



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

LEONARDO FERREIRA DE PAULA

**Obtenção e caracterização de fotocatalisadores baseados nos óxidos de
Ti(IV) e W(VI)**

Uberlândia - MG

2018

LEONARDO FERREIRA DE PAULA

**Obtenção e caracterização de fotocatalisadores baseados nos óxidos de
Ti(IV) e W(VI)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Química da Universidade
Federal de Uberlândia para obtenção do
título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Linha de pesquisa: Fotoquímica

Orientador: Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocinio

Uberlândia - MG

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

P324o
2018 Paula, Leonardo Ferreira de, 1986-
Obtenção e caracterização de fotocatalisadores baseados nos óxidos de Ti(IV) e W(VI) [recurso eletrônico] / Leonardo Ferreira de Paula. - 2018.

Orientador: Antonio Otavio de Toledo Patrocínio.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.809>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Química. 2. Dióxido de titânio. 3. Tungstênio. 4. Fotocatálise. I. Patrocínio, Antonio Otavio de Toledo, 1980- (Orient.) II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 54

Maria Salete de Freitas Pinheiro - CRB6/1262



Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química,
do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 84/PPQUI.

DATA: 07/08/2018

DISCENTE: Leonardo Ferreira de Paula

MATRÍCULA: 11423QMI003

TÍTULO DO TRABALHO: Obtenção e caracterização de fotocatalisadores baseados nos óxidos de Ti(IV) e W(VI).

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Fotoquímica

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Óxidos metálicos semicondutores e compostos de coordenação para conversão de energia solar

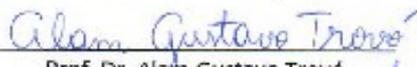
Às oito horas do dia sete de agosto do ano dois mil e dezoito, no(a) Auditório Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, piso superior do Bloco 5I no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Waldomiro Borges Neto, da(o) do Instituto de Química da UFU, Alam Gustavo Trovó, do Instituto de Química da UFU, Luiz Carlos Alves de Oliveira, da Universidade Federal de Minas Gerais, Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo, da Universidade Federal de Goiás e Antonio Otavio de Toledo Patrocínio, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas no Regulamento do Programa PPBIC. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será

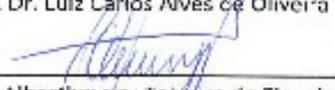
Obtenção e caracterização de fotocatalisadores baseados nos óxidos de Ti(IV) e W(VI)

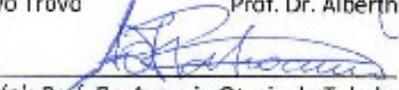
Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 11 horas e 30 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto


Prof. Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira


Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó


Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo


Orientador(a): Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio

DEDICATÓRIA

Ao meu filho Lucca, minha esposa Mirelle, meus pais, Maria e Carlos Alvim, meus irmãos Carlos e Guilherme, todos da minha família e amigos pela dedicação apoio, carinho e amizade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade de concluir mais uma etapa de minha vida;

Ao estimado amigo e orientador Professor Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocinio pela oportunidade, confiança, dedicação, pela paciência e por todos os ensinamentos e experiências compartilhados para que eu tenha alcançado mais essa etapa na minha vida pessoal e profissional;

Ao Prof. Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado pela amizade e conhecimentos transmitidos;

Ao Prof. Dr. Detlef W. Bahnemann pela realização de uma parceria bastante promissora;

Aos professores membros das bancas de qualificação Dr. Noelio Oliveira Dantas, Dr. Waldomiro Borges Neto e Dr. Jefferson Luis Ferrari pelas sugestões e aprendizados transmitidos;

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia PPQUI-UFU, pela oportunidade de realizar e concluir mais esta etapa profissional;

Um agradecimento especial a minha querida MÃE (*in memoriam*) pelo apoio, carinho, confiança, e principalmente pelo amor durante o curto tempo que esteve ao meu lado;

Ao meu pai pelo grande esforço realizado para que eu pudesse ter a melhor educação possível. Meus irmãos pelo apoio e companheirismo;

À minha esposa Mirelle, pelo apoio, carinho, tolerância, amizade, e por sempre acreditar que sou capaz de alcançar tudo aquilo que desejo, e pela emoção de me proporcionar a maravilhosa experiência de ser pai;

A todos da minha família, tias, tios, primas, primos, cunhadas, e a todos os amigos, pela força;

À minha sogra e meu sogro por terem-me "adotado" como um filho;

A todos os colegas e companheiros de laboratório, pelo apoio, companheirismo e momentos compartilhados nesses 4 anos;

“O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001”

Resumo

Na remediação ambiental, a fotocatalise tem grande importância devido à possibilidade de uso da luz solar como fonte primária de energia. Neste trabalho, óxidos metálicos nanoparticulados de TiO_2 , WO_3 e seus compósitos, foram sintetizados utilizando o processo sol-gel visando à produção de fotocatalisadores mais eficientes. Além disso, filmes finos desses óxidos depositados pela técnica *Layer-by-Layer* (LBL) foram produzidos e avaliados como superfícies fotocatalíticas e superhidrofílicas (anti-embaçantes). Os materiais foram caracterizados por diversas técnicas espectroscópicas e morfológicas e suas propriedades correlacionadas com as atividades fotocatalíticas. As hidrólises ácidas do isopropóxido de titânio(IV) (TTIP) e do ácido tungstíco, seguidas de tratamento hidrotérmico e calcinação, produziram partículas de TiO_2 /anatase e WO_3 /monoclínica, respectivamente. Quando os precursores foram hidrolisados concomitantemente para produzir compósitos de TiO_2 / WO_3 em diferentes razões molares (1:1, 4:1, 10:1, 20:1 e 40:1), a formação de WO_3 /monoclínico não foi observada. No composto 1:1 foi observado WO_3 hexagonal, enquanto que nos outros compostos, apenas os picos de difração atribuídos ao TiO_2 /anatase foram observados. As espectroscopias Raman e Infravermelho Próximo, confirmam a presença de vibrações W-O nos materiais, provavelmente devido a formação de WO_3 amorfo. Deslocamentos dos modos vibracionais do TiO_2 indicam ainda a inserção de W(VI) no retículo cristalino do TiO_2 . Nos filmes finos contendo 30 bicamadas do tipo $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ foram identificadas as fases anatase do TiO_2 com traços de broquita e ortorrômbica do WO_3 . A atividade fotocatalítica dos materiais foi determinada pela porcentagem de adsorção no escuro e pelas eficiências fotônicas (ξ) de degradação do corante azul de metileno (MB) e do gás acetaldeído (CH_3CHO) sob irradiação UV-A. Frente ao MB, o TiO_2 apresentou 30 e 0,06% de adsorção e eficiência fotônica, respectivamente enquanto o WO_3 apresentou 6 e 0,01%. Por outro lado, os compósitos de TiO_2/WO_3 (1:1, 4:1, 10:1, 20:1 e 40:1) apresentaram adsorções de 78, 91, 65, 36 e 55%, respectivamente, e eficiências fotônicas de 0,11, 0,11, 0,10, 0,13 e 0,16%, respectivamente. As atividades fotocatalíticas dos filmes finos frente a degradação do acetaldeído foram analisadas em concentrações iniciais de 1,00 e 5,00 ppm. O filme de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$ apresentou eficiências fotônicas de 0,8 e 1,7% para 1,00 e 5,00 ppm, respectivamente, enquanto o filme de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ apresentou eficiências fotônicas de 1,5 e 2,3%.

Palavras-chave: Compósitos, TiO_2/WO_3 , filmes finos, sol-gel, *Layer-by-Layer*, fotocatalise.

Abstract

In environmental remediation, photocatalysis has great importance due to the possibility of using sunlight as primary energy source. In this work, nanoparticulated metal oxides, specifically TiO_2 , WO_3 and their composites, were synthesized using the sol-gel method aiming at production of high efficient photocatalysts. Moreover Layer-by-Layer (LBL) films of these oxides were produced and evaluated as photocatalytic surfaces. The materials were submitted to structural, optical, morphological and electronic characterization techniques and their properties were correlated to the photocatalytic activity. Hydrolysis of titanium(IV) isopropoxide (TTIP) and tungstic acid followed by hydrothermal treatment and calcination yield anatase/ TiO_2 and monoclinic/ WO_3 particles, respectively. When the precursors are hydrolyzed concomitantly to produce TiO_2/WO_3 composites in different molar ratios (1:1; 4:1, 10:1, 20:1 and 40:1), the formation of monoclinic/ WO_3 is not observed. For the 1:1 composite, hexagonal WO_3 is observed, while for the others composites, only anatase TiO_2 diffraction peaks are. Raman and FTIR spectroscopies confirm the presence of W-O vibrations in the composites, probably from amorphous WO_3 . Shifts in the characteristic Raman peaks of TiO_2 indicates a possible W(VI) insertion. In the LBL thin films containing 30 $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ bilayers, anatase TiO_2 with a trace of brookite and orthorhombic WO_3 were identified. After characterization, the photocatalytic activities were determined by the degradation of methylene blue (MB) dye or gaseous acetaldehyde (CH_3CHO) under UV-A irradiation. The dye removal due dark adsorption, and the photonic efficiency (ξ) of materials were determined. Towards MB degradation, TiO_2 showed 30 and 0.06% of adsorption and photonic efficiency, respectively, while WO_3 showed 6 and 0.01%. On the other hand TiO_2/WO_3 composites (1:1, 4:1, 10:1, 20:1 and 40:1) showed discolorations of 78, 91, 65, 37 and 55%, respectively, and photonic efficiencies of 0.11, 0.11, 0.10, 0.13 e 0.16%, respectively. Photocatalytic activities of the thin films against acetaldehyde degradation were analyzed at 1.00 and 5.00 ppm initial concentrations. $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$ showed 0.8% and 1.7% photonic efficiencies in the presence of 1.00 and 5.00 ppm acetaldehyde, respectively, while the $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ showed photonic efficiencies of 1.5% and 2.3%.

Keywords: Composites, TiO_2/WO_3 , thin films, sol-gel, Layer-by-Layer, photocatalysis.

Lista de Figuras

Figura 1 – Estrutura do corante azul de metileno.

Figura 2 – Estrutura do acetaldeído.

Figura 3 – Representação esquemática dos possíveis processos primários da fotocatalise heterogênea após a fotoativação do semiconductor. Em (I) a excitação do elétron para a banda de condução e (II) processo de recombinação do elétron-buraco na banda de valência.

Figura 4 – Fases cristalinas do TiO_2 .

Figura 5 – Fases cristalinas do WO_3 .

Figura 6 – Esquema de funcionamento da técnica LBL.

Figura 7 – Fotografia do sistema utilizado para os ensaios fotocatalíticos na degradação do corante azul de metileno, composto por reator, agitador magnético e lâmpada de xenônio de 300 W.

Figura 8 – Difratoograma de raios X do TiO_2 particulado sinterizado a 500 °C. (—) padrão cristalográfico da fase anatase (JCPDS 21-1272). O * se refere ao pico da fase broquita.

Figura 9 – Espectro Raman do TiO_2 .

Figura 10 – Representação IUPAC dos tipos de isotermas.

Figura 11 – Representação IUPAC dos tipos de “*loops*” de histereses.

Figura 12 – Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 do TiO_2 .

Figura 13 – Imagem obtida por MEV-FEG do TiO_2 .

Figura 14 – Reflectância difusa do TiO_2 .

Figura 15 – Difratoograma de raios X do WO_3 . (—) padrão cristalográfico do WO_3 monoclinico de acordo com a ficha JCPDS 43-1035.

Figura 16 – Espectro Raman do WO_3 . Em vermelho os sinais referentes ao WO_3 monoclinico e em azul os sinais atribuídos ao $\text{WO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$.

Figura 17 – Espectro no Infravermelho Próximo do WO_3 . Em vermelho as absorbâncias referentes ao WO_3 monoclinico e em azul as absorbâncias atribuídas ao $\text{WO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$.

Figura 18 – Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 do WO_3 .

Figura 19 – Imagem obtida por FESEM do WO_3 .

Figura 20 – Reflectância difusa do WO_3 .

Figura 21 – Difratoogramas de raios X dos compósitos de TiO_2/WO_3 . (—) padrão cristalográfico do TiO_2 anatase de acordo com a ficha JCPDS 21-1272. (—) padrão cristalográfico do WO_3 hexagonal de acordo com a ficha JCPDS 75-2187. (*) Pico referente à fase broquita do TiO_2 .

Figura 22 – Deslocamento do pico (101) a $2\theta \approx 25,5^\circ$. (---) TiO_2 , (—) 1:1, (—) 4:1, (—) 10:1, (—) 20:1, e (—) 40:1.

Figura 23 – Espectros Raman do TiO_2 e dos compósitos de TiO_2/WO_3 : (---) TiO_2 , (—) 1:1, (—) 4:1, (—) 10:1, (—) 20:1, e (—) 40:1. As vibrações em cinza são referentes ao WO_3 hexagonal e as vibrações em vermelho são referentes ao $\text{WO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$.

Figura 24 – Deslocamento Raman em função da quantidade de WO_3 nos compósitos. (---) TiO_2 , (—) 1:1, (—) 4:1, (—) 10:1, (—) 20:1, e (—) 40:1.

Figura 25 – Espectros de XPS para os compósitos de TiO_2/WO_3 1:1. *Inset*: espectros de alta resolução dos picos $\text{Ti}2p$ e $\text{W}4f$. Os * correspondem aos picos de Au do porta amostra.

Figura 26 – Deslocamentos as energias de ligação dos materiais. (---) TiO_2 , (---) WO_3 , (—) 1:1, (—) 4:1, (—) 10:1 e (—) 20:1.

Figura 27 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos compósitos de TiO_2/WO_3 .

Figura 28: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos 1:1 e 4:1.

Figura 29 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do compósito 4:1.

Figura 30 – Reflectância difusa dos materiais: (---) TiO_2 , (---) WO_3 , (—) 1:1, (—) 4:1, (—) 10:1, (—) 20:1, e (—) 40:1.

Figura 31 – Espectros de absorbância em função do tempo da solução de azul de metileno na ausência de luz.

Figura 32 – Gráficos de A/A_0 (a) e A/A_{0res} (b) em função do tempo para as amostras: (\blacktriangle) solução sem fotocatalisador, (\circ) TiO_2 , (\circ) WO_3 e TiO_2/WO_3 (\bullet) 1:1, (\bullet) 4:1, (\bullet) 10:1, (\bullet) 20:1, (\bullet) 40:1.

Figura 33 – Gráficos de $-\ln A/A_0$ (azul) e $-\ln A/A_{0res}$ (preto) para as amostras de TiO_2 (a), TiO_2/WO_3 4:1 (b) e TiO_2/WO_3 40:1 (c). As linhas vermelhas correspondem aos ajustes lineares referentes das retas após início da degradação.

Figura 34 – Eficiência fotônica para a fotodegradação de azul de metileno em função da % de W(VI) no fotocatalisador.

Figura 35 – Perfil da fotodegradação do CH_3CHO ($[CH_3CHO]_0 = 1\text{ ppm}$) sob irradiação UVA (1 mW cm^{-2}) na presença dos fotocatalisadores de TiO_2 (a), WO_3 (b) e TiO_2/WO_3 4:1 (c).

Figura 36 – Espectros de absorção transiente medidos para o TiO_2 em diferentes escalas de tempo após o pulso de laser. (a) Sob atmosfera de N_2 , (b) em MeOH.

Figura 37 – Espectros de absorção transiente sob atmosfera de N_2 , medidos para o WO_3 em diferentes escalas de tempo após o pulso de laser.

Figura 38 – Espectros de absorção transiente medidos para o compósito de TiO_2/WO_3 1:1 em diferentes escalas de tempo após o pulso de laser. (a) Sob atmosfera de N_2 , (b) em MeOH.

Figura 39 – Espectros de absorção transiente medidos para o compósito de TiO_2/WO_3 4:1 em diferentes escalas de tempo após o pulso de laser. (a) Sob atmosfera de N_2 , (b) em MeOH.

Figura 40 – Espectros de transmitância para os filmes de $TiO_2(ac)/WO_3(bas)$ contendo 5, 10, 15, 20, 25 e 30 bicamadas.

Figura 41 – Espectros Raman para o filme de $TiO_2(ac)/WO_3(bas)$ com 30 bicamadas sinterizado a $450\text{ }^\circ\text{C}$. *Inset*: Sinal ampliado a 950 cm^{-1} .

Figura 42 – Espectros no Infravermelho Próximo dos filmes de $TiO_2(ac)/WO_3(bas)$.

Figura 43 – Imagens de microscopias eletrônicas de varredura nas respectivas ordens: FTO, filmes de $TiO_2(ac)/WO_3(bas)$ contendo 5, 10, 15, 20 e 25 bicamadas.

Figura 44 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (esquerda) e microscopia de força atômica (direita) do filme de $TiO_2(ac)/WO_3(bas)$ com 30 bicamadas sinterizado a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 45 – Difractogramas de raios X para os filmes de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ 30 bicamadas, sinterizados a 450 °C. Os picos com a letra (A) correspondem à fase anatase do TiO_2 , enquanto os picos com a letra (O) correspondem da forma ortorrômbica do WO_3 . O pico com (*) corresponde ao pico proveniente do FTO.

Figura 46 – Espectro de XPS para o filme de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ compostos por 30 bicamadas e sinterizados a 450 °C. Inserido abaixo: espectro de alta resolução dos picos $\text{Ti}2p$. Inserido acima: deconvolução dos sinais de $\text{Ti}3p$ e $\text{W}4f$.

Figura 47 – Espectros de UPS para os filmes de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ (—) e $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$ (---) com 30 bicamadas sinterizados a 450 °C. Diferença entre os dois espectros (-·-·-).

Figura 48 – Espectros de absorvância em função do tempo da solução de azul de metileno na ausência de luz para os filmes $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$: (a) 5 bicamadas, (b) 10 bicamadas, (c) 15 bicamadas, (d) 20 bicamadas, (e) 25 bicamadas com a presença do WO_3 .

Figura 49 – Gráficos de A/A_0 (a), $A/A_{0\text{res}}$ (b) e $-\ln(A/A_{0\text{res}})$ (c) em função do tempo para as amostras: (▲) solução sem fotocatalisador e com os filmes de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$: (○) 5, (○) 10, (○) 15, (○) 20 e (○) 25 bicamadas.

Figura 50 – Perfil da fotodegradação do CH_3CHO ($[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 1\text{ppm}$) sob irradiação UVA (1 mW cm^{-2}) na presença dos filmes de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$ e $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ ambos com 30 bicamadas.

Figura 51 – Medidas do ângulo de contato da água para o FTO limpo, filmes de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$ e $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$.

Figura 52 – Esquema da eficiência de separação dos pares elétron/buraco fotogerados para o filme de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$.

Lista de tabelas

Tabela 1 – Estruturas cristalinas do óxido de tungstênio em função das faixas de temperatura de estabilidade a 1 atm.

Tabela 2 – Quantidades dos precursores $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ e isopropóxido de titânio(IV) utilizados na preparação dos compósitos de TiO_2/WO_3 .

Tabela 3 – Parâmetros de rede obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras de TiO_2 e TiO_2/WO_3 (4:1). O TiO_2^* se refere ao padrão (CIF) utilizado para o refinamento.

Tabela 4 – Razões molares O/Ti, O/W e Ti/W calculadas pelas áreas dos picos $\text{O}1s_{1/2}$, $\text{Ti}2p_{3/2}$ e $\text{W}4d_{5/2}$.

Tabela 5 – Parâmetros texturais para os compósitos de TiO_2/WO_3 1:1, 4:1, 10:1 e 20:1.

Tabela 6 – Valores de k_{obs} , velocidade, intensidade da luz, porcentagem de adsorção, fotodegradação e remoção total e eficiência fotônica para a fotodegradação de azul de metileno sem catalisador e para os diferentes materiais.

Tabela 7 – Valores de k_{obs} , velocidade, intensidade da luz, porcentagem de adsorção, fotodegradação e remoção total e eficiência fotônica para a fotodegradação de azul de metileno sem catalisador e para os diferentes filmes.

Tabela 8 – Velocidades e eficiências fotônicas dos filmes finos de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$ e $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ frente a degradação do acetaldeído.

Tabela 9 – Ângulos de contato da água para o FTO limpo e para os filmes de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$ e $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ antes e após 30 min de irradiação UVA.

Sumário

1. Introdução	15
2. Objetivos	26
3. Parte experimental	27
3.1. Obtenção do TiO ₂ via hidrólise ácida do isopropóxido de titânio(IV).....	27
3.2. Obtenção do WO ₃ via hidrólise ácida do tungstato de sódio dihidratado	27
3.3. Síntese dos compósitos particulados de TiO ₂ /WO ₃ via hidrólise ácida do tungstato de sódio dihidratado e do isopropóxido de titânio(IV) passando pela resina de troca iônica ...	28
3.4. Obtenção do sol de dióxido de titânio (TiO ₂) via hidrólise ácida do isopropóxido de titânio(IV) para produção dos filmes finos	28
3.5. Obtenção do sol de dióxido de titânio (TiO ₂) via hidrólise básica do isopropóxido de titânio(IV) para produção dos filmes finos	29
3.6. Obtenção do trióxido de tungstenio (WO ₃) via hidrólise básica do tungstato de sódio dihidratado (Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O) para produção dos filmes finos	29
3.7. Técnicas experimentais	29
3.7.1. Espectroscopia de Transmitância na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis)..	29
3.7.2. Espectroscopia Raman	30
3.7.3. Espectroscopia de absorção no Infravermelho Próximo (NIRS)	30
3.7.4. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	30
3.7.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados na região do ultravioleta (UPS)	31
3.7.6. Difração de raios X (XRD)	31
3.7.7. Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios X por energia dispersiva e com emissão de campo (SEM-EDS e FESEM)	31
3.7.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) .	32
3.7.9. Microscopia de Força Atômica (MFA)	32
3.7.10. Área superficial específica pelo método BET	32
3.7.11. Deposição dos filmes finos na superfície de substratos condutores	32
3.8. Ensaio Fotocatalítico	33
3.8.1. Fotodegradação de azul de metileno	33
3.8.2. Fotodegradação de gás acetaldeído	35
4. Resultados e discussões	36
4.1. Caracterização e aplicação fotocatalíticas dos compósitos particulados de TiO ₂ /WO ₃ .	36
4.1.1. Caracterizações	36
4.1.2. Atividade fotocatalítica frente ao corante azul de metileno	59

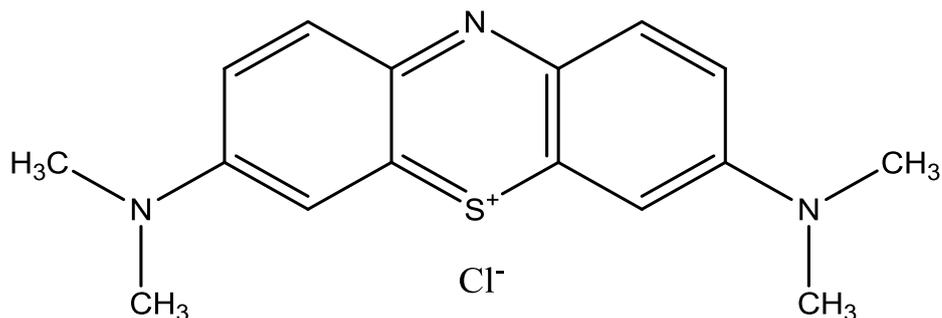
4.1.3. Atividade fotocatalítica frente ao gás acetaldeído	64
4.2. Caracterização e aplicação fotocatalíticas dos filmes finos de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$	69
4.2.1. Caracterizações	69
4.2.1. Atividade fotocatalítica frente ao corante azul de metileno	78
4.2.2. Atividade fotocatalítica frente ao gás acetaldeído	81
5. Conclusões	85
6. Referências	88
7. APÊNDICE	99

1. Introdução

Os diversos problemas ambientais causados pelo Homem vêm recebendo grande atenção nas últimas décadas. A poluição do ar, do solo e das águas pelo descarte de resíduos químicos como compostos orgânicos voláteis (VOCs), organoclorados, metais pesados, corantes, dentre outros vem aumentando a cada ano e causando diversos problemas não só ambientais, mas também de saúde para toda a população mundial (POPE *et al.*, 2002; ALDERETE *et al.*, 2018).

Assim como a agricultura e as atividades domésticas, as indústrias farmacêuticas e têxteis são um dos principais poluidores do ambiente aquático, devido à geração de grande quantidade de substâncias contaminantes resultantes dos seus produtos. A não remoção completa dessas substâncias pelo tratamento terciário nas estações de tratamento de águas é preocupante para a saúde pública, devido aos potenciais efeitos relacionados à ingestão desses compostos, mesmo em níveis de concentração muito baixos. Tal fato faz com que a remoção efetiva desses poluentes das águas residuais antes da sua descarga no meio ambiente, tenha se tornado um requisito importantíssimo (MOLINARI *et al.*, 2017). Além de gerar uma poluição visual, os contaminantes diminuem a qualidade da água reduzindo a quantidade de O₂ dissolvido, e assim modificam os ciclos biológicos dos seres aquáticos, geralmente por prejudicar os processos de fotossíntese. O corante azul de metileno (MB), além de ser usado em indústrias farmacêuticas e têxteis, também é utilizado na produção de papel e outros materiais como poliésteres e nylons. Segundo a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos desse corante (FISPQ-2009), sua decomposição pode causar efeitos toxicológicos em organismos aquáticos devido à geração de óxidos nítrico e de enxofre. Além disso, a água contendo este corante pode causar problemas de saúde aos seres humanos como dificuldades respiratórias, náuseas, vômitos e sudorese. É um cátion solúvel em água caracterizado pela presença de um anel aromático heterocíclico, e pertence à classe das fenotiazinas, conforme estrutura mostrada na Figura 1. Este corante absorve intensamente na região do UV-visível ($\lambda_{\text{máx}} = 664$ nm em água), e apresenta uma forte adsorção em suportes sólidos, fazendo com que seja utilizado como um composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas conforme ISO 10678:2010 (HOUAS *et al.*, 2001; GUPTA *et al.*, 2004; MILLS, 2012).

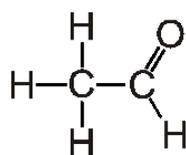
Figura 1 – Estrutura do corante azul de metileno.



FONTE: O autor, 2018.

Já dentro da gama de poluidores atmosféricos, o acetaldeído (CH_3CHO) é um dos principais poluentes orgânicos e um dos compostos carbonílicos mais abundantes na atmosfera cuja estrutura está apresentada na Figura 2. É um gás tóxico presente na fumaça do cigarro, potencialmente causador de câncer, irritante e pode causar, em grandes dosagens, morte por paralisia respiratória, além de ser um intermediário chave no metabolismo do etanol, sendo 10-30 vezes mais tóxico. Por esses motivos, várias pesquisas têm sido realizadas sobre a toxicidade do acetaldeído, e sua degradação fotocatalítica tem sido frequentemente empregada como teste da atividade fotocatalítica de vários fotocatalisadores, conforme ISO 22197-2:2011 (SPRINCE *et al.*, 1974; SANO *et al.*, 2003; MILLS *et al.*, 2012; BIANCHI *et al.*, 2014).

Figura 2 – Estrutura do acetaldeído.



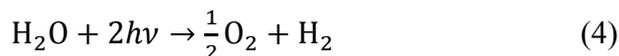
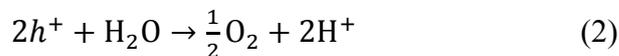
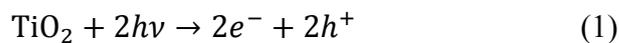
FONTE: O autor, 2018.

