são mais eficazes para a fotocatalise devido às vacâncias de oxigênio existentes na estrutura que levam à transferência interfacial mais rápida de elétrons excitados e aumentam a separação de modo mais eficiente dos pares elétron-lacuna.<sup>10</sup> Sendo assim, supõe-se utilizar o ácido ascórbico como agente duplo, atuando como agente estruturante e agente redutor, para formar espécies com melhor desempenho fotocatalítico.

No presente trabalho foram sintetizados óxidos de tungstênio em meio à reação de peróxido de hidrogênio e hidróxido de amônio, tendo como agente estruturante o ácido ascórbico. Foram estudados os efeitos dos parâmetros de processamento, como o tratamento térmico e a participação ou não do ácido ascórbico no meio reacional, na estrutura e no desempenho fotocatalítico dos materiais obtidos frente à degradação do formaldeído.

## 2. Revisão bibliográfica

### 2.1. Óxidos de tungstênio: propriedades, características e aplicações

Atualmente, os óxidos de tungstênio têm sido amplamente estudados, pois são materiais com características ópticas<sup>11</sup>, eletrônicas<sup>12</sup> e termoelétricas<sup>13</sup> que podem ser usados para diferentes aplicações.

Os óxidos de tungstênio ( $WO_x$ ,  $x \leq 3$ ), são semicondutores do tipo n e de *band gap* indireto. O *band gap* caracteriza a diferença de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). A BV é composta por orbitais O 2p preenchidos e a BC é composta principalmente por orbitais W 5d vazios.<sup>14</sup> Diversos óxidos de tungstênio subestequiométricos podem ser obtidos, como  $WO_{2.72}$  ( $W_{18}O_{49}$ ),  $WO_{2.8}$  ( $W_5O_{14}$ ),  $WO_{2.83}$  ( $W_{24}O_{68}$ ),  $WO_{2.9}$  ( $W_{20}O_{58}$ ), etc.<sup>15</sup>

Suas propriedades ópticas são determinadas pela absorção da luz, tornando esses materiais promissores para utilização associada a energia solar, uma energia limpa e sustentável. O destaque para os óxidos de tungstênio deve-se a forte absorção de luz nas regiões do visível e próximas do UV.<sup>16</sup>

As propriedades termoelétricas no  $WO_x$ , menos estudadas, são geralmente usadas para avaliar o seu termocromismo que é a propriedade de mudar de cor devido a mudança de temperatura.

As estruturas cristalinas do  $WO_x$  possuem modos de ligação com 8 blocos octaédricos  $WO_6$  que formam uma estrutura cúbica, onde os íons  $W^{6+}$  ocupam simultaneamente os centros dos octaedros e os vértices do cubo, e os íons  $O^{2-}$  ocupam simultaneamente os centros das arestas do cubo e os vértices do octaedro.<sup>17</sup> É extremamente dependente da temperatura, podendo existir em várias fases cristalinas: monoclinica- $\epsilon$  (entre -143 e -50°C), triclinica- $\delta$  (entre -50 e +17 °C), monoclinica- $\gamma$  (entre +17 e 330 °C), ortorrômbica- $\beta$  (entre 330 e 740 °C) e tetragonal- $\alpha$  (acima de 740°C).<sup>18</sup>

Entre as principais aplicações do óxido de tungstênio estão a utilização em dispositivos eletrocromicos<sup>19</sup>, células solares sensibilizadas por corante<sup>20</sup>, fotocatalise<sup>21</sup>, dispositivos de gravação óptica<sup>22</sup> e sensores<sup>23</sup>.

## 2.2. Nanotecnologias de óxidos de tungstênio

Diante de novos estudos sobre nanotecnologia de materiais, os óxidos de tungstênio nanoestruturados têm ganhado destaque por melhorar o desempenho, adquirindo propriedades únicas que não existem em sua forma compacta.<sup>24</sup> Dentre essas melhorias, podemos citar: o aumento da razão superfície-volume, fornecendo uma área de superfície maior para as interações físico-químicas; alterações significantes nas energias de superfície, permitindo o ajuste das propriedades do material; efeitos de confinamento quântico, relacionados à escala nanométrica dos materiais, influenciando transporte de carga, estrutura de banda eletrônica e propriedades ópticas.<sup>24</sup>

Filmes finos de  $WO_x$  nanoestruturados têm sido bastante investigados para aplicações como desenvolvimento de dispositivos eletrocromicos, por possuir melhores propriedades crômicas, quando comparado com várias outras nanoestruturas de óxidos metálicos, como  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $NiO$ .<sup>25</sup>

Os principais tipos de dispositivos eletrocromicos baseados em  $WO_x$  são janelas inteligentes e displays, que possuem um bom efeito de memória aliado a um baixo consumo de energia, alto contraste e estabilidade.<sup>26</sup> Dispositivos nanoestruturados baseados em  $WO_x$  apresentam melhorias significativas em densidade de carga, eficiência de coloração e tempo de coloração/branqueamento, comparando com materiais não-nanoestruturados.<sup>24</sup> É observado também maior eficiência em densidade de cargas para nanoestruturas de  $WO_x$  hexagonais.<sup>27</sup>

As células solares sensibilizadas por corantes (DSSC, na sigla em inglês para *Dye-Sensitized Solar Cell*) são destaques na área de energia fotovoltaica. Nanopartículas de  $WO_x$  têm sido estudadas para substituir o  $TiO_2$ , fotoânodo mais investigado atualmente, por causa de suas propriedades eletrônicas.<sup>28</sup> O mecanismo de uma DSSC é formado por três etapas importantes na conversão da luz solar em energia elétrica: (i) fotoexcitação do corante, transferindo elétron para a banda de condução do material semiconductor; (ii) regeneração do corante oxidado pela doação de elétron do par redox formado no eletrólito; (iii) migração do elétron pela carga externa para completar o circuito.<sup>29</sup>

A gravação óptica para armazenamento de informações de alta densidade é outro campo explorado para nanomateriais de  $WO_x$ , usando combinação de efeitos fotocromicos e eletrocromicos para registrar imagens digitais.<sup>22</sup> Alguns

experimentos demonstraram o uso de luz laser para modificar a fase de cristais de filmes  $WO_x$ , atingindo uma capacidade de armazenamento de até 25 GB.<sup>30</sup>

Quanto às aplicações para detecção de gases,  $WO_x$  nanoestruturados podem responder se baseando nas mudanças na resistência da camada de detecção, ocasionadas pela reação na superfície, onde estão adsorvidas as moléculas de gás.<sup>31</sup> Para se obter um aumento na sensibilidade e reduzir os tempos de resposta e recuperação, é necessário trabalhar em temperaturas elevadas.<sup>32</sup> O mecanismo de detecção de sensores de gás do tipo  $WO_x$  nanoestruturados inicia após a exposição a gases oxidantes ( $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $CO_2$ ) onde os elétrons superficiais reduzem os gases para formar íons de oxigênio que adsorvem na superfície do óxido.<sup>24</sup> A condutividade do  $WO_x$  diminui proporcionalmente com a adsorção de gases oxidantes na superfície, assim como também pode aumentar quando expostos a gases redutores ( $H_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $CS_2$ ).<sup>24</sup>

### **2.3. Fotocatálise e óxidos de tungstênio**

A fotocatálise é uma tecnologia verde que converte energia luminosa em energia química útil. De origem grega, sua etimologia vem da junção das palavras *phôs* (luz) e *katálusis* (decomposição). A fotocatálise tem como principais objetivos a produção de hidrogênio pela quebra da água, a conversão de  $CO_2$  e a degradação de poluentes orgânicos, ambos processos utilizando a energia solar. Os processos fotocatalíticos apresentam algumas vantagens quando comparados a processos catalíticos convencionais que normalmente envolvem a utilização de metais de transição, etapas lentas, altas temperaturas e pressões.<sup>33</sup>

As bases dos processos fotocatalíticos foram estabelecidas na década de 1960 e, naquela época, reações conduzidas pela luz em semicondutores eram investigadas em materiais monocristalinos granulados.<sup>34</sup> Após o surgimento de materiais nanoestruturados de alta área de superfície, abriu-se um novo campo de pesquisa e desenvolvimento para semicondutores fotocatalíticos.

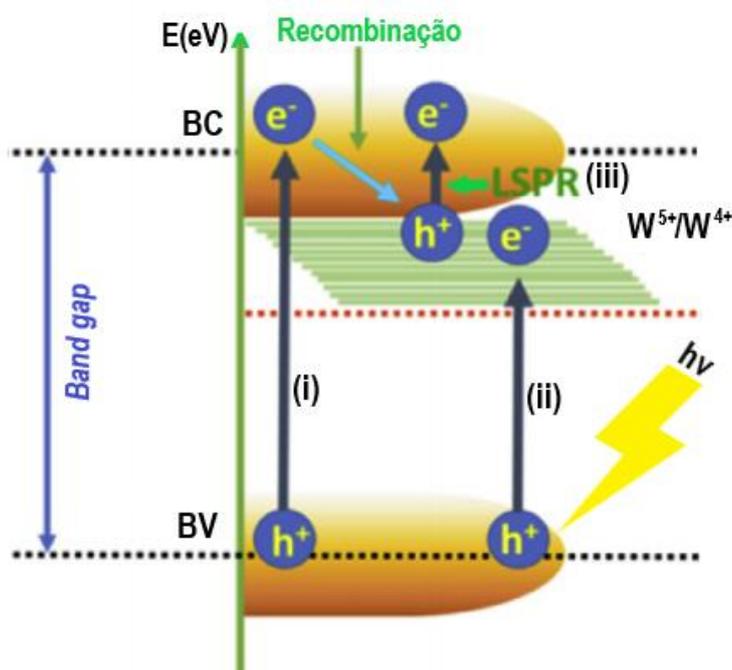
A reação fotocatalítica acontece quando um fóton, de energia  $h\nu$  superior ao *band gap* do material, incide sobre a superfície do fotocatalisador excitando um elétron. Há três modos distintos de excitação de elétrons: (i) transição da BV para BC, (ii) transição de estado de BV para estados  $W^{5+/4+}$  e (iii) ressonância de

plasma de superfície localizada (LSPR) induzido por polarons.<sup>35</sup> Estes modos estão representados na **Figura 1**.

O primeiro modo acontece quando um elétron é excitado da BV para a BC, deixando uma lacuna positiva ( $h^+$ ). Reações de redução podem ocorrer com os elétrons excitados e reações de oxidação podem ocorrer nas lacunas positivas.<sup>36</sup>

O segundo modo de excitação ocorre pela existência de vacâncias de oxigênio nas estruturas  $WO_3$  que gera uma redução parcial do material ( $W^{6+} \rightarrow W^{5+/4+}$ ), criando novos estados de transição, mais abaixo da BC do  $WO_3$ , para onde os elétrons da BV são excitados.<sup>35</sup>

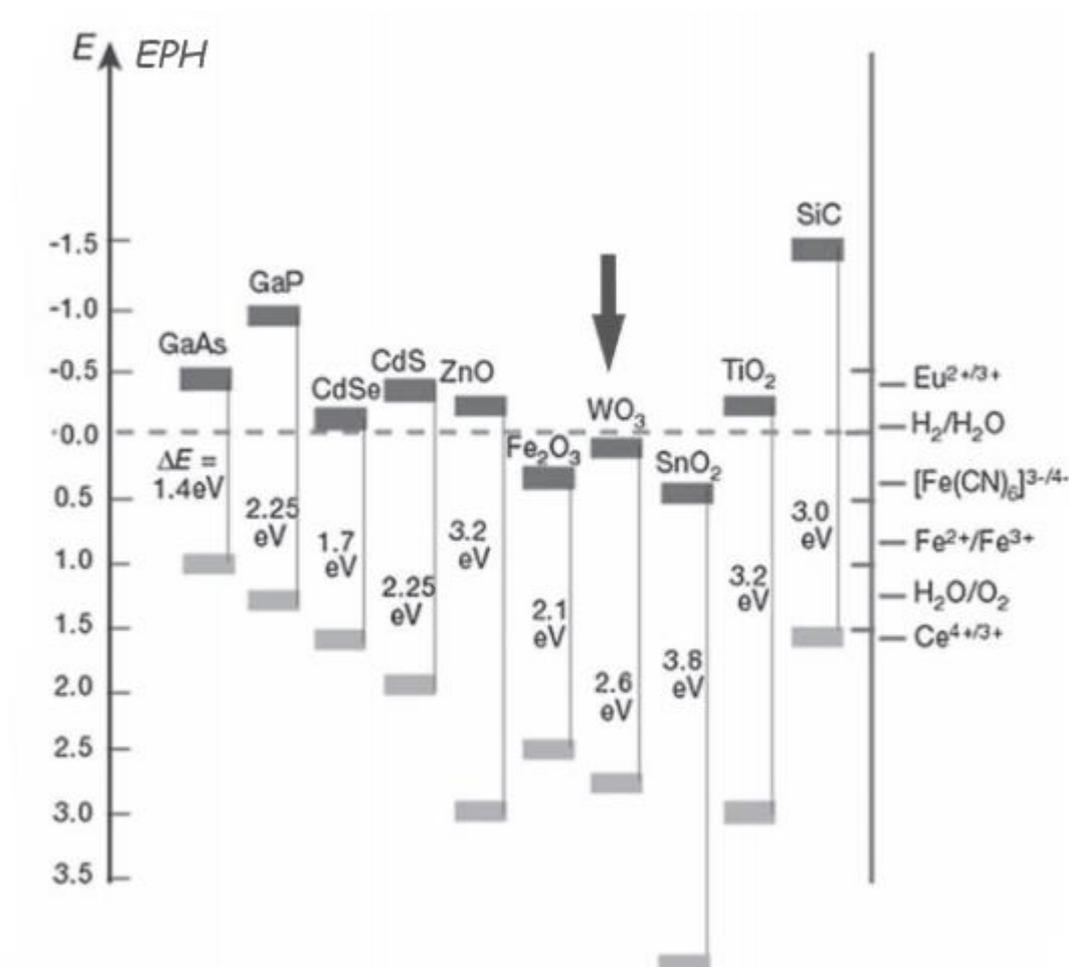
O terceiro modo de excitação de elétrons, o LSPR induzido por polaron, ocorre quando os elétrons injetados por vacâncias de oxigênio seriam primeiramente presos nos orbitais W 5d nos sítios  $W^{5+/4+}$  e, em seguida, polarizaram a rede circundante gerando polarons.<sup>22</sup>



**Figura 1.** Representação dos modos de excitação de elétrons pela incidência da luz em um processo fotocatalítico. Adaptado de Kalanur et al.<sup>37</sup>

Materiais nanoestruturados de semicondutores são mais eficientes para aplicações fotocatalíticas, pois possuem uma relação superfície/volume ideal.<sup>38</sup> Relatada pela primeira vez<sup>39</sup>, em 1969, a fotoeletrolise da água, assistida pela aplicação de uma tensão, com  $\text{TiO}_2$  como material fotocatalisador, abriu uma área que vem sendo muito explorada ultimamente. Não demorou muito para que outros materiais semicondutores, como o  $\text{WO}_3$ , também fossem estudados para analisar suas propriedades fotocatalíticas.

Os potenciais de bandas de alguns semicondutores são apresentados na **Figura 2**. Para que a reação fotocatalítica de interesse ocorra, o potencial da BC deve ser menor que o potencial de redução da espécie que será reduzida.<sup>36</sup>



**Figura 2.** Energias de band gap de alguns materiais semicondutores utilizados na fotocatalise. Adaptado de Grätzel et al.<sup>40</sup>

Além do aumento entre a razão superfície/volume dos materiais nanoestruturados  $WO_x$ , a separação entre portadores de cargas e mecanismos de transporte também são características importantes de se observar.<sup>24</sup> Fotocorrentes muito mais altas foram obtidas por filmes de  $WO_3$  nanocristalinos.<sup>24</sup> Com um *band gap* entre 2,4 e 2,8 eV, o  $WO_3$  pode absorver a luz visível e isso é uma vantagem, se for comparado com outros fotocatalisadores de *band gap* largo, como  $TiO_2$  e  $ZnO$ .<sup>41</sup>

Há uma variada gama de óxidos de tungstênio com características morfológicas distintas que são amplamente estudadas e relacionadas às atividades fotocatalíticas dos materiais. Um estudo sobre o efeito do recozimento de  $WO_3$ , em relação a sua morfologia e sua atividade fotocatalítica, mostrou que os materiais recozidos a 100 °C, formados por pequenos grãos de estruturas irregulares, apresentaram menor eficiência quando comparados aos recozidos à 600 °C, com morfologia de nanoplacas.<sup>42</sup> Há relato de muitos diferentes tipos de nanomateriais de óxidos de tungstênio obtidos na literatura, incluindo nanoesferas<sup>43</sup>, nanofibras<sup>44</sup>, nanoflores<sup>45</sup>, nanobastões<sup>46</sup> e nanotubos<sup>47</sup>.

A dopagem com metais de transição é outra técnica utilizada para melhorar o desempenho fotocatalítico dos óxidos de tungstênio. Resultados indicam que dopar óxido de tungstênio com apenas 1 mol% de óxido de európio pode aumentar a atividade fotocatalítica do material, em comparação com o fotocatalisador não dopado, em até 4 vezes.<sup>48</sup> Filmes finos de  $WO_3$  puro e dopados com Yb também demonstram melhora no desempenho fotocatalítico, onde o filme dopado com 3% de Yb obteve maior eficiência na degradação de corante em comparação com o filme de  $WO_3$  puro.<sup>49</sup>

Outra maneira de otimizar o desempenho fotocatalítico de óxidos de tungstênio é preparar sistemas contendo heterojunção, que consiste em combinar óxidos de tungstênio com outros óxidos metálicos. Por exemplo, a combinação dos óxidos  $WO_3$ , com boas características de transporte de carga, e  $BiVO_4$ , com boa capacidade de absorção da luz, mostrou fotoatividade aumentada em 74% em relação ao  $WO_3$  puro e 730% em relação ao  $BiVO_4$  puro.<sup>50</sup> A heterojunção  $WO_3/TiO_2/Fe_2O_3$  apresenta desempenho fotocatalítico aprimorado para geração de hidrogênio, através da reação da cisão da água sob irradiação de luz visível, quando comparado ao sistema  $Fe_2O_3/TiO_2$ .<sup>51</sup>

## 2.4. Principais métodos de síntese

Materiais nanoestruturados de óxidos de tungstênio podem ser obtidos por diversas rotas sintéticas. Podemos dividir as diferentes abordagens para sínteses de  $WO_x$  em duas linhas principais: síntese em fase vapor e síntese em fase líquida.