Pesquisas em nanotecnologia para o desenvolvimento de novos materiais/dispositivos fotoinduzidos têm buscado produzir novos fotocatalisadores capazes de degradar corantes e outros poluentes solúveis, além de gases tóxicos presentes na atmosfera. Tais fotocatalisadores são baseados na excitação de um elétron da camada de valência de determinado semicondutor para a banda de condução do mesmo, gerando assim um par elétron/buraco com propriedades oxidorrredutoras interessantes, que podem então ser aplicados nos chamados processos

oxidativos avançados (AOPs). Outros processos como a incineração assim como o tratamento biológico, tipicamente empregados em remediação ambiental, possuem algumas desvantagens como, o alto custo, produção de produtos tóxicos como furanos e dioxinas pela combustão incompleta, o longo tempo de tratamento, dentre outros. Os AOPs surgiram como uma alternativa viável para o tratamento das águas e do ar, devido sua simplicidade e baixo custo de implantação e operação, e por apresentarem alta eficiência de degradação. Esses processos foram subdivididos em homogêneos e heterogêneos baseados em processos com irradiação ultravioleta (UV) ou solar na região do visível, eletrólise, ozonização, reagente Fenton, ultrassom e oxidação de ar úmido, e também por processos menos convencionais como radiação ionizante, microondas, plasma pulsado e reagente ferrato. Tais processos se baseiam principalmente na formação de radicais hidroxilas (HO^\bullet) que podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos, devido seu alto poder oxidante (BAJT *et al.*, 2001; HOUAS *et al.*, 2001; CIEŚLA *et al.*, 2004; KITSIOU *et al.*, 2009; MAEDA, 2011; MACHADO *et al.*, 2012; IBHADON e FITZPATRICK, 2013; FRIEDMANN *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2017). Nas últimas décadas, várias pesquisas foram realizadas para o desenvolvimento dos POAS, tanto pela diversidade de tecnologias envolvidas quanto pelas áreas de aplicação. Além do tratamento de água e esgoto, os AOPs também encontraram diversas aplicações como remediação de solo, condicionamento de lodo, produção de água ultrapura, tratamento de VOCs e controle de odores. (KLAVARIOTI *et al.*, 2009).

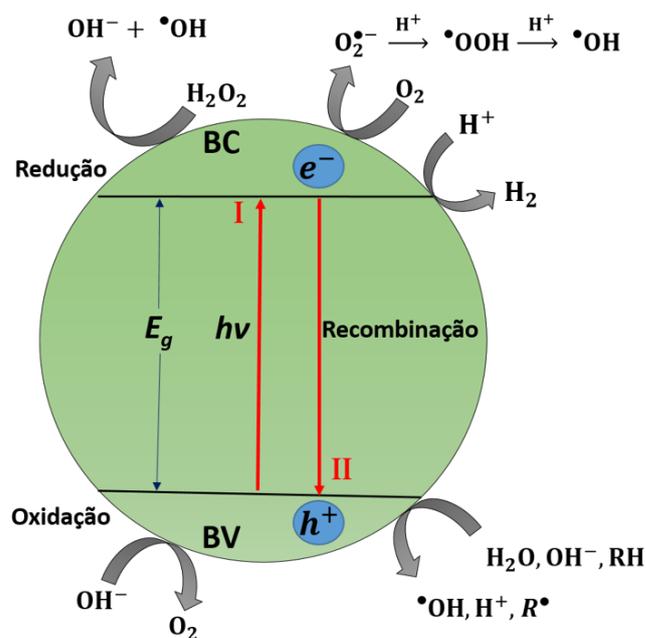
Destaca-se o trabalho Fujishima e Honda em 1972, que descreve a fotólise da água na presença de TiO_2 (FUJISHIMA e HONDA, 1972). Segundo os autores, para que ocorra a decomposição eletroquímica da água em H_2 e O_2 é necessária uma diferença de potencial de 1,23 V, o que corresponde a uma radiação com comprimento de onda de 1000 nm (região do Infravermelho), abrindo assim a possibilidade da utilização da radiação solar para a promoção dessa reação. O método estudado pelos autores sugeriu que a fotoexcitação de um elétron da banda de valência (BV) do TiO_2 para a banda de condução (BC) do mesmo, gera o chamado par elétron-buraco (e^-/h^+) conforme mostrado na Equação 1. Ao se conectar um eletrodo de TiO_2 a um eletrodo de platina, e irradiar a superfície do TiO_2 com luz ultravioleta, foi gerada uma fotocorrente anódica relacionada à oxidação da água, com conseqüente evolução de O_2 no eletrodo de TiO_2 conforme Equação 2, e evolução de H_2 no eletrodo de platina conforme Equação 3. Para que o processo ocorresse, no entanto, foi necessário ainda a aplicação de um pequeno potencial, o que fez com que os autores sugerissem que a seleção de outros materiais semicondutores, poderiam permitir a realização da decomposição da água a partir de luz

visível, cuja equação global é representada pela Equação 4, sem a aplicação de qualquer potencial externo.



Para que haja a formação do par e^-/h^+ , é necessário que o semicondutor receba fótons com energia igual ou superior à sua energia de “band gap”. Tal processo, dependendo do semicondutor utilizado e do pH, gera um buraco com potenciais entre +2,0 a +3,5 V em relação ao eletrodo saturado de calomelano (SCE), que são capazes de gerar radicais HO^\bullet a partir das moléculas de H_2O adsorvidas na superfície. A Figura 3 representa os processos que podem ocorrer durante a excitação de um semicondutor.

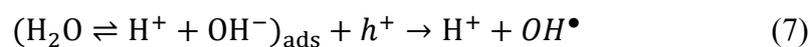
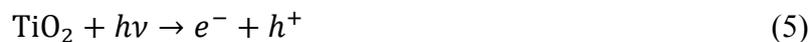
Figura 3 – Representação esquemática dos possíveis processos primários da fotocatalise heterogênea após a fotoativação do semicondutor. Em (I) a excitação do elétron para a banda de condução e (II) processo de recombinação do elétron-buraco na banda de valência.



FONTE: Machado *et al.*, 2012, adaptado.

Após os estudos de Fujishima e Honda, vários outros pesquisadores buscaram entender e explicar melhor o funcionamento dos processos envolvidos na fotólise da água e aplicá-los em outras áreas. Devido as suas propriedades físico-químicas, fácil produção, abundância e baixo custo, o TiO_2 tem sido o material mais utilizado para tal aplicação como catalisadores, células solares sensibilizadas por corantes, produção de combustíveis, sensoriamento, aplicações biomédicas, fotoluminescência, degradação de compostos orgânicos presentes no ar e nas águas, dentre outros (PAULA *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2014; JIN *et al.*, 2015; PATROCINIO *et al.*, 2015; RIYAPAN *et al.*, 2016; EL-SHEIKH *et al.*, 2017).

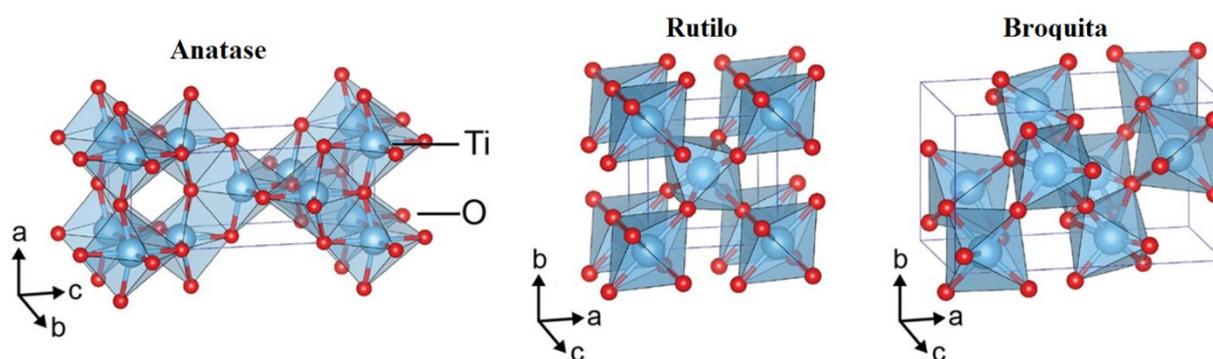
A partir da utilização do TiO_2 como fotocatalisador por diversos grupos de pesquisa, foi criado um mecanismo padrão para a utilização da fotocatalise heterogênea na degradação de diversos corantes conforme apresentado nas equações abaixo. Inicialmente deve ocorrer a absorção de fótons, com energia igual ou superior que 3,2 eV, pelo TiO_2 , para a formação do par e^-/h^+ , Equação 5. Posteriormente ocorre a primeira redução do oxigênio através de sua ionosorção e formação do radical $\text{O}_2^{\bullet-}$ pelos elétrons fotogerados, Equação 6. Ocorre também a neutralização dos grupos OH^- pelos buracos fotogerados, e consequente formação de radicais OH^\bullet , Equação 7. A Equação 8 representa a neutralização dos grupos $\text{O}_2^{\bullet-}$ pelos prótons presentes na solução e a formação de radicais OH_2^\bullet que reagem entre si para formação do H_2O_2 conforme Equação 9. A Equação 10 representa a decomposição do H_2O_2 e segunda redução do oxigênio por elétrons fotogerados e formação de radicais OH^\bullet e grupo OH^- . Após as possíveis formações de radicais no meio, a oxidação dos corantes pode ocorrer de forma radicalar pelos radicais OH^\bullet conforme apresentado na Equação 11 e também pela oxidação direta dos corantes pelos buracos fotogerados conforme apresentado na Equação 12 (HOUAS *et al.*, 2001).





Conforme mostrado na Figura 4, o TiO_2 pode ser obtido nas fases cristalinas anatase, rutilo e broquita, sendo a fase rutilo a mais termodinamicamente estável. Mesmo apresentando algumas propriedades interessantes, como por exemplo uma energia de “*band gap*” de 3,0 eV, a fase rutilo apresenta uma baixa atividade fotocatalítica (GUPTA e TRIPATHI, 2012). A fase broquita é pouco estudada devido à dificuldade de sua obtenção, entretanto ela tem recebido uma maior atenção nos últimos anos por suas propriedades fotocatalíticas, morfológicas, ópticas e eletrônicas (KANDIEL *et al.*, 2010). Além de apresentar uma energia de “*band gap*” de 3,34 eV, a fase broquita costuma aparecer juntamente com as outras duas fases, devido a sua estabilidade intermediária (KANDIEL *et al.*, 2010; ZHANG, J. *et al.*, 2014). Já a fase anatase apresenta-se como a fase mais fotoativa, sendo que a sua síntese em meio ácido favorece a formação, em menor escala, da fase broquita. Além disso, a fase anatase fotoexcitada apresenta alta adsorção de oxigênio e de suas formas ionizadas, e por possuir uma energia de “*band gap*” de 3,2 eV, absorve apenas a radiação solar na região do UV (até 390 nm), limitando assim sua aplicação na fotocatalise solar, visto que apenas 5% do espectro solar está nesta região (KUMAR e DEVI, 2011).

Figura 4 – Fases cristalinas do TiO_2 .



FONTE: (HAGGERTY *et al.*, 2017) adaptado.

Embora seja o mais comumente utilizado, o TiO_2 apresenta algumas desvantagens em relação a outros óxidos, como por exemplo seu elevado valor de “*band gap*” (3,2 eV) e elevada velocidade de recombinação do par elétron/buraco, o que diminui consideravelmente o rendimento do processo fotocatalítico e, conseqüentemente, seu emprego em fotocatalise solar (KUMAR e DEVI, 2011; SCHNEIDER *et al.*, 2014; JAISWAL, R. *et al.*, 2015; FRANÇA *et al.*, 2016). A utilização de outros óxidos como ZnO , Nb_2O_5 , WO_3 , Al_2O_3 , In_2O_3 dentre outros, assim como a dopagem dos mesmos ou a produção de compósitos envolvendo diferentes materiais têm levado a melhorias nas eficiências de processos fotoeletroquímicos e fotocatalíticos (CHENG *et al.*, 2007; AKURATI *et al.*, 2008; PAULA *et al.*, 2014; YAN *et al.*, 2014; AHMADI *et al.*, 2015).

O WO_3 tem sido amplamente estudado nos últimos anos e é considerado um material inteligente devido as suas propriedades fotocromicas, no qual um material contendo esse óxido altera, reversivelmente, sua cor quando exposto a luz, propriedades electrocromicas, quando um material altera sua cor devido a aplicação de uma diferença de potencial, propriedades sensoriais ou gasocromicas, quando o material muda de cor em contato com gases e também propriedades catalíticas e fotocatalíticas. Além disso, é um material relativamente barato e possui energia de band gap entre 2,4 – 2,8 eV, o que o torna capaz de absorver a luz nas regiões do ultravioleta e do visível, porém o fato de apresentar uma energia da banda de condução relativamente baixa é uma desvantagem, pois impede a reação dos elétrons fotoexcitados com o oxigênio molecular (GRANQVIST, 2000; CHENG *et al.*, 2007; IBHADON e FITZPATRICK, 2013). O WO_3 apresenta uma estrutura semelhante à estrutura cubica perfeita da perovskita, contendo um sítio vazio no centro de um cubo. Este sítio ao ser ocupado por um íon metálico como o sódio forma os chamados bronzes de tungstênio que são amplamente conhecidos pela mudança de coloração ou fotocromismo (YAKOVKIN e GUTOWSKI, 2007). O trióxido de tungstênio apresenta-se com fórmula geral do tipo WO_{3-x} , podendo existir nas formas WO_3 , $\text{W}_4\text{O}_{11-x}$, WO_2 , $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$. O WO_3 , por sua vez, apresenta variações alotrópicas descritas como deformações do octaedro WO_6 que variam em função da temperatura.

Variando-se a temperatura de tratamento do WO_3 é possível obtê-lo em diferentes fases cristalinas: monoclinica II ($\epsilon\text{-WO}_3$), triclinica ($\delta\text{-WO}_3$), monoclinica I ($\gamma\text{-WO}_3$), ortorrômbica ($\beta\text{-WO}_3$), tetragonal ($\alpha\text{-WO}_3$), hexagonal ($h\text{-WO}_3$) e a cúbica ($c\text{-WO}_3$) (Tabela 1) (GYÖRGY e PÉREZ DEL PINO, 2011; HAIDONG *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2012;

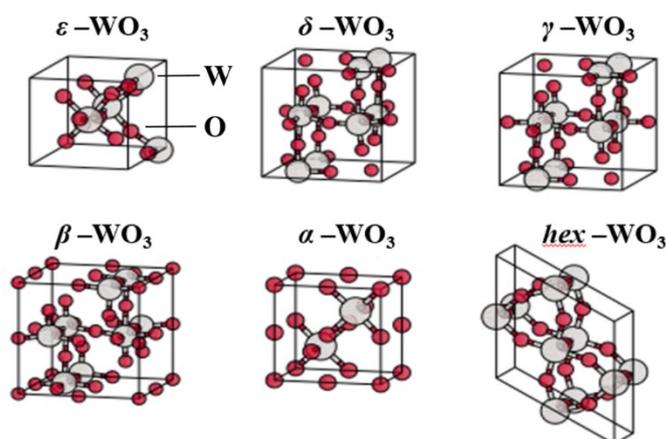
JOHANSSON *et al.*, 2016). As fases monoclinica, triclínica, ortorrômbica e tetragonal têm basicamente o mesmo arranjo de um octaedro WO_6 , diferenciando-se apenas na extensão em que os íons de W(VI) estão deslocados do centro do octaedro, o que faz com que tais fases possam se transformar reversivelmente umas nas outras. Com isso, pode-se dizer que o WO_3 possui verdadeiramente 3 arranjos diferentes (o arranjo monoclinico/triclínico/ortorrômbico/tetragonal, o arranjo hexagonal, e o arranjo cúbico), sendo que o arranjo cúbico não é comumente visto experimentalmente. A Figura 5 representa as células unitárias para as diferentes fases do WO_3 (MIGAS *et al.*, 2010; SZILÁGYI *et al.*, 2012).

Tabela 1 - Estruturas cristalinas do óxido de tungstênio em função das faixas de temperatura de tratamento a 1 atm.

Temperatura (°C)	Estrutura	Fase
< -43	Monoclinica II	ϵ - WO_3
-43 – 17	Triclínica	δ - WO_3
17 – 330	Monoclinica I	γ - WO_3
330 – 740	Ortorrômbica	β - WO_3
> 740	Tetragonal	α - WO_3
Ambiente	Hexagonal	h - WO_3

FONTE: ZHENG *et al.*, 2011, adaptado.

Figura 5 – Fases cristalinas do WO_3 .



FONTE: MIGAS *et al.*, 2010, adaptado.

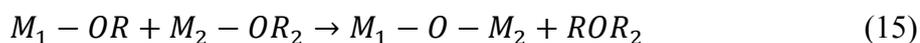
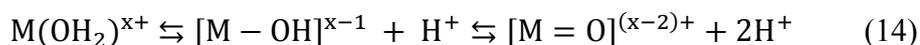
A fase hexagonal do WO_3 foi primeiramente obtida pela desidratação lenta de íons tungstato (GERAND *et al.*, 1979). Tal fase é mais apropriada para aplicação como sensor de gás devido a sua estrutura de “túnel”, enquanto a fase monoclinica do WO_3 tem recebido uma maior atenção na aplicação como fotocatalisador (BAMWENDA e ARAKAWA, 2001; CHENG *et al.*, 2007; HONG *et al.*, 2009).

Para contornar a limitação da absorção do TiO_2 , várias modificações estruturais como dopagem, junção com outros materiais (compósitos), mudanças superficiais, mistura de fases, são estudadas a fim de se aumentar a sua atividade fotocatalítica na região visível do espectro (OHNO *et al.*, 2001; ZIELIŃSKA *et al.*, 2010; MACHADO *et al.*, 2012; ZOU *et al.*, 2014). Já foi observado que a presença da fase broquita juntamente com a fase anatase amplia a eficiência fotocatalítica do TiO_2 , fato que pode ser explicado pelo maior tempo de vida do par elétron/buraco devido a presença de defeitos intrínsecos em sua estrutura causados principalmente pela vacância de oxigênio (JIANG *et al.*, 2014). As modificações na estrutura do TiO_2 estão relacionadas à presença de vacâncias de oxigênio causadas pelas dopagens com metais de transição e com não metais, associação de óxidos semicondutores, modificações superficiais, dentre outras (CIHLAR *et al.*, 2015; JAISWAL, R *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2017).

Já se sabe que propriedades morfológicas como a fase cristalina, o grau de cristalinidade, o tamanho das partículas, a área superficial, a porosidade, o volume dos poros, as composições relativas, dentre outras, são fundamentais para a eficiência fotocatalítica do material. As propriedades eletrônicas dos materiais como a separação de cargas, assim como a velocidade de recombinação do par e^-/h^+ , também contribuem para a melhoria na eficiência dos mesmos. Para aperfeiçoar tais características, diversos estudos têm sido realizados em métodos de síntese, na disposição dos materiais, nas técnicas de deposição para a formação de filmes e também nos meios de aplicação (SURI *et al.*, 1993; BLANCO *et al.*, 2001a).

A crescente evolução nos métodos de síntese desses materiais, assim como a produção de filmes finos dos mesmos também merece destaque. Diferentes processos, como a decomposição, precipitação ácida, hidrotermal, sol-gel, dentre outros, se mostraram bastante eficientes na preparação simples e barata de tais compostos, assim como a técnica de automontagem ou “*Layer-by-Layer*” tem sido amplamente utilizada na obtenção de filmes finos com composição e morfologia controlada (PATROCINIO *et al.*, 2014; PAULA *et al.*, 2014; AHMADI *et al.*, 2015; TAN *et al.*, 2015; NUNES *et al.*, 2017).

O processo sol-gel se destaca pela possibilidade de controlar o tamanho das partículas, por apresentar um baixo custo e pela obtenção de materiais com alto índice de pureza. Caracterizado por reações sequenciais de hidrólise e polimerização, esse processo recebe grande atenção desde o século XIX quando Ebelman e Grahan estudaram a obtenção da sílica-gel. No processo de hidrólise dos precursores inorgânicos ocorre a solvatação de cátions de metais de transição (M^{x+}) por moléculas de água, Equação 13. Neste processo os orbitais d vazios do metal de transição recebem elétrons dos orbitais moleculares ($3a_1$) da água o que gera um aumento na carga parcial sobre o H , tornando a água mais ácida. A velocidade da hidrólise é definida pela acidez da água e também pela acidez de Lewis do cátion metálico, que define a intensidade da transferência de carga, estabelecendo o equilíbrio mostrado na Equação 14. Já os processos de condensação podem acontecer de duas maneiras: de maneira preferencial por substituição nucleofílica (S_n) representada pela Equação 15, e por adição, representada pela Equação 16, em que R pode ser um H ou um grupo alquílico (BRINKER *et al.*, 1990).



O controle da morfologia e do tamanho das partículas pelo processo sol-gel ocorre por várias maneiras como a utilização de catalisadores, pela variação da temperatura, pelo tempo de reação e principalmente pelo pH da solução (STERN, 1954; STÖBER *et al.*, 1968; HENCH e WEST, 1990). O pH ácido favorece as reações de hidrólise, formando partículas menos agregadas com maior área superficial e menor porosidade. Tal fato foi observado por Barbé *et al.* que sintetizaram TiO_2 via rotas ácida e básica, em que foi obtido um sol mais transparente e com partículas menores para a hidrólise ácida (BARBÉ *et al.*, 1997).

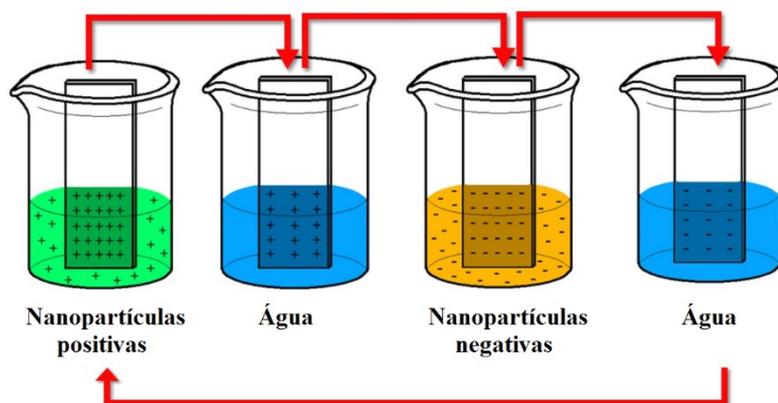
A obtenção de óxidos com estrutura definida é uma etapa importante quando se trata de fotocatalisadores. A cristalização, a partir do material amorfo, pode ser realizada em forno mufla e também pelo método hidrotermal. O método empregado influencia nas propriedades

físicas e químicas do material, como a morfologia, tamanho das partículas, área superficial e porosidade (PATROCINIO *et al.*, 2015; QIN *et al.*, 2016). O método hidrotérmico consiste no tratamento da substância, em meio aquoso, em um reator sob pressão e temperatura. Tal método necessita de uma menor temperatura e condições mais amenas, além de permitir um maior controle sobre a morfologia e do tamanho das nanopartículas (DO PRADO e OLIVEIRA, 2017).

A disposição das partículas dos óxidos no fotocatalisador também tem sido alvo de estudos nas últimas décadas. A preparação de filmes finos ou “superfícies fotoativas” permite ampliar o leque de aplicações dos fotocatalisadores, que podem então ser utilizados em materiais de construção, fachadas etc. A deposição pode acontecer sobre a superfície de diversos materiais diferentes como plásticos, vidros e metais. A busca por métodos mais apropriados e de baixo custo cresceu bastante nos últimos anos, com destaque para a técnica de automontagem ou “*Layer-by-Layer*” (LBL), cujo o processo de deposição é representado na Figura 6. Esta técnica foi desenvolvida na década de 30 por Irving Langmuir e Katherine Blodgett, porém só foi reconhecida como uma eficiente técnica para produção de filmes finos em 1991 quando Decher e seu grupo publicaram o primeiro artigo (GERO e JONG-DAL, 1991; ULMAN, 1991; GERO, 1992).

A técnica LBL, consiste na imersão alternada do substrato em materiais com cargas opostas, com passos de lavagem e secagem entre os dois. As cargas opostas fazem com que as nanopartículas se aproximem eletrostaticamente, garantindo a formação do filme. Já a lavagem retira todo o excesso de nanopartículas que não se fixaram no filme. Além da simplicidade e baixo custo, a técnica LBL possibilita uma facilidade no controle da espessura dos filmes, possibilitando o emprego de diversos materiais como metais, óxidos metálicos nanoparticulados, polieletrólitos, polímeros conjugados, nanomateriais e outros. Conforme já descrito anteriormente por Patrocínio *et al.* na aplicação de filmes finos como camada de contato/bloqueio em células solares sensibilizadas por corante, o número de bicamadas presente nos filmes altera as propriedades dos mesmos (PATROCINIO *et al.*, 2014; PAULA *et al.*, 2014; NUNES *et al.*, 2017).

Figura 6 – Esquema de funcionamento da técnica LBL.



FONTE: Nunes, 2017, adaptado.

A imobilização de óxidos semicondutores na superfície de substratos a partir da técnica LbL, permite a obtenção de filmes finos e mesoporosos capazes de apresentarem nanopartículas com elevadas áreas superficiais. O controle dos parâmetros que a técnica oferece permite a produção de filmes com propriedades ópticas e catalíticas aprimoradas (NUNES *et al.*, 2017). A utilização de sós de óxidos de metais semicondutores, obtidos pelo processo sol-gel, tem sido realizada por diversos grupos de pesquisa. O TiO_2 é o fotocatalisador mais investigado, porém outros óxidos como WO_3 , Nb_2O_5 , ZnO também tem recebido grande atenção (BAKER *et al.*, 2002; HO *et al.*, 2011; PATROCINIO *et al.*, 2014).

Neste trabalho, nanopartículas de óxidos de TiO_2 e WO_3 foram sintetizadas via hidrólises ácidas e básicas pelo processo sol-gel e utilizadas na produção de filmes finos contendo 30 bicamadas de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$ e $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ e também na produção de compósitos de TiO_2/WO_3 nas proporções de (1:1, 4:1, 10:1, 20:1 e 40:1). Os filmes finos foram aplicados na degradação do gás acetaldeído e os particulados foram testados frente à degradação do corante azul de metileno.

2. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo geral a produção, a partir do processo sol-gel, e a caracterização de fotocatalisadores particulados de TiO_2 , WO_3 , de compostos contendo TiO_2/WO_3 em variadas razões molares e de filmes finos de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ depositados pela técnica LBL. Como objetivos específicos tem-se:

- Produção dos particulados de TiO_2 , WO_3 e dos compostos de TiO_2/WO_3 nas proporções molares (1:1, 4:1, 10:1, 20:1 e 40:1), via hidrólise ácida dos precursores TTIP e $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$;
- Produção dos filmes finos, sobre a superfície de vidros condutores (FTO) contendo 5, 10, 15, 20, 25 e 30 bicamadas de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$, via hidrólises ácida e básica dos precursores TTIP e $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$;
- Controle dos parâmetros de síntese como pH, temperatura de calcinação, tempo de agitação e aquecimento;
- Caracterização das propriedades morfológicas, eletrônicas e ópticas dos materiais;
- Avaliação dos efeitos causados na morfologia e nas propriedades fotoeletroquímicas dos materiais a partir da variação da porção molar do W(VI) e do número de bicamadas nos filmes;
- Avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais frente a degradação do gás acetaldeído e do corante azul de metileno.

3. Parte experimental

3.1. Obtenção do TiO_2 via hidrólise ácida do isopropóxido de titânio(IV)

As nanopartículas de TiO_2 pela rota ácida foram obtidas pelo processo sol-gel, baseada no procedimento descrito na literatura (NAZEERUDDIN *et al.*, 1993). Foram adicionados, lentamente e sob agitação, 12,00 mL do precursor isopropóxido de titânio(IV) 97% (Aldrich) em 75,00 mL de uma solução de HNO_3 65% (Neon) ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ – pH = 1). A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 8 horas. Após agitação por 12 horas, a suspensão foi inserida em um reator hidrotermal e mantido sob pressão de 150 psi a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 8 horas. Após resfriamento, o TiO_2 foi seco em estufa e posteriormente sinterizado em mufla a $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2. Obtenção do WO_3 via hidrólise ácida do tungstato de sódio dihidratado

As nanopartículas de WO_3 foram obtidas pela hidrólise ácida do tungstato de sódio dihidratado. 6,7 g de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 25,00 mL de água deionizada e posteriormente a solução foi passada por uma coluna de resina catiônica (Amberlite IR120 Na fortemente acidificada). A solução resultante foi levada a um reator hidrotermal onde foi

mantida a 200 °C e 150 psi por 8 horas. Após resfriamento do reator a solução foi secada a 120 °C e finalmente o WO₃ foi tratado em forno mufla a 500 °C por 30 min.

3.3. Síntese dos compósitos particulados de TiO₂/WO₃ via hidrólise ácida do tungstato de sódio dihidratado e do isopropóxido de titânio(IV) passando pela resina de troca iônica

As nanopartículas do compósito de TiO₂/WO₃ foram obtidas pela hidrólise ácida do tungstato de sódio dihidratado e do isopropóxido de titânio(IV). Determinada massa, vide Tabela 2, de Na₂WO₄×2H₂O (Aldrich), foi dissolvida em 25,00 mL de água deionizada. Posteriormente a solução foi passada por uma resina catiônica (Amberlite IR 120). À solução resultante, foram gotejados lentamente e sob agitação uma quantidade determinada, vide Tabela 2, do precursor isopropóxido de titânio(IV) 97% (Aldrich). A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 80 °C por 8 horas, e posteriormente a solução foi inserida em um reator hidrotermal e mantido sob pressão de 150 psi a 200 °C por 8 horas. Após resfriamento, o compósito foi seco em estufa e sinterizado em forno mufla a 500 °C. A partir da síntese foram obtidos compósitos com proporções molares (Ti/W) de 1:1, 4:1, 10:1, 20:1 e 40:1.

Tabela 2: Quantidades dos precursores Na₂WO₄×2H₂O e isopropóxido de titânio(IV) utilizados na preparação dos compósitos de TiO₂/WO₃.

Proporção molar (Ti/W)	TTIP (mL) – mmol	Na₂WO₄×2H₂O (g) – mmol
1:1	6,00 – 20,0	6,7 – 20,0
4:1	4,80 – 16,0	1,3 – 4,0
10:1	12,00 – 40,0	1,3 – 4,0
20:1	24,00 – 80,0	1,3 – 4,0
40:1	48,00 – 160,0	1,3 – 4,0

FONTE: O autor, 2018.

3.4. Obtenção do sol de dióxido de titânio (TiO₂) via hidrólise ácida do isopropóxido de titânio(IV) para produção dos filmes finos

As nanopartículas de TiO₂ pela rota ácida foram obtidas pelo processo sol-gel, baseada no procedimento descrito na literatura (NAZEERUDDIN *et al.*, 1993). Foram adicionados,

lentamente e sob agitação, 12,00 mL do precursor isopropóxido de titânio (IV) 97% (Aldrich) em 75,00 mL de uma solução de HNO₃ 65% (Neon) (0,1 mol L⁻¹ – pH = 1). A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 80 °C por 8 horas. Após resfriamento, a concentração do sol foi ajustada a 10 mg mL⁻¹.

3.5. Obtenção do sol de dióxido de titânio (TiO₂) via hidrólise básica do isopropóxido de titânio(IV) para produção dos filmes finos

As nanopartículas de TiO₂ pela rota básica foram obtidas pelo processo sol-gel a partir de uma adaptação do procedimento descrito na literatura (HORE *et al.*, 2005). Foram adicionados, lentamente e sob agitação, 12,00 mL do precursor isopropóxido de titânio (IV) 97% (Aldrich) a 75,00 mL de solução tampão NH₄OH/NH₄Cl (0,2 mol L⁻¹/0,02 mol L⁻¹ – pH = 10). A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 80 °C por 8 horas. Após resfriamento, a concentração do sol foi ajustada para 10 mg mL⁻¹.

3.6. Obtenção do trióxido de tungstenio (WO₃) via hidrólise básica do tungstato de sódio dihidratado (Na₂WO₄×2H₂O) para produção dos filmes finos

O WO₃ foi obtido pelo processo sol-gel, a partir da adaptação do procedimento descrito na literatura (BREEDON *et al.*, 2010). Foram adicionados sob agitação 60,00 mL de solução tampão NH₄OH/NH₄Cl (1,0 mol L⁻¹/0,1 mol L⁻¹ – pH = 10) em 750 mg de Na₂WO₄×2H₂O (Aldrich). Após completa dissolução do sal, foi obtida uma solução transparente que adquiriu leve turbidez após aproximadamente 36 horas de agitação a temperatura ambiente.

3.7. Aparelhagens e técnicas experimentais

3.7.1. Espectroscopia de Transmitância na região do Ultravioleta e do Visível (UV-Vis)

Para as análises dos espectros eletrônicos dos materiais sólidos, foi utilizado o equipamento marca Shimadzu modelo UVPC 2501 equipado com esfera de integração. Foram obtidos espectros na faixa entre 300 e 800 nm. Como padrão de reflectância (100%) foi utilizado sulfato de bário (BaSO₄). Para quantificação de amostras em solução, os espectros

foram obtidos no equipamento marca Shimadzu modelo 1650PC empregando-se cubetas retangulares de quartzo de caminho óptico igual a 1,0 ou 0,1 cm.

3.7.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada no Laboratory of Nano and Quantum Engineering (LNQE) da Universidade Leibniz Universität Hannover em Hanover, Alemanha. Foi utilizado um sistema confocal Horiba Jobin Yvonp T64000 Raman. As amostras foram excitadas por um laser He-Ne com 633 nm, e a luz espalhada foi coletada na configuração de dispersão de volta empregando uma lente objetiva de 20×. Todas as medições Raman foram realizadas à temperatura ambiente. Os espectros foram obtidos no intervalo de 50 a 1550 cm^{-1} .

3.7.3. Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho Próximo (NIRS)

Os espectros vibracionais na região do Infravermelho Próximo foram registrados no equipamento FT-IR Frontier da marca PerkinElmer, modo ATR (*Attenuated Total Reflection*) com detector de CsI. A quantidade de varreduras para cada espectro foi de 16 acumulações, com velocidade de varredura 0,2 cm s^{-1} na região de 4000 a 220 nm.

3.7.4. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Os espectros de XPS para os filmes finos foram obtidos em a partir de um sistema de análise de superfícies modelo ESCALAB 220ixL (VG Scientific) com pressão base na câmara em 2×10^{-13} bar, equipado com anodo duplo (Mg/Al), monocromador e analisador esférico de elétrons (6 *channeltrons*), pertencente ao Laboratório de Interações Hiperfinas e Física de Superfícies do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais.

Os espectros de XPS para o material particulado foram obtidos na Universidade *Leibniz Universität Hannover* em Hanover, Alemanha. Foi utilizado um equipamento Leybold Heraeus com anodo de Al não monocromático, energia do feixe de 1484 eV e analisador esférico de elétrons de raio 100 mm. As energias de ligação dos elementos (E_i) foram determinadas pela subtração entre a energia do feixe (E_0) e a energia cinética (E_c). Os efeitos de carregamento foram descontados utilizando o pico C-1s como referência. As deconvoluções das bandas foram realizadas utilizando o software Origin 8.0 (Microcal) considerando o menor número de funções gaussianas possíveis pela Equação 17, em que $y_0 =$

offset; S = área do pico, w = largura do pico e x_c = coordenada do máximo do pico no eixo das abscissas.

$$y = y_0 + \frac{S}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{2(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (17)$$

3.7.5. Espectroscopia de Fotoeletrons Excitados na região do Ultravioleta (UPS)

Os espectros de UPS para os filmes finos foram obtidos no mesmo sistema de análise ESCALAB 220ixL (VG Scientific) utilizado para as medidas de XPS. As medições foram realizadas a uma energia de passagem de 2 eV utilizando fótons He I ($h\nu = 21,22$ eV), pertencente ao Laboratório de Interações Hiperfinas e Física de Superfícies do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais.

3.7.6. Difração de raios X (XRD)

Os difratogramas de raios X dos particulados e do filme contendo 30 bicamadas foram obtidos em um difratômetro modelo Shimadzu XRD 6000, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406$ Å) com tensão 20 kV e 10 mA em um intervalo de 10 a 90° no modo 2θ , com passo de 0,02° e com acumulação de 1s/ponto. As medidas de DRX foram realizadas no Laboratório Multiusuário (LMIQ – UFU) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. Para o difratograma do filme foi utilizado um sistema específico para filmes.

3.7.7. Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva e com Emissão de Campo (SEM-EDS e FESEM)

As micrografias para as amostras de TiO_2 , WO_3 e os compósitos de TiO_2/WO_3 foram obtidas no Laboratório de Multiusuários UFU, utilizando um microscópio eletrônico de varredura marca TESCAN modelo Vega 3 com detector de elétron secundário e tensão de aceleração 5,0 kV. Para os filmes de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$ e $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$, as micrografias foram registradas no Laboratory of Nano and Quantum Engineering (LNQE) da Universidade Leibniz Universität Hannover em Hanover, Alemanha utilizando um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo JSM 7401F (JEOL).

3.7.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As imagens de microscopia de transmissão foram registradas no Laboratory of Nano and Quantum Engineering (LNQE) da Universidade Leibniz Universität Hannover em Hanover, Alemanha. Foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2 F20 TMP (FEI Company) operando com fonte de elétrons Field Emission Gun (FEG) com voltagem de aceleração 200 kV, lentes objetivas tipo TWIN e resolução de ponto de 0,27 nm.

3.7.9. Microscopia de Força Atômica (MFA)

A imagem de AFM do filme LBL foram obtidos no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física – UFU no equipamento SPM-9600 marca Shimadzu em modo contato a uma taxa de varredura de 1 Hz. O cantilever utilizado foi o de modelo Olympuz OMCL-TR800PSA-1. As imagens foram realizadas de forma que o cantilever estivesse posicionado na região limite entre o filme e o substrato de vidro FTO para obter os valores de espessura do filme.

3.7.10. Área superficial específica pelo método BET

A área superficial específica foi determinada a partir da adsorção/dessorção de nitrogênio gasoso, pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER *et al.*, 1938). O método de integração numérica de Barret, Joyner e Halenda (BJH) (BARRETT *et al.*, 1951) foi utilizado para estimar o volume de poro. Os ensaios foram conduzidos em um equipamento marca Quantachrome modelo NOVAtouch LX1. As amostras foram pré-tratadas sob fluxo de N₂ gasoso por 5 horas a 90 °C a fim de remover gases e água adsorvidos. A área superficial foi medida por adsorção de gás ao material, no qual se utilizou aproximadamente 0,10 g de amostra e N₂ líquido para manutenção da temperatura de 77 K durante a análise.

3.7.11. Preparo dos filmes finos sobre a superfície de substratos condutores

A deposição dos filmes sobre a superfície dos vidros condutores recobertos com uma camada condutora de óxido de estanho dopado com fluoreto (FTO) (10 Ω/\square , Asahi ou 15 Ω/\square , Pilkington), se deu através da técnica de automontagem. Os FTOs foram previamente lavados com água destilada e etanol, e levados à estufa a 50°C para secarem. Posteriormente, os FTOs foram imersos alternadamente por 3 minutos em sóis contendo nanopartículas

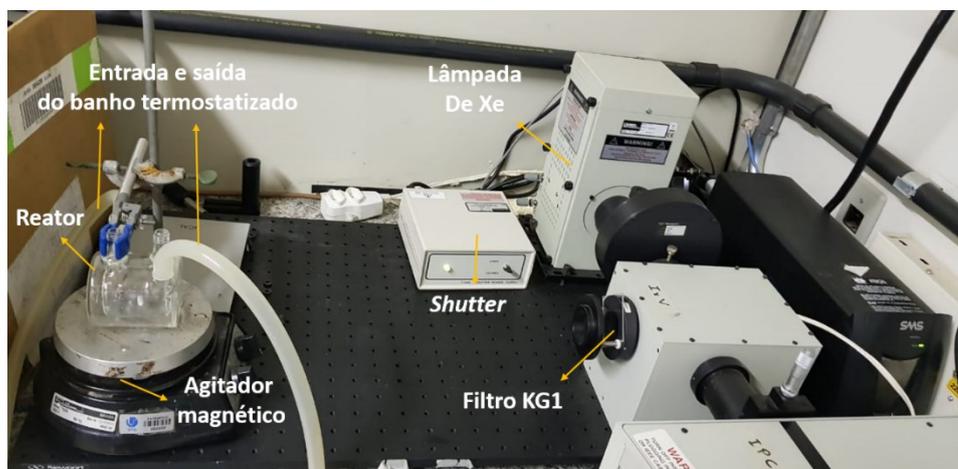
carregadas positiva e negativamente, com 1 minuto de lavagem em água destilada entre cada imersão. Após cada lavagem, os filmes foram secos com ar a fim de tirar a água na superfície dos mesmos. O sol de TiO_2 obtido via rota ácida (10 mg mL^{-1} , $\text{pH} = 1$) foi utilizado como fonte de nanopartículas positivas. Já como fonte de nanopartículas negativas foram utilizados os sóis de TiO_2 e WO_3 obtidos via rota básica (10 mg mL^{-1} , $\text{pH} = 10$), gerando as bicamadas dos tipos: $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ e TiO_2/WO_3 .

3.8. Ensaio Fotocatalíticos

3.8.1. Fotodegradação de azul de metileno

Os ensaios fotocatalíticos com as amostras particuladas (TiO_2 , WO_3 e compostos TiO_2/WO_3) para a degradação do corante azul de metileno foram realizados utilizando um reator de borosilicato de 80,00 mL com temperatura mantida a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ com o auxílio de um banho termostaticado. As suspensões foram submetidas à agitação magnética vigorosa e constante durante todo o tempo. Os ensaios foram realizados com uma hora de adsorção no escuro para todas as amostras, e posteriormente o reator foi exposto, por aproximadamente 150 min, à radiação proveniente de uma lâmpada de xenônio de 300 W com intensidade variando entre $1,5 \times 10^{-7} - 5,5 \times 10^{-7} \text{ Einstein s}^{-1}$, passando por um filtro KG1, como ilustrado na Figura 7.

Figura 7 – Fotografia do sistema utilizado para os ensaios fotocatalíticos na degradação do corante azul de metileno, composto por reator, agitador magnético e lâmpada de xenônio de 300 W.



FONTE: O autor, 2018.

Inicialmente, 80,00 mL de uma solução previamente preparada do corante azul de metileno com concentração inicial de $2 \times 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$, conforme padrão determinado na norma ISO 10678:2010, foi inserida no reator de borosilicato. Uma alíquota de aproximadamente 1,00 mL da solução sem o fotocatalisador foi retirada para medida de absorção na região UV-Vis inicial da mesma. Aproximadamente 8,0 mg do fotocatalisador a ser analisado foi adicionado à solução, a fim de se obter a quantidade padrão para esse tipo de teste ($0,1 \text{ g L}^{-1}$) (MILLS *et al.*, 2012). Posteriormente a suspensão foi mantida por 60 min no escuro para adsorção do corante ao fotocatalisador, onde foram retiradas 3 alíquotas de 20 em 20 minutos, a fim de se determinar a % de descoloração da solução inicial. Em seguida, a lâmpada foi ligada e foram retiradas alíquotas de 20 em 20 min e de 30 em 30 min até completar 160 min de degradação. A concentração de azul de metileno residual foi determinada por espectrofotometria em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 0,1 cm monitorando-se a absorção em 663 nm. O mesmo procedimento foi realizado para fotólise direta do corante azul de metileno na ausência do catalisador para verificar sua autodegradação frente à mesma radiação. A % de descoloração da solução de MB frente a adsorção dos fotocatalisadores foi calculada usando a Equação 18, onde A_0 é a absorbância inicial da solução de MB e A_{60} é a absorbância da solução no tempo final da adsorção no escuro (60 min).

$$\% \text{ adsorção} = \left[1 - \left(\frac{A_{60}}{A_0} \right) \right] \times 100 \quad (18)$$

Para determinação da velocidade de degradação do corante AM, a constante de velocidade (k_{obs}) foi determinada pela regressão linear dos valores obtidos pela Equação 19, sendo A as absorbâncias em diferentes tempos de fotodegradação e $A_{0\text{res}}$ a absorbância inicial após os 60 min de adsorção. Considerando a reação de degradação como sendo de pseudo-primeira ordem e os fótons de luz como um reagente de concentração constante (MEEK *et al.*, 2016). Assim, apenas a concentração de azul de metileno seria considerada como o reagente em consumo e, portanto, variável em relação ao tempo conforme já descrito anteriormente (GAYA, 2013). Após o cálculo do k_{obs} (unidade) foi determinada a velocidade (v) da degradação do azul de metileno segundo a Equação 20, sendo V_{sc} o volume de solução de azul de metileno irradiada (0,08 L), $[AM]_0$ a concentração inicial da solução de azul de metileno ($2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). Posteriormente a eficiência fotônica (ξ) foi determinada a partir da Equação 21, em que v (mol s^{-1}) é a velocidade obtida pela Equação 20 (SAKTHIVEL *et al.*, 2004) e I_0 é a intensidade da lâmpada em mW cm^{-2} na região do espectro correspondente

ao UVA medida por um radiômetro (Solar Light Co. modelo PMA2100) considerando a área do sensor de 1 cm². Para todos os experimentos, a potência da lâmpada medida foi de 12,5 mW cm⁻².

$$k_{\text{obs}} = - \ln (A/A_{0\text{res}}) \quad (19)$$

$$v = k_{\text{obs}} \times [\text{AM}]_0 \times V_{\text{sc}} / 60 \quad (20)$$

$$\xi = (v/I_0) \times 100 \quad (21)$$

3.8.2. Fotodegradação de gás acetaldeído

A degradação do gás acetaldeído foi realizada em parceria com o professor Dr. Detlef W. Bahnemann do Institut für Technische Chemie, Photocatalysis and Nanotechnology da Universidade Leibniz Universität Hannover em Hanover, Alemanha. A fotooxidação de CH₃CHO foi realizada em um arranjo experimental constituído por um suprimento de gás, três controladores de fluxo de massa, um umidificador, um fotorreator feito de poli(metacrilato de metila) (PMMA) coberto com vidro de borossilicato e um cromatógrafo gasoso Syntech Spectras GC 955. A área ativa das amostras foi de 5 cm², as quais foram previamente expostas a irradiação com UV (10 W m⁻², 365 nm) para eliminação de possíveis contaminantes na superfície. A mistura gasosa reacional foi preparada misturando-se correntes de ar seco (500,00 mL min⁻¹), ar húmido (500,00 mL min⁻¹, humidade relativa de 50%) e uma mistura de CH₃CHO/N₂ (aproximadamente 50,00 mL min⁻¹) para se obter uma concentração final de CH₃CHO de 1 ppm, a 25 °C. Antes dos testes fotocatalíticos, o fotorreator foi purgado com a mistura CH₃CHO/vapor d'água/ar sem iluminação até que uma concentração estável de CH₃CHO fosse alcançada na saída. Depois, a amostra foi irradiada por aproximadamente 120 min por quatro lâmpadas UVA (Philips CLEO 15 W) a 1 mW/cm².

4. Resultados e discussões

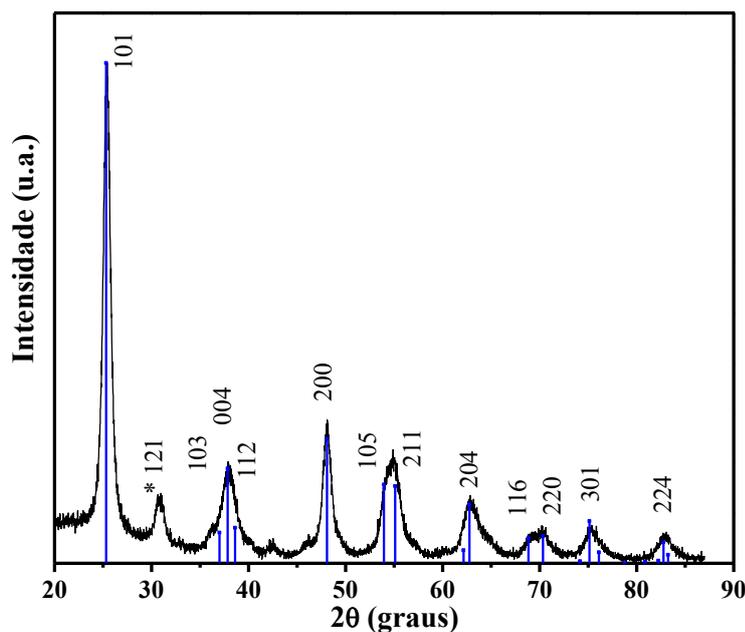
4.1. Caracterização e aplicação fotocatalíticas dos compósitos particulados de TiO_2/WO_3

4.1.1. Caracterizações

O TiO_2 sintetizado isoladamente a partir do precursor TTIP foi utilizado como um padrão comparativo para os demais materiais. A avaliação das alterações nas propriedades a partir do acréscimo de diferentes porções molares de WO_3 na formação dos compósitos se deu primeiramente pelas caracterizações estruturais, morfológicas e eletrônicas.

A partir do difratograma de raios X do TiO_2 sinterizado a 500 °C em forno mufla, mostrado na Figura 8, observou-se a presença das fases cristalinas anatase e broquita. Segundo Reyes-Coronado *et al.*, o TiO_2 preparado via rota hidrotermal a partir do precursor TTIP, apresenta-se predominantemente na forma cristalina anatase, com pequena fração de broquita, evidenciado pela presença do pico (121) a $2\theta = 31^\circ$, conforme comparação com os respectivos padrões cristalográficos apresentados pelas fichas JCPDS 21-1272 (anatase) e 29-1360 (broquita) (REYES-CORONADO *et al.*, 2008).

Figura 8 – Difratograma de raios X do TiO_2 particulado sinterizado a 500 °C. (—) padrão cristalográfico da fase anatase (JCPDS 21-1272). O * se refere ao pico da fase broquita.



FONTE: O autor, 2018.

A partir do difratograma de raios X foi possível estimar também o diâmetro médio de cristalito (DMC) das nanopartículas de TiO₂ sintetizadas, determinados pela equação de Scherrer conforme a Equação 22 (PATTERSON, 1955; FLAUZINO NETO *et al.*, 2013). O DMC para a amostra de TiO₂ foi de aproximadamente 10 nm.

$$DMC = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (22)$$

Em que,

D = diâmetro da partícula;

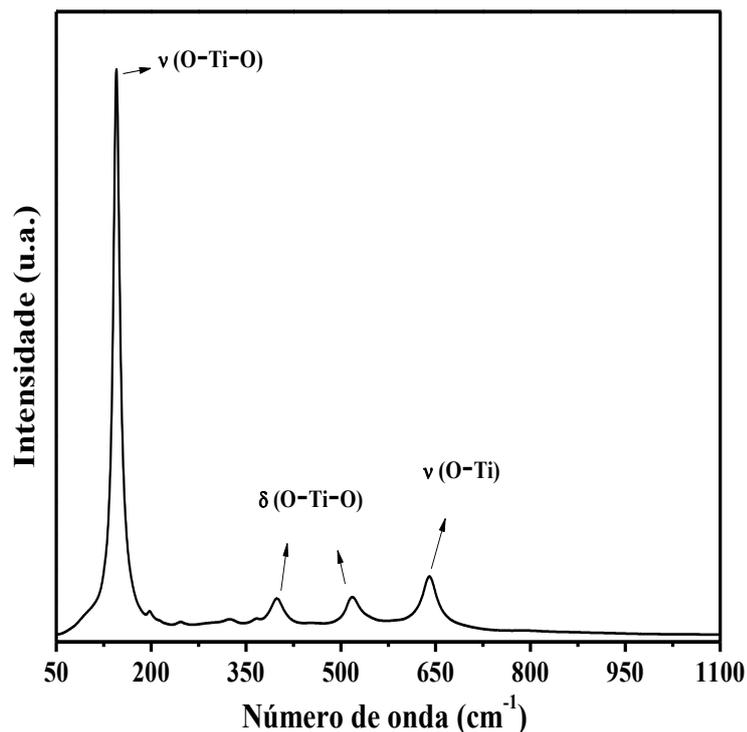
K = fator de correção para partículas esféricas (0,9);

λ = comprimento de onda da radiação utilizada;

β = largura da meia altura do pico de maior intensidade;

θ = ângulo de difração do plano cristalino.

A técnica de espalhamento Raman também foi realizada para análise da estrutura das amostras. O espectro Raman do TiO₂, apresentado na Figura 9, confirma a obtenção preferencial da fase cristalina anatase, conforme as frequências em 144, 398, 517 (515 e 519 sobrepostos) e 640 cm⁻¹ que correspondem respectivamente ao estiramento simétrico (O–Ti–O), ao desdobramento simétrico (O–Ti–O), ao desdobramento assimétrico (O–Ti–O) e ao estiramento (Ti–O).

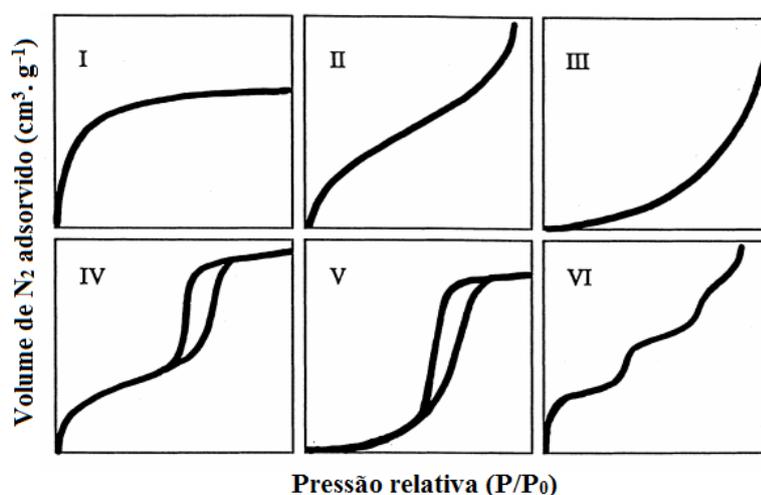
Figura 9 – Espectro Raman do TiO₂.

FONTE: O autor, 2018.

Sabendo que as reações fotocatalíticas ocorrem na superfície do catalisador, a determinação das áreas superficiais das amostras é de suma importância para o entendimento das eficiências das mesmas. Amostras com maiores áreas superficiais tendem a apresentar maior número de sítios ativos capazes de aproveitar melhor os fótons emitidos pela fonte luminosa, aumentando assim a eficiência fotocatalítica. As áreas superficiais e a porosidade das amostras foram determinadas pelo método de *BET*, a partir de isotermas de adsorção/dessorção de N₂. O método também permite determinar o tipo da isoterma das amostras segundo a classificação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), que classifica os sólidos de acordo com o diâmetro de seus poros (*D*): microporoso ($D < 20 \text{ \AA}$), mesoporoso ($20 \text{ \AA} < D < 500 \text{ \AA}$) e macroporoso ($D > 500 \text{ \AA}$) conforme apresentado na Figura 10. Isotermas tipo I são características de materiais microporosos enquanto as tipo II de materiais não porosos ou macroporosos. As isotermas tipo III e V são pouco comuns e são típicas de materiais em que a interação sólido/gás é fraca. As isotermas tipo IV são observadas em materiais mesoporosos, e quanto menor a variação do volume de N₂ adsorvido em função da pressão relativa, mais homogênea será a distribuição dos tamanhos dos poros (GREGG e SING, 1982). As isotermas tipo VI são características de

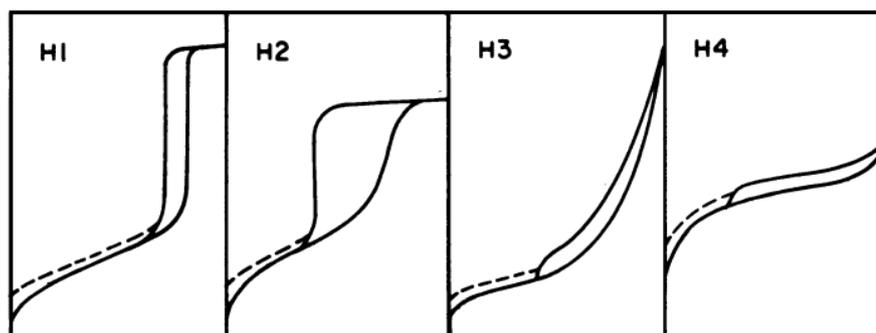
materiais não porosos com superfícies uniformes. A Figura 11 apresenta os tipos de “loop” da histerese que, também são classificados pela IUPAC como H1, H2, H3 e H4. O “loop” H1 é característico de materiais compostos por aglomerados de partículas esferoidais com estreita distribuição de tamanho. O “loop” H2 é observado em sólidos que apresentam uma larga distribuição de tamanho de poros e partículas. Os “loops” H3 e H4 são observados em sólidos mesoporosos formados por aglomerados de partículas primárias (HORIKAWA *et al.*, 2011). O método de integração numérica de Barret, Joyner e Halenda (*BJH*) foi escolhido para a estimativa do volume de poro V_{poro} .