### 2.4.1. Síntese em fase vapor

A deposição em fase vapor é caracterizada pela condensação do material em substratos e engloba uma variedade de técnicas de síntese. O processo mais usado é a deposição física de vapor (PVD, na sigla em inglês para *physical vapor deposition*) que condensa materiais nanoestruturados  $WO_x$  com dimensões, cristalinidade e morfologia desejadas, ou seja, é um processo que pode ser bem controlado.<sup>52</sup> O precursor, normalmente, é o tungstênio metálico junto com fluxo de gases oxidantes para formar espécies  $WO_x$ . As principais técnicas variantes da PVD são: *sputtering*<sup>53</sup>, deposição por evaporação térmica<sup>54</sup>, deposição química de vapor<sup>55</sup>, deposição por feixe de elétrons (e-beam)<sup>56</sup>, deposição por laser pulsado (PLD, na sigla em inglês para *pulsed-laser deposition*)<sup>7</sup> e deposição por descarga de arco<sup>57</sup>.

### 2.4.2. Síntese em fase líquida

As sínteses em fase líquida são normalmente escolhidas devido ao alto custo dos equipamentos de deposição em fase vapor, que requerem muitas vezes condições especiais de instalação, e à facilidade de processamento. Suas principais vantagens são o melhor controle da morfologia dos materiais e o uso de temperaturas relativamente baixas. Existem muitas rotas sintéticas em fase líquida para síntese do  $WO_x$  e os processos químicos mais importantes utilizados são hidrólise, condensação, corrosão e oxidação.<sup>24</sup>

A metodologia sol-gel é bastante utilizada na síntese em fase líquida de materiais. É caracterizada pelo uso de um sistema coloidal ("sol") que formará partículas estruturadas no processo de gelificação ("gel"), ou seja, formação de líquido aprisionado em matriz sólida. Várias soluções precursoras podem ser utilizadas, como soluções de etóxido de tungstênio ( $W(OEt)_6$ ), oxi-tetracloro de tungstênio ( $WOCl_4$ ), hexacloro de tungstênio ( $WCl_6$ ), ácido túngstico ( $H_2WO_4$ ) e ácido peroxotúngstico (PTA). Filmes finos de  $WO_3$  dopados com 1 mol% Pd

foram obtidos pelo processo sol-gel e mostraram alta sensibilidade, tempo de resposta rápida e bom desempenho para sensor de gás hidrogênio.<sup>58</sup> Pós de WO<sub>3</sub> dopados com 5% de Fe também foram sintetizados via sol-gel, e obtiveram ótimo desempenho fotocatalítico degradando aproximadamente 95% do corante azul de metileno.<sup>59</sup>

A metodologia de molde (*template*) é uma derivada da síntese sol-gel, e pode ser dividida em "*hard templating*" e "*soft templating*". Para o "*hard templating*", modelos como uma membrana de alumina anódica (AAM, na sigla em inglês para *anodic alumina membrane*) com nanoporos auto-organizados são imersos na solução precursora que, ao iniciar o processo de gelificação, moldará o material final.<sup>60</sup> Mesoestruturas hexagonais bidimensionais e cúbicas tridimensionais de WO<sub>3</sub> foram sintetizadas via "*hard templating*", resultando em nanomateriais de alta cristalinidade, termicamente estáveis, tamanho de partícula entre 5 e 10 nm e grande área de superfície.<sup>61</sup> Para o "*soft templating*", os modelos usados são à base de carbono ou copolímeros em bloco que são dissolvidos ou dispersos na solução precursora, seguido pelas etapas de agitação, envelhecimento e calcinação.<sup>62</sup>

A metodologia de tratamento hidrotérmico, capaz de sintetizar WO<sub>x</sub> em diferentes nanomorfologias, consiste em manter soluções precursoras de tungstênio em temperatura elevada e, muitas vezes, pressão elevada por um determinado tempo<sup>63</sup>, para que ocorra a nucleação no líquido e crescimento de cristalitos.<sup>64</sup> Processos hidrotérmicos possuem várias vantagens, como controle sobre forma e tamanho, baixa temperatura de processamento, alta homogeneidade, economia e fácil síntese.<sup>65</sup> Estudos recentes mostraram que diversas nanoestruturas podem ser obtidas adicionando sulfatos ou ácidos orgânicos à solução precursora como agentes estruturantes.<sup>66,67</sup> Nanomateriais do tipo pirâmide tetragonal de WO<sub>3</sub> dopados com Bi foram obtidos via rota hidrotérmica e apresentaram excelente desempenho fotocatalítico, degradando mais de 99% da solução do corante alaranjado de metila, após 75 minutos.<sup>68</sup>

A metodologia de anodização eletroquímica, usada há anos para passivar superfícies de metal, consiste em aplicar um potencial entre duas soluções eletrolíticas através de eletrodos (eletrodo de trabalho e contra eletrodo), onde a corrente elétrica aplicada resulta em reações eletroquímicas nas superfícies dos eletrodos.<sup>69</sup> A corrente de anodização, a composição e a temperatura do

eletrólito são os parâmetros mais importantes para o crescimento de  $WO_x$ .<sup>70</sup> Nanobastões torcidos de  $WO_3$  foram sintetizados a partir da anodização eletroquímica e tiveram suas propriedades controladas mediante a pós-recozimento, obtendo espessuras que variaram entre 475 e 680 nm.<sup>71</sup>

A técnica de eletrodeposição, ou anodização eletroquímica reversa, consiste em formar um filme de óxido metálico pelo acúmulo de íons metálicos dispostos no eletrólito.<sup>69</sup> O mecanismo se resume na formação de núcleos isolados, através de soluções precursoras que são submetidas a uma tensão externa onde o material migra para superfície formando núcleos de crescimento dos grãos, agregação e formação dos cristalitos.<sup>72</sup> Filmes de  $WO_3$  depositados a partir da eletrodeposição, em diversas combinações de parâmetros, foram sintetizados em substratos de óxido de estanho dopados com índio, e apresentaram nucleação instantânea e controlada por difusão, produzindo filmes nanoestruturados (grãos de 50 nm).<sup>73</sup>

## **2.5. Agentes estruturantes para síntese de óxidos de tungstênio**

Os agentes estruturantes são usados para auxiliar a organização do sistema em solução para uma estruturação específica pré-definida. Vários tipos de agentes estruturantes podem ser utilizados, como polímeros, surfactantes e estabilizantes.<sup>74</sup>

Os surfactantes são amplamente utilizados para auxiliar no controle dos processos de nucleação e crescimento, alterando as propriedades interfaciais das soluções quando são adicionados.<sup>75</sup> Por causa de sua natureza anfifílica, que consiste em uma parte polar (hidrofílica) e uma parte apolar (hidrofóbica), as moléculas de surfactante formam diversos tipos de estruturas aglomeradas na solução, as micelas.<sup>76</sup>

Os surfactantes normalmente podem ser divididos em quatro grupos, devido às características da cabeça hidrofílica. São os catiônicos, os aniônicos, os não-iônicos e os anfóteros, podendo também subdividir estes surfactantes baseando-se nos grupos funcionais da cabeça hidrofílica.<sup>77</sup>

Os surfactantes catiônicos são aqueles que possuem a cabeça hidrofílica com carga positiva. Para estes, os grupos de amônio quaternário destacam-se pois são os mais amplamente utilizados.<sup>77</sup> Óxidos de tungstênio ortorrômbicos na forma de microfiores foram sintetizados via reação hidrotérmica utilizando o

surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), onde suas propriedades ópticas mostraram absorção máxima em 275 nm na região do UV e um pico máximo de emissão em 375 nm.<sup>78</sup> Outros óxidos de tungstênio em formas de nanocuboides e de estrutura monoclinica foram sintetizados usando CTAB, também via procedimento hidrotérmico a 453 K, onde os resultados mostraram que o tamanho dos materiais podem ser controlados variando a razão molar de CTAB para ácido túngstico.<sup>79</sup>

Os surfactantes aniônicos são os formados por uma cabeça hidrofílica negativamente carregada. Neste, os mais comuns são aqueles com um grupo sulfato, sulfonato ou carboxilato.<sup>77</sup> Nanopartículas de WO<sub>3</sub> foram sintetizadas utilizando o surfactante aniônico ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) para a detecção simultânea de norepinefrina, melatonina e nicotina.<sup>80</sup> Filmes obtidos via reação entre o ácido peroxotúngstico (PTA) e o agente estruturante aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS), em solução contendo cloreto de sódio, etanol e água, formam estruturas fractais compostas de nanoesferas com diâmetros entre 68 e 135 nm.<sup>81</sup>

Os surfactantes não-iônicos, que possuem a cabeça hidrofílica sem carga, são derivados da reação de álcoois, alquilfenóis e aminas com óxido de etileno e/ou óxido de propileno.<sup>77</sup> Pós mesoporosos de WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> foram preparados por meio da síntese hidrotérmica com o surfactante não-iônico *Pluronic P123* como molde, onde com o aumento da quantidade de *Pluronic P123* as amostras mostraram um aumento no desempenho fotocatalítico.<sup>82</sup>

E os surfactantes anfóteros, ou surfactantes zwitteriônicos, são aqueles que apresentam cargas positivas e negativas em um determinado pH intermediário, sendo representados principalmente por acil etilenodiaminas e alquil aminoácidos.<sup>77</sup>

Os polímeros como agentes estruturantes são normalmente utilizados juntos a síntese de molde (*template*). Alguns dos mais usados são o poli(ácido acrílico), o poli(vinilpirrolidona), o poli(estireno-co-alil-álcool), o álcool polivinílico, entre outros. Álcool polivinílico foi utilizado para sintetizar óxidos de tungstênio através do método sol-gel, onde observou-se um aumento nas dimensões dos cristais e mudanças morfológicas com o aumento da concentração deste polímero no sistema.<sup>83</sup> Filmes de óxido de tungstênio mesoporoso foram preparados por *spin-coating* usando poli(estireno-co-alil-álcool), empregado

como um novo modelo em um processo de síntese de sol-gel, levando à formação de uma estrutura mesoporosa de alta qualidade com propriedades eletrocromáticas e ópticas comparadas com os filmes de óxido de tungstênio sol-gel padrão.<sup>84</sup>

O uso de estabilizantes em solução para sínteses de nanomateriais pode permitir um melhor controle da morfologia dos materiais obtidos, onde estes agentes estruturantes devem ser estáveis ou inócuos em relação à hidrólise, possuir alta afinidade pelos cátions em solução e ter capacidade de se adsorver à superfície das partículas, impedindo o crescimento e a agregação.<sup>85</sup> Alguns estabilizantes que têm essas características são o ácido oxálico, o ácido cítrico, o ácido láctico, a acetilacetona, etc. Filmes de óxido de tungstênio foram sintetizados usando metatungstato de amônio e ácido cítrico para preparar a solução precursora, onde a rugosidade dos filmes foi mantida em um nível baixo (<0,6 nm) quando recozidos abaixo de 500°C.<sup>86</sup> Pós de Cr<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> foram preparados por metanólise de WCl<sub>6</sub> na presença de acetilacetona como estabilizador e Cr-2-etilhexanoato, com tratamento térmico do produto em até 700°C, onde os testes de detecção do gás amônia mostraram que a adição de Cr é benéfica para baixar as melhores temperaturas de operação e/ou melhorar a resposta em relação aos pós puros.<sup>87</sup>

O ácido ascórbico é um potencial estabilizante que pode ser utilizado como agente estruturante, porém, até o presente momento, não há relatos de estudos produzidos envolvendo um sistema com ácido ascórbico para produzir óxidos de tungstênio.

### **3. Objetivo**

#### **3.1. Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivos a obtenção de óxido de tungstênio tendo como precursor o ácido túngstico e como agente estruturante o ácido ascórbico, bem como o estudo de suas características físico-químicas e de suas propriedades fotocatalíticas aplicadas na degradação de formol.

#### **3.2. Objetivos Específicos**

- Aplicar a reação de hidróxido de amônia e peróxido de hidrogênio a fim de solubilizar completamente o ácido túngstico para obter um fotocatalisador de óxido de tungstênio na forma de material nanoestruturado;
- Estudar o efeito da variação de parâmetros de processamento, como a ordem de adição do agente estruturante no meio reacional e a influência do aquecimento com refluxo no produto obtido;
- Estudar a influência de duas diferentes proporções entre precursor e agente estruturante (1:1 e 1:5);
- Analisar as características estruturais e morfológicas dos materiais obtidos utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), espectroscopia Raman, espectroscopia de UV/Vis de reflectância difusa.
- Avaliar o desempenho fotocatalítico dos óxidos preparados na degradação do formaldeído.

## 4. Procedimentos experimentais

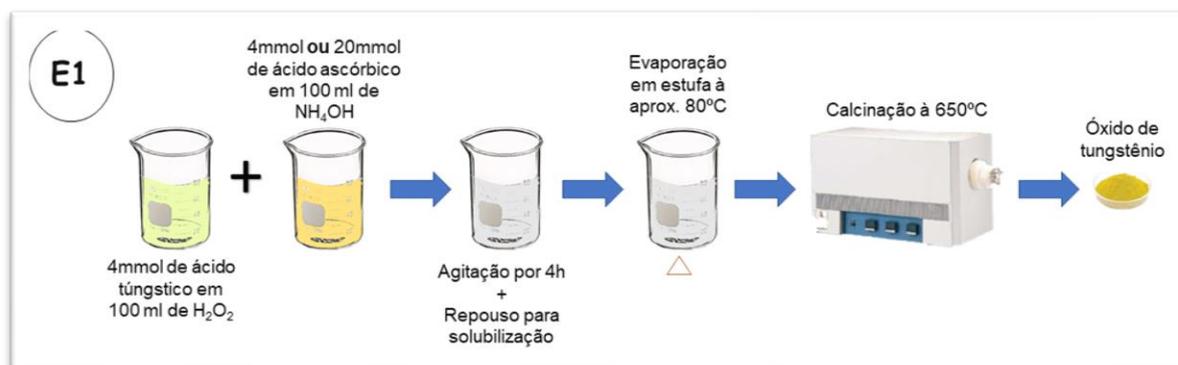
### 4.1. Materiais

Para a síntese dos óxidos de tungstênio deste trabalho, foram utilizados peróxido de hidrogênio (50%, ÊXODO) e hidróxido de amônio (25%, Synth). O precursor utilizado foi o ácido túngstico (99%, Sigma-Aldrich) e o agente estruturante utilizado foi o ácido L-ascórbico (99,95%, NEON). O formaldeído (36,5% a 38%, Dinâmica) foi utilizado para preparar as soluções para os testes de atividade fotocatalítica dos óxidos obtidos. O solvente utilizado foi sempre água ultrapura Milli-Q (resistividade 18 MΩcm).

### 4.2. Preparação dos óxidos de tungstênio

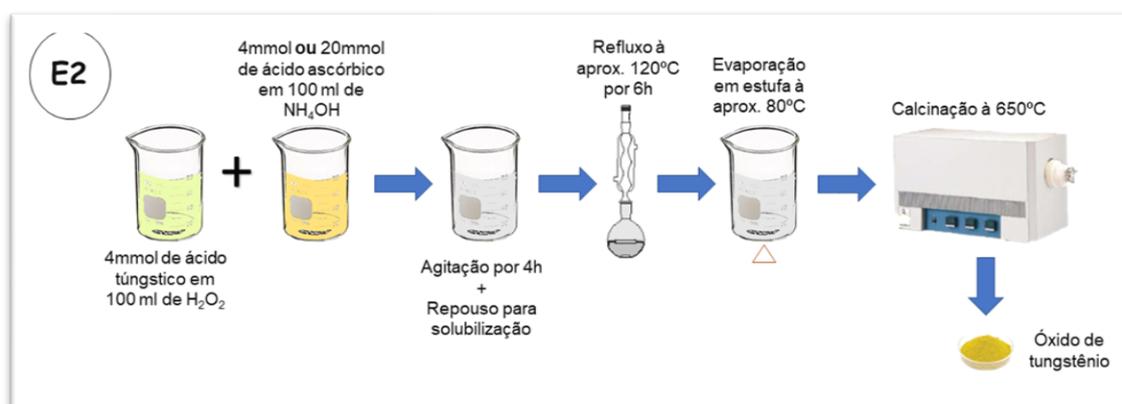
Foram preparados óxidos de tungstênio por cinco rotas sintéticas que envolveram a reação entre peróxido de hidrogênio e hidróxido de amônio, sendo uma destas rotas sem utilizar agente estruturante. Das outras quatro rotas, duas proporções de agentes estruturantes foram utilizadas para cada, totalizando 8 sistemas. Ao todo, 9 sistemas foram estudados.

Na primeira rota sintética, nomeada de E1, foram misturados 4 mmol de ácido túngstico em 100 ml de peróxido de hidrogênio em um béquer. Em outro béquer, o agente estruturante, 4 mmol ou 20 mmol de ácido ascórbico, foi adicionado em 100 ml de hidróxido de amônio. Esta solução foi adicionada ao primeiro sistema e aguardou-se o término da reação. O sistema foi deixado em repouso até a solubilização completa do ácido túngstico. Após, a solução foi levada à estufa na temperatura de 80 °C até evaporar completamente o líquido. Formou-se um pó preto que foi calcinado no forno à 650 °C. A temperaturas menores que esta não há eliminação eficiente do carbono remanescente do agente estruturante. Na **Figura 3** está representado este processo.



**Figura 3.** Rota sintética para obtenção de óxido de tungstênio com o agente estruturante participando da reação.

Na segunda rota sintética, nomeada de E2, a diferença entre a rota E1 foi o tratamento térmico sob refluxo após repouso para a solubilização, onde a solução foi completada com água deionizada em um balão de 250 ml e levada para o refluxo, à  $120^\circ C$  por 6 horas. Logo após, a solução foi levada a evaporação e calcinação, nas mesmas condições das amostras E1. A **Figura 4** representa o processo.