Figura 10 – Representação IUPAC dos tipos de isotermas.



FONTE: Gregg e Sing, 1982b.

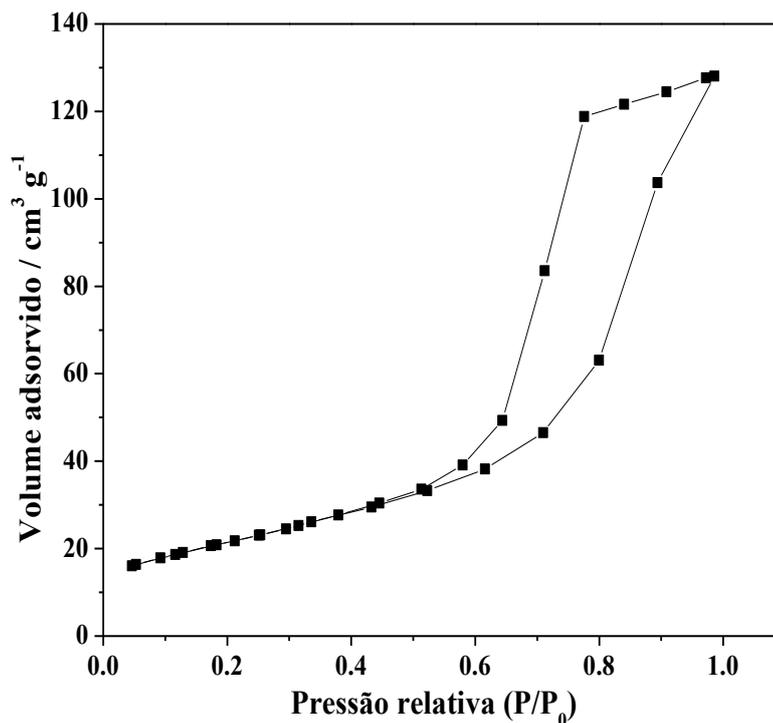
Figura 11 – Representação IUPAC dos tipos de “loops” de histereses.



FONTE: Gregg e Sing, 1982a.

Como esperado para a fase obtida, o TiO_2 apresentou isoterma tipo IV e loop de histerese tipo H2, características de sólidos mesoporosos com tamanho de poros entre 2 – 50 nm, com valores de área superficial, volume de poros, e diâmetro médio de poros de $76,70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0,21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $6,64 \text{ nm}$ respectivamente. A Figura 12 mostra a isoterma para a amostra de TiO_2 , que indica também uma distribuição homogênea dos poros.

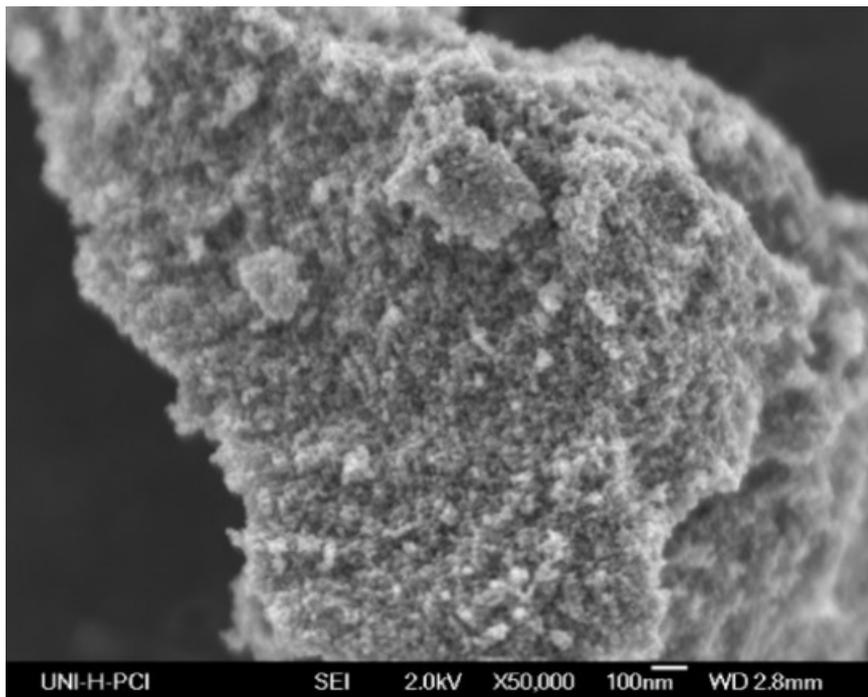
Figura 12 – Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 do TiO_2 .



FONTE: O autor, 2018.

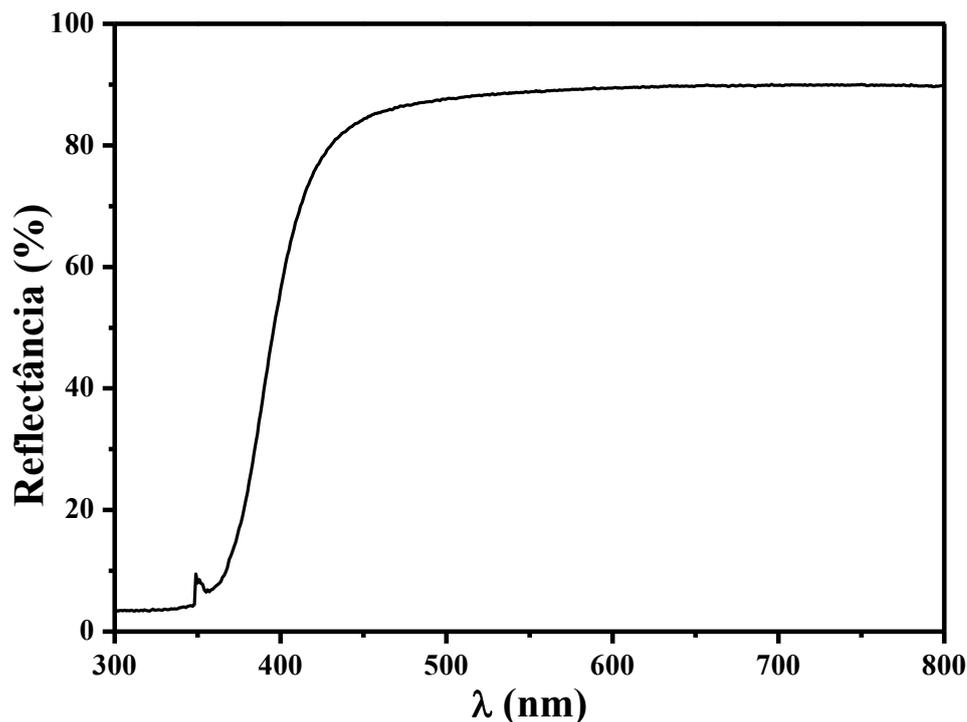
A morfologia da amostra de TiO_2 foi analisada por SEM-FEG a fim de se avaliar o formato e distribuição das partículas. O TiO_2 apresentou, conforme a Figura 13, uma morfologia mesoporosa bastante homogênea com a formação de aglomerados de partículas esféricas.

Figura 13 – Imagem obtida por MEV-FEG do TiO₂.



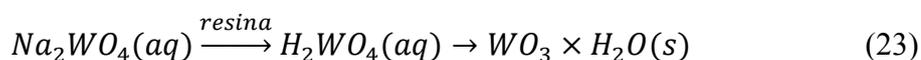
FONTE: O autor, 2018.

As propriedades ópticas do TiO₂ foram investigadas a partir da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. O espectro foi obtido em modo de reflectância difusa como mostrado na Figura 14. O TiO₂ anatase apresenta forte absorção na região UV (abaixo dos 390 nm), fato já esperado pelo seu valor de *bandgap* de aproximadamente 3,2 eV.

Figura 14 – Reflectância difusa do TiO₂.

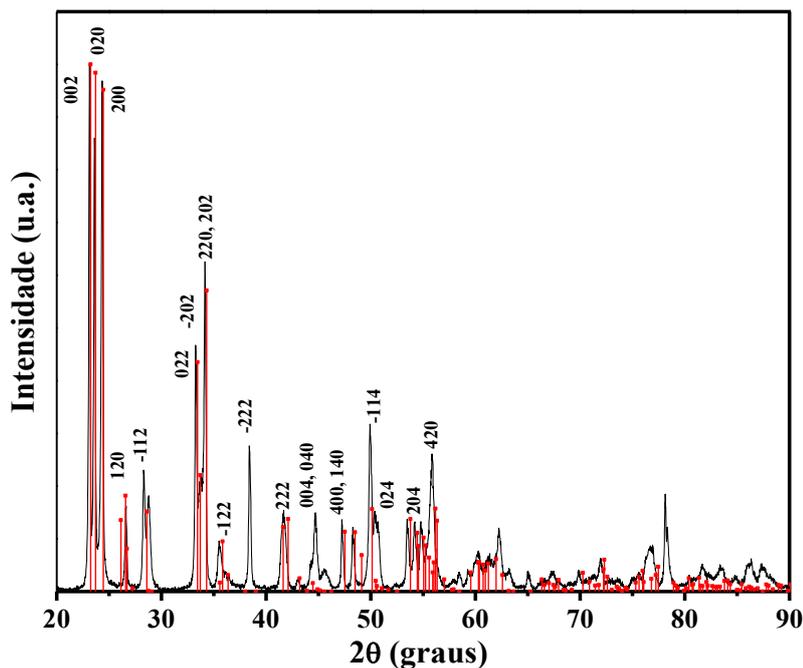
FONTE: O autor, 2018.

A fim de se avaliar o efeito da junção do WO₃ com o TiO₂ na formação de compósitos, foi utilizado o precursor Na₂WO₄×2H₂O que além de possuir um baixo custo frente a outros precursores, também é bastante solúvel em água, o que possibilita sua utilização na produção de partículas de WO₃ pelo processo sol-gel. Porém, a presença de íons Na⁺ no precursor aumenta a probabilidade de formação de espécies não desejadas, como tungstatos de sódio. Sendo assim, fez-se necessária a passagem do precursor por uma resina de troca iônica. Tal resina realiza a troca dos íons Na⁺ por H⁺, formando assim o ácido túngstico (H₂WO₄) que se decompõem lentamente em WO₃ e H₂O conforme a Equação 23.



O WO₃ sintetizado isoladamente apresentou-se predominantemente na fase cristalina monoclinica após sinterização a 500 °C, conforme Figura 15. Zhang *et al.* já havia relatado a obtenção da fase monoclinica do WO₃, a partir do tratamento hidrotermal do ácido túngstico (ZHANG, H. *et al.*, 2014).

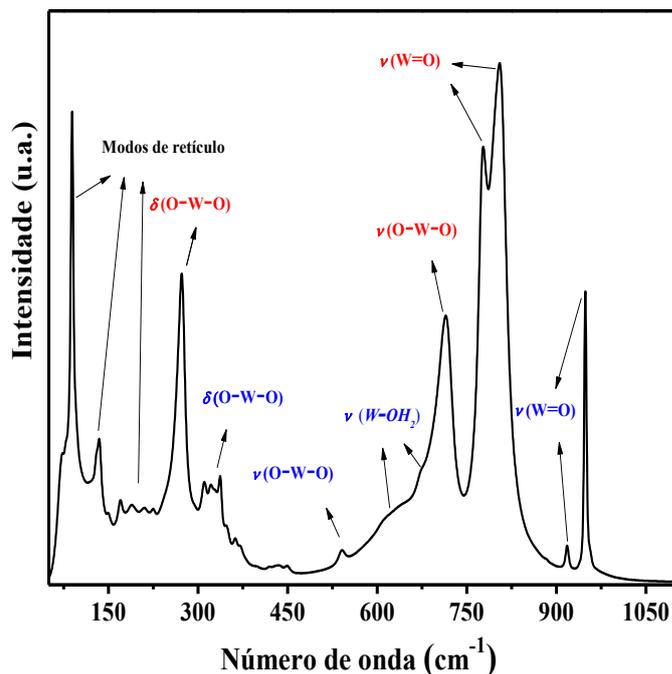
Figura 15 – Difratoograma de raios X do WO_3 . (—) padrão cristalográfico do WO_3 monoclinico de acordo com a ficha JCPDS 43-1035.



FONTE: O autor, 2018.

A amostra foi caracterizada também por espectroscopia vibracional (Raman e FTIR). O WO_3 apresenta um grande número de modos ativos tanto no Raman quanto na região do Infravermelho Próximo. Com isso, a partir do espectro Raman apresentado na Figura 16, observa-se bandas em 806, 715, 273 e abaixo de 200 cm^{-1} correspondentes a estiramentos $\nu(\text{W}=\text{O})$, $\nu(\text{O}-\text{W}-\text{O})$, à deformação $\delta(\text{O}-\text{W}-\text{O})$ e aos modos de retículo do WO_3 monoclinico, respectivamente. Além disso, é observado o estiramento $\nu(\text{W}=\text{O})$ a 948 cm^{-1} , uma banda larga de baixa intensidade em 645 cm^{-1} correspondente ao estiramento $\nu(\text{O}-\text{W}-\text{O})$ e a presença dos modos $\delta(\text{O}-\text{W}-\text{O})$ entre $300 - 450\text{ cm}^{-1}$ do $\text{WO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, indicando que parte do WO_3 permanece na forma amorfa e hidratada (DANIEL *et al.*, 1987).

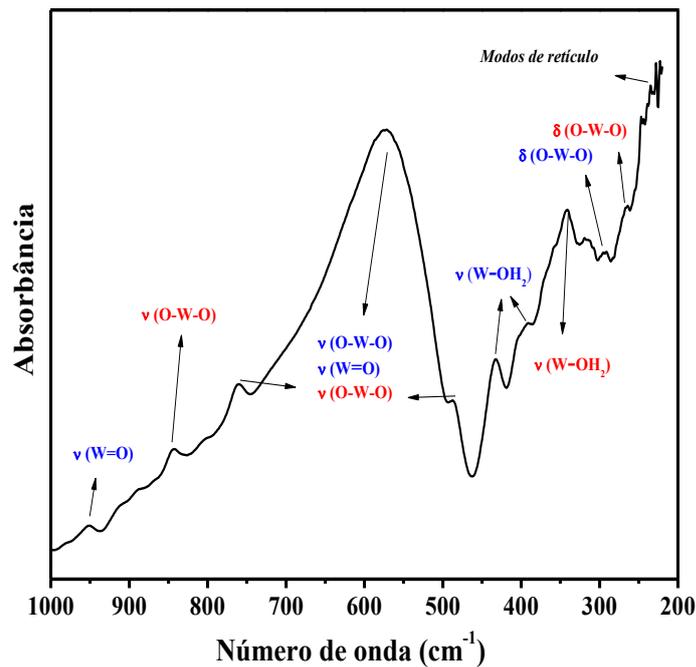
Figura 16 – Espectro Raman do WO_3 . Em vermelho os sinais referentes ao WO_3 monoclinico e em azul os sinais atribuídos ao $\text{WO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$.



FONTE: O autor, 2018.

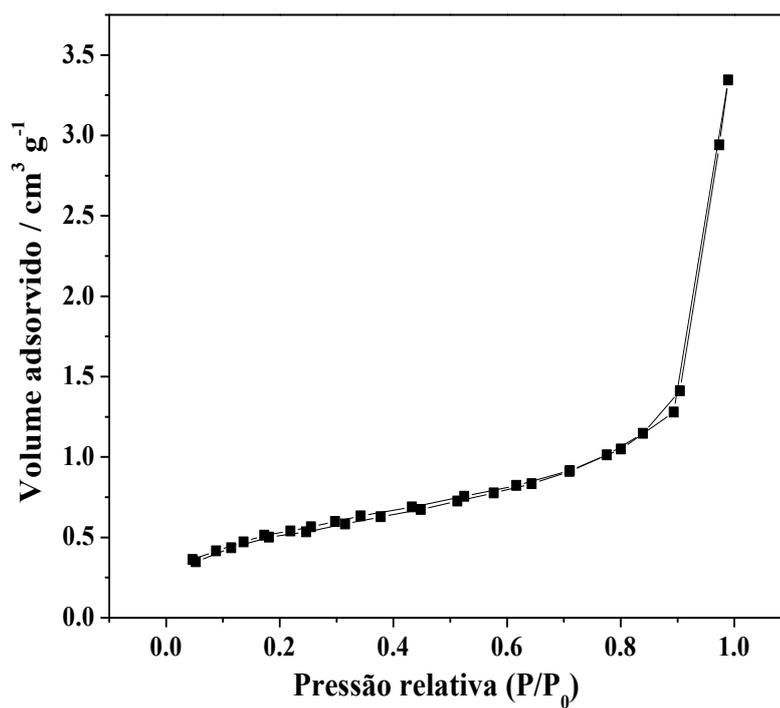
Corroborando com o espectro Raman, espectros de absorção no Infravermelho Próximo, confirmam a presença de WO_3 monoclinico pela presença das vibrações dos tipos $\nu(\text{W-O-W})$, $\delta(\text{O-W-O})$, $\nu(\text{W-OH}_2)$ e $\nu(\text{O-W-O})$ nas frequências de 225, 280, 330/380 e 665/870 cm^{-1} respectivamente, assim como a presença de $\text{WO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ conforme as vibrações dos tipos $\delta(\text{O-W-O})$, $\nu(\text{W-OH}_2)$, $\nu(\text{O-W-O})$ e $\nu(\text{W=O})$ nas frequências de 330, 370/420, 680/730 e 948 cm^{-1} respectivamente, conforme mostrado na Figura 17.

Figura 17 – Espectro no Infravermelho Próximo do WO_3 . Em vermelho as absorbâncias referentes ao WO_3 monoclinico e em azul as absorbâncias atribuídas ao $\text{WO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$.



FONTE: O autor, 2018.

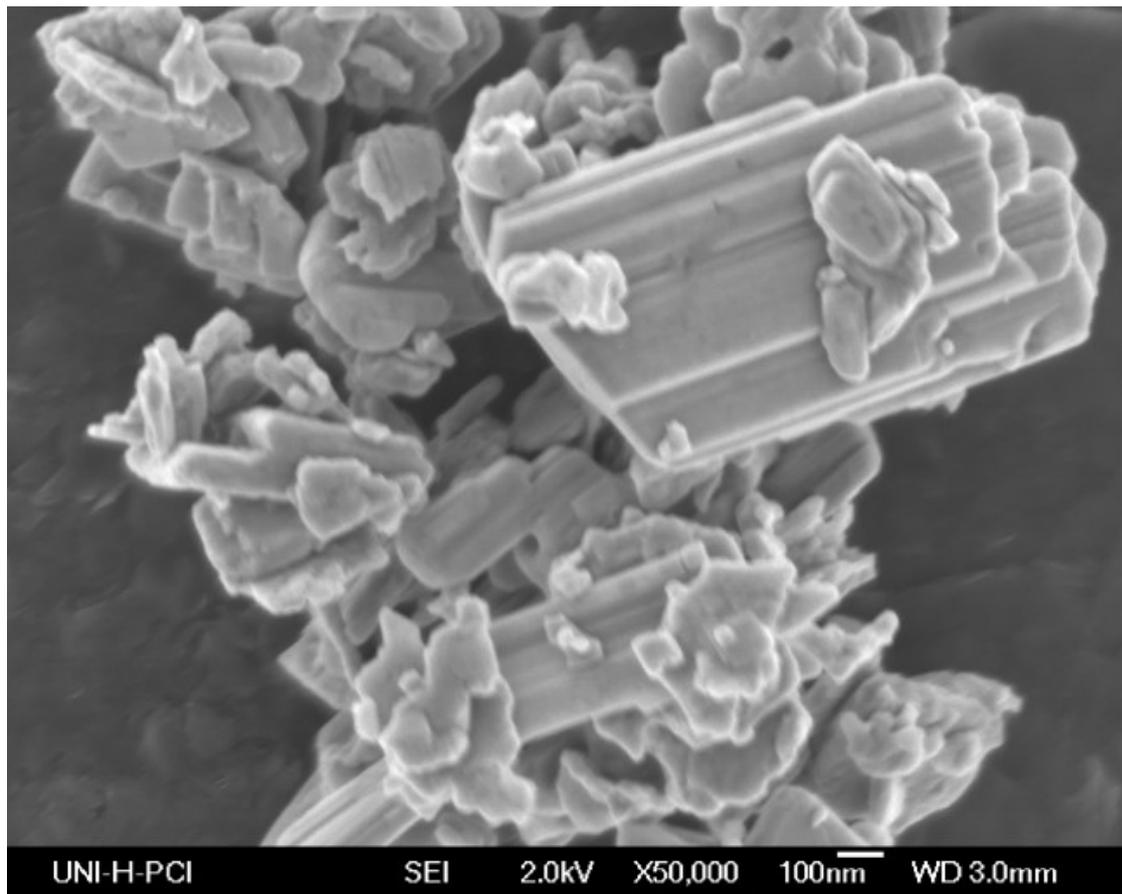
A isoterma de adsorção/dessorção de N_2 gasoso do WO_3 , apresentada na Figura 18, foi identificada como do tipo III, ou seja, convexa ao eixo P/P_0 , característica de sólidos pouco porosos com pequena área superficial e tamanho de poros abaixo de 2 nm. Tais isotermas são incomuns e informam que a afinidade entre as moléculas do gás e a superfície do material é baixa, o que explica a área superficial de apenas $2,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Diferente do TiO_2 , não foi possível definir o tipo do loop da histerese do WO_3 .

Figura 18 – Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ do WO₃.

FONTE: O autor, 2018.

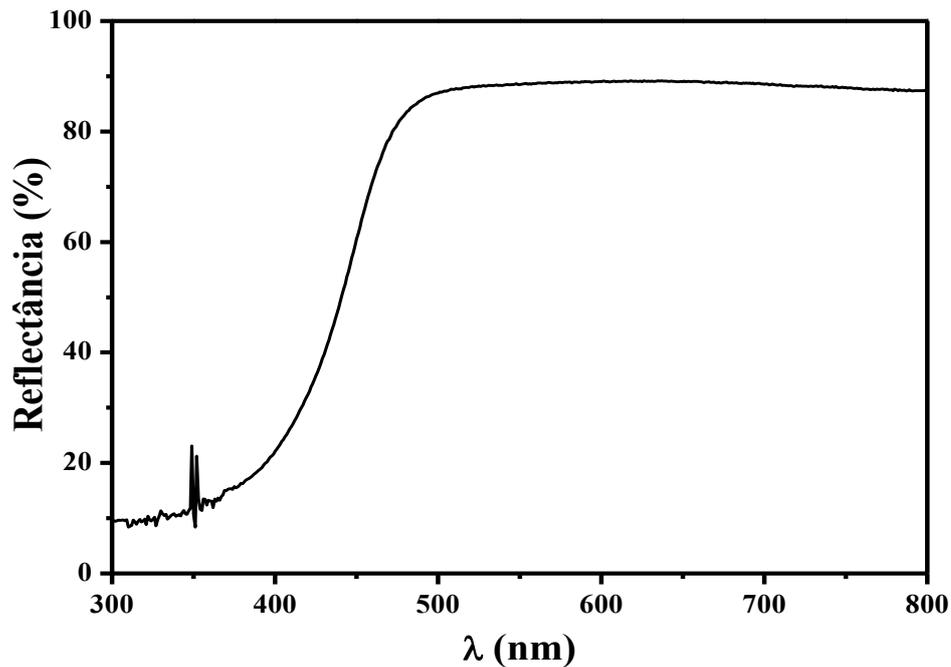
Imagens de SEM-FEG do WO₃ apresentadas na Figura 19 mostram a presença de placas de diferentes tamanhos sobrepostas no material. É possível visualizar que a sobreposição das placas diminui consideravelmente a presença dos poros assim como sua área superficial, o que corrobora os dados de BET.

Figura 19 – Imagem obtida por *SEM-FEG* do WO_3 .



FONTE: O autor, 2018.

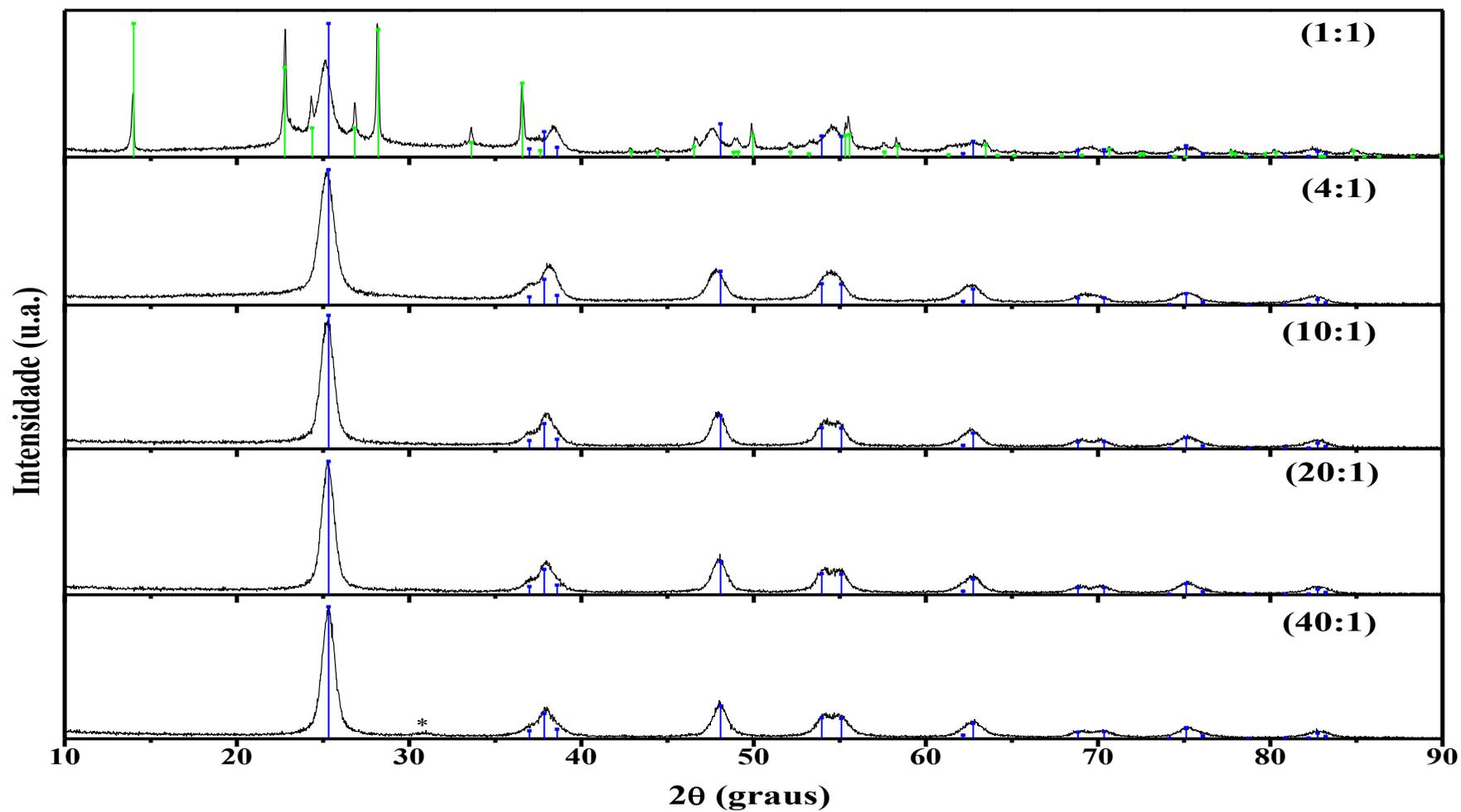
A partir do espectro de absorção do WO_3 apresentado na Figura 20, observa-se que o material absorve parte da radiação na região do visível abaixo de 465 nm. Tal fato corrobora com o valor de “*bandgap*” de aproximadamente 2,8 eV do WO_3 já estimado por diferentes grupos de pesquisa (KUDO e MISEKI, 2009; GRATZEL, 2012; ZHANG, H. *et al.*, 2014).