**Figura 4.** Rota sintética para obtenção de óxido de tungstênio com o agente estruturante participando da reação e com etapa de aquecimento sob refluxo.

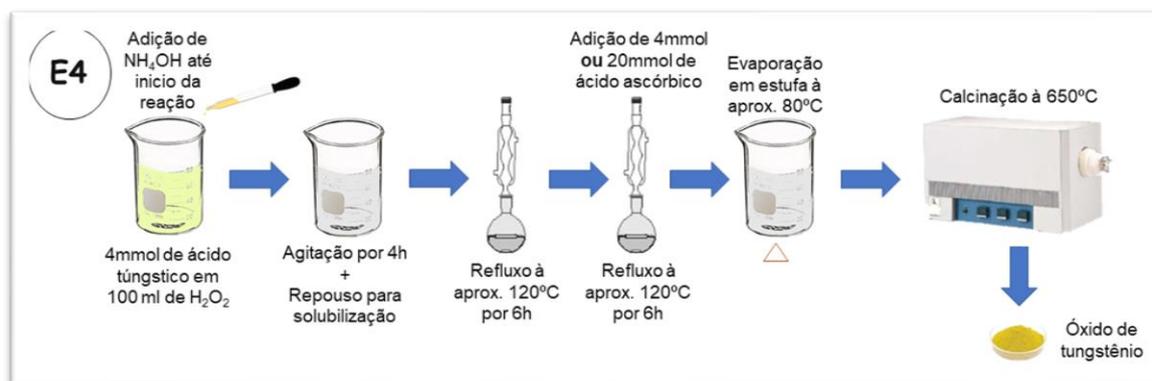
Na terceira rota sintética, nomeada de E3, 4 mmol de ácido tungstico foram misturados em 100 ml de peróxido de hidrogênio. Logo, hidróxido de amônio foi gotejado nesta mistura até o início da reação. Após término da reação,

a solução resultante foi agitada por aproximadamente 4 horas e deixada em repouso até completar a solubilização do sistema. Após, o agente estruturante foi adicionado, 4 mmol ou 20 mmol de ácido ascórbico, e deixado em agitação por mais 6 horas. Então a solução foi levada à evaporação e a massa obtida calcinada nas mesmas condições dos processos E1 e E2. O processo E3 é mostrado na **Figura 5**.



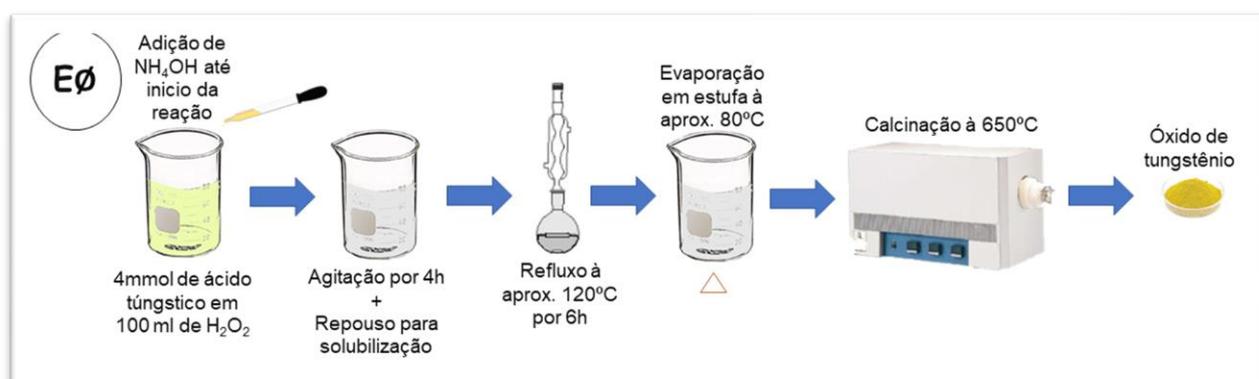
**Figura 5.** Rota sintética para obtenção de óxido de tungstênio adicionando o agente estruturante ao final da reação e sem etapa de refluxo.

Na quarta rota sintética, nomeada de E4, dois tratamentos térmicos sob refluxo foram aplicados depois do término da reação e repouso da solução resultante. Após ser completada em balão de 250 ml, o primeiro refluxo foi aplicado por 6 horas à 120 °C. Foi observado que sem este primeiro refluxo o material obtido aparenta ser tungstênio metálico. Então foi adicionado o agente estruturante e outro refluxo foi aplicado por mais 6 horas na mesma temperatura anterior. Após este segundo refluxo, o líquido foi evaporado e a massa obtida foi calcinada nas mesmas condições que os processos E1, E2 e E3. As etapas desse processo podem ser vistas representadas na **Figura 6**.



**Figura 6.** Rota sintética para obtenção de óxido de tungstênio adicionando o agente estruturante após a reação, com duas etapas de refluxo.

Na rota sintética sem agente estruturante, nomeada de EØ, 4 mmol de ácido tungstico foram adicionados em 100 ml de peróxido de tungstênio. A seguir, foi gotejado hidróxido de amônio até a reação iniciar. Logo após o término da reação, o sistema foi deixado sob agitação por aproximadamente 4 horas, seguida de repouso para a solubilização do soluto. Em um balão volumétrico, a solução foi completada para 250 ml e deixada em refluxo por 6 horas pelo mesmo motivo observado para o processo E4. O líquido foi completamente evaporado em estufa e a massa obtida foi calcinada nas mesmas condições das rotas sintéticas anteriores. A **Figura 7** exemplifica o processo EØ.



**Figura 7.** Rota sintética para obtenção de óxido de tungstênio sem o uso de agente estruturante.

Na **Tabela 1**, estão apresentados todos os sistemas obtidos pelos diversos meios na primeira coluna, assim como a massa de agente estruturante utilizada para cada sistema na terceira coluna. Na segunda coluna, há também os códigos usados para identificar cada sistema, onde os dois últimos dígitos representam a proporção utilizada de precursor e agente estruturante, 1:1 (4 mmol de ácido túngstico e 4 mmol de ácido ascórbico) ou 1:5 (4 mmol de ácido túngstico e 20 mmol de ácido ascórbico).

**Tabela 1:** Resumo das amostras obtidas, seus códigos e a quantidade de agente estruturante utilizada.

| <b>Rota Sintética</b> | <b>Características da síntese</b>  | <b>Código das amostras</b> | <b>Massa de agente estruturante (g)</b> |
|-----------------------|--|----------------------------|---|
| E1                    | - Sem refluxo.<br>- Agente estruturante adicionado junto à reação.         | E111                       | 0,7342                                  |
|                       |  | E115                       | 3,572                                   |
| E2                    | - Com refluxo.<br>- Agente estruturante adicionado junto à reação.         | E211                       | 0,7432                                  |
|                       |  | E215                       | 3,585                                   |
| E3                    | - Sem refluxo.<br>- Agente estruturante adicionado após término da reação. | E311                       | 0,7531                                  |
|                       |  | E315                       | 3,562                                   |
| E4                    | - Com refluxo.<br>- Agente estruturante adicionado após término da reação. | E411                       | 0,7332                                  |
|                       |  | E415                       | 3,550                                   |
| EØ                    | - Com refluxo.<br>- Sem adição de agente estruturante.                     | EØ                         | 0                                       |

### **4.3. Caracterização dos materiais obtidos**

Para analisar as propriedades físico-químicas, estruturais e morfológicas dos materiais obtidos, foram utilizadas algumas técnicas que serão detalhadas a seguir.

#### *4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

As análises de imagens das estruturas obtidas foram realizadas no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS. O equipamento utilizado para obter as micrografias foi o Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 6060 e a tensão utilizada foi de 5 ou 20 kV. As amostras foram previamente preparadas, recobertas com uma fina camada de 15 nm a 20 nm de carbono, e sua função é aumentar a condutividade e diminuir o acúmulo de cargas das amostras. Os aumentos foram de 1.000, 5.000 e 10.000 vezes.

#### *4.3.2. Difração de raios-X (DRX)*

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

#### *4.3.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)*

Para determinar os estados de oxidação das amostras sintetizadas, a técnica utilizada foi a Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS). As medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análises de Superfícies (LAMAS). As medidas foram realizadas no equipamento OMICRON (CHA - Concentric Hemispherical Analyser), utilizando radiação Al/K $\alpha$  (1486,6 eV) e ânodo operando a 15 kV, 15 mA e 225 W. O espectro de varredura foi obtido com uma energia de passagem de 50 eV e passo de 1 eV, onde as regiões específicas de interesse foram obtidas em uma resolução maior, com energia de passagem de 10 eV e passo de 0,1 eV. As amostras foram depositadas sobre

uma fita de cobre em porta amostras de molibdênio e transferidas sob atmosfera para a pré-câmara, com pressão interna de análise de  $1 \times 10^{-9}$  mbar.

#### *4.3.4. Espectroscopia Raman*

Para identificar informações químicas e estruturais das amostras foram realizadas análises de espectroscopia Raman. Os espectros foram obtidos no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA), no espectrômetro Raman com laser He-Ne, com comprimento de onda de 632,8 nm, e laser de diodo de comprimento de onda de 532 nm, com microfeixe direcionado para estudar possível formação de duas fases.

#### *4.3.5. Espectroscopia de UV/Vis de reflectância difusa*

Para a determinação das larguras de banda (*band gap*) foi utilizado o espectro de reflectância difusa. Quando a radiação eletromagnética é direcionada para a superfície de um sólido, ocorrem dois tipos de reflexão: reflexão especular e reflexão difusa. A reflexão especular é a radiação direta da superfície da amostra e o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão (Lei de Snell). A reflexão difusa é a radiação que penetra na amostra, e sofre dispersão e a absorção é dependente do comprimento de onda no material. Um acessório é projetado para coletar a reflexão difusa em vez da componente especular em um detector de fótons. Normalmente, o acessório tem uma superfície esférica (esfera integrante) ou qualquer outra geometria adequada que é revestida com uma película fina branca que reflete o branco. As medidas foram realizadas no Centro de Espectroscopia Óptica de Materiais (CEOMAT) e foram obtidas na faixa de comprimento de onda entre 200 e 800 nm, utilizando um espectrômetro CARY 5000 com acessório para reflectância difusa, ou seja, uma esfera integradora com detector PMT.

### **4.4. Testes fotocatalíticos para degradação do formol**

Para avaliar a atividade fotocatalítica dos óxidos obtidos, foram realizados testes de degradação de soluções de formol. Primeiramente preparou-se uma solução de aproximadamente 2500 mg/L a partir do formaldeído 36,5% a 38% em água. A partir da solução 2500 mg/L foram feitas diluições para soluções 25 mg/L de formaldeído e estas foram usadas para os testes fotocatalíticos.

Antes de iniciar a irradiação luminosa sobre as soluções 25 mg/L de formaldeído, os sistemas óxido de tungstênio/solução de formaldeído foram deixados por 30 minutos em agitação (1200 rpm) com os óxidos para que ocorresse o equilíbrio de adsorção entre o formaldeído e o óxido. Após esse período de tempo, os sistemas foram deixados sob irradiação luminosa por 60 minutos sob agitação moderada.

Na **Tabela 2** estão registradas as condições de cada amostra que foram submetidas à irradiação luminosa para observar a possível degradação do formaldeído presente nas soluções. Um sistema sem óxidos também foi avaliado para obter-se dados sobre a fotólise da solução de formaldeído, ou seja, a degradação da solução apenas pela irradiação luminosa.

**Tabela 2:** Condições para os testes fotocatalíticos.

| Sistema | Volume de Solução Padrão 25 mg/L (ml) | Amostra de óxido de tungstênio | Massa do óxido (g) | Tempo de agitação no escuro (min) | Tempo de irradiação luminosa (min) |
|---------|---------------------------------------|--------------------------------|--------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| 1       | 30                                    | -                              | -                  | -                                 | 60                                 |
| 2       |                                       | EØ                             | 0,25               | 30                                |                                    |
| 3       |                                       | E111                           |                    |                                   |                                    |
| 4       |                                       | E115                           |                    |                                   |                                    |
| 5       |                                       | E211                           |                    |                                   |                                    |
| 6       |                                       | E215                           |                    |                                   |                                    |
| 7       |                                       | E311                           |                    |                                   |                                    |
| 8       |                                       | E315                           |                    |                                   |                                    |
| 9       |                                       | E411                           |                    |                                   |                                    |
| 10      |                                       | E415                           |                    |                                   |                                    |

O sistema de irradiação luminosa para a fotocatalise é formado por lâmpada UV de alta potência (140 W), agitador magnético e reator com a face a ser irradiada feita de quartzo. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente (25 °C).

Após o término da irradiação, os sistemas foram recolhidos em tubos tipo falcon e deixados em repouso, armazenadas em refrigeração (5 °C), por 10 h para o sólido decantar. Transcorridas as 10 h, as soluções foram filtradas em filtro com membrana de Nylon de 45 mm para posterior análise de Carbono Orgânico Total (COT). A determinação de COT foi realizada no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS. O equipamento utilizado foi um analisador Shimadzu TOC-LCPH equipado com um injetor automático de amostra. As análises foram realizadas por oxidação térmica catalítica a 680 °C em esferas de alumina revestidas com platina, com fornecimento de fluxo de oxigênio (6,0). Os procedimentos foram realizados seguindo o manual padrão Shimadzu.

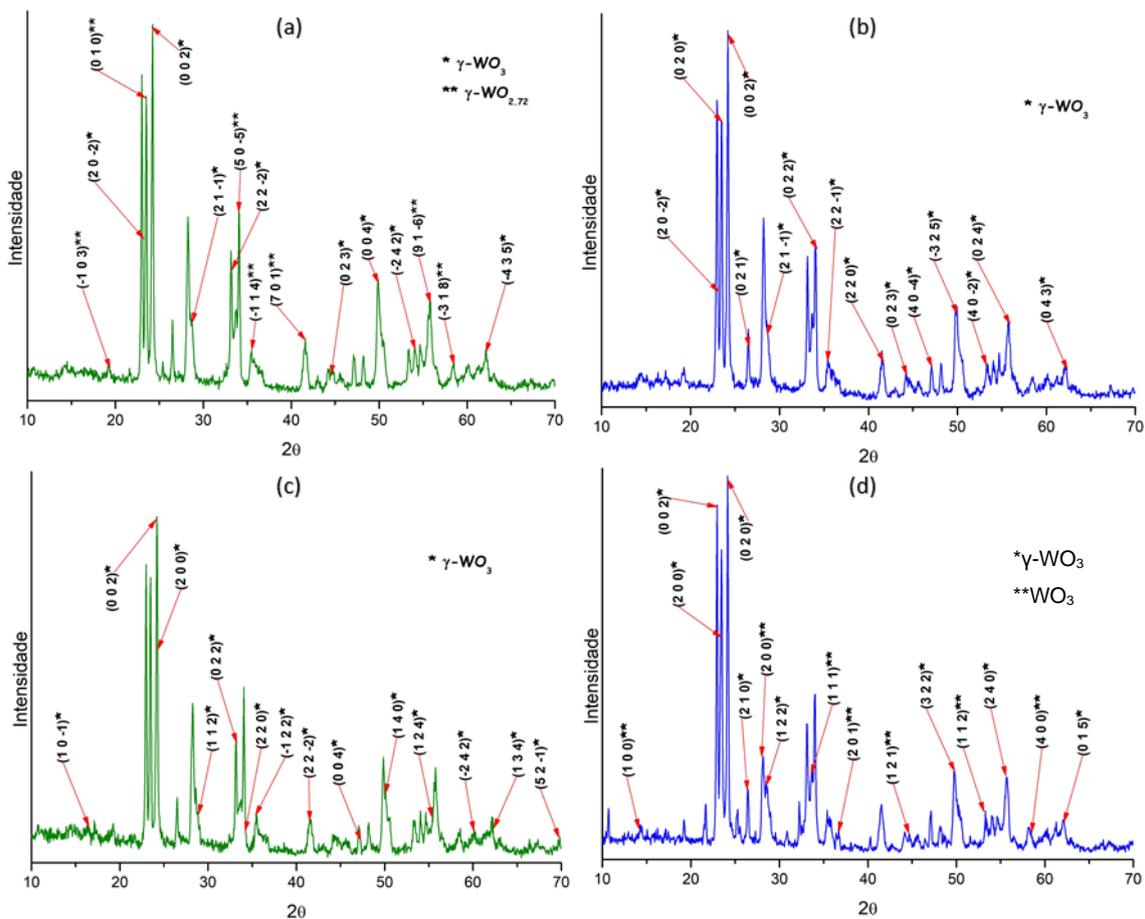
## 5. Resultados e discussão

### 5.1. Caracterização dos óxidos de tungstênio

Nesta seção serão apresentados os resultados da caracterização dos materiais obtidos. Estes resultados foram agrupados em óxidos que foram obtidos com etapas de refluxo, óxidos que foram obtidos sem etapa de refluxo e o óxido que foi obtido sem uso de agente estruturante.

#### 5.1.1. Obtidos sem etapa de refluxo

Os difratogramas para as amostras de óxidos de tungstênio das rotas sintéticas sem refluxo E1 e E3 mostraram a presença dominante da fase monoclinica ( $\gamma$ - $\text{WO}_3$ ). Na rota E1, a amostra com proporção 1:1 apresentou uma parte de óxidos deficientes de oxigênio ( $\text{WO}_{2.72}$ ) em menor quantidade, o que não aconteceu para a proporção 1:5. Para a rota E3, a proporção 1:1 obteve apenas uma fase cristalinas, monoclinica ( $\gamma$ - $\text{WO}_3$ ). Já a amostra com proporção 1:5 apresentou duas fases cristalinas, ortorrômbica e hexagonal, com predominância da fase ortorrômbica (73,4%). Na **Figura 8** estão representados os difratogramas para as amostras de óxidos de tungstênio obtidas sem refluxo. A **Tabela 3** traz um resumo detalhado dos principais resultados obtidos a partir dos difratogramas de DRX.



**Figura 8.** Difratomogramas de DRX para as amostras (a) E111, (b) E115, (c) E311 e (d) E315.

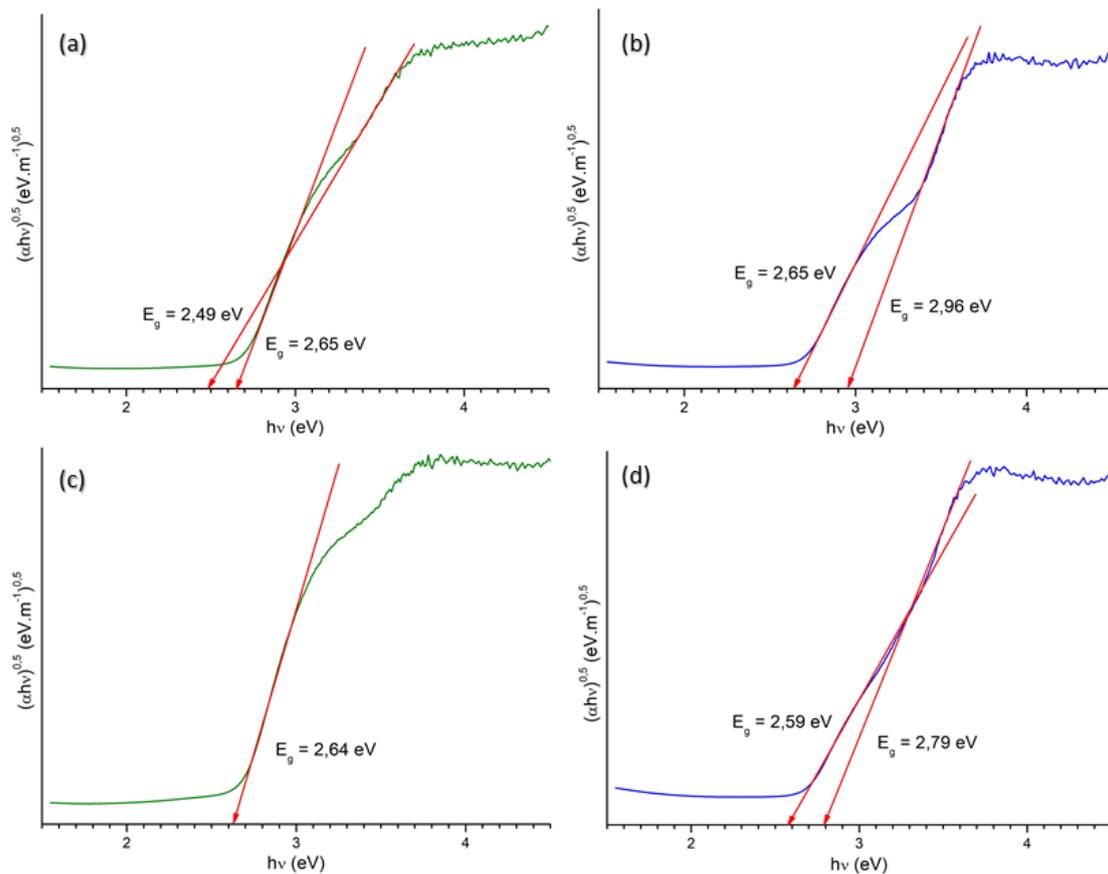
**Tabela 3:** Resultados obtidos a partir da análise de DRX para os óxidos de tungstênio sintetizados sem refluxo.

| Amostra | Fórmula Molecular         | %    | Sistema Cristalino | Grupo Espacial | Código do Padrão | Ref. |
|---------|---------------------------|------|--------------------|----------------|------------------|------|
| E111    | $\gamma\text{-WO}_3$      | 49,7 | monoclínico        | P 1 21/c 1     | 231-1042         | 88   |
|         | $\gamma\text{-WO}_{2.72}$ | 31,6 | monoclínico        | P 1 2/m 1      | 153-8316         | 89   |
| E115    | $\gamma\text{-WO}_3$      | 84,8 | monoclínico        | P 1 21/c 1     | 231-1042         | 88   |
| E311    | $\gamma\text{-WO}_3$      | 67,3 | monoclínico        | P 1 21/n 1     | 152-8916         | 90   |

|      |                           |      |              |           |          |    |
|------|---------------------------|------|--------------|-----------|----------|----|
| E315 | $\beta$ -WO <sub>3</sub>  | 73,4 | ortorrômbico | P n m a   | 210-7313 | 91 |
|      | <i>h</i> -WO <sub>3</sub> | 6,1  | hexagonal    | P 6/m m m | 200-1599 | 92 |

Observa-se que a ordem de adição do agente estruturante afeta a estrutura cristalina do sistema. Sistemas monoclinicos são obtidos com o agente estruturante adicionado durante o processo.

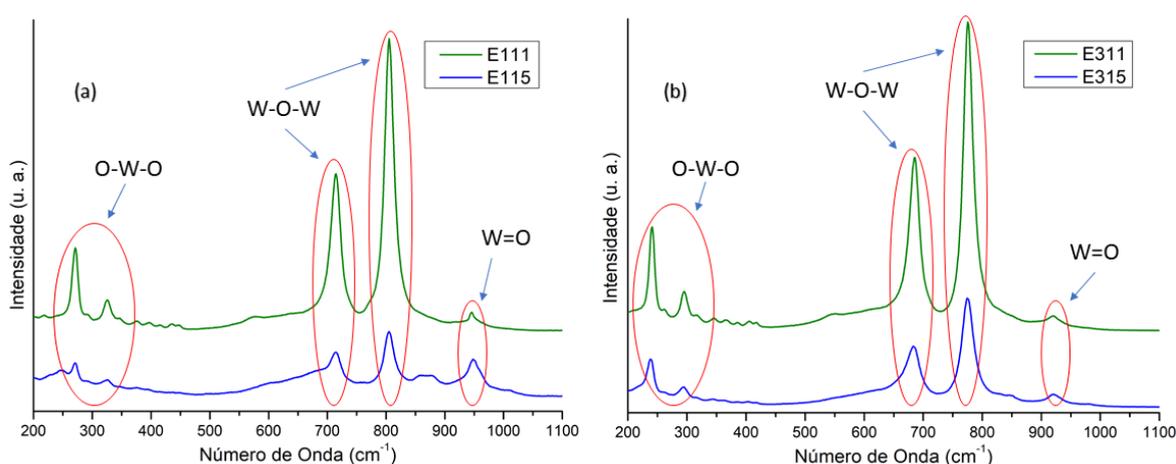
As medidas de *band gap* dos materiais estudados permitiram também observar se havia uma mistura de fases cristalinas como indicado pela análise de DRX. Para os óxidos obtidos sem refluxo, com exceção da amostra E311, todos apresentaram dois valores de *band gap* devido à mistura de fases presente nas amostras. A **Figura 9** apresenta os gráficos construídos para obter os valores dos *band gaps*.



**Figura 9.** Gráficos para cálculo dos valores de *band gap* dos óxidos de tungstênio para os sistemas (a) E111, (b) E115, (c) E311 e (d) E315.

Podemos observar que ambas as proporções 1:1 permitem a obtenção de sistemas com menores valores de *band gap*.

Os estudos de espectroscopia Raman permitiram identificar as bandas características de óxidos de tungstênio. A **Figura 10** apresenta os espectros. Observamos nos espectros das amostras da rota E1 (Figura 10-a) uma faixa de absorção ampla e assimétrica centrada em  $680\text{ cm}^{-1}$  de vibração de oxigênio em ponte de W-O-W do oxigênio em ponte de octaedro  $\text{WO}_6$ . Podemos observar também uma banda forte para os modos de vibração de estiramento (W-O-W) em  $800\text{ cm}^{-1}$  do oxigênio em ponte do octaedro  $\text{WO}_6$ . Outra banda fraca é localizada na vibração de estiramento de  $950\text{ cm}^{-1}$  da ligação dupla terminal de  $\text{W}=\text{O}$ .<sup>96</sup> Para as amostras da rota E3 (Figura 10-b), os mesmos estiramentos são observados. Pode-se observar para ambas as rotas sintéticas que quando a proporção de agente estruturante aumenta (E115 e E315), as intensidades do sinal no Raman diminui.



**Figura 10.** Espectros Raman para as amostras de óxidos de tungstênio obtidas pelas rotas sintéticas (a) E1 e (b) E3.

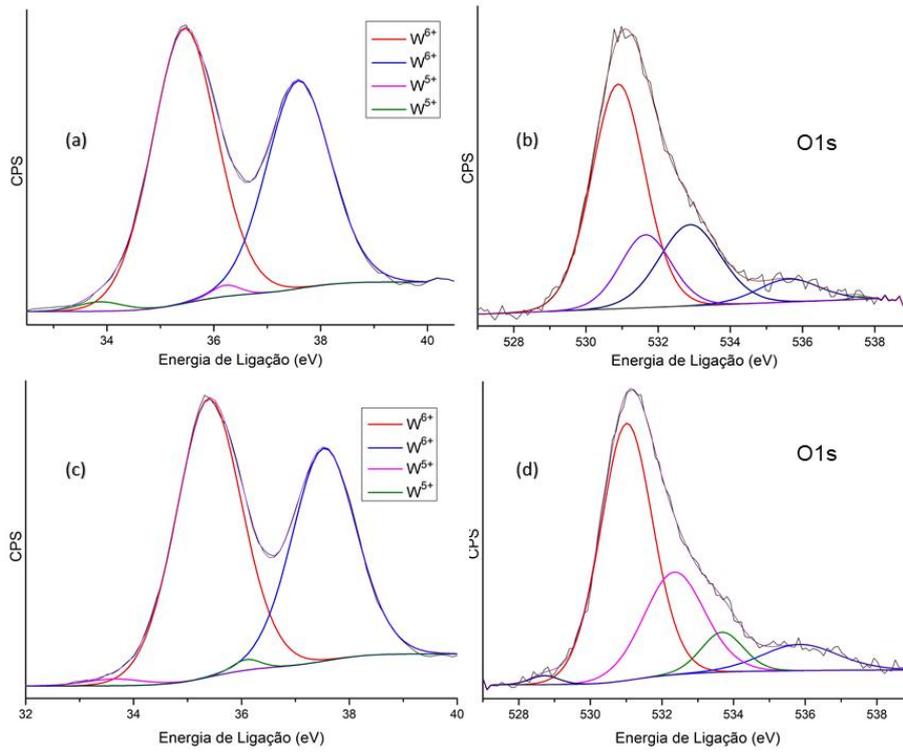
As análises de XPS serão exploradas através de seus espectros de alta resolução nesta parte. Os espectros survey, mostrando a superfície das amostras, encontram-se na seção em anexo (uma pequena contaminação de sódio é observada em alguns espectros, provavelmente devido à origem dos reagentes). As análises de XPS da rota E1, representadas na **Figura 11**, mostram que ambas as amostras E111 e E115 apresentaram mais de 97% de

porcentagem atômica de  $W^{6+}$  e o restante de  $W^{5+}$ . Para as amostras da rota E3, apresentadas na **Figura 12**, não houve essa similaridade. A amostra E311 também apresentou  $W^{6+}$  e  $W^{5+}$ , sendo mais de 98% para o estado 6+. Já a amostra E315 apresentou apenas o estado  $W^{6+}$ . Esses resultados permitem concluir que pouca ação redutora é atribuída ao agente estruturante. A **Tabela 4** apresenta com detalhes as amostras, seus estados de oxidação, suas atribuições, as energias de ligação equivalentes e as porcentagens atômicas calculadas por meio das análises no programa CasaXPS.

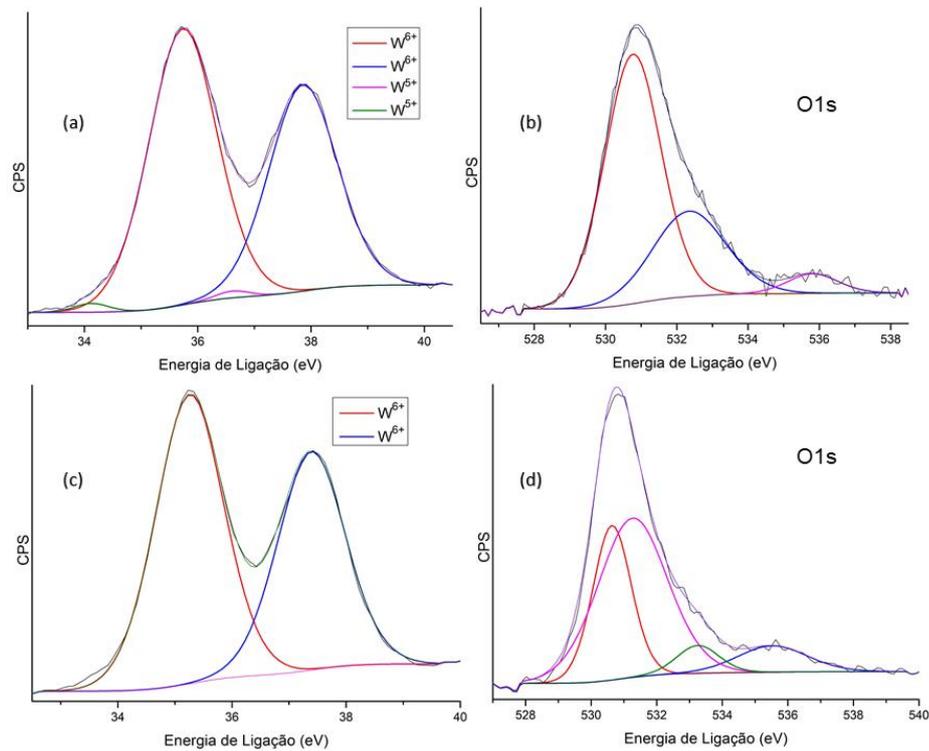
**Tabela 4:** Estados de oxidação, atribuições, energias e porcentagens atômicas obtidas por XPS.

| Amostra | Estados de oxidação | Atribuição | Energia (eV) | % Atômica |
|---------|---------------------|------------|--------------|-----------|
| E111    | $W^{6+}$            | 4f 7/2     | 35,45        | 97,66     |
|         |                     | 4f 5/2     | 37,58        |           |
|         | $W^{5+}$            | 4f 7/2     | 36,22        | 2,34      |
|         |                     | 4f 5/2     | 33,87        |           |
| E115    | $W^{6+}$            | 4f 7/2     | 35,39        | 97,90     |
|         |                     | 4f 5/2     | 37,53        |           |
|         | $W^{5+}$            | 4f 7/2     | 33,65        | 2,10      |
|         |                     | 4f 5/2     | 36,09        |           |
| E311    | $W^{6+}$            | 4f 7/2     | 35,74        | 98,43     |
|         |                     | 4f 5/2     | 37,86        |           |
|         | $W^{5+}$            | 4f 7/2     | 36,61        | 1,58      |
|         |                     | 4f 5/2     | 34,13        |           |

|      |                 |        |       |     |
|------|-----------------|--------|-------|-----|
| E315 | W <sup>6+</sup> | 4f 7/2 | 35,26 | 100 |
|      |                 | 4f 5/2 | 37,39 |     |



**Figura 11.** Espectros de XPS para as amostras E111, (a) para tungstênio e (b) para oxigênio, e E115, (c) para tungstênio e (d) para oxigênio.

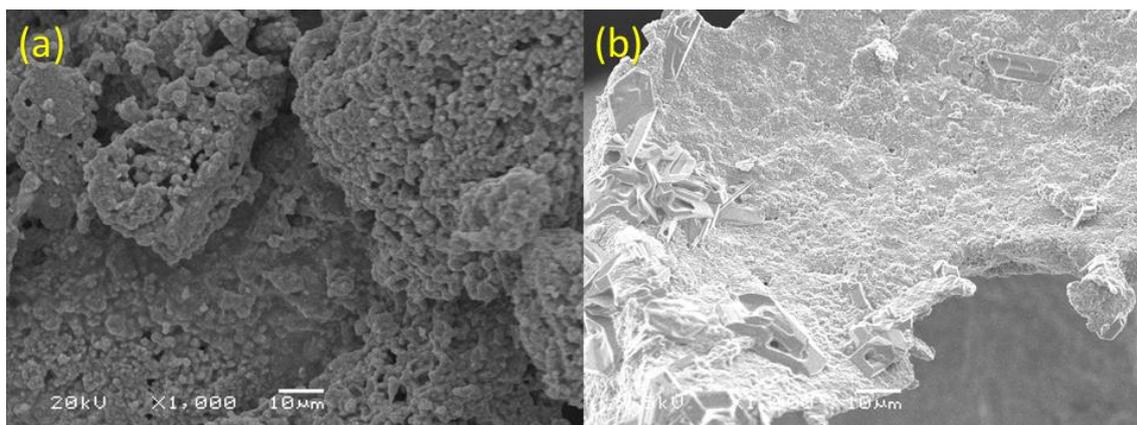


**Figura 12.** Espectros de XPS para as amostras E311, (a) para tungstênio e (b) para oxigênio, e E315, (c) para tungstênio e (d) para oxigênio.

Podemos observar a partir destes espectros que rota E3 permite a obtenção de sistemas totalmente oxidados.

Os espectros de oxigênio são constituídos por 3 e 4 espécies distintas. Os oxigênios em 530,6 eV correspondem aos níveis O1s dos oxigênios  $O^{2-}$ , em 532 eV representam estados de oxigênio  $O^-$  e em 533 eV são apresentados os sinais das moléculas de  $H_2O$ . Alguns espectros mostram bandas com máximo em 536 eV, característico de oxigênio em ligação com sódio.

As micrografias das amostras E111 e E311 estão mostradas na **Figura 13** em um aumento de 1.000 vezes. Apesar de estarem previstas as análises em aumento de 5.000 e 10.000 vezes, não foi possível obter estas pois o Centro de Microscopia e Microanálises (CMM) permanece fechado devido a pandemia do coronavírus.