Figura 20 – Reflectância difusa do WO₃.

FONTE: O autor, 2018.

Conhecendo as propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e eletrônicas do TiO₂ e WO₃ sintetizados isoladamente, partiu-se então para a produção dos compósitos de TiO₂/WO₃ com diferentes proporções molares. A presença dos íons Na⁺ oferece uma alta estabilidade aos tungstatos, o que pôde ser evidenciado pelo difratograma de raios X apresentado na Figura 1 do apêndice, realizado para uma amostra sintetizada com proporção de Ti/W de 1:1 sem a passagem do precursor de W(VI) pela resina. Além da presença da fase anatase para o TiO₂, observa-se no difratograma, a presença dos tungstatos de sódio Na₂W₂O₇ (majoritário), do Na₂WO₄ (minoritário) e a ausência de qualquer pico que possa ser atribuído ao WO₃. Sendo assim, os compósitos foram obtidos sempre por meio da passagem da solução de tungstato de sódio pela resina de troca iônica. Os difratogramas dos diferentes materiais estão apresentados na Figura 21.

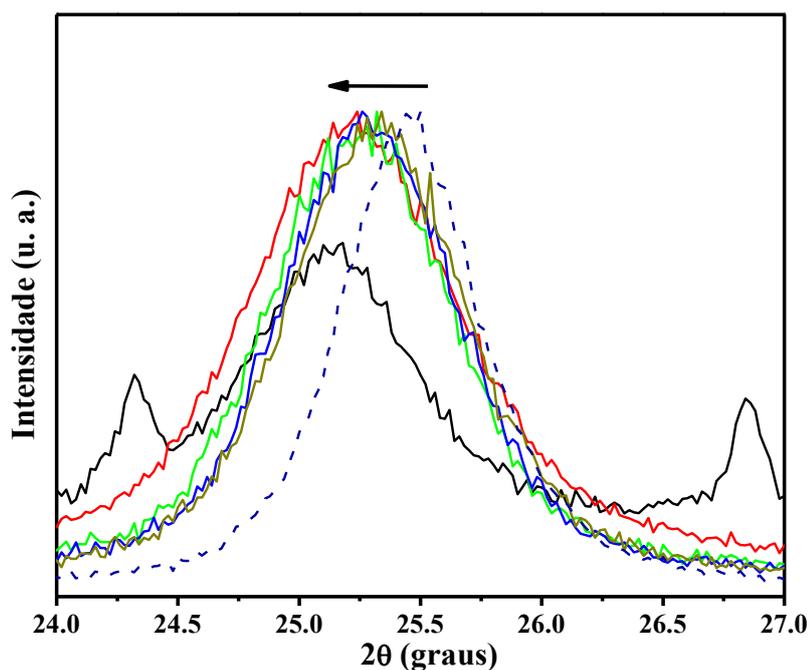
Figura 21 – Difratogramas de raios X dos compósitos de TiO_2/WO_3 . (—) padrão cristalográfico do TiO_2 anatase de acordo com a ficha JCPDS 21-1272. (—) padrão cristalográfico do WO_3 hexagonal de acordo com a ficha JCPDS 75-2187. (*) Pico referente à fase broquita do TiO_2 .



FONTE: O autor, 2018.

A utilização da resina mostrou-se altamente eficiente, visto que os compósitos não apresentaram nenhum pico característico de tungstato. Todas as amostras apresentaram picos característicos da fase cristalina anatase do TiO_2 como esperado. Além disso, o difratograma do compósito 1:1 é o único que apresenta picos característicos do WO_3 , porém a fase obtida foi a hexagonal e não a monoclinica. Já os compósitos 4:1, 10:1, 20:1 e 40:1 apresentaram apenas picos característicos da fase anatase do TiO_2 , sendo necessárias outras caracterizações, como espectroscopia Raman e na região do Infravermelho Próximo, para confirmar a presença do WO_3 nos respectivos compósitos. A partir da Figura 22, pôde-se observar também um pequeno deslocamento do pico (101) do TiO_2 à medida que a fração molar de WO_3 aumenta. Tal deslocamento pode estar relacionado a diversos fatores como variação nos parâmetros de rede, tamanho das nanopartículas, confinamento quântico e dopagem com outros metais (JEFFERY, 1957; MEADE *et al.*, 1992).

Figura 22 – Deslocamento do pico (101) a $2\theta \approx 25,5^\circ$. (---) TiO_2 , (—) 1:1, (—) 4:1, (—) 10:1, (—) 20:1, e (—) 40:1.



FONTE: O autor, 2018.

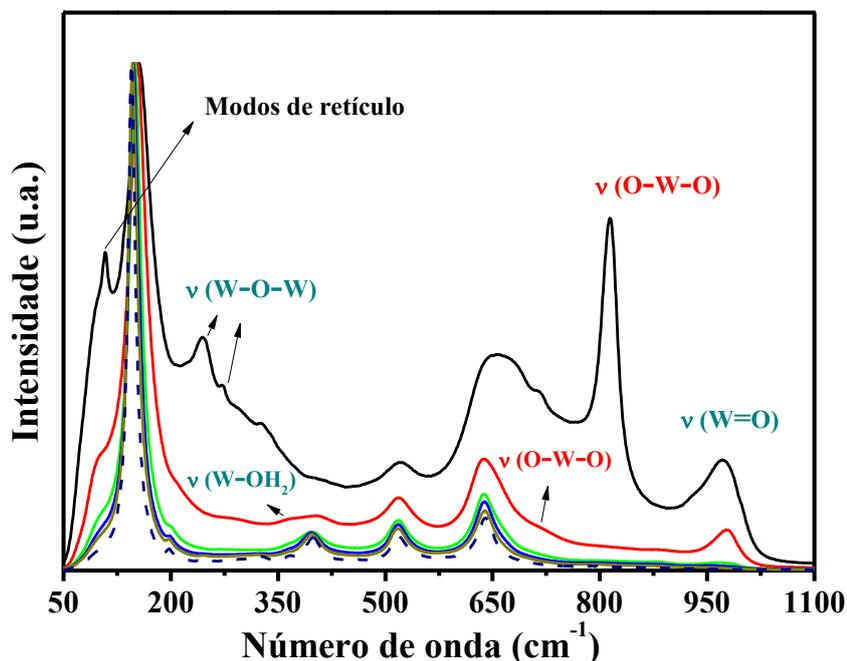
A fim de se explicar os deslocamentos observados nos DRX, os parâmetros de rede das amostras de TiO_2 e para o compósito 4:1 foram determinados pelo refinamento Rietveld. Foi observado que o compósito sofreu pequenas alterações nos parâmetros de rede para a fase anatase presente nas amostras conforme os dados da Tabela 3. Tal fato sugere uma possível substituição estrutural do Ti^{+4} por W^{+6} . Uma vez que os raios iônicos do Ti^{+4} (0,62 Å) e W^{+6} (0,60 Å) são próximos, a variação dos parâmetros de rede não deve ser substancial no caso da substituição intersticial do Ti^{+4} pelo W^{+6} . O mesmo foi observado por SATHASIVAM, S. *et al.* em trabalho anterior realizando a dopagem do TiO_2 com W(VI) a partir da técnica de deposição por vapor químico (SATHASIVAM *et al.*, 2015). Outros autores também descreveram variações na posição dos picos de difração do TiO_2 devido à presença de dopantes (CHOI *et al.*, 1994; KIRIAKIDOU *et al.*, 1999; DEVI *et al.*, 2009). Embora os deslocamentos sugiram a ocorrência de dopagem no TiO_2 , espectros Raman, apresentados na Figura 23, foram obtidos para se confirmar a presença do WO_3 nas amostras 4:1, 10:1, 20:1 e 40:1.

Tabela 3: Parâmetros de rede obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras de TiO_2 e TiO_2/WO_3 (4:1). O TiO_2^* se refere ao padrão (CIF) utilizado para o refinamento.

Amostra	Fase cristalina	Sistema cristalino	Grupo espacial	Parâmetros de rede (Å)	DMC (nm)
TiO_2^*	Anatase	Tetragonal	I 41/amd	a = 3,784(1) b = 3,784(1) c = 9,514(2)	–
TiO_2 sintetizado	Anatase	Tetragonal	I 41/amd	a = 3,787(1) b = 3,787(1) c = 9,484(3)	11(3)
4:1	Anatase	Tetragonal	I 41/amd	a = 3,809(3) b = 3,809(3) c = 9,385(1)	7(5)

FONTE: O autor, 2018.

Figura 23 – Espectros Raman do TiO_2 e dos compósitos de TiO_2/WO_3 : (---) TiO_2 , (—) 1:1, (—) 4:1, (—) 10:1, (—) 20:1, e (—) 40:1. As vibrações em cinza são referentes ao WO_3 hexagonal e as vibrações em vermelho são referentes ao $\text{WO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$.

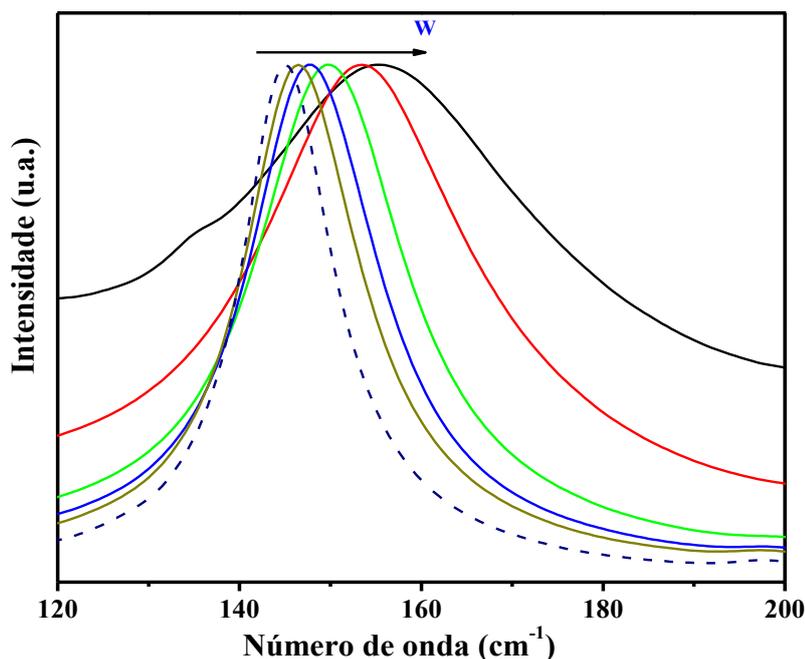


FONTE: O autor, 2018.

Observa-se a presença de $\text{WO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ na amostra 1:1 e um leve indício na amostra 4:1, evidenciado pelas vibrações $\nu(\text{W}=\text{O})$ e $\nu(\text{W}-\text{OH}_2)$ a 970 e 360 cm^{-1} respectivamente. Além disso, as vibrações $\nu(\text{O}-\text{W}-\text{O})$ e $\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$ em $814/718$ e $273/245 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, confirmam a presença da fase hexagonal do WO_3 . À medida que a proporção molar de Ti^{+4} aumenta sobre a de W^{+6} , observa-se uma diminuição significativa na intensidade das vibrações referentes ao WO_3 , até que apenas as bandas atribuídas ao TiO_2 anatase são observadas.

Assim como observado nos difratogramas de raios X, os espectros Raman dos compósitos apresentaram um deslocamento em aproximadamente 150 cm^{-1} , conforme apresentado na Figura 24, reforçando assim a dopagem no TiO_2 por $\text{W}(\text{VI})$.

Figura 24 – Deslocamento Raman em função da quantidade de WO_3 nos compósitos. (---) TiO_2 , (—) 1:1, (—) 4:1, (—) 10:1, (—) 20:1, e (—) 40:1.

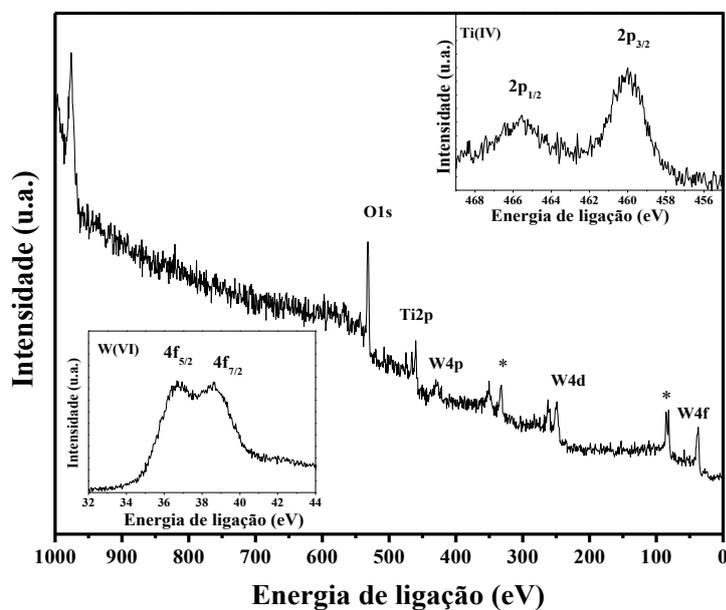


FONTE: O autor, 2018.

A fim de se confirmar a proporção molar entre os íons Ti^{+4} e W^{+6} nas diferentes amostras, espectros de *XPS* foram obtidos. A Figura 25 apresenta o espectro de *XPS* do compósito 1:1 em que se observa a presença dos picos $\text{Ti}2p_{1/2}$ a 465 eV e $\text{Ti}2p_{3/2}$ a 460 eV do TiO_2 (Figura 25 *inset*), e também a presença dos picos $\text{W}4p$, $\text{W}4d$ e $\text{W}4f$, sendo estes $\text{W}4f_{5/2}$ a 36,7 eV e $\text{W}4f_{7/2}$ a 38,6 eV referente ao WO_3 . Picos semelhantes são observados para as amostras 4:1, 10:1 e 20:1, cujos espectros se encontram na Figuras 2 (a, b e c) do apêndice, sendo que se observa um deslocamento nas energias de ligação tanto dos picos $\text{Ti}2p$ quanto $\text{W}4f$ à medida que a proporção molar $\text{Ti}^{+4}/\text{W}^{+6}$ nas amostras é variada conforme apresentado na Figura 26. Isso indica a existência de ambientes químicos diferentes nas amostras. Com base nos dados de *DRX* e espectroscopia vibracional, pode-se supor que a razão entre WO_3 hexagonal, W(VI) intersticial e $\text{WO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ varia em função da proporção $\text{Ti}^{+4}/\text{W}^{+6}$, o que justificaria a mudança nas energias de ligação. Os dados de *XPS* não permitiram a quantificação dessas diferentes espécies. As razões molares O/Ti , O/W e Ti/W nas amostras, a partir das áreas dos picos $\text{O}1s_{1/2}$, $\text{Ti}2p_{3/2}$ e $\text{W}4d_{5/2}$ conforme mostrado na Tabela 4. Os dados foram obtidos a partir dos ajustes dos espectros utilizando o *software CASAXPS*. As imagens

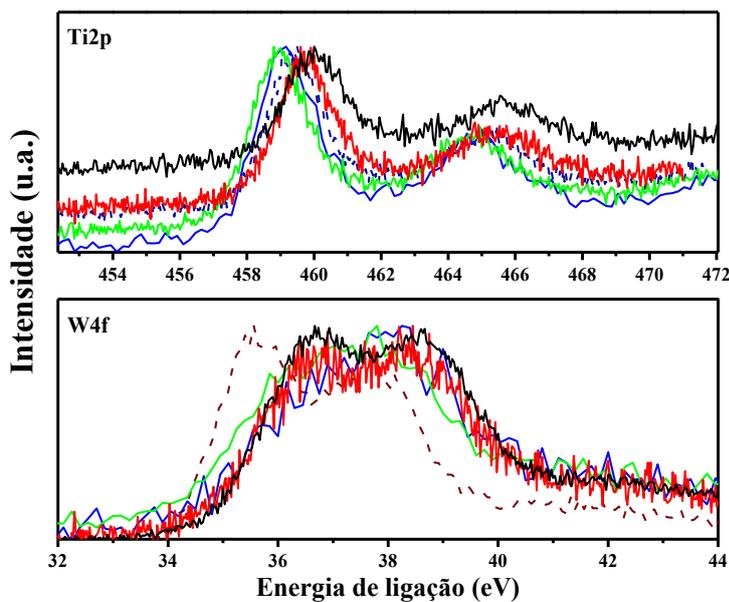
dos ajustes das amostras 1:1, 4:1 e 10:1 podem ser encontradas nas Figuras 3, 4 e 5 do apêndice, respectivamente.

Figura 25 – Espectros de XPS para os compostos de TiO_2/WO_3 1:1. *Inset*: espectros de alta resolução dos picos $\text{Ti}2p$ e $\text{W}4f$. Os * correspondem aos picos de Au do porta amostra.



FONTE: O autor, 2018.

Figura 26 – Deslocamentos as energias de ligação dos materiais. (---) TiO_2 , (---) WO_3 , (—) 1:1, (—) 4:1, (—) 10:1 e (—) 20:1.



FONTE: O autor, 2018.

Tabela 4: Razões molares O/Ti, O/W e Ti/W calculadas pelas áreas dos picos O1s_{1/2}, Ti2p_{3/2} e W4d_{5/2}.

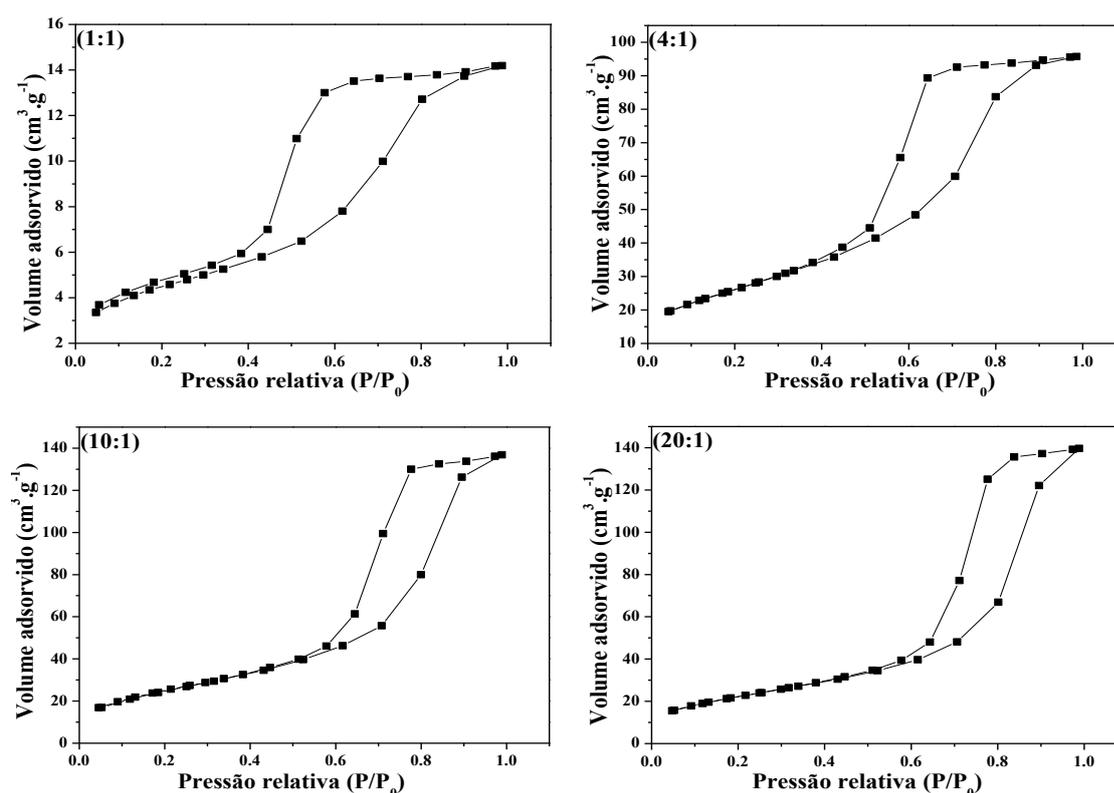
Amostras	O1s _{1/2}		Ti2p _{3/2}		W4d _{5/2}		O/W	O/Ti	Ti/W
	área	%	área	%	área	%			
TiO₂	2004,1	70	1545,6	30	0	0	–	2,3	–
WO₃	2658,9	76	0	0	2804,4	24	3,1	–	–
TiO₂/WO₃ 1:1	2042,2	63	850,2	15	2302,3	22	2,9	4,3	0,7
TiO₂/WO₃ 4:1	505,6	74	255	21	71,903	6	13,2	3,5	3,7
TiO₂/WO₃ 10:1	2561,7	73	1498,6	24	339,7	3	24,8	3,0	8,2
TiO₂/WO₃ 20:1	2585,4	73	1588,6	25	217,2	2	39,2	2,9	13,5

FONTE: O autor,2018.

A partir dos dados da tabela 4, observou-se que os compósitos apresentaram uma proporção maior de WO₃ do que a esperada. As variações das proporções esperadas de (Ti/W) nos compósitos 1:1, 4:1, 10:1 e 20:1, foram aproximadamente de 30,0 – 7,5 – 18,0 – 32,5%, respectivamente. Tais variações foram possivelmente ocasionadas por erros experimentais, e consequentemente estão relacionadas às mudanças verificadas nas caracterizações, propriedades e nas atividades fotocatalíticas dos materiais.

Após confirmação das fases presentes nos compósitos, as áreas superficiais foram determinadas. Os compósitos 1:1, 4:1, 10:1 e 20:1, apresentaram isotermas do tipo IV e loops de histereses tipo H2, conforme apresentado na Figura 27. Suas áreas superficiais, os volumes de poros e os diâmetros médios de poros estão detalhados na Tabela 5.

Figura 27 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos compósitos de TiO₂/WO₃.



FONTE: O autor, 2018.

Tabela 5 – Parâmetros texturais para os compósitos de TiO₂/WO₃ 1:1, 4:1, 10:1 e 20:1.

Material	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poro (nm)
TiO ₂	76,70	0,21	6,64
WO ₃	1,89	0,005	1,46
1:1	15,64	0,023	3,86
4:1	93,94	0,16	4,56
10:1	92,18	0,23	6,66
20:1	81,20	0,23	8,46

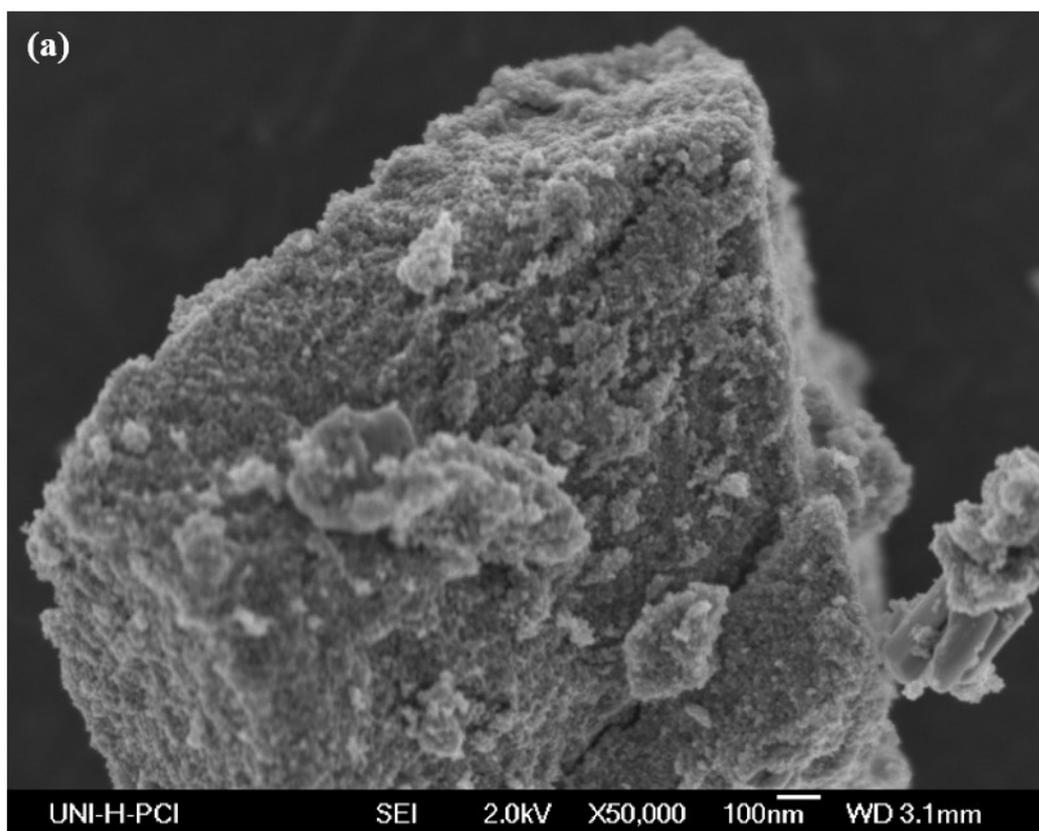
FONTE: O autor, 2018.

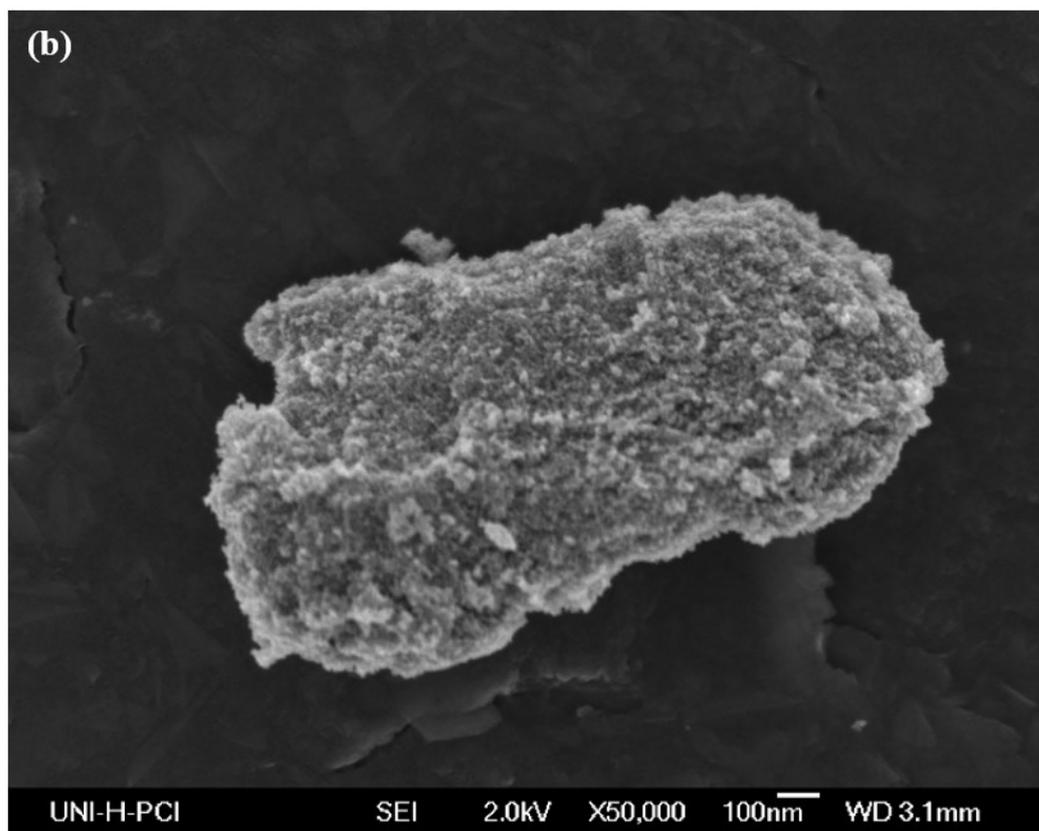
A presença em proporções igual ou superior a 50% de TiO₂ nos compósitos dá aos materiais, características de sólidos mesoporos. Como observado, a menor área superficial se deu para a amostra 1:1, visto que esta possui maior proporção de WO₃. Ainda assim,

predominam as características superficiais do TiO_2 , como mesoporosidade e maior afinidade pelo adsorbato N_2 .