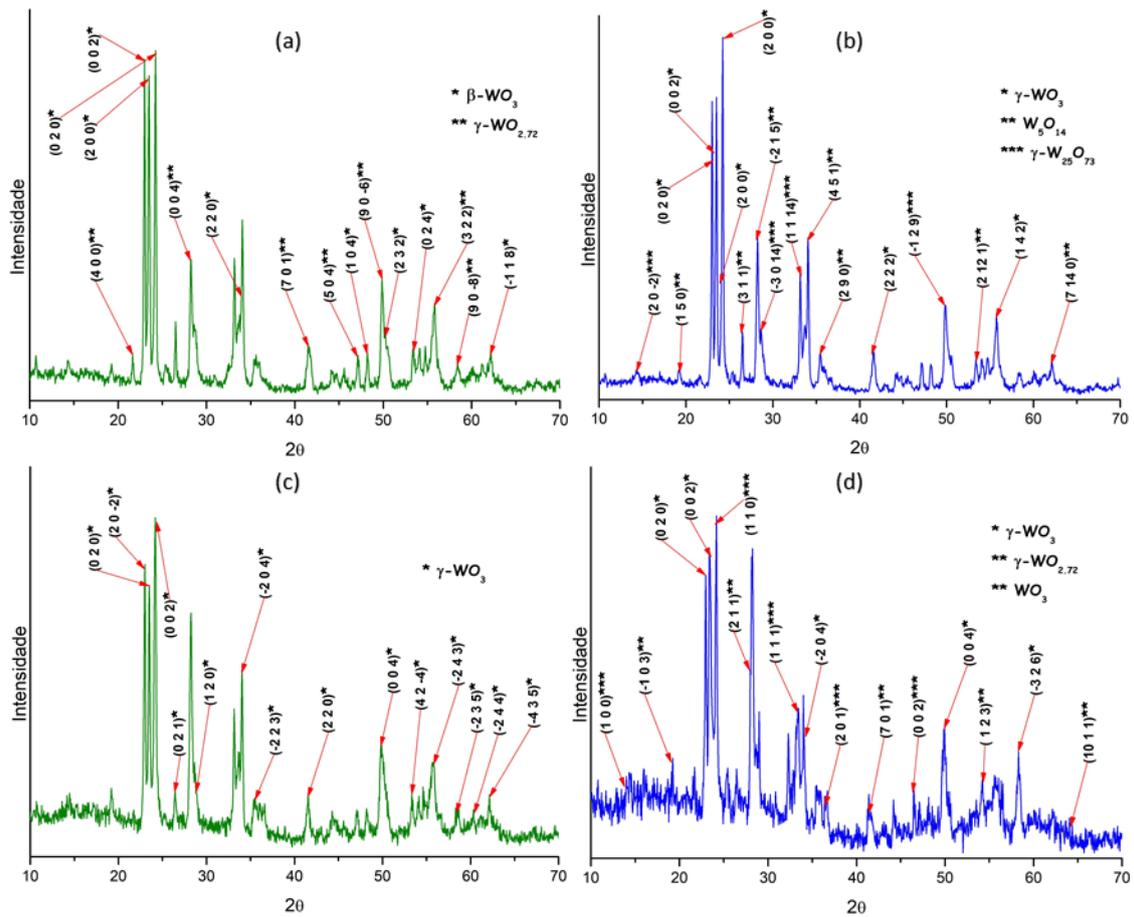


**Figura 13.** Micrografias para as amostras (a) E111 e (b) E311 em aumento de 1.000 vezes.

Pode-se observar que a porosidade do material obtido no processo E1 é maior em comparação ao material obtido no processo para o sistema E3.

#### *5.1.2. Obtidos com etapa de refluxo*

Os difratogramas obtidos para as amostras das rotas sintéticas com refluxo, E2 e E4, mostraram uma variedade de fases cristalinas para os óxidos de tungstênio. Na rota E2, a proporção 1:1 originou duas fases cristalinas, ortorrômbica e monoclinica, com predominância para a fase ortorrômbica (73,1%). A proporção 1:5 deu origem três fases cristalinas, sendo dois tipos de fases monoclinicas e uma fase tetragonal. Para a rota E4, a fase monoclinica foi predominante. Na proporção 1:1 obteve-se apenas uma fase monoclinica e na proporção 1:5 obteve-se duas fases monoclinicas e uma fase hexagonal. Os difratogramas estão representados na **Figura 14**. Na **Tabela 5** estão detalhadas as principais informações que foram obtidas a partir das análises de difração de raios-x.



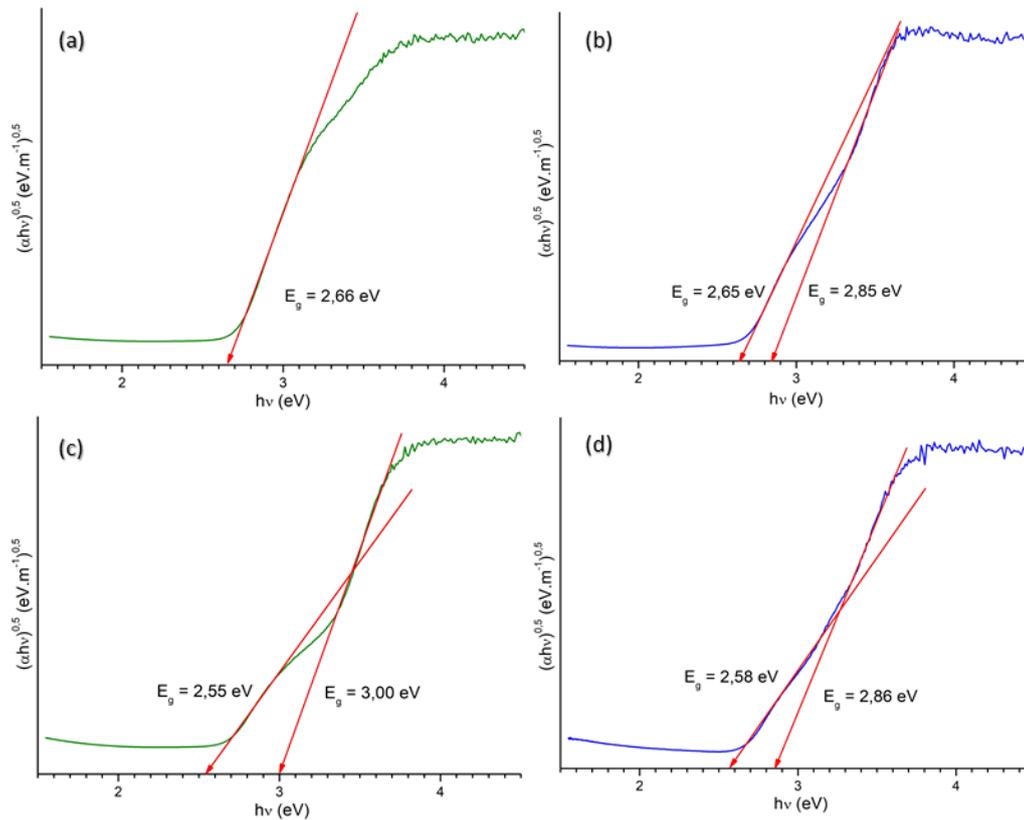
**Figura 14.** Difratomogramas de DRX para as amostras (a) E211, (b) E215, (c) E411 e (d) E415.

**Tabela 5:** Resultados obtidos a partir da análise de DRX para os óxidos de tungstênio sintetizados com refluxo.

| Amostra | Fórmula Molecular                | %    | Sistema Cristalino | Grupo Espacial | Código do Padrão | Ref. |
|---------|----------------------------------|------|--------------------|----------------|------------------|------|
| E211    | $\beta\text{-WO}_3$              | 73,1 | ortorrômbico       | P n m a        | 210-7313         | 91   |
|         | $\gamma\text{-WO}_{2.72}$        | 2,7  | monoclínico        | P 1 2/m 1      | 153-8316         | 89   |
| E215    | $\gamma\text{-WO}_3$             | 44,2 | monoclínico        | P 1 21/n 1     | 210-6383         | 93   |
|         | $\alpha\text{-W}_5\text{O}_{14}$ | 12,2 | tetragonal         | P -4 21 m      | 152-7784         | 94   |

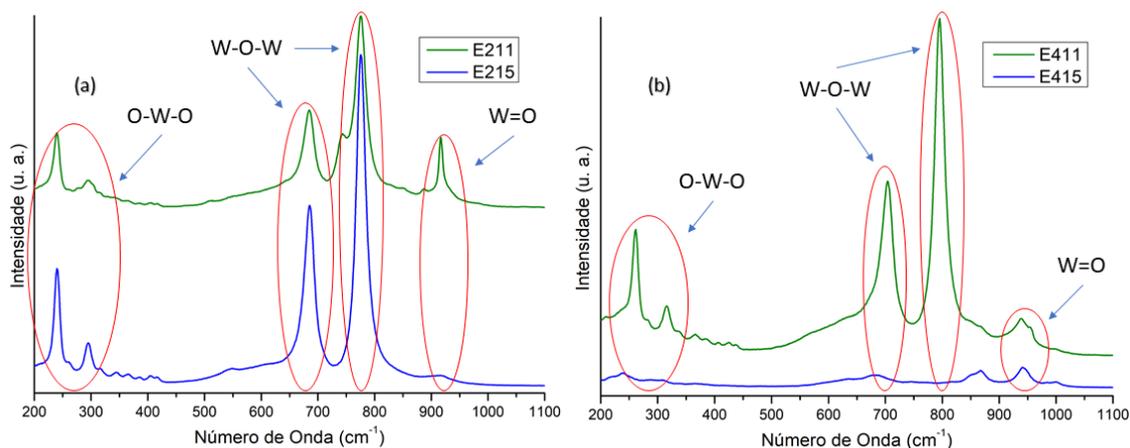
|      |   |      |             |            |          |    |
|------|---|------|-------------|------------|----------|----|
|      | $\gamma$ -W <sub>25</sub> O <sub>73</sub> | 12,0 | monoclínico | P 1 2/c 1  | 210-6890 | 95 |
| E411 | $\gamma$ -WO <sub>3</sub>                 | 34,2 | monoclínico | P 1 21/c 1 | 231-1042 | 88 |
| E415 | $\gamma$ -WO <sub>3</sub>                 | 34,2 | monoclínico | P 1 21/c 1 | 231-1042 | 88 |
|      | $\gamma$ -WO <sub>2.72</sub>              | 24,1 | monoclínico | P 1 2/m 1  | 153-8316 | 89 |
|      | <i>h</i> -WO <sub>3</sub>                 | 20,8 | hexagonal   | P 6/m m m  | 100-4058 | 92 |

Os valores de *band gaps* obtidos para os materiais sintetizados com refluxo apresentaram, assim como observado para as amostras sem refluxo, se situaram entre 2,55 e 3,00 eV. Das quatro amostras desta seção, apenas uma apresentou um único valor de *band gap*. As demais apresentaram dois valores cada, devido a mistura de fases presente nessas amostras. A **Figura 15** apresenta todos os gráficos construídos para obter os valores de *band gap*.



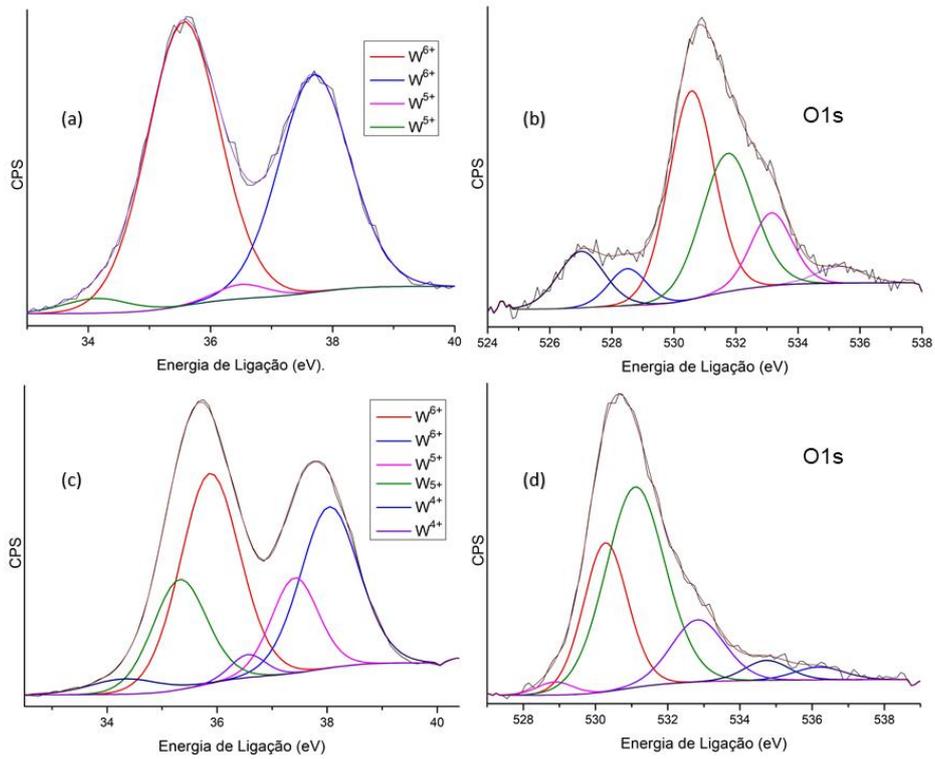
**Figura 15.** Gráficos para cálculo dos valores de *band gap* dos óxidos de tungstênio para os sistemas (a) E211, (b) E215, (c) E411 e (d) E415.

Os espectros Raman para as amostras das rotas E2 e E4 apresentaram as bandas características de óxido de tungstênio reportadas anteriormente. Todas as bandas de vibrações observadas nos sistemas da seção anterior também estão presentes nessas. Observou-se também a mesma diminuição na intensidade dos picos para sistemas sintetizados com uma proporção maior de ácido ascórbico (E215 e E415). A **Figura 16** traz os espectros Raman.

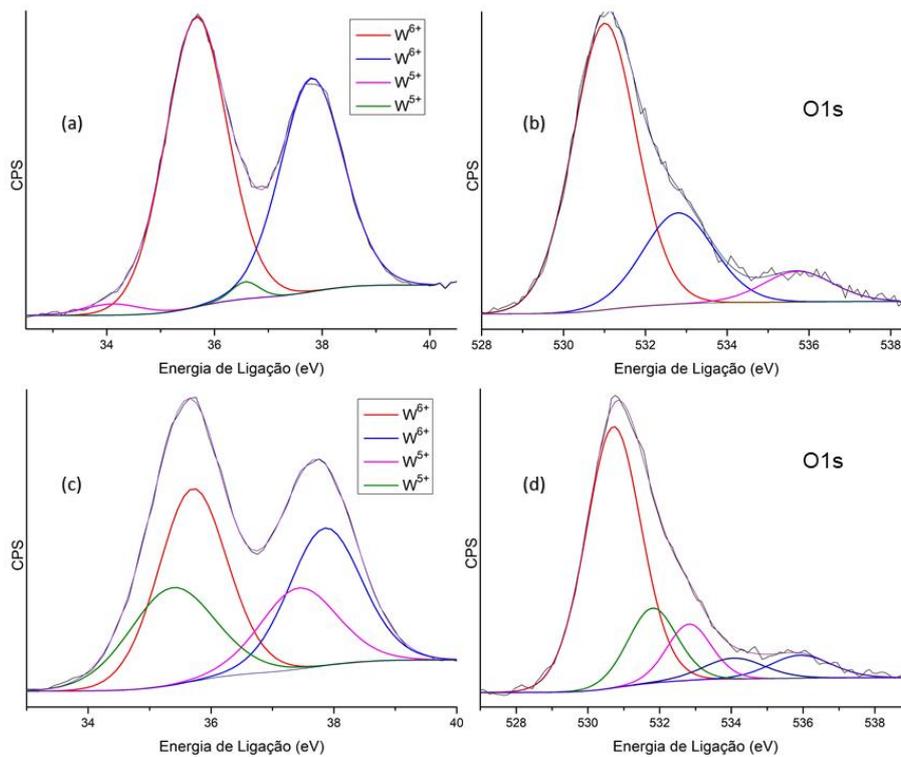


**Figura 16.** Espectros Raman para óxidos de tungstênio obtidos pelas rotas sintéticas (a) E2 e (b) E4.

Os espectros de XPS, apresentados nas **Figuras 17 e 18**, mostraram que para os sistemas de proporção 1:1, em ambos os casos, houve dois estados de oxidação, 6+ e 5+, com predominância de mais de 95% para o  $W^{6+}$ . Já os sistemas com proporção 1:5 mostraram resultados diferentes. Enquanto o sistema E215 obteve os três estados de oxidação para o tungstênio, 6+, 5+ e 4+, a amostra E415 apresentou dois estados de oxidação para o tungstênio, 6+ e 5+, porém em ambos sistemas a quantidade de  $W^{6+}$  é superior a 60%. Os espectros de oxigênio apresentam claramente de 4 a 6 tipos diferentes de ligação, devido à presença, além de tungstênio (VI), das espécies de menor número de oxidação, além da ligação com a impureza (íons sódio). O resumo de todas as informações obtidas a partir das análises de XPS estão registradas na **Tabela 6**.



**Figura 17.** Espectros de XPS para os sistemas E211, (a) para tungstênio e (b) para oxigênio, e E215, (c) para tungstênio e (d) para oxigênio.