As imagens de SEM-FEG dos compósitos 1:1 e 4:1 apresentadas na Figura 28a e 28b, respectivamente, mostram a sobreposição das placas de WO_3 por nanopartículas de TiO_2 . A partir das imagens pode-se observar também a presença de arestas e pontas mais bem definidas na amostra 1:1, devido a maior proporção de WO_3 . Já na amostra 4:1, observa-se uma característica mais semelhante ao TiO_2 isolado. Imagens de TEM obtidas para a amostra 4:1, apresentadas na Figura 29, mostram a presença, de regiões cristalinas provenientes do TiO_2 anatase, e também de grande proporção de regiões amorfas provenientes do $\text{WO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$. Tal fato também justifica a ausência de picos referentes ao WO_3 hexagonal nos DRX e nos espectros Raman dos compósitos.

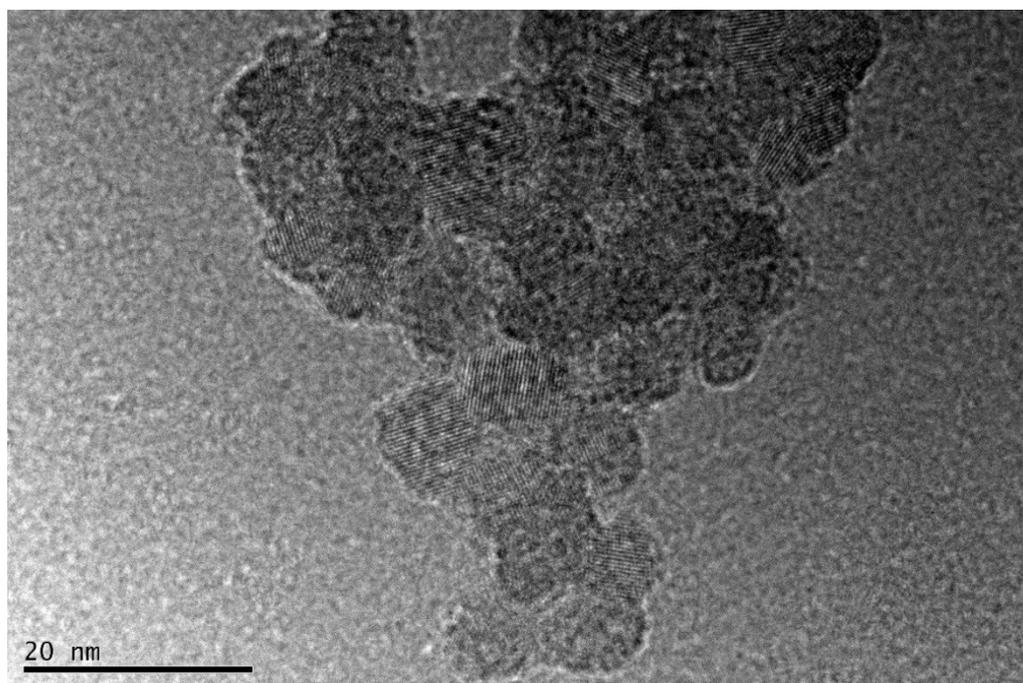
Figura 28 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos (a) 1:1 e (b) 4:1.





FONTE: O autor, 2018.

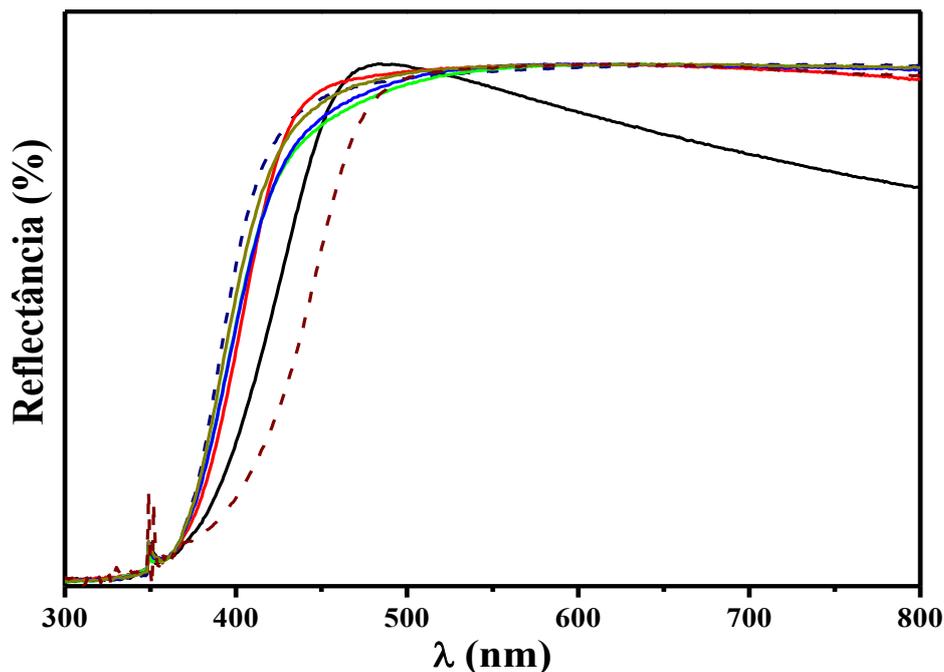
Figura 29 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do compósito 4:1.



FONTE: O autor, 2018.

A Figura 30 apresenta os espectros de reflectância difusa para os compósitos, em que observamos que à medida que a quantidade de WO_3 aumenta nos compósitos aumenta também a absorção na região do visível, porém quantidades de WO_3 menores que no compósito 4:1 não geram alterações significativas na absorção do material.

Figura 30 – Reflectância difusa dos materiais: (---) TiO_2 , (---) WO_3 , (—) 1:1, (—) 4:1, (—) 10:1, (—) 20:1, e (—) 40:1.

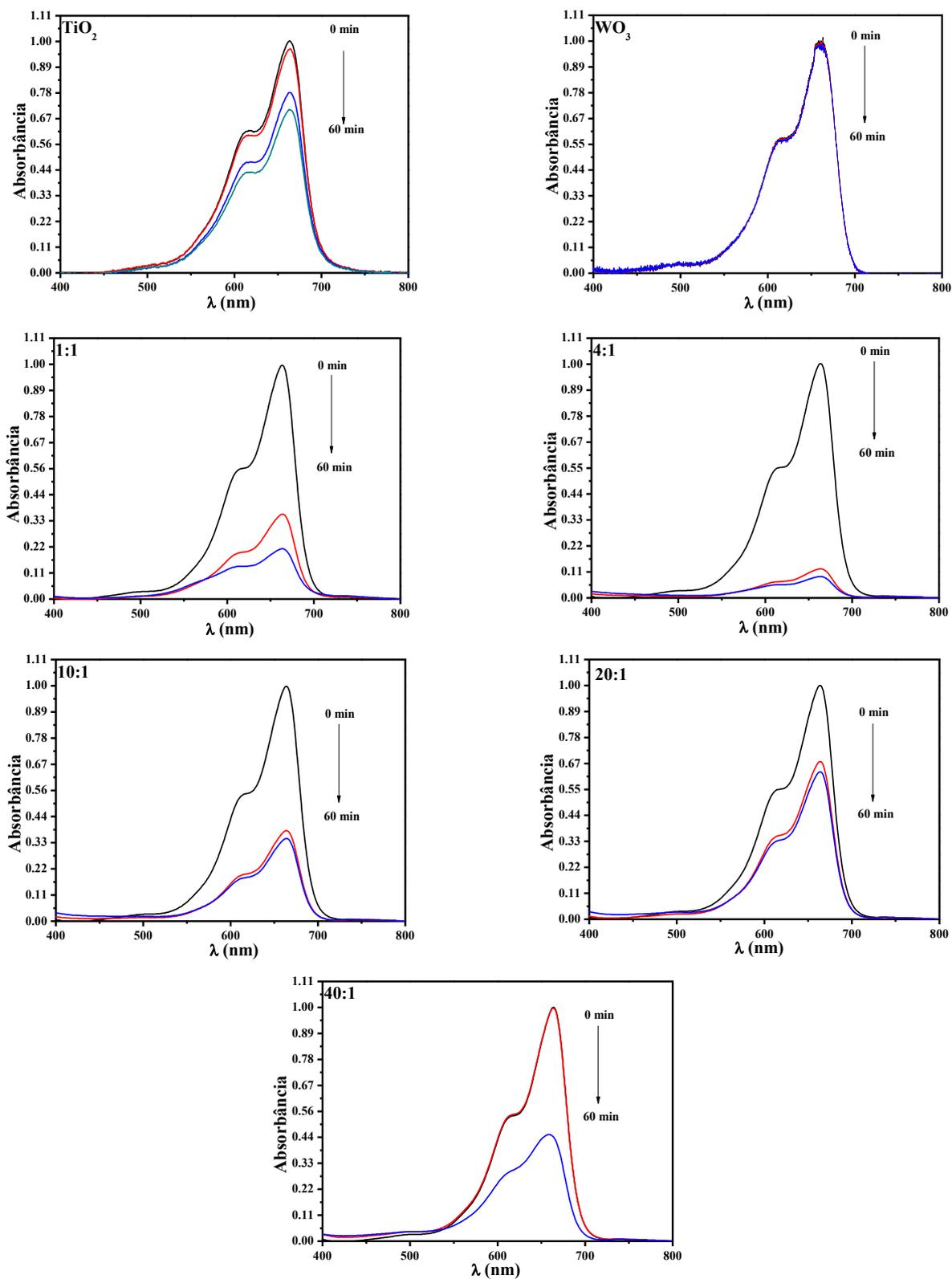


FONTE: O autor, 2018.

4.1.2. Atividade fotocatalítica frente ao corante azul de metileno

Conhecidas as propriedades dos materiais e afim de se estudar a influência do WO_3 na atividade fotocatalítica do TiO_2 , os materiais foram aplicados na fotodegradação do corante azul de metileno em escala laboratorial. Visto que a adsorção também pode ser empregada na remoção de corantes das águas, a porcentagem de adsorção no escuro, foi determinada a partir da diminuição nos valores de absorção em 663 nm da solução de *MB* com a presença dos fotocatalisadores sem a irradiação. A Figura 31 apresenta uma comparação da queda na adsorção do corante em função do tempo para as amostras de TiO_2 , WO_3 e para os compósitos, num intervalo de 60 min.

Figura 31 – Espectros de absorvância em função do tempo da solução de azul de metileno na ausência de luz.



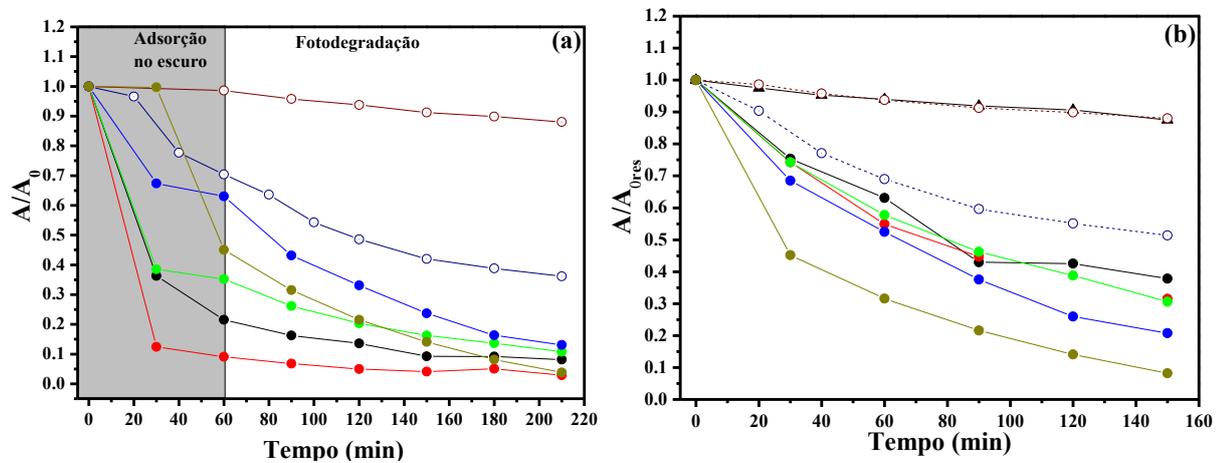
FONTE: O autor, 2018.

Observa-se a partir dos espectros que a adsorção com a presença do TiO_2 foi de aproximadamente 30%. Já para o WO_3 foi de apenas 6% enquanto os compósitos 1:1, 4:1, 10:1, 20:1 e 40:1 apresentaram adsorções de 78, 91, 65, 36 e 55%, respectivamente. A área superficial está diretamente relacionada com a adsorção do corante, o que justifica o fato de o WO_3 ($A_{\text{sup}} = 1,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ter apresentado uma menor porcentagem de adsorção, enquanto que a mostra 4:1 apresentou maior área superficial ($A_{\text{sup}} = 94,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e também maior porcentagem de adsorção. Porém observa-se que mesmo apresentando áreas superficiais elevadas, as amostras 10:1 ($92,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e 20:1 ($81,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) apresentaram menores quantidades de corante adsorvido que a amostra 1:1 cuja área superficial é pequena ($15,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), o que pode ser explicado pela possível presença de sítios de Brønsted gerados pela presença do W(VI) que é um ácido de Lewis mais forte que o Ti(IV), deixando assim mais espécies OH^- disponíveis para a adsorção do corante *MB*, que por sua vez é catiônico.

Após a adsorção do corante por aproximadamente 60 min, a queda da absorbância a 663 nm com a irradiação foi observada por um tempo de 150 min. Após esse tempo, foram obtidos os gráficos de A/A_0 para todas as amostras, dos quais foram determinadas as porcentagens de remoção total (adsorção + fotodegradação), Figura 32a. O WO_3 apresentou uma remoção total de 12% frente a 64% do TiO_2 e 92, 97, 89, 87 e 96% para os compósitos 1:1, 4:1, 10:1, 20:1 e 40:1, respectivamente. Analisando a queda na absorção apenas após o início da radiação, a partir do gráfico de $A/A_{0\text{res}}$, sendo $A_{0\text{res}}$ a absorbância inicial após 60 min de adsorção, conforme Figura 32b, observa-se que o compósito 40:1 apresentou o melhor resultado de fotodegradação.

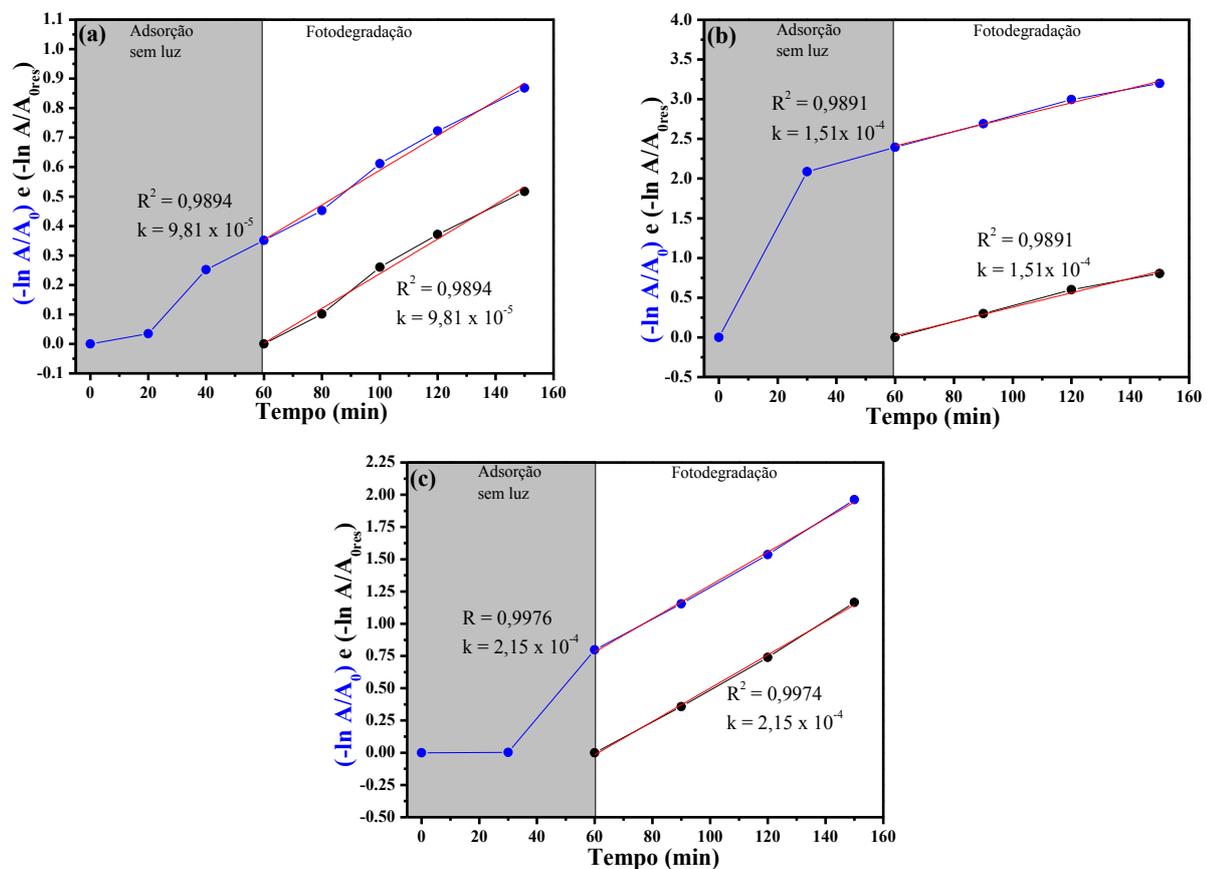
As constantes de velocidades (k) de degradação do corante pelos diferentes fotocatalisadores, foram obtidas considerando uma cinética de pseudo-primeira ordem. Os valores de k levam em conta a variação na concentração total de corante após o início da irradiação e por isso são independentes da quantidade de espécies adsorvidas. Os gráficos comparativos de k_{obs} obtidos considerando a concentração inicial ou aquela determinada após o período de adsorção comprovam esse fato, Figura 33(a – c). Na Figura 33, são mostrados os dados para as amostras de TiO_2 e dos compósitos 4:1 e 40:1, que tiveram diferenças consideráveis de adsorção. Visto que as quantidades de corante adsorvidas não altera os valores de k , os mesmos foram obtidos para as amostras de WO_3 e de TiO_2/WO_3 1:1, 10:1 e 20:1 utilizando os gráficos de $-\ln(A/A_{0\text{res}})$ que se encontram na Figura 7 do apêndice.

Figura 32 – Gráficos de A/A_0 (a) e A/A_{0res} (b) em função do tempo para as amostras: (\blacktriangle) solução sem fotocatalisador, (\circ) TiO_2 , (\circ) WO_3 e TiO_2/WO_3 (\bullet) 1:1, (\bullet) 4:1, (\bullet) 10:1, (\bullet) 20:1, (\bullet) 40:1.



FONTE: O autor, 2018.

Figura 33: Gráficos de $-\ln A/A_0$ (azul) e $-\ln A/A_{0res}$ (preto) para as amostras de TiO_2 (a), TiO_2/WO_3 4:1 (b) e TiO_2/WO_3 40:1 (c). As linhas vermelhas correspondem aos ajustes lineares das retas após início da degradação.



FONTE: O autor, 2018.

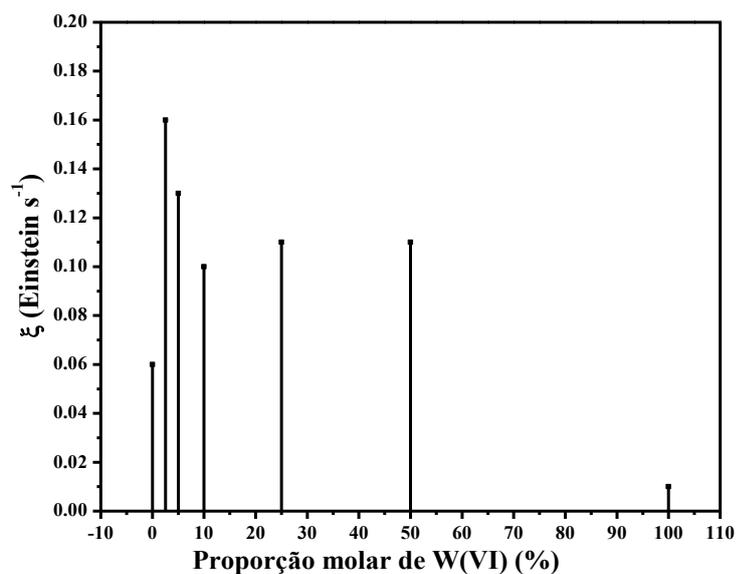
A partir dos valores de k_{obs} , foi possível também estimar a velocidade de degradação do corante e as eficiências fotônicas (ξ) frente a cada fotocatalisador. Ambos os parâmetros foram determinados considerando a concentração inicial de corante. A Tabela 6 apresenta os valores obtidos de k_{obs} , velocidade (v), as intensidades da luz utilizada na fotodegradação (I), as porcentagens de adsorção, fotodegradação e remoção total, e a eficiência fotônica (ξ) de degradação do corante azul de metileno para a solução sem e com os diferentes fotocatalisadores. Observa-se a partir dos dados que a velocidade de degradação do azul de metileno sem a presença de um fotocatalisador é baixa ($v = 1,2 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1}$). Já a inserção do WO_3 nos compósitos faz com que a velocidade de degradação diminua, sendo a velocidade de reação observada na presença do compósito 40:1 ($v = 1,1 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1}$), cerca de 4,5 vezes maior que a velocidade do compósito 1:1 ($v = 2,5 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1}$). A Figura 34 apresenta as eficiências fotônicas em função da composição do fotocatalisador, e é possível observar que o compósito contendo menor proporção de WO_3 apresentou a melhor atividade fotocatalítica.

Tabela 6 – Valores de k_{obs} , velocidade, intensidade da luz, porcentagem de adsorção, fotodegradação e remoção total e eficiência fotônica para a fotodegradação de azul de metileno sem catalisador e para os diferentes materiais.

Amostra	k_{obs} (s^{-1})	v (mol s^{-1})	Intensidade da luz (Einstein s^{-1})	Adsorção (%)	Fotodegradação (%)	Remoção total (%)	ξ (%)
Sem catalisador	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-10}$	$2,47 \times 10^{-7}$	–	12	12	0,01
TiO₂	$9,8 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-10}$	$2,47 \times 10^{-7}$	30	28	58	0,06
WO₃	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-10}$	$5,57 \times 10^{-7}$	6	6	12	0,01
1:1	$1,5 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-10}$	$2,21 \times 10^{-7}$	78	12	90	0,11
4:1	$1,5 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-10}$	$2,21 \times 10^{-7}$	91	5	96	0,11
10:1	$1,4 \times 10^{-4}$	$8,3 \times 10^{-10}$	$2,21 \times 10^{-7}$	65	19	84	0,10
20:1	$1,7 \times 10^{-4}$	$9,5 \times 10^{-10}$	$2,21 \times 10^{-7}$	36	39	75	0,13
40:1	$2,1 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-9}$	$2,21 \times 10^{-7}$	55	31	86	0,16

FONTE: O autor, 2018.

Figura 34 – Eficiência fotônica para a fotodegradação de azul de metileno em função da % de W(VI) no fotocatalisador.



FONTE: O autor, 2018.

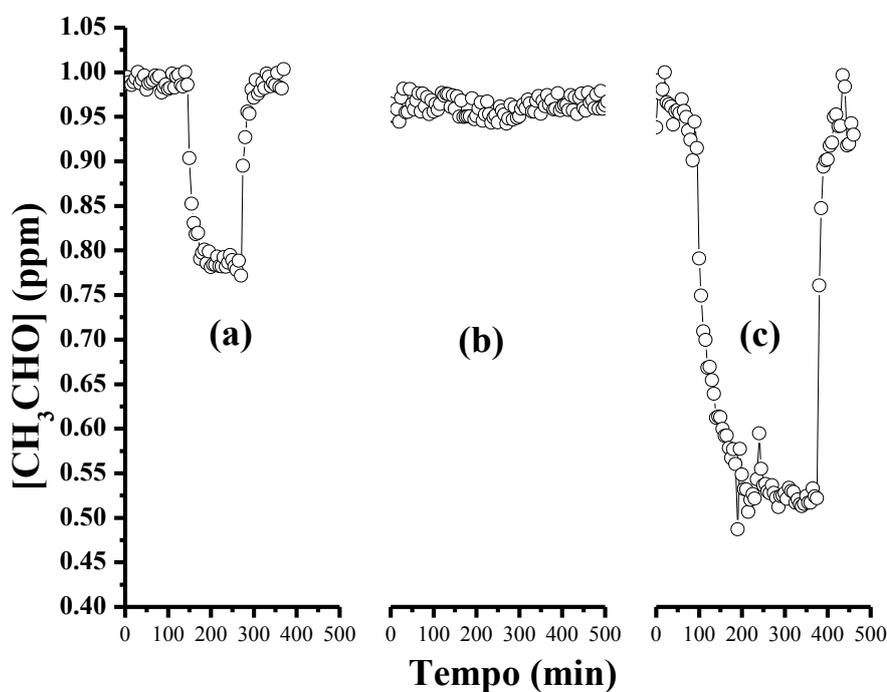
O gráfico apresentado na Figura 34 nos mostra que a presença do WO_3 tem papel importante na fotodegradação do corante *MB*. Observa-se que a menor proporção de W(VI) no compósito 40:1 melhora consideravelmente a eficiência fotônica do TiO_2 , passando de 0,06% para 0,16%, ou seja um aumento de aproximadamente 166%. A partir dos dados obtidos, confirmou-se que a presença do WO_3 altera significativamente as propriedades do TiO_2 , sendo que a maior proporção de WO_3 nos compósitos, melhora a capacidade de adsorção das amostras, conforme observado para as amostras de TiO_2/WO_3 1:1 e 4:1, enquanto que a menor proporção de WO_3 melhora o seu poder fotocatalítico, conforme observado para a amostra de TiO_2/WO_3 40:1 que apresentou maior eficiência fotônica.

4.1.3. Atividade fotocatalítica frente ao gás acetaldeído

A atividade fotocatalítica dos materiais também foi testada frente a oxidação do gás acetaldeído sob irradiação *UVA*. Os testes foram realizados com concentração inicial de acetaldeído de 1 ppm com uma irradiação *UVA* de 1 mW cm^{-2} . O experimento foi realizado passando o gás por uma área de $3,75 \text{ cm}^2$ coberta com a amostra. A variação da concentração do gás acetaldeído foi monitorada com a luz apagada por aproximadamente 150 min e após a lâmpada ligada conforme apresentado na Figura 35 nos perfis da fotodegradação do CH_3CHO

para o TiO_2 , WO_3 e para o compósito 4:1. Os perfis mostram que o WO_3 isolado não apresentou fotodegradação, diferentemente do TiO_2 isolado que apresentou uma diminuição de aproximadamente 33% na concentração do CH_3CHO , apresentando eficiência fotônica de aproximadamente 2,0% enquanto que o compósito 4:1 apresentou uma diminuição de aproximadamente 46% na concentração de CH_3CHO acarretando em uma ζ de 4,57%. Já a os compósitos 1:1, 10:1, 20:1 e 40:1 apresentaram diminuição na concentração de CH_3CHO de 10 – 22 – 24 – 20% respectivamente com ζ de 0,81, 1,81, 2,20 e 1,60%, respectivamente, conforme na Figura 8 do apêndice.

Figura 35 – Perfil da fotodegradação do gás acetaldeído ($[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 1 \text{ ppm}$) sob irradiação UVA (1 mW cm^{-2}) na presença dos fotocatalisadores de TiO_2 (a), WO_3 (b) e TiO_2/WO_3 4:1 (c).