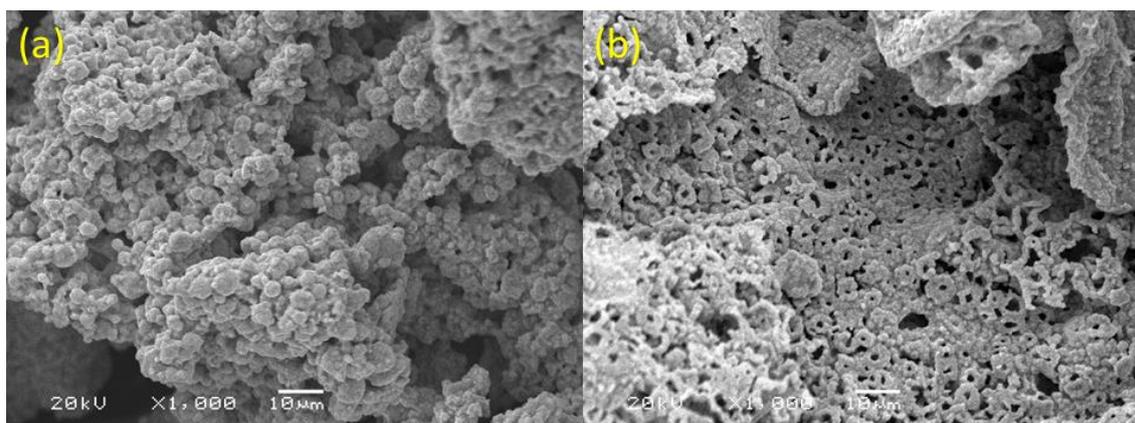


**Figura 18.** Espectros de XPS para os sistemas E411, (a) para tungstênio e (b) para oxigênio, e E415, (c) para tungstênio e (d) para oxigênio.

**Tabela 6.** Estados de oxidação, atribuições, energias e porcentagens atômicas obtidas por XPS.

| Amostra | Estados de oxidação | Atribuição | Energia (eV) | % Atômica |
|---------|---------------------|------------|--------------|-----------|
| 211     | W <sup>6+</sup>     | 4f 7/2     | 35,56        | 95,56     |
|         |                     | 4f 5/2     | 37,70        |           |
|         | W <sup>5+</sup>     | 4f 7/2     | 36,50        | 4,43      |
|         |                     | 4f 5/2     | 34,14        |           |
| 215     | W <sup>6+</sup>     | 4f 7/2     | 35,87        | 64,10     |
|         |                     | 4f 5/2     | 38,04        |           |
|         | W <sup>5+</sup>     | 4f 7/2     | 37,41        | 30,44     |
|         |                     | 4f 5/2     | 35,32        |           |
|         | W <sup>4+</sup>     | 4f 7/2     | 34,33        | 5,47      |
|         |                     | 4f 5/2     | 36,56        |           |
| 411     | W <sup>6+</sup>     | 4f 7/2     | 35,66        | 96,61     |
|         |                     | 4f 5/2     | 37,81        |           |
|         | W <sup>5+</sup>     | 4f 7/2     | 34,11        | 3,39      |
|         |                     | 4f 5/2     | 36,57        |           |
| E415    | W <sup>6+</sup>     | 4f 7/2     | 35,70        | 61,59     |
|         |                     | 4f 5/2     | 37,86        |           |
|         | W <sup>5+</sup>     | 4f 7/2     | 37,43        | 38,42     |
|         |                     | 4f 5/2     | 35,36        |           |

As micrografias dos sistemas E211 e E215 estão mostradas na **Figura 19**. Podemos observar que, com o aumento da concentração de agente estruturante, de 4 mmol para 20 mmol de ácido ascórbico, a morfologia muda de grãos quase esféricos para placas circulares com um furo no centro. Apesar de estarem previstas as análises em aumento de 5.000 e 10.000 vezes, não foi possível obter estas pois o Centro de Microscopia e Microanálises (CMM) permanece fechado devido a pandemia do coronavírus.



**Figura 19.** Micrografias para os sistemas (a) E211 e (b) E215 em aumento de 1.000 vezes.

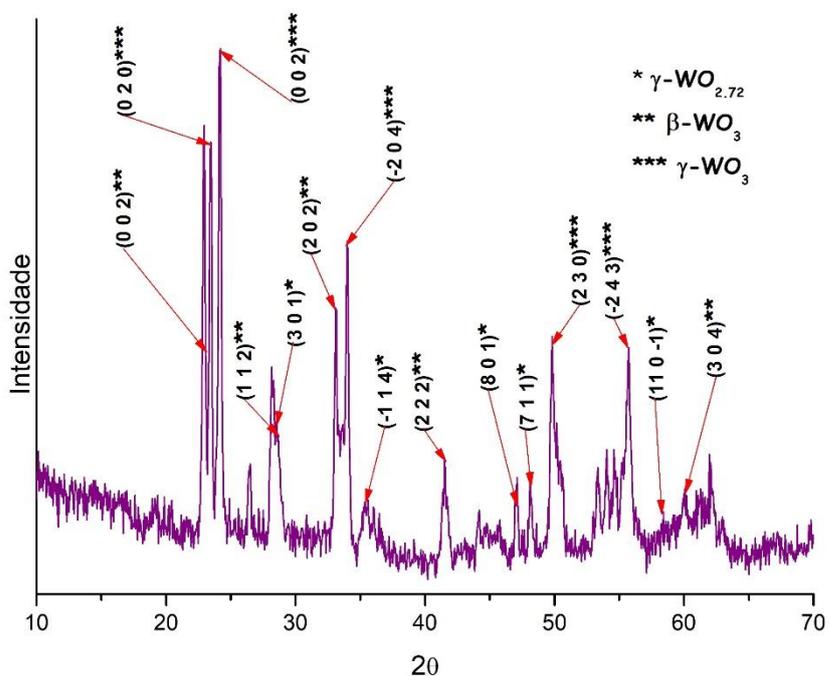
### 5.1.3. *Obtido sem uso de agente estruturante*

O sistema sem agente estruturante (E0) foi sintetizado para comparar o efeito do uso do ácido ascórbico na estruturação dos materiais obtidos.

A difração de raios-x para esse sistema apresentou três fases: duas fases cristalinas são monoclinicas, sendo uma delas deficiente em oxigênio ( $WO_{2.72}$ ) e a outra fase é ortorrômbica. O difratograma está apresentado na **Figura 20**. A **Tabela 7** mostra os resultados obtidos deste difratograma.

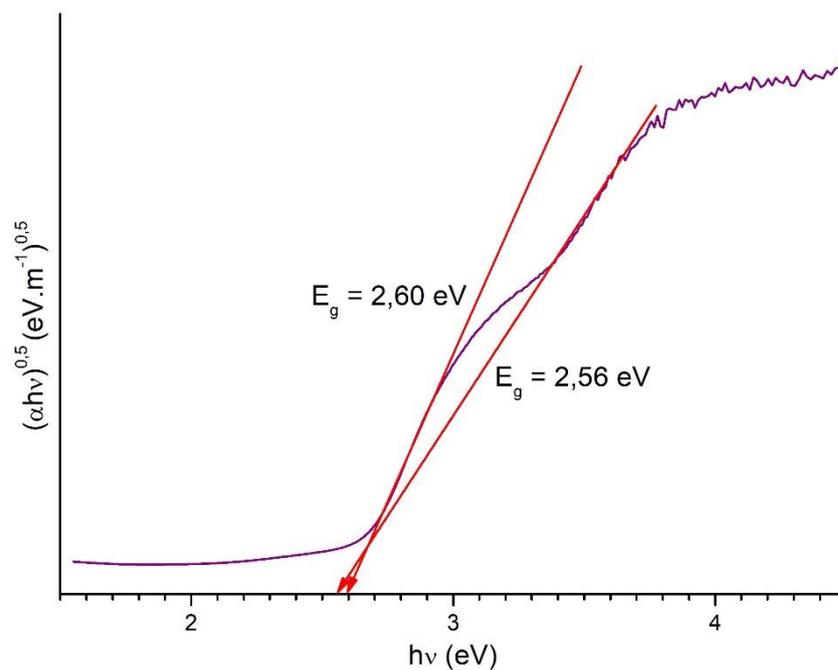
**Tabela 7:** Resultado obtido a partir da análise de DRX para o óxido de tungstênio sintetizado sem agente estruturante.

| Amostra | Fórmula Molecular            | %    | Sistema Cristalino | Grupo Espacial | Código do Padrão | Ref. |
|---------|------------------------------|------|--------------------|----------------|------------------|------|
| EØ      | $\gamma$ -WO <sub>2.72</sub> | 9,9  | Monoclínico        | P 1 2/m 1      | 153-8316         | 89   |
|         | $\beta$ -WO <sub>3</sub>     | 20,9 | Ortorrômbico       | P n m a        | 210-7313         | 91   |
|         | $\gamma$ -WO <sub>3</sub>    | 41,6 | Monoclínico        | P 1 21/c 1     | 231-1042         | 88   |



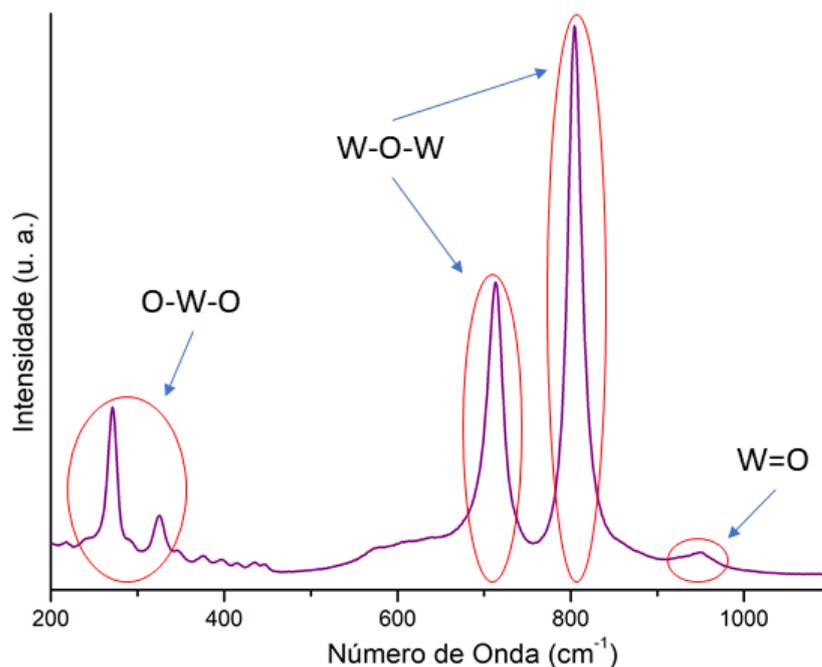
**Figura 20.** Difratograma de DRX para o sistema EØ.

O *band gap* do óxido de tungstênio do sistema EØ apresentou dois valores com uma pequena diferença, 2,56 e 2,60 eV. O gráfico para obter estes valores está representado na **Figura 21**.



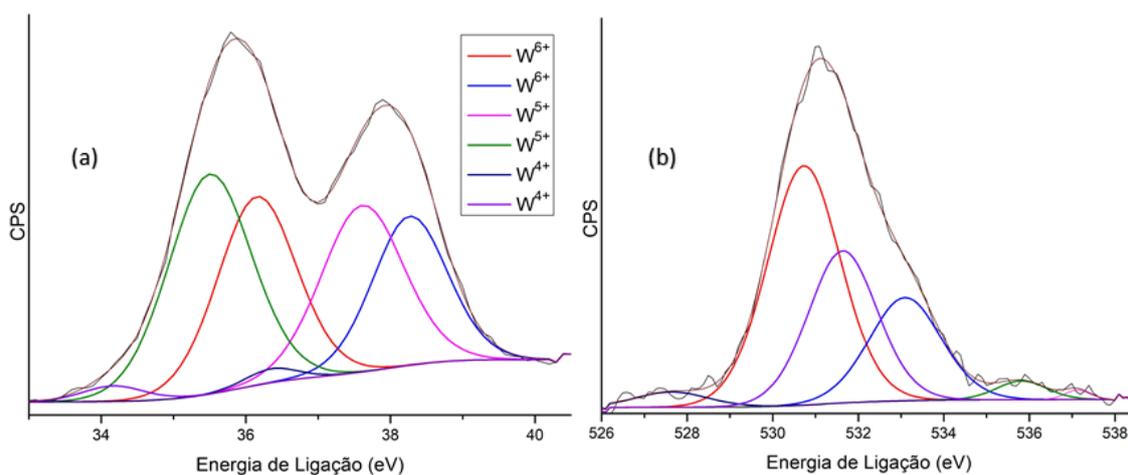
**Figura 21.** Gráficos para cálculo dos valores de *band gap* dos óxidos de tungstênio para o sistema EØ.

O estudo de espectroscopia Raman obteve todas as bandas características para óxidos de tungstênio bem definidas. Os picos e bandas se assemelham bastante às amostras de proporção 1:1, como pode ser observado na **Figura 22**.



**Figura 22.** Espectro Raman para o sistema de óxidos de tungstênio EØ.

A análise de XPS para o sistema sintetizado sem agente estruturante mostrou os três estados de oxidação do tungstênio,  $W^{6+}$ ,  $W^{5+}$  e  $W^{4+}$ , sendo os estados 6+ e 5+ predominantes. A **Figura 23** representa o espectro XPS e a **Tabela 8** os resultados obtidos a partir dela.



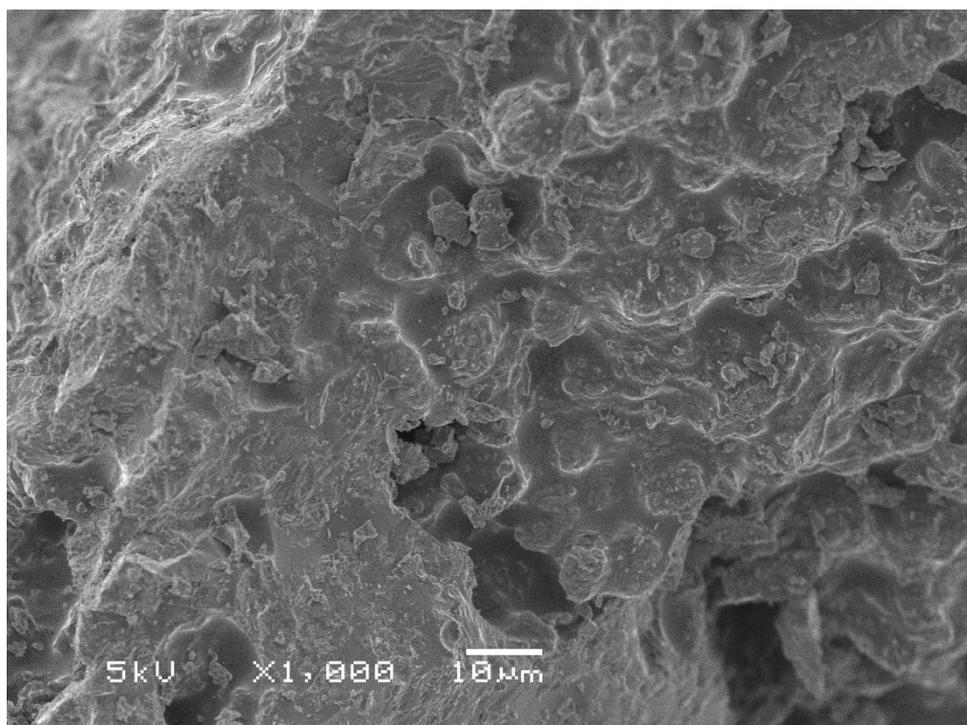
**Figura 23.** Espectro de XPS para o sistema EØ.

**Tabela 8:** Estados de oxidação, atribuições, energias e porcentagens atômicas

| Amostra | Estados de oxidação | Atribuição | Energia (eV) | % Atômica |
|---------|---------------------|------------|--------------|-----------|
| EØ      | W <sup>6+</sup>     | 4f 7/2     | 36,15        | 43,62     |
|         |                     | 4f 5/2     | 38,27        |           |
|         | W <sup>5+</sup>     | 4f 7/2     | 37,61        | 53,58     |
|         |                     | 4f 5/2     | 35,50        |           |
|         | W <sup>4+</sup>     | 4f 7/2     | 36,35        | 2,81      |
|         |                     | 4f 5/2     | 34,17        |           |

Esperávamos que o ácido ascórbico pudesse, de alguma forma, contribuir para a formação de espécies subestequiométricas. Porém o que se observa é exatamente o contrário, o sistema sem agente estruturante sofreu durante o tratamento térmico maior perda de oxigênio, o que implica em criação de lacunas na estrutura cristalina. Já o ácido ascórbico nesse processo garante formação de espécie de tungstênio em seu maior número de oxidação.

A micrografia do sistema EØ está mostrada na **Figura 24**, onde podemos observar a superfície do material. A micrografia está em aumento de 1.000 vezes e, apesar de estarem previstas as análises em aumento de 5.000 e 10.000 vezes, não foi possível obter estas pois o Centro de Microscopia e Microanálises (CMM) permanece fechado devido a pandemia do coronavírus. Basicamente observa-se um material mais compacto. Portanto a presença do agente estruturante para a síntese dos óxidos é importante para garantir uma maior área superficial.



**Figura 24.** Micrografia para o sistema EØ em um aumento de 1.000 vezes.

## 5.2. Ensaio fotocatalítico

Na **Tabela 9** estão resumidos os resultados obtidos das análises dos testes de fotocatalise, por COT, para estudar a sua eficiência em degradar uma solução de formol.

**Tabela 9:** Resultados das análises de COT para os testes fotocatalíticos com a degradação da solução de formol à temperatura de 25 °C.

| Amostra        | COT (mg/L) | % degradação |
|----------------|------------|--------------|
| Solução Padrão | 73,52      | -            |
| Fotólise       | 120,2      | -            |
| EØ             | 115,1      | -            |
| E111           | 81,66      | -            |
| E115           | 63,27      | 13,9         |
| E211           | 82,85      | -            |
| E215           | 94,48      | -            |
| E311           | 111,6      | -            |

|      |       |      |
|------|-------|------|
| E315 | 45,06 | 38,7 |
| E411 | 0     | 100  |
| 415  | 118   | -    |

Apesar dos cálculos serem feitos para a solução padrão ser de 25 mg/L, os resultados mostraram um valor mais de três vezes maior, em torno de 73 mg/L. O resultado da fotólise e o resultado de seis testes são inconclusivos, pois os valores encontrados para o carbono orgânico total dos sistemas após os testes fotocatalíticos são maiores do que o valor da solução padrão inicial antes dos testes. Uma possível causa para este resultado seria a absorção de CO<sub>2</sub> na solução durante a fotocatalise. A causa também pode ser por resquícios de carbono nos materiais após a calcinação, que se manteriam mesmo após o processo de lavagem. O sistema E411 gerou 100% de degradação da solução de formol. Já os sistemas E315 e E115 obtiveram 38,7% e 13,9% de degradação da solução de formol. Isso mostra, definitivamente que o agente estruturante interferiu no resultado final das análises.

## 6. Conclusões

A partir dos resultados obtidos com os métodos desenvolvidos, é possível constatar a eficiência na solubilização do precursor ácido túngstico, o qual é difícil de encontrar na literatura uma maneira rápida, reprodutível e eficaz de solubilizar esse material. Observou-se também que partindo de maiores quantidades de agente estruturante, o ácido ascórbico, além de acelerar a reação entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$ , também diminui o tamanho das partículas e modifica suas morfologias.

Os resultados de DRX apresentaram grande diversidade nas fases cristalinas. Para as amostras sem refluxo, na rota E1, quando aumentamos a quantidade de agente estruturante (de 4 mmol para 20 mmol), adicionado junto a reação  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{WO}_4$ , há uma maior predominância da fase monoclinica (84,8%). Para a rota E3, onde o agente estruturante é adicionado após o término da reação  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{WO}_4$ , acontece o contrário, a fase monoclinica é favorecida para o sistema com menor quantidade de ácido ascórbico. Para as amostras com refluxo, não há uma relação clara, havendo misturas das fases ortorrômbica, monoclinica, tetragonal e hexagonal. De modo geral, há predominância da fase monoclinica.

Todas as amostras com a mesma proporção de ácido túngstico e ácido ascórbico possuem em torno de 95% de  $\text{W}^{6+}$  e o restante de  $\text{W}^{5+}$ , de acordo com os dados do XPS. Já as amostras em que a proporção de ácido ascórbico é 5 vezes maior do que a de ácido túngstico, aquelas que não sofreram tratamento térmico sob refluxo também apresentaram em torno de 95% de  $\text{W}^{6+}$  e o restante de  $\text{W}^{5+}$ . Aquelas que sofreram refluxo apresentaram em torno de 60% de  $\text{W}^{6+}$  e o restante entre  $\text{W}^{5+}$  e  $\text{W}^{4+}$ .

Os valores de *band gap* sugerem sistemas passíveis de serem utilizados como fotocatalisadores na região visível do espectro eletromagnético. Os valores encontrados variam entre 2,49 e 3,00 eV, não sendo possível relacionar essa variação aos processos de síntese.

O gotejamento do  $\text{NH}_4\text{OH}$  não ajuda a obtenção de materiais porosos, já que o material obtido no processo E1 é mais poroso que o do sistema E3. As

estruturas dos sistemas que sofreram refluxo são aparentemente mais porosas e de menor tamanho de partícula que as do processo sem refluxo.

A presença do ácido ascórbico, quando comparado com a amostra sintetizada sem o agente estruturante, afeta diretamente na morfologia dos óxidos. Assim como a quantidade e o momento em que é adicionado.

Os testes fotocatalíticos apresentaram problemas de execução, esses problemas podem ser devidos também ao descompasso entre o preparo das amostras e a análise realizada, uma vez que as amostras entram em uma fila para sua realização.

## 7. Proposta de continuidade

Com respeito a esses sistemas, falta ainda realizar de modo adequado os testes fotocatalíticos. Por exemplo, a etapa de adsorção deveria, por si só, garantir valores menores de carbono orgânico na solução do que a solução original. Portanto, encontrarmos modo melhor de quantificar a degradação dos componentes orgânicos faz-se necessário. Uma alternativa é utilizarmos cromatografia líquida. Mas de novo, deve haver disponibilidade de execução dessas análises, já que se trata de um ensaio que pode levar à degradação à medida que o tempo passa.

Pode-se também estudar e comparar o efeito de diferentes agentes estabilizantes na estruturação de óxidos de tungstênio em meio a reação de hidróxido de amônio e peróxido de hidrogênio, dopar com óxidos de nióbio aqueles com melhores desempenhos fotocatalíticos a fim de otimizar a eficiência destes óxidos.

Propõe-se então:

- Preparar sistemas precursores em meio aquoso partindo-se do ácido túngstico tendo como agentes estruturantes/estabilizantes ácido oxálico, ácido tartárico, entre outros;
- Avaliar o efeito do estabilizante como agente estruturante;
- Produzir, a partir desses sistemas, óxido de tungstênio na forma de pós;
- Caracterizar estes materiais quanto a sua estrutura química, morfologia e estrutura cristalina e *band gap* óptico;
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais obtidos através de ensaios de degradação de compostos orgânicos poluentes;
- Selecionar e dopar os óxidos de tungstênio com melhores desempenhos fotocatalíticos para otimizar os resultados;
- Caracterizar os óxidos dopados quanto a sua estrutura química, morfologia e estrutura cristalina e *band gap* óptico;
- Avaliar a atividade dos materiais dopados para degradação de compostos orgânicos poluentes.

## 8. Referências

1. LU, Rui et al. Effects of sintering temperature on sensing properties of  $\text{WO}_3$  and  $\text{Ag-WO}_3$  electrode for  $\text{NO}_2$  sensor. **Royal Society open science**, v. 5, n. 10, p. 171691, 2018.
2. SHARMA, Surbhi; BASU, Soumen. Highly reusable visible light active hierarchical porous  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  monolith in centimeter length scale for enhanced photocatalytic degradation of toxic pollutants. **Separation and Purification Technology**, v. 231, p. 115916, 2020.
3. HAN, Zhongjun et al. Multilayer porous  $\text{Pd-WO}_3$  composite thin films prepared by sol-gel process for hydrogen sensing. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 11, p. 7223-7233, 2020.
4. CAPUTO, Domenico et al. Optoelectronics properties of tungsten oxide nanoparticle networks deposited by flame spray pyrolysis. **MRS Advances**, v. 3, n. 57-58, p. 3391-3396, 2018.
5. MINEO, G. et al. Investigation of  $\text{WO}_3$  Electrodeposition Leading to Nanostructured Thin Films. **Nanomaterials**, v. 10, n. 8, p. 1493, 2020.
6. DAS, Pran Krisna et al. Functional Blocking Layer of Twisted Tungsten Oxide Nanorod Grown by Electrochemical Anodization for Photoelectrochemical Water Splitting. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 167, n. 6, p. 066501, 2020.
7. PARSHINA, L. S. et al. PLD of thin  $\text{WO}_3$  films for solid-state electrochromic cells. In: **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing, 2019. p. 012003.
8. ALVES, Célia A.; ACIOLE, Sullamy Dayse Gomes. Formaldeído em escolas: uma revisão. **Química Nova**, v. 35, n. 10, p. 2025-2039, 2012.
9. FORNARO, Adalgiza; COICHEV, Nina. Ácido L-ascórbico: reações de complexação e de óxido-redução com alguns íons metálicos de transição. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 642-650, 1998.
10. PAN, Kunming et al. Enhanced photocatalytic performance of  $\text{WO}_{3-x}$  with oxygen vacancies via heterostructuring. **Composites Communications**, v. 16, p. 106-110, 2019.

11. LARRABEE, Robert Dean. The spectral emissivity and optical properties of tungsten. 1957.
12. JONES, F. Llewellyn. Electrical Properties of Tungsten Oxide Films. **Nature**, v. 157, n. 3986, p. 371-372, 1946.
13. SAWADA, Shozo. Thermal and electrical properties of tungsten oxide ( $WO_3$ ). **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 11, n. 12, p. 1237-1246, 1956.
14. CONG, Shan; GENG, Fengxia; ZHAO, Zhigang. Tungsten oxide materials for optoelectronic applications. **Advanced Materials**, v. 28, n. 47, p. 10518-10528, 2016.
15. ZHANG, Lu et al. Nonstoichiometric tungsten oxide: structure, synthesis, and applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, p. 1-13, 2020.
16. BAMWENDA, Gratian R.; ARAKAWA, Hironori. The visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders. **Applied Catalysis A: General**, v. 210, n. 1-2, p. 181-191, 2001.
17. CUNHA, Inês Isabel Fortuna Neves Fernandes da. Desenvolvimento de nanofilmes à base de óxido de tungstênio para aplicações em transístores electrocrômicos. 2013. Tese de Doutorado. Faculdade de Ciências e Tecnologia.
18. LASSNER, Erik; SCHUBERT, Wolf-Dieter. Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds. 1999.
19. LI, Wenjie et al. Effect of Independently Controllable Electrolyte Ion Content on the Performance of All-solid-state Electrochromic Devices. **Chemical Engineering Journal**, p. 125628, 2020.
20. SRATHONGLUAN, Pornpimol et al. Highly Efficient Tungsten-Doped Hierarchical Structural N-Enriched Porous Carbon Counter Electrode Material for Dye-Sensitized Solar Cells. **Electrochimica Acta**, p. 136455, 2020.
21. FENDRICH, Murilo et al. Pulsed laser deposition of nanostructured tungsten oxide films: A catalyst for water remediation with concentrated sunlight. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 119, p. 105237, 2020.

22. DEB, Satyen K. Opportunities and challenges in science and technology of  $WO_3$  for electrochromic and related applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 2, p. 245-258, 2008.
23. DRMOSH, Q. A. et al. Surface-engineered  $WO_3$  thin films for efficient  $NO_2$  sensing. **Applied Surface Science**, p. 146235, 2020.
24. ZHENG, Haidong et al. Nanostructured tungsten oxide—properties, synthesis, and applications. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 12, p. 2175-2196, 2011.
25. GRANQVIST, C. G. Electrochromic materials: microstructure, electronic bands, and optical properties. **Applied Physics A**, v. 57, n. 1, p. 3-12, 1993.
26. RAUH, R. David. Electrochromic windows: an overview. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 18, p. 3165-3176, 1999.
27. BALAJI, Subramanian et al. Hexagonal tungsten oxide based electrochromic devices: spectroscopic evidence for the Li ion occupancy of four-coordinated square windows. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 7, p. 1381-1389, 2009.
28. ZHENG, Haidong; TACHIBANA, Yasuhiro; KALANTAR-ZADEH, Kourosh. Dye-sensitized solar cells based on  $WO_3$ . **Langmuir**, v. 26, n. 24, p. 19148-19152, 2010.
29. SHALINI, S. et al. Status and outlook of sensitizers/dyes used in dye sensitized solar cells (DSSC): a review. **International Journal of Energy Research**, v. 40, n. 10, p. 1303-1320, 2016.
30. AOKI, Takanori et al. Optical recording characteristics of  $WO_3$  films grown by pulsed laser deposition method. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 23, n. 5, p. 1325-1330, 2005.
31. DONG, Chengjun et al. A review on  $WO_3$  based gas sensors: Morphology control and enhanced sensing properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 820, p. 153194, 2020.
32. KALANTAR-ZADEH, Kourosh; FRY, Benjamin. Sensor characteristics and physical effects. **Nanotechnology-Enabled Sensors**, p. 13-62, 2008.
33. XU, Chunping et al. Nanostructured materials for photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 14, p. 3868-3902, 2019.

34. PETER, Laurence M. Photoelectrochemistry: from basic principles to photocatalysis. 2016.
35. QUAN, Haiqin; GAO, Yanfeng; WANG, Wenzhong. Tungsten oxide-based visible light-driven photocatalysts: crystal and electronic structures and strategies for photocatalytic efficiency enhancement. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 7, n. 4, p. 817-838, 2020.
36. MOURA, Diego Soares de. Obtenção de filmes de óxido de tungstênio tendo como agente estruturante o surfactante catiônico cloreto de dodeciltrimetilamônio. 2014.
37. KALANUR, Shankara S. et al. Effect of oxygen vacancies on the band edge properties of  $WO_3$  producing enhanced photocurrents. **Electrochimica Acta**, v. 296, p. 517-527, 2019.
38. ZHANG, Huanjun; CHEN, Guohua; BAHNEMANN, Detlef W. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 29, p. 5089-5121, 2009.
39. FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.
40. GRÄTZEL, Michael. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 338-344, 2001.
41. SUN, Xiaoyu et al. Application of Photocatalytic Materials in Sensors. **Advanced Materials Technologies**, v. 5, n. 5, p. 1900993, 2020.
42. THILAGAVATHI, T. et al. An Investigation on Microstructural, Morphological, Optical, Photoluminescence and Photocatalytic Activity of  $WO_3$  for Photocatalysis Applications: An Effect of Annealing. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, p. 1-14, 2020.
43. ZHANG, Ziyue et al. Ultrasensitive ppb-level  $NO_2$  gas sensor based on  $WO_3$  hollow nanospheres doped with Fe. **Applied Surface Science**, v. 434, p. 891-897, 2018.
44. XIAO, Yi et al. Synthesis of  $WO_3$  nanofibers decorated with  $BiOCl$  nanosheets for photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 580, p. 123752, 2019.
45. LI, Dong-Ke et al. Xylene gas sensing performance of Au nanoparticles loaded  $WO_3$  nanoflowers. **Acta Physica Sinica**, v. 68, n. 19, p. 198101.

46. ROSELLÓ-MÁRQUEZ, G. et al. Photoelectrocatalyzed degradation of organophosphorus pesticide fenamiphos using  $WO_3$  nanorods as photoanode. **Chemosphere**, v. 246, p. 125677, 2020.
47. SAN, Xiaoguang et al. In situ growth of  $WO_3$  nanotube arrays and their  $H_2S$  gas sensing properties for reduced operating temperature. **Materials Letters**, p. 127716, 2020.
48. ABD-RABBOH, Hisham SM et al. Removal of malachite green dye from contaminated aqueous solutions using  $WO_3/Eu_2O_3$ -visible-light-assisted photocatalysis. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, p. 1-11, 2019.
49. MOHITE, S. V.; GANBAVLE, V. V.; RAJPURE, K. Y. Photoelectrocatalytic activity of immobilized Yb doped  $WO_3$  photocatalyst for degradation of methyl orange dye. *Journal of energy chemistry*, v. 26, n. 3, p. 440-447, 2017.
50. HONG, Suk Joon et al. Heterojunction  $BiVO_4/WO_3$  electrodes for enhanced photoactivity of water oxidation. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 5, p. 1781-1787, 2011.
51. JINEESH, P. et al. Photocatalytic hydrogen generation by  $WO_3$  in synergism with hematite-anatase heterojunction. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2020.
52. SINGH, Jogender; WOLFE, Douglas Edward. Review Nano and macro-structured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD). **Journal of materials Science**, v. 40, n. 1, p. 1-26, 2005.
53. SPANU, Davide et al. Thermal-Oxidative Growth of Substoichiometric  $WO_{3-x}$  Nanowires at Mild Conditions. **physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters**, p. 2000235.
54. GARCIA, Irene TS et al. Multifaceted tungsten oxide films grown by thermal evaporation. **Surface and Coatings Technology**, v. 283, p. 177-183, 2015.
55. ARUTANTI, Osi et al. Controllable crystallite and particle sizes of  $WO_3$  particles prepared by a spray-pyrolysis method and their photocatalytic activity. **AIChE Journal**, v. 60, n. 1, p. 41-49, 2014.

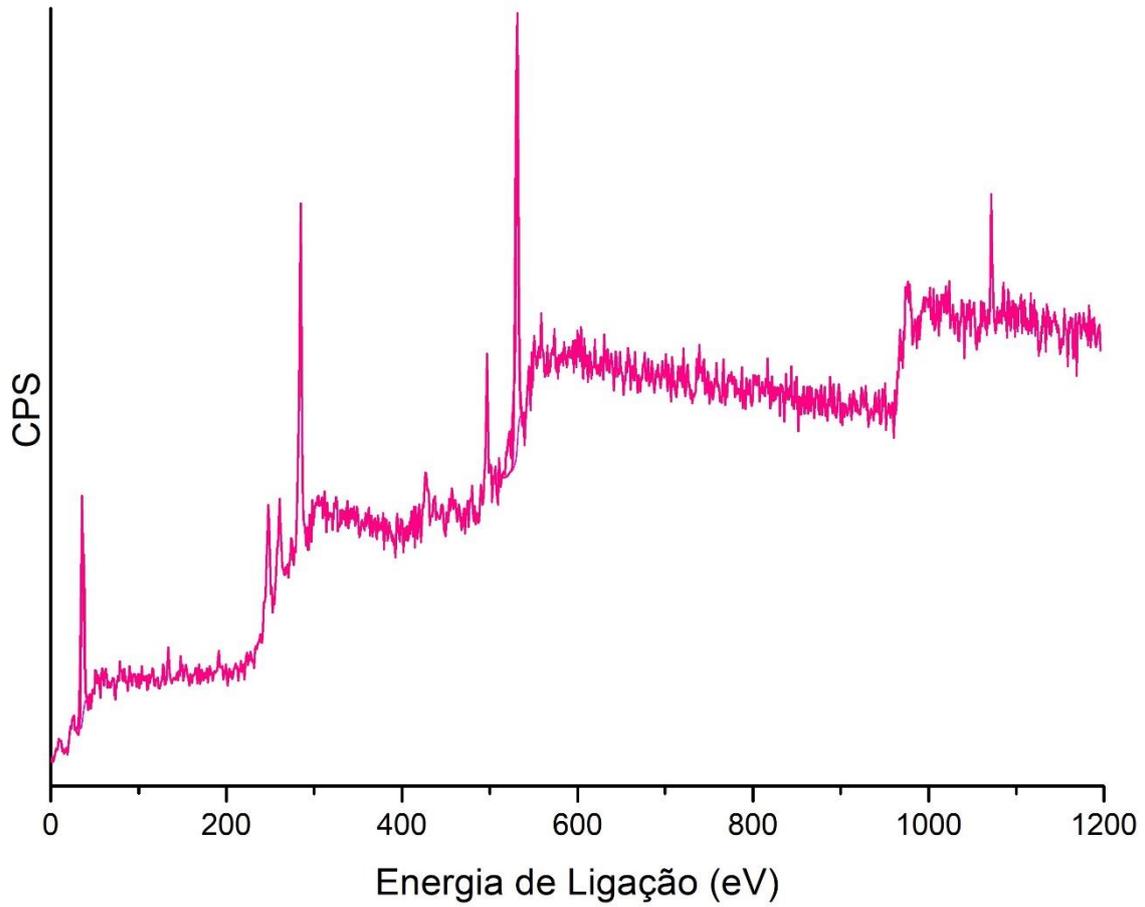
56. EVECAN, Dilek; ZAYIM, Esra. Highly uniform electrochromic tungsten oxide thin films deposited by e-beam evaporation for energy saving systems. **Current Applied Physics**, v. 19, n. 2, p. 198-203, 2019.
57. FANG, F. et al. Size-controlled synthesis and gas sensing application of tungsten oxide nanostructures produced by arc discharge. **Nanotechnology**, v. 22, n. 33, p. 335702, 2011.
58. HAN, Zhongjun et al. Multilayer porous Pd-WO<sub>3</sub> composite thin films prepared by sol-gel process for hydrogen sensing. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 11, p. 7223-7233, 2020.
59. LUXMI, Vijay; KUMAR, Ashavani. Enhanced photocatalytic performance of m-WO<sub>3</sub> and m-Fe-doped WO<sub>3</sub> cuboids synthesized via sol-gel approach using egg albumen as a solvent. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 104, p. 104690, 2019.
60. LAKSHMI, Brinda B.; DORHOUT, Peter K.; MARTIN, Charles R. Sol-gel template synthesis of semiconductor nanostructures. **Chemistry of materials**, v. 9, n. 3, p. 857-862, 1997.
61. ROSSINYOL, Emma et al. Nanostructured metal oxides synthesized by hard template method for gas sensing applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 109, n. 1, p. 57-63, 2005.
62. XIE, Yadian et al. Review of research on template methods in preparation of nanomaterials. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, 2016.
63. KOMINAMI, Hiroshi et al. Synthesis of highly active tungsten (VI) oxide photocatalysts for oxygen evolution by hydrothermal treatment of aqueous tungstic acid solutions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 12, p. 3222-3227, 2001.
64. SINGH, Suman et al. Core-shell nanostructures: an insight into their synthetic approaches. In: **Metal Semiconductor Core-Shell Nanostructures for Energy and Environmental Applications**. Elsevier, 2017. p. 35-50.
65. HA, Jang-Hoon; MURALIDHARAN, P.; KIM, Do Kyung. Hydrothermal synthesis and characterization of self-assembled h-WO<sub>3</sub> nanowires/nanorods using EDTA salts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 475, n. 1-2, p. 446-451, 2009.