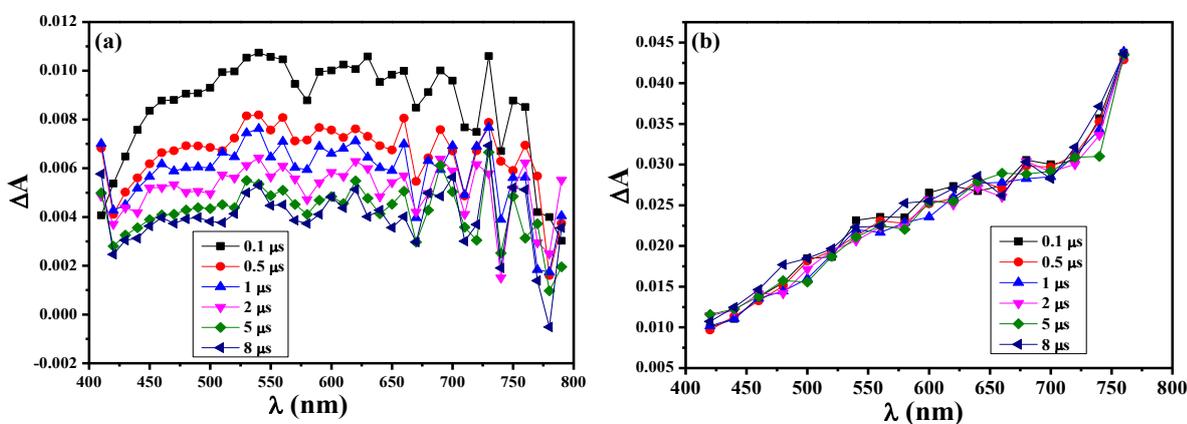
FONTE: O autor, 2018.

Segundo HAUCHECORNE, *et al.*, a degradação do gás CH_3CHO passa primeiramente pelo processo adsorptivo sobre a superfície do TiO_2 que acarreta na formação do composto but-2-enal através de uma condensação aldólica, confirmado pela presença de vibrações característica dessa espécie nos espectros de absorvância na região do Infravermelho Próximo. Após a adsorção e com a irradiação de luz UV, as bandas referentes ao but-2-enal desaparecem e bandas características do CO_2 são detectadas. Os autores

inferiram também que o processo de degradação do acetaldeído ocorre com a formação dos intermediários acetato bidentado e formato mono e bidentado, que por sua vez oxidam a CO_2 . Através do mecanismo proposto, supõe-se que a degradação do gás CH_3CHO não ocorre apenas pelos grupos HO^\bullet e $\text{O}_2^{\bullet-}$ produzidos pelo par e^-/h^+ , mas também por diversos radicais orgânicos produzidos na superfície do TiO_2 como $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$, $\text{CH}_3\text{COO}^\bullet$, $\text{H}_3\text{C}^\bullet$, HCO^\bullet . A presença de W^{+6} nos compósitos melhora as propriedades de adsorção dos fotocatalisadores, aumentando assim a degradação (HAUCHECORNE *et al.*, 2011; FEDERICO *et al.*, 2016).

A fim de melhor entender o papel das propriedades morfológicas e do tratamento hidrotérmico nos processos eletrônicos que ocorrem na superfície dos materiais, as dinâmicas de reação do par (e^-/h^+) fotogerados foram estudadas por espectroscopia de absorção transiente (TAS). Os espectros para as amostras de TiO_2 , WO_3 , TiO_2/WO_3 1:1 e 4:1, sob atmosfera de N_2 e na presença de metanol (MeOH) conforme apresentado na Figura 36. Os espectros apresentados na Figura 36a para o TiO_2 em atmosfera de N_2 confirmam a presença dos buracos fotogerados pela presença de sinais na região do visível (400 – 550 nm), assim como a presença dos elétrons pela presença dos sinais na região acima de 550 nm, conforme já descrito anteriormente (PESCI *et al.*, 2011; PATROCINIO *et al.*, 2015; CRISTINO *et al.*, 2016). Ao se adicionar MeOH, um sequestrador de buracos, observa-se uma queda brusca no sinal referente ao buraco conforme a Figura 36b, porém o sinal referente ao elétron, característico para o TiO_2 , continua presente, o que implica na utilização dos buracos para a oxidação do MeOH.

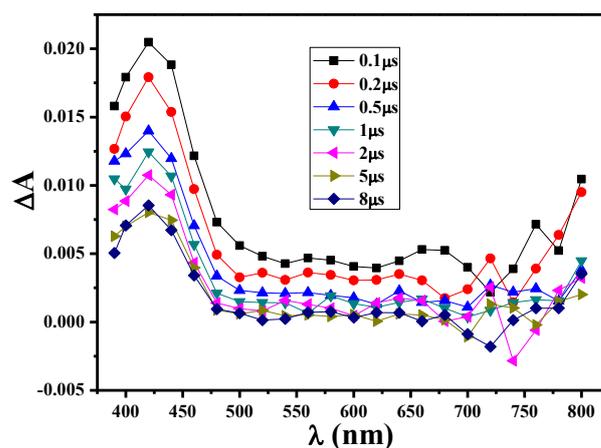
Figura 36 – Espectros de absorção transiente medidos para o TiO_2 em diferentes escalas de tempo após o pulso de laser. (a) Sob atmosfera de N_2 , (b) em MeOH.



FONTE: O autor, 2018.

Para a amostra de WO_3 os espectros de absorção transiente em atmosfera de N_2 , Figura 37, contém picos característicos dos buracos em $\lambda = 425 \text{ nm}$, porém o WO_3 possui bandas mais estreitas em relação ao TiO_2 indicando a presença de “*trap states*” mais definidos. Os e^- fotogerados, por exemplo, são aprisionados como W^{+5} gerando uma banda com $\lambda_{\text{max}} \approx 770\text{-}790 \text{ nm}$.

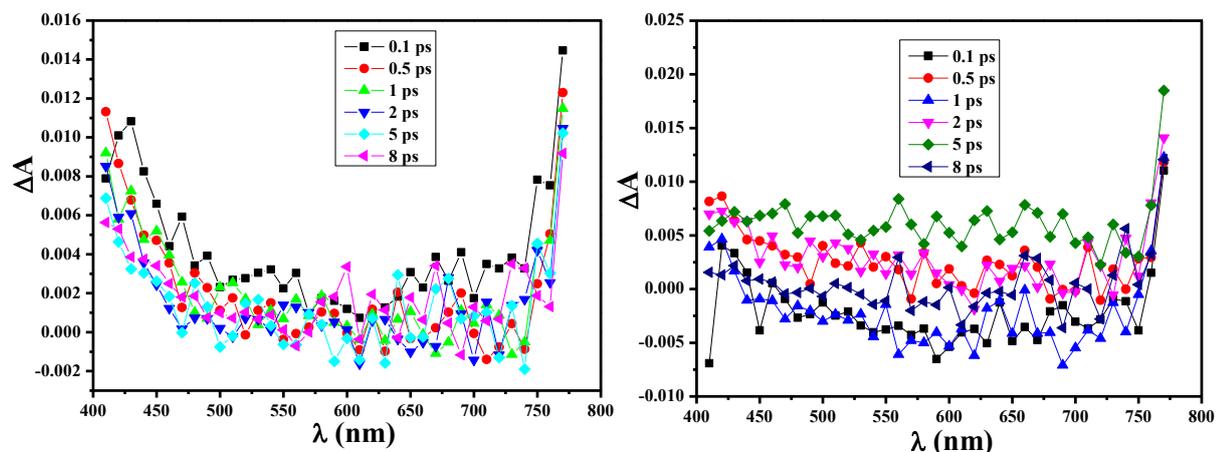
Figura 37 – Espectros de absorção transiente sob atmosfera de N_2 , medidos para o WO_3 em diferentes escalas de tempo após o pulso de laser.



FONTE: O autor, 2018.

Os espectros resolvidos no tempo para a amostra de TiO_2/WO_3 1:1 sob atmosfera de N_2 se assemelha ao WO_3 , Figura 38a. Sinais em $\lambda = 425 \text{ nm}$ correspondem aos sinais dos buracos presente no WO_3 , e sinais em aproximadamente 750 nm correspondentes aos elétrons presentes no WO_3 . Já na presença do MeOH , conforme apresentado na Figura 37b, observa-se a queda no sinal do buraco em 425 nm , indicando que no compósito 1:1 as reações de oxidação ocorrem com os buracos presentes no WO_3 , e a continuação do sinal dos elétrons a 750 nm , a formação de W^{+5} . Há também o aumento da absorção entre $500\text{-}700 \text{ nm}$, indicando que uma fração de e^- pode estar localizada no TiO_2 .

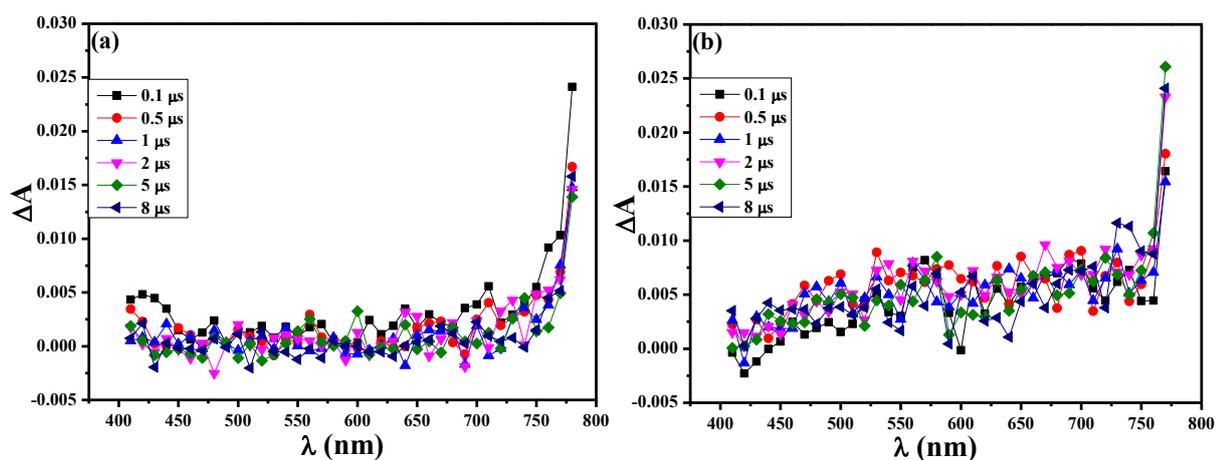
Figura 38 – Espectros de absorção transiente medidos para o compósito de TiO_2/WO_3 1:1 em diferentes escalas de tempo após o pulso de laser. (a) Sob atmosfera de N_2 , (b) em MeOH.



FONTE: O autor, 2018.

Já a amostra 4:1 apresentou, em atmosfera de N_2 , comportamento semelhante aos buracos do WO_3 com sinais fracos a 425 nm, e comportamento semelhante tanto ao WO_3 em relação aos elétrons, conforme o espectro apresentado na Figura 39a. Tal fato é confirmado na presença de MeOH, Figura 39b, onde se observa a ausência dos sinais a 425 nm e uma resposta parecida com os elétrons do TiO_2 entre 550-750 nm assim como uma resposta semelhante ao WO_3 a 750 nm.

Figura 39 – Espectros de absorção transiente medidos para o compósito de TiO_2/WO_3 4:1 em diferentes escalas de tempo após o pulso de laser. (a) Sob atmosfera de N_2 , (b) em MeOH.



FONTE: O autor, 2018.

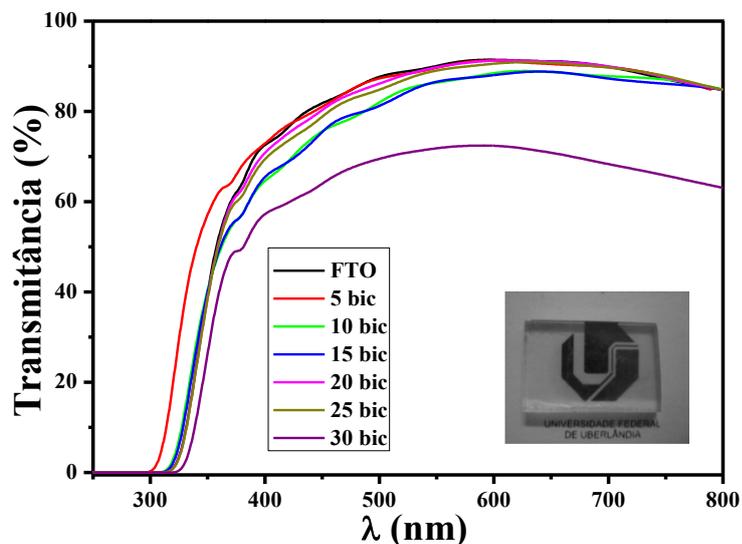
A partir dos espectros apresentados observa-se que o WO_3 age como um armadilhador de elétrons, sendo que o aumento da quantidade de W nos compósitos gera mudanças significativas nos processos de transferência eletrônica nos materiais. Se os e^- estão entre o TiO_2 e o WO_3 , e os que estão como W^{+5} não são ativos, justifica-se o menor rendimento em relação ao TiO_2 puro. Por outro lado, fenômenos como a adsorção afetam o rendimento do processo fotocatalítico. Conclui-se, portanto, que a composição ótima do fotocalisador depende do substrato a ser degradado e das condições físico-químicas em que a fotorreação é promovida. O processo de separação de cargas TiO_2 é melhorado pela presença de WO_3 que atua como um acceptor de elétrons e diminui a recombinação do par elétron/buraco. Todavia, os elétrons acumulados com W^{+5} tem baixa atividade catalítica, uma vez que a redução de oxigênio molecular para gerar radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ é termodinamicamente desfavorável. Tal fato faz com que em efluentes aquosos e aerados a atividade fotocatalítica de compósitos com baixa concentração de W(VI) seja melhor que aquela observado para compósitos com razões W(VI)/Ti(IV) maiores. Já na degradação de acetaldeído gasoso, a participação de radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ tem menor impacto na velocidade de degradação, que é então pelas melhores propriedades adsorptivas do compósito TiO_2/WO_3 4:1.

4.2. Caracterização e aplicação fotocatalíticas dos filmes finos de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$

4.2.1. Caracterizações

Os filmes produzidos pela técnica LBL foram inicialmente caracterizados por espectros de absorção na região do UV-Vis, para confirmar a formação e o crescimento dos mesmos. A Figura 40 apresenta os espectros de transmitâncias dos filmes contendo 5, 10, 15, 20, 25 e 30 bicamadas.

Figura 40 – Espectros de transmitância para os filmes de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ contendo 5, 10, 15, 20, 25 e 30 bicamadas.

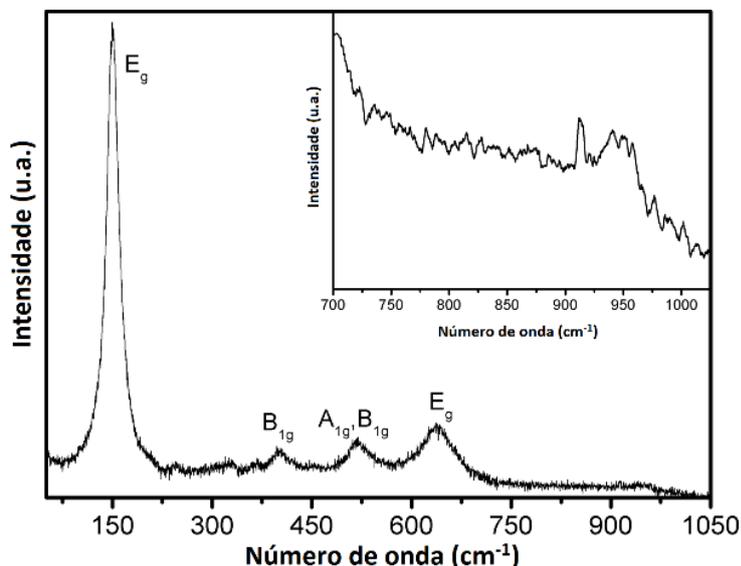


FONTE: O autor, 2018.

Observa-se uma ligeira queda nas transmitâncias (T) dos substratos devido à deposição das bicamadas para os filmes até 25 bicamadas e uma queda maior para o filme contendo 30 bicamadas. Visto que crescimento de filmes LBL é tipicamente seguido por espectros de transmitâncias cujos valores tendem a variar linearmente com número de bicamadas, não é possível correlacionar os valores de T ao número de bicamadas depositadas. A não observação dessa variação linear, para os filmes até 25 bicamadas, pode indicar a saturação/interrupção do processo de crescimento ou talvez indique que o espalhamento/absorção de luz na região investigada não é afetado pelas espécies que compõem o filme. O TiO_2 tem absorção limitada a 390-400 nm, enquanto que o WO_3 pode absorver luz na região do visível (entre 400-420 nm). Pouca ou nenhuma variação nos valores de transmitância são observados nessas regiões. Mesmo o filme contendo 30 bicamadas tendo apresentado uma diminuição na transmitância de aproximadamente 20%, os filmes são visivelmente translúcidos (Figura 40 *inset*) e, portanto, a diminuição da transmitância pode ser devido à dispersão de luz ou múltiplas reflexões causadas pela rede de nanopartículas. Com base nos dados disponíveis, não foi possível diferenciar esses processos. Sendo assim, fez-se necessário a utilização de outras técnicas para a confirmar a formação dos filmes como a espectroscopia Raman e na região do Infravermelho Próximo. A Figura 41 apresenta o espectro Raman do filme contendo 30 bicamadas. O espectro exibe bandas características para

os modos de vibração do TiO₂ anatase, e um sinal relativamente fraco (Figura 41 *inset*), a aproximadamente 950 cm⁻¹ corresponde ao modo de alongamento da ligação terminal WO que é tipicamente observado em amostras amorfas de WO₃.

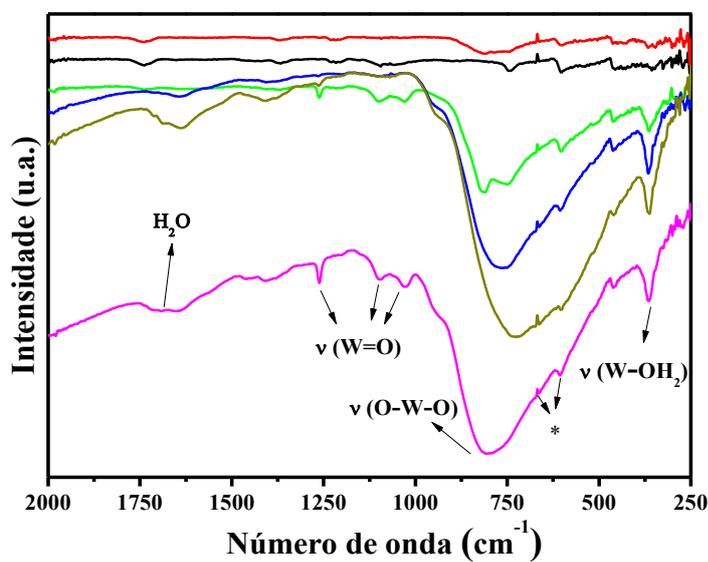
Figura 41 – Espectros Raman para o filme de TiO₂(ac)/WO₃(bas) com 30 bicamadas sinterizado a 450°C. *Inset*: Sinal ampliado a 950 cm⁻¹.



FONTE: Patrocínio, 2014.

A Figura 42 apresenta os *FTIRs* realizados dos filmes onde pôde-se observar vibrações $\nu(\text{W-OH}_2)$ em 370 cm⁻¹, $\nu(\text{O-W-O})$ em 790 cm⁻¹, $\nu(\text{W=O})$ em 1028, 1099 e 1263 cm⁻¹ e em 1648 cm⁻¹ devido a presença de moléculas de H₂O. Tais vibrações, conforme descrito anteriormente por GOTIC *et al.*, são indícios da presença de WO₃×H₂O nos filmes, e o aumento nas intensidades das vibrações à medida que o número de bicamadas aumenta indica o crescimento dos filmes (GOTIC *et al.*, 2000).

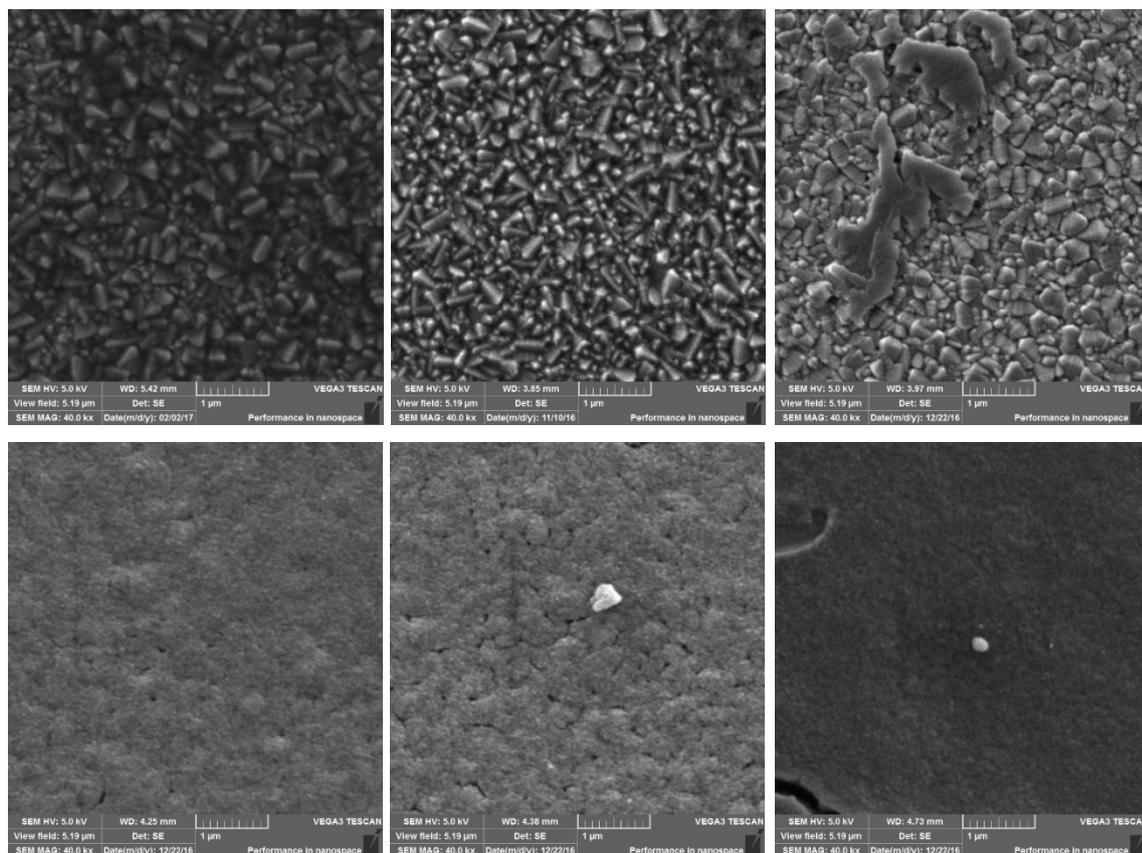
Figura 42 – Espectros no Infravermelho Próximo dos filmes de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$: (—) FTO, (—) 5 bic, (—) 10 bic, (—) 15 bic, (—) 20 bic, (—) 25 bic. O * corresponde a sinais provenientes do FTO.



FONTE: O autor, 2018.

Imagens de microscopias eletrônicas de varredura corroboram com o verificado nos espectros vibracionais dos filmes. A Figura 43 apresentam microscopias do FTO e dos filmes contendo 5, 10, 15, 20 e 25 bicamadas.

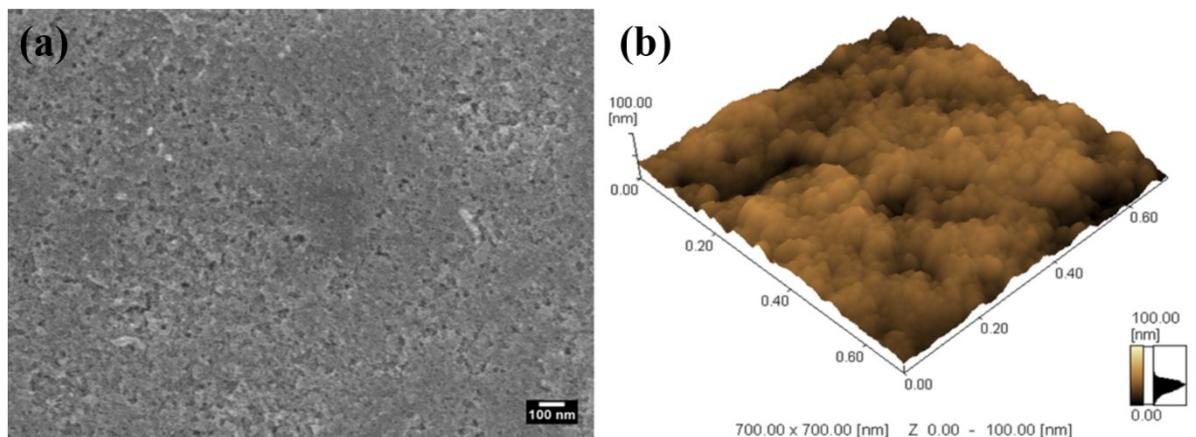
Figura 43 – Imagens de microscopias eletrônicas de varredura nas respectivas ordens: FTO, filmes de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ contendo 5, 10, 15, 20 e 25 bicamadas.



FONTE: O autor, 2018.

A partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura observa-se claramente um crescimento homogêneo dos filmes com o aumento do número de bicamadas. A medida que os filmes vão crescendo, o aspecto característico do FTO, mostrado na Figura 43, vai desaparecendo, e apenas um aspecto homogêneo é visualizado a partir dos filmes de 15 bicamadas, comprovando assim o crescimento dos filmes. O filme contendo 30 bicamadas foi obtido por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo, e assim como as demais, confirmam a formação de um filme bastante homogêneo, nanoporoso e formado por nanopartículas esféricas menores que 20 nm, conforme apresentado na Figura 44a. Este filme apresentou uma superfície relativamente plana com rugosidade de aproximadamente 30 nm conforme mostrado na imagem de AFM na Figura 44b.

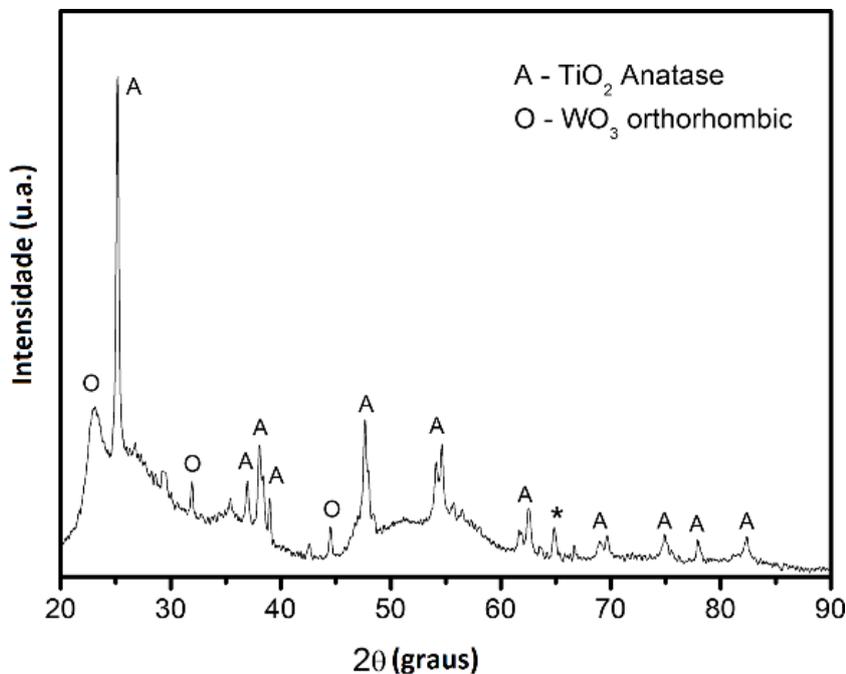
Figura 44 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (a) e microscopia de força atômica (b) do filme de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ com 30 bicamadas sinterizado a $450\text{ }^\circ\text{C}$.



FONTE: Patrocínio, 2014.

Após comprovar a formação e o crescimento dos filmes foram realizadas difrações de raios X a fim de se determinar as fases cristalinas do TiO_2 e do WO_3 presentes. Os filmes contendo 5, 10, 15, 20 e 25 bicamadas apresentaram apenas picos característicos do FTO conforme apresentado na Figura 8 do apêndice, o que pode ser explicado pelo fato dos filmes serem extremamente finos, contendo pouca quantidade de material. Já o filme contendo 30 bicamadas apresentou pico a $2\theta = 25,5$ referente a fase anatase do TiO_2 , assim como picos característicos WO_3 ortorrômbico (JCPDS 20-1324) conforme Figura 45. Tal atribuição do filme contendo 30 bicamadas corrobora com estudos anteriores realizados por Ramana *et al.*, que mostraram que filmes finos de WO_3 após tratamentos térmicos entre 350 a $500\text{ }^\circ\text{C}$ tendem à formação da fase ortorrômbica, além de que não foram observados picos de difração do precursor $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$.