66. GU, Zhanjun et al. Controllable assembly of WO<sub>3</sub> nanorods/nanowires into hierarchical nanostructures. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 47, p. 23829-23836, 2006.
67. RAJAGOPAL, S. et al. Controlled growth of WO<sub>3</sub> nanostructures with three different morphologies and their structural, optical, and photodecomposition studies. **Nanoscale research letters**, v. 4, n. 11, p. 1335-1342, 2009.
68. DENG, Yuehong et al. Hydrothermal Synthesis of Bi-Doped WO<sub>3</sub>·0.5H<sub>2</sub>O Material with Tetragonal Pyramid-Like Structure and Its Enhanced Photocatalytic Activity. **ChemistrySelect**, v. 5, n. 13, p. 3917-3922, 2020.
69. ZHU, Tao; CHONG, Meng Nan; CHAN, Eng Seng. Nanostructured tungsten trioxide thin films synthesized for photoelectrocatalytic water oxidation: a review. **ChemSusChem**, v. 7, n. 11, p. 2974-2997, 2014.
70. WATCHARENWONG, Apichon et al. Anodic growth of nanoporous WO<sub>3</sub> films: morphology, photoelectrochemical response and photocatalytic activity for methylene blue and hexavalent chrome conversion. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 612, n. 1, p. 112-120, 2008.
71. DAS, Pran Krisna et al. Functional Blocking Layer of Twisted Tungsten Oxide Nanorod Grown by Electrochemical Anodization for Photoelectrochemical Water Splitting. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 167, n. 6, p. 066501, 2020.
72. SHEN, Peikang; CHI, Ning; CHAN, Kwong-Yu. Morphology of electrodeposited WO<sub>3</sub> studied by atomic force microscopy. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 3, p. 697-700, 2000.
73. MINEO, G. et al. Investigation of WO<sub>3</sub> Electrodeposition Leading to Nanostructured Thin Films. **Nanomaterials**, v. 10, n. 8, p. 1493, 2020.
74. GROSSO, David; BOISSIÈRE, Cédric; FAUSTINI, Marco. Thin film deposition techniques. **The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Applications, 3-Volume Set**, v. 3, 2015.
75. BERTUS, L. M.; DUTA, A. Synthesis of WO<sub>3</sub> thin films by surfactant mediated spray pyrolysis. **Ceramics International**, v. 38, n. 4, p. 2873-2882, 2012.
76. JENSEN, Grethe Vestergaard et al. Direct observation of the formation of surfactant micelles under nonisothermal conditions by synchrotron SAXS.

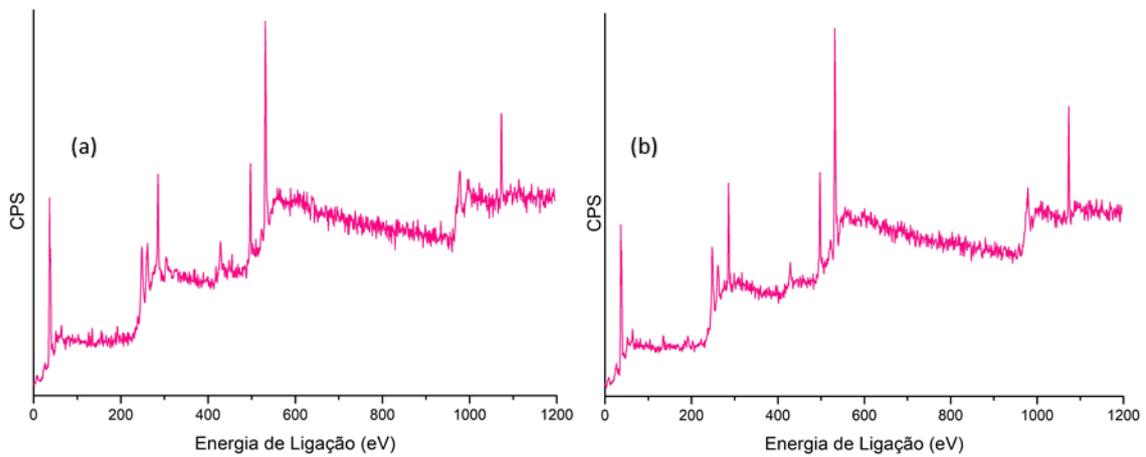
- Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 19, p. 7214-7222, 2013.
77. KUME, Gustavo; GALLOTTI, Manlio; NUNES, George. Review on anionic/cationic surfactant mixtures. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 11, n. 1, p. 1-11, 2008.
78. YAYAPAO, Oranuch et al. CTAB-assisted hydrothermal synthesis of tungsten oxide microflowers. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 5, p. 2294-2299, 2011.
79. LI, Xiaoxia et al. Synthesis, characterization, and gas-sensor application of  $WO_3$  nanocuboids. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, n. 7, p. H133, 2006.
80. ANITHAA, A. C. et al. Nicotinamide adenine dinucleotide immobilized tungsten trioxide nanoparticles for simultaneous sensing of norepinephrine, melatonin and nicotine. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 143, p. 111598, 2019.
81. PAZINATO, Julia Cristina Oliveira. Filmes de óxido de tungstênio obtidos através do ácido peroxotungstíco em meio aquoso tendo como agente estruturante o surfactante dodecilsulfato de sódio. 2016.
82. SHI, Fei et al. Hydrothermal synthesis of mesoporous  $WO_3$ - $TiO_2$  powders with enhanced photocatalytic activity. **Advanced Powder Technology**, v. 26, n. 5, p. 1435-1441, 2015.
83. DE MOURA, Diego Soares et al. Poly (vinyl alcohol) as a structuring agent for peroxotungstic acid. **Journal of Molecular Liquids**, v. 269, p. 92-100, 2018.
84. ZAYIM, Esra Ozkan et al. Mesoporous sol-gel  $WO_3$  thin films via poly (styrene-co-allyl-alcohol) copolymer templates. **Solid State Ionics**, v. 165, n. 1-4, p. 65-72, 2003.
85. SOUSA FILHO, Paulo C. de; SERRA, Osvaldo A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de Terras Raras. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. 679-696, 2015.
86. JIANG, Man et al. Effects of rapid thermal annealing on wide *band gap* tungsten oxide films. **Superlattices and Microstructures**, p. 106541, 2020.

87. EPIFANI, Mauro et al. From doping to phase transformation: Ammonia sensing performances of chloroalkoxide-derived  $WO_3$  powders modified with chromium. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 148, n. 1, p. 200-206, 2010.
88. LOOPSTRA, Bert Onno; BOLDRINI, P. Neutron diffraction investigation of  $WO_3$ . **Acta Crystallographica**, v. 21, n. 1, p. 158-162, 1966.
89. MAGNELI, Arne. CRYSTAL STRUCTURE STUDIES ON GAMMA TUNGSTEN OXIDE. **ARKIV FOR KEMI**, v. 1, n. 3, p. 223-230, 1949.
90. TANISAKI, Sigetosi. Crystal structure of monoclinic tungsten trioxide at room temperature. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 15, n. 4, p. 573-581, 1960.
91. SALJE, Ekhard. The orthorhombic phase of  $WO_3$ . **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 33, n. 2, p. 574-577, 1977.
92. GERAND, B. et al. Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 29, n. 3, p. 429-434, 1979.
93. LOOPSTRA, B. O.; RIETVELD, H. M. Further refinement of the structure of  $WO_3$ . **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 25, n. 7, p. 1420-1421, 1969.
94. MCCOLM, I. J.; STEADMAN, R.; WILSON, S. J. Iron-promoted phases in the tungsten-oxygen system. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 23, n. 1-2, p. 33-42, 1978.
95. SUNDBERG, M. The crystal and defect structures of  $W_{25}O_{73}$ , a member of the homologous series  $W_nO_{3n-2}$ . **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 32, n. 7, p. 2144-2149, 1976.
96. MADHAVI, V.; KONDAIAH, P.; UTHANNA, S. Effect of substrate temperature on the structural and electrochromic properties of Mo doped  $WO_3$  thin films. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications Ltd, 2014. p. 95-106.

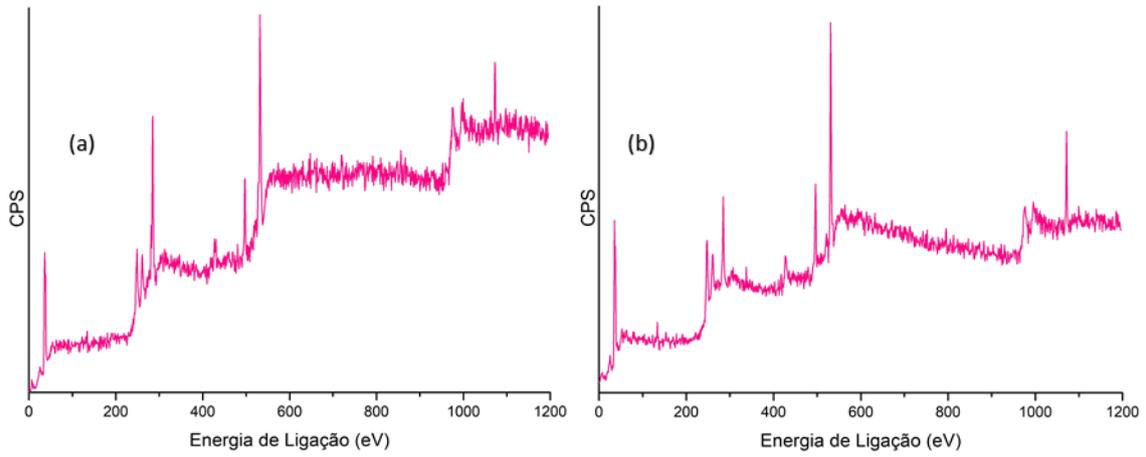
## Anexos



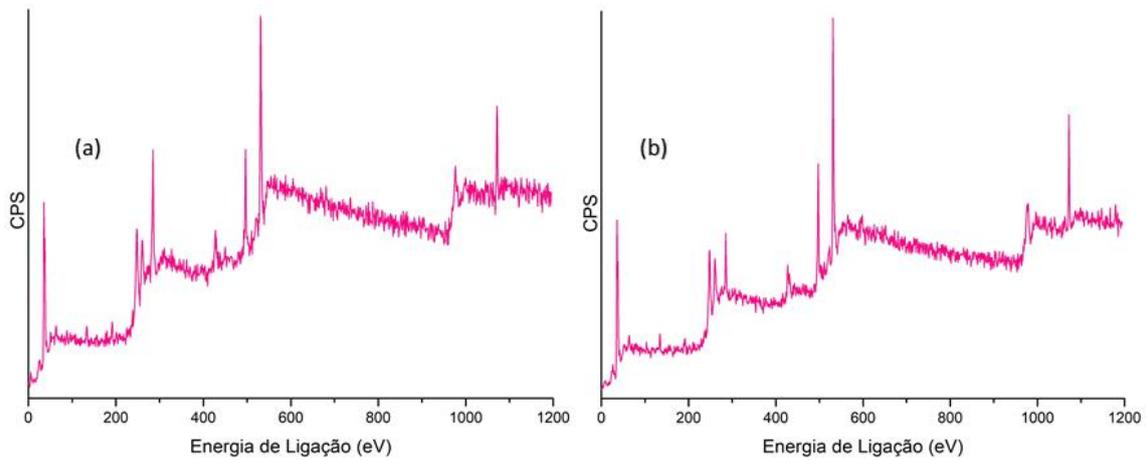
**Figura A1.** Espectro de XPS para o survey do sistema EØ.



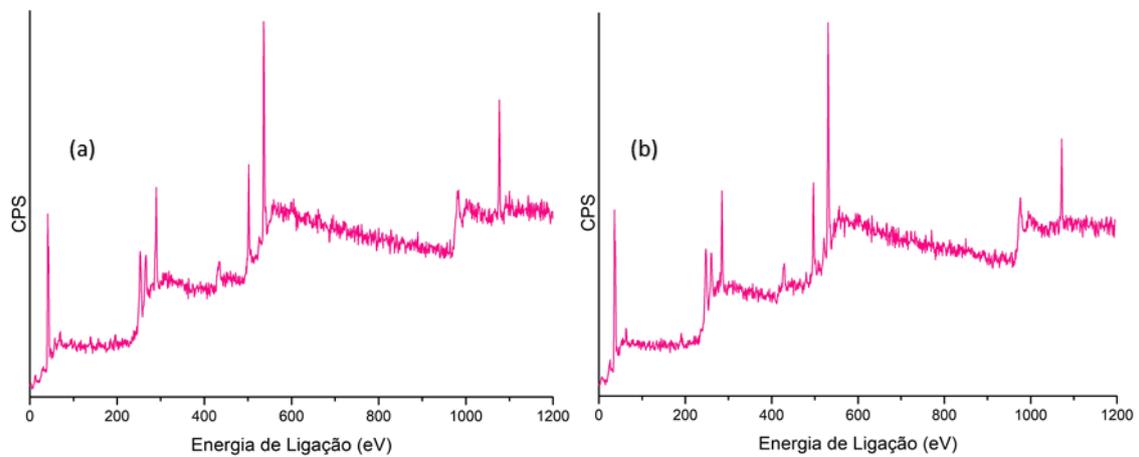
**Figura A2.** Espectro de XPS para o survey dos sistemas (a) E111 e (b) E115.



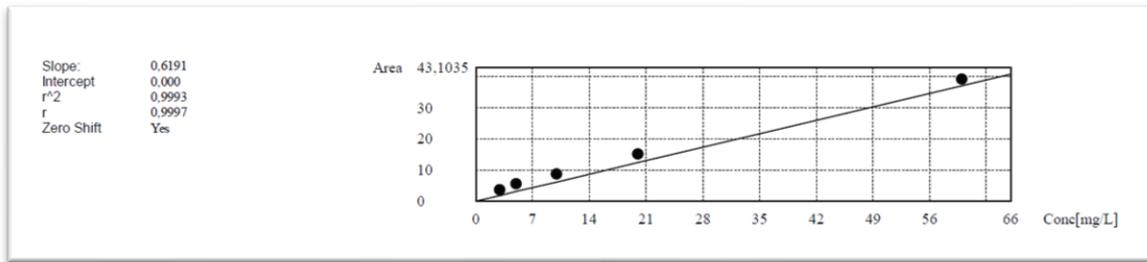
**Figura A3.** Espectro de XPS para o survey dos sistemas (a) E211 e (b) E215.



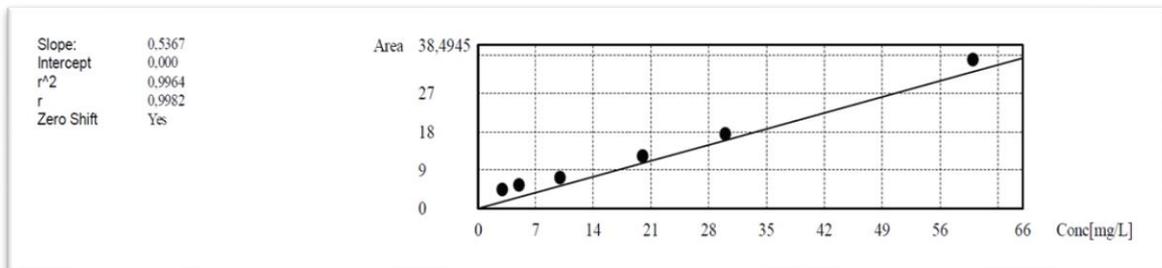
**Figura A4.** Espectro de XPS para o survey dos sistemas (a) E311 e (b) E315.



**Figura A5.** Espectro de XPS para o survey dos sistemas (a) E411 e (b) E415.



**Figura A6.** Curva de calibração para o IC (carbono inorgânico) utilizado para cálculo do COT ( $COT = TC - IC$ ).



**Figura A7.** Curva de calibração para o TC (carbono total) utilizado para cálculo do COT ( $COT = TC - IC$ ).