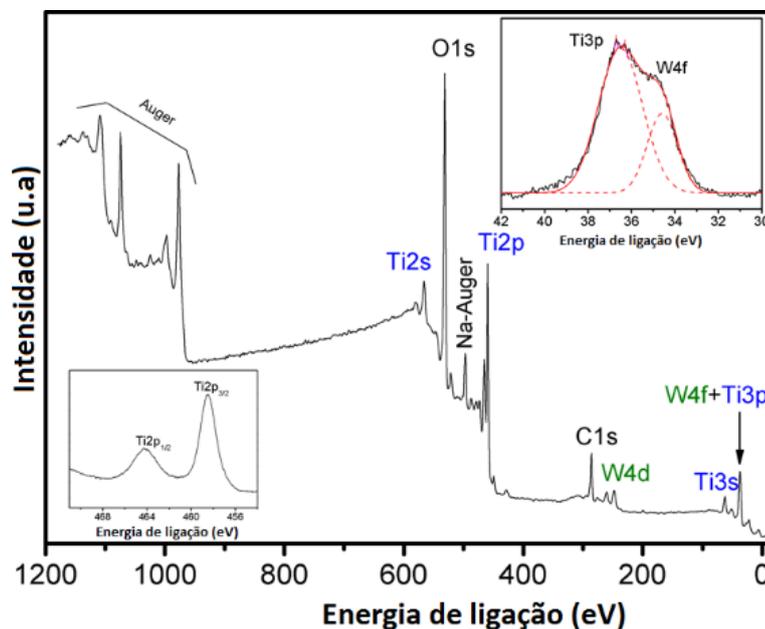
Figura 45 – Difratoformas de raios X para os filmes de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ 30 bicamadas, sinterizados a $450\text{ }^\circ\text{C}$. Os picos com a letra (A) correspondem à fase anatase do TiO_2 , enquanto os picos com a letra (O) correspondem da forma ortorrômbica do WO_3 . O pico com (*) corresponde ao pico proveniente do FTO.



FONTE: Patrocínio, 2014.

Para comprovar a presença do WO_3 nos filmes, foi realizada espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para o filme contendo 30 bicamadas. A técnica confirma a presença de íons Ti(IV) e W(VI) na superfície do FTO conforme apresentado na Figura 46.

Figura 46 – Espectro de XPS para o filme de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ compostos por 30 bicamadas e sinterizados a $450\text{ }^\circ\text{C}$. Inserido abaixo: espectro de alta resolução dos picos $\text{Ti}2\text{p}$. Inserido acima: deconvolução dos sinais de $\text{Ti}3\text{p}$ e $\text{W}4\text{f}$.

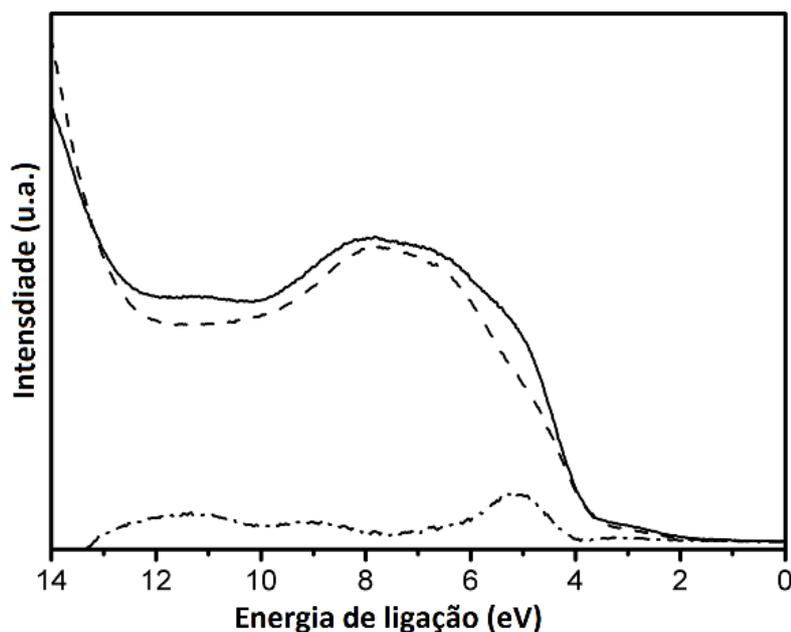


FONTE: Patrocínio, 2014.

Além da comprovação da presença dos íons Ti^{+4} e W^{+6} , foi possível calcular também a razão atômica de $\text{W(VI)}/\text{Ti(IV)}$ no filme. A razão calculada foi de 0,05, o que revela uma maior concentração de nanopartículas de TiO_2 na superfície do filme e explica parcialmente a baixa intensidade observada para os picos de difração do WO_3 . Uma possível razão para a alta razão atômica dos filmes é o pH empregado durante a deposição LBL. A dissolução de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ sob condições alcalinas e dependendo da concentração inicial de WO_4^{2-} , deve produzir vários oxianions de tungstênio, como WO_6^{6-} , $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$. Apenas uma pequena quantidade dessas espécies altamente carregadas precisa ser adsorvida pela camada de TiO_2 carregada positivamente no FTO, a fim de se alcançar o equilíbrio de inversão de carga em cada ciclo de deposição. Como resultado, a concentração de espécies de tungstênio no filme é menor que a do filme de TiO_2 . O tratamento térmico realizado após a deposição garante a conversão de todas as espécies de tungstênio em WO_3 . O controle de estrutura e composição pelo pH empregado durante a deposição foi mostrado anteriormente para filmes LBL e é uma maneira atrativa de ajustar as propriedades de filmes finos de óxidos metálicos (M. *et al.*, 2000; PATROCINIO *et al.*, 2014; PAULA *et al.*, 2014; NUNES *et al.*, 2017).

A estrutura eletrônica dos filmes também foi investigada por espectroscopia de fotoemissão na região do ultravioleta (UPS) e comparada a filmes de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$ também contendo 30 bicamadas conforme apresentado na Figura 47.

Figura 47 – Espectros de UPS para os filmes: (—) $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ e (---) $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$ com 30 bicamadas sinterizados a 450 °C. Diferença entre os dois espectros (-·-·-).



FONTE: Patrocínio, 2014.

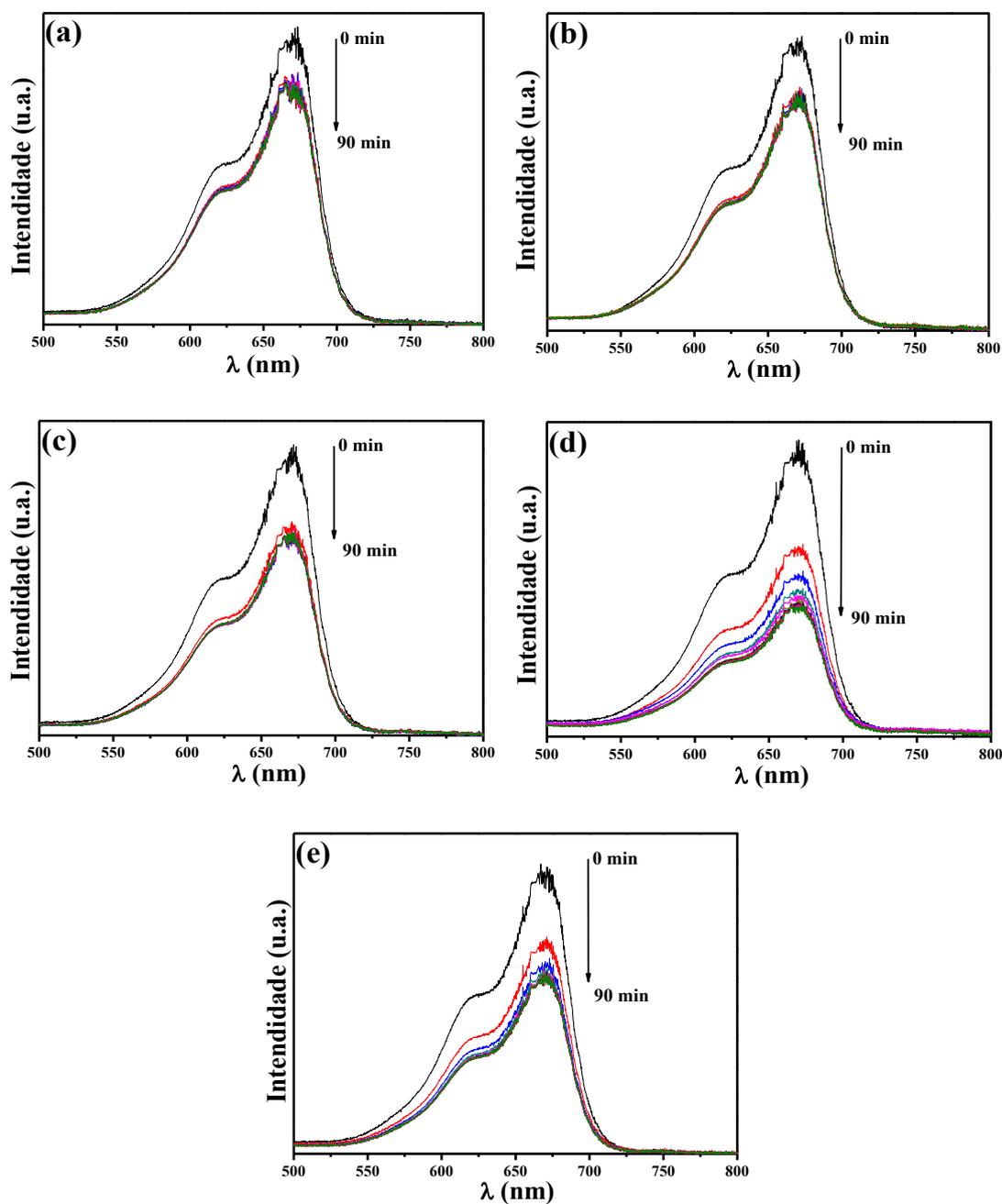
Pode-se observar que a banda de valência máxima permanece a mesma para ambos os filmes (a 3,5 eV). Ambos os espectros exibem picos a cerca de 8 e 6 eV, que correspondem, respectivamente, a fotoemissões dos orbitais σ e π^* do $\text{O}2p$. O espectro do filme TiO_2/WO_3 exibe uma intensidade de fotoemissão aumentada na região em torno de 4–6 eV. De acordo com estudos anteriores de UPS, a diferença entre o espectro $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ e o $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$ resulta em um pico bem definido nesta região que pode ser correlacionado à contribuição dos orbitais $W5d$ para a banda de valência (SANJINÉS *et al.*, 1994; ORENDORZ *et al.*, 2005). Assim, a medição da reflectância difusa juntamente com UPS nos permitem concluir que, nos filmes de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$, a energia banda de valência permanece quase inalterada em relação aos filmes de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$, e a banda de condução WO_3 introduz novos níveis eletrônicos mais baixos em relação à banda de condução TiO_2 .

Conhecidas as propriedades morfológicas, ópticas e eletrônicas dos filmes, os mesmos foram aplicados na degradação fotocatalítica do corante *MB* e do gás acetaldeído assim como os compostos particulados.

4.2.1. Atividade fotocatalítica frente ao corante azul de metileno

Para a degradação do corante *MB* foram utilizados os filmes contendo 5, 10, 15, 20 e 25 bicamadas. Assim como para os materiais particulados, os processos de adsorção do corante nos filmes na ausência de irradiação também foram analisados e estão apresentados na Figura 48. Tais processos foram avaliados por um tempo de aproximadamente 60 min

Figura 48 – Espectros de absorvância em função do tempo da solução de azul de metileno na ausência de luz para os filmes $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$: (a) 5 bicamadas, (b) 10 bicamadas, (c) 15 bicamadas, (d) 20 bicamadas, (e) 25 bicamadas com a presença do WO_3 .

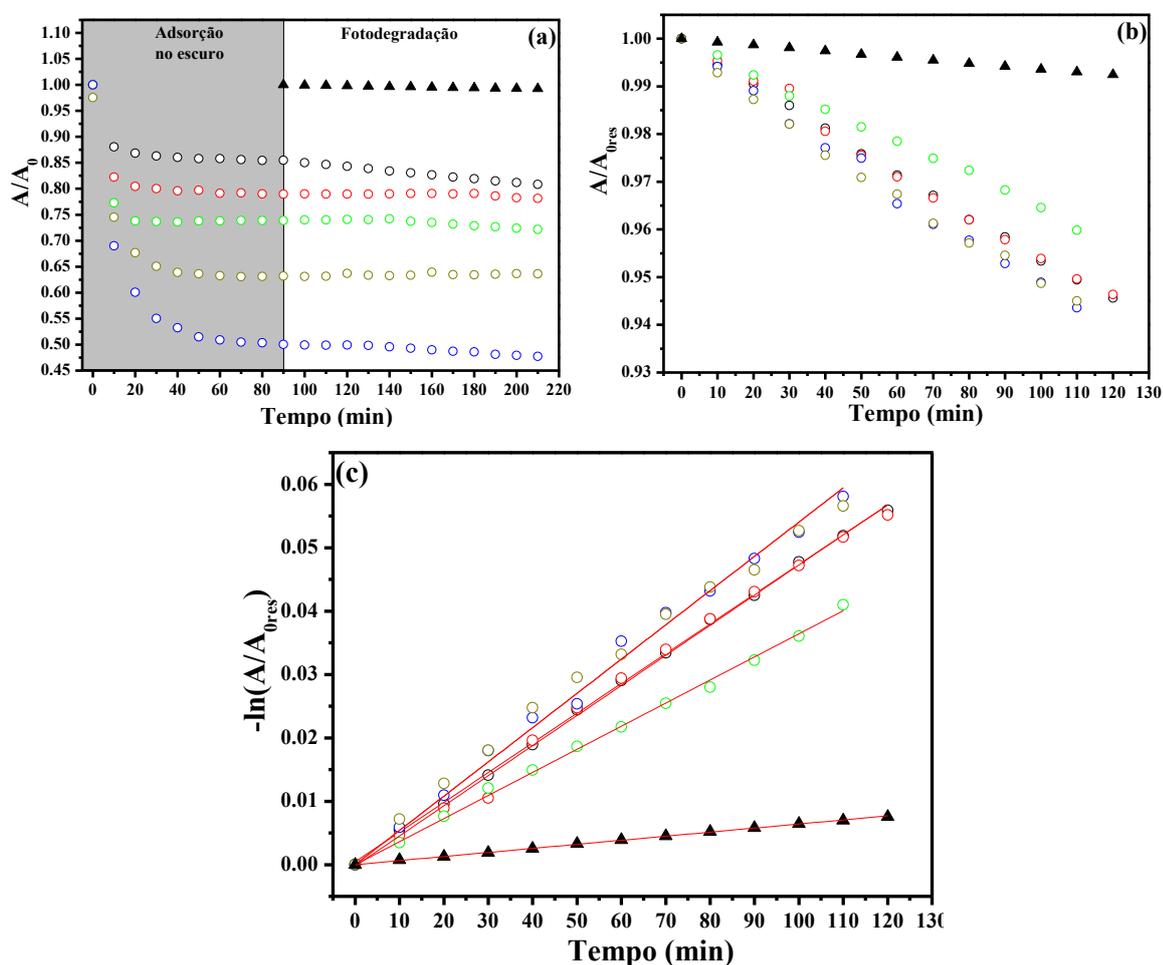


FONTE: O autor, 2018.

Observa-se que a porcentagem de adsorção aumenta com o aumento do número de bicamadas. Os filmes contendo 5, 10, 15, 20 e 25 bicamadas apresentaram adsorções de aproximadamente 14, 19, 24, 49 e 36%, respectivamente.

Com o tratamento dos dados de absorvância foi possível obter os gráficos de A/A_0 e A/A_{0res} , apresentados nas Figuras 49a e 49b, respectivamente. Os valores de k_{obs} para os filmes foram obtidos de maneira similar aos valores obtidos para os compósitos particulados, ou seja, a partir dos gráficos de $-\ln(A/A_{0res})$, Figura 49c, e assim foram estimadas também as velocidades de degradação do corante, assim como as eficiências fotônicas (ζ) após 120 min de irradiação.

Figura 49 – Gráficos de A/A_0 (a), A/A_{0res} (b) e $-\ln(A/A_{0res})$ (c) em função do tempo para as amostras: (\blacktriangle) solução sem fotocatalisador e com os filmes de $TiO_2(ac)/WO_3(bas)$: (\circ) 5, (\circ) 10, (\circ) 15, (\circ) 20 e (\circ) 25 bicamadas.



FONTE: O autor, 2018.

Assim como para os materiais particulados, os valores de k_{obs} , velocidade (v), as intensidades da luz utilizada na fotodegradação (I), as porcentagens de adsorção, fotodegradação e remoção total, e a eficiência fotônica (ζ) de degradação do corante azul de

metileno para a solução sem e com os diferentes filmes fotocatalisadores foram obtidos, conforme Tabela 7.

Tabela 7: Valores de k_{obs} , velocidade, intensidade da luz, porcentagem de adsorção, fotodegradação e remoção total e eficiência fotônica para a fotodegradação de azul de metileno sem catalisador e para os diferentes filmes.

Amostra	k_{obs} (s^{-1})	v ($mol\ s^{-1}$)	Intensidade da luz (Einstein s^{-1})	Adsorção (%)	Fotodegradação (%)	Remoção total (%)	ξ (%)
Sem catalisador	$1,1 \times 10^{-6}$	$4,3 \times 10^{-14}$	$4,6 \times 10^{-10}$	–	9	9	0,01
5 bicamadas	$7,8 \times 10^{-6}$	$3,1 \times 10^{-13}$	$4,6 \times 10^{-10}$	14	8	22	0,06
10 bicamadas	$7,9 \times 10^{-6}$	$3,1 \times 10^{-13}$	$4,6 \times 10^{-10}$	19	8	27	0,07
15 bicamadas	$6,0 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-13}$	$4,6 \times 10^{-10}$	24	7	31	0,07
20 bicamadas	$9,0 \times 10^{-6}$	$3,6 \times 10^{-13}$	$4,6 \times 10^{-10}$	49	8	57	0,08
25 bicamadas	$9,1 \times 10^{-6}$	$3,6 \times 10^{-13}$	$4,6 \times 10^{-10}$	36	8	44	0,08

FONTE: O autor, 2018.

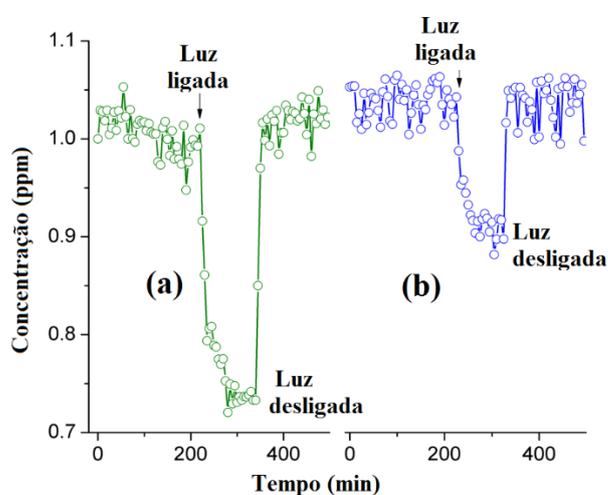
Observa-se a partir da tabela, que a adsorção dos filmes aumenta com o aumento de bicamadas, porém os dados de fotodegradação do azul de metileno permanece praticamente constante com o aumento do número de bicamadas, como observado pelos valores de eficiências fotônicas. Tal fato sugere que a degradação do MB ocorre apenas nas camadas superficiais do filme, o que pode ser explicado pela elevada homogeneidade e compactação dos filmes, e também pelo fato de serem filmes extremamente finos e nanoporosos.

4.2.2. Atividade fotocatalítica frente ao gás acetaldeído

Para a oxidação do gás acetaldeído foi utilizado o filme de $TiO_2(ac)/WO_3(bas)$ contendo 30 bicamadas e, como base de comparação, foi utilizado também um filme de $TiO_2(ac)/TiO_2(bas)$ também contendo 30 bicamadas. Tais dados inclusive já foram publicados em revista de auto fator de impacto (*ACS Applied Materials & Interfaces*). A atividade fotocatalítica dos filmes frente a oxidação do acetaldeído também foi obtida sob irradiação UVA conforme apresentando na Figura 50. Os testes foram realizados com concentração inicial de acetaldeído de 1 e 5 ppm nas quais foi aplicada uma irradiação UVA de $1\ mW\ cm^{-2}$. Na presença dos filmes LBL de óxidos metálicos, as velocidades de fotodegradação

aumentam à medida que a concentração inicial de acetaldeído é aumentada de 1 a 5 ppm, (Tabela 8). Sob a condição de irradiação empregada, esse comportamento pode ser explicado pela maior difusão/adsorção de CH_3CHO na estrutura nanoporosa dos filmes, o que aumenta a ocorrência de reações em cadeia radical. Em tais reações, buracos foto gerados ou radicais HO^\bullet reagem com acetaldeído para produzir radicais orgânicos capazes de degradar outras moléculas de acetaldeído.

Figura 50 – Perfil da fotodegradação do CH_3CHO ($[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 1\text{ ppm}$) sob irradiação UVA (1 mW cm^{-2}) na presença dos filmes de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$ e $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ ambos com 30 bicamadas.



FONTE: Patrocínio, 2014.

Tabela 8: Velocidades e eficiências fotônicas dos filmes finos de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$ e $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ frente a degradação do acetaldeído.

Filme	$[\text{CH}_3\text{CHO}]_0$ (ppm)	Velocidade (v) ($10^{-10}\text{ mol s}^{-1}$)	Eficiência fotônica (ξ) (%)
$\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$	$1,00 \pm 0,02$	0,9	0,8
	$5,00 \pm 0,05$	2,1	1,7
$\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$	$1,00 \pm 0,02$	1,7	0,8
	$5,00 \pm 0,05$	2,8	2,3

FONTE: Patrocínio, 2014.

O filme de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ contendo 30 bicamadas apresentou, na degradação de CH_3CHO com concentração inicial de 1 ppm, eficiência fotônica aproximadamente 2 vezes

maior que o filme de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$, 1,5 e 0,8% respectivamente. Para as duas concentrações de acetaldeído investigadas, os filmes LBL $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ exibiram maiores eficiências fotônicas e velocidades de degradação do que as dos filmes de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$.

Além da atividade fotocatalítica do filme, foi avaliada também a sua molhabilidade ou hidrofiliicidade a partir de medidas de ângulo de contato antes e após 30 min de irradiação UVA apresentados na Figura 51. Os dados da Tabela 9 mostra que ambos os filmes apresentaram ângulos de contatos muito pequenos quando comparados com o FTO limpo antes mesmo da irradiação. Após os 30 min de irradiação com a luz UVA, o ângulo de contato da gota de H_2O na superfície domanteve-se inalterado enquanto nos filmes de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$ e $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ houve uma redução para valores $< 5^\circ$.

Figura 51 – Medidas do ângulo de contato da água para o FTO limpo, filmes de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$ e $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$.



FONTE: Patrocínio, 2014.

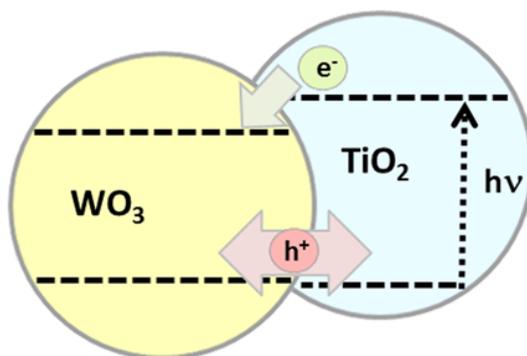
Tabela 9: Ângulos de contato da água para o FTO limpo e para os filmes de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$ e $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ antes e após 30 min de irradiação UVA.

Substrato	Ângulo de contato de água (graus)	
	Antes da irradiação	Após a irradiação
	UVA	UVA
FTO limpo	69 ± 3	69 ± 3
$\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$	12 ± 2	< 5
$\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$	9 ± 1	< 5

FONTE: Patrocínio, 2014.

A hidrofiliçidade de filmes formados pela técnica LBL está relacionada com o efeito “*nanowicking*” que está baseado no tamanho das partículas dos óxidos e na rede nanoporosa 3D dos filmes, na qual as moléculas de água se infiltram rapidamente (CEBECI *et al.*, 2006). Além disso, a irradiação UVA gerou nos filmes um estado de superhidrofiliçidade que durou por aproximadamente 96 horas de armazenamento em ambiente escuro. Dada a similaridade das propriedades ópticas e morfológicas entre os dois filmes, a atividade fotocatalítica aprimorada do filme $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ está diretamente relacionada à separação mais eficiente entre os elétrons e os buracos foto gerados. Nos filmes LBL de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$, o crescimento das camadas seguido pelo aquecimento pós-tratamento permite a interconexão eficiente entre as nanopartículas de óxido para produzir heterojunções em nanoescala. A excitação dos filmes pela irradiação UV(A) produz pares elétron/buracos, e a menor banda de condução do WO_3 atua como uma armadilha de elétrons enquanto os buracos estão livres para se moverem dentro das bandas de valência de ambos os óxidos conforme esquema proposto na Figura 52. Tal fato diminui a recombinação em relação aos filmes de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$, produzindo assim mais radicais reativos na superfície do filme. A razão molar entre o W(VI) e o Ti(IV) também influencia na eficiência fotocatalítica dos filmes. Uma maior porcentagem de W(IV) nos filmes favorece o fenômeno do fotocromismo, que está relacionado com a acumulação de elétrons na banda de condução do WO_3 , o que diminui a atividade fotocatalítica dos mesmos devido ao fato de a banda de condução do WO_3 ser muito positiva para a reduzir moléculas de O_2 em radicais superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet-}$), além de os elétrons acumulados poderem reagir com os radicais HO^\bullet gerando ânions OH^- (DEPERO *et al.*, 1996; CHENG *et al.*, 2008; RIBONI *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2013).

Figura 52 – Esquema proposto da eficiência de separação dos pares elétron/buraco foto gerados para o filme de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$.



FONTE: Patrocínio, 2014.

Nenhum fotocromismo foi observado nos filmes LBL de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$, o que implica numa limitada acumulação de elétrons na banda de condução do WO_3 devido à baixa quantidade de W(VI) na estrutura do filme. Yang et al. reportaram um efeito semelhante para compostos de TiO_2/WO_3 com diferentes teores de WO_3 onde observaram melhorias na atividade fotocatalítica para filmes com baixas razões molares W(VI)/Ti(IV) . Assim, a fotoexcitação de filmes LBL $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ deve ser seguida pela transferência de elétron das nanopartículas de TiO_2 para as de WO_3 , o que diminui a recombinação de carga, permitindo a produção de mais radicais HO^\bullet pela reação dos buracos foto gerados com água adsorvida, melhorando assim, a atividade fotocatalítica.

A relação W(VI)/Ti(IV) adequada, juntamente com as partículas nanométricas, promove uma separação de carga mais eficiente do que em filmes de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$, sem a ocorrência do efeito fotocromico. A fotoatividade dos filmes de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$, frente a irradiação na região do visível, foi avaliada usando uma fonte de LED de 420 nm (1 mW cm^{-2}), no entanto, nenhuma degradação de acetaldeído foi observada. Este comportamento pode estar associado à baixa absorção de luz neste comprimento de onda da irradiação devido à baixa quantidade de WO_3 nos mesmos. Adicionalmente, os filmes LBL exibem super-hidrofilicidade sob irradiação UV(A), o que é uma propriedade desejada para a aplicação dos filmes em superfícies autolimpantes.

5. Conclusões

A síntese dos óxidos pelo método sol-gel resultou em materiais com boas propriedades ópticas, eletrônicas e morfológicas. Os materiais particulados preparados foram caracterizados e apresentaram-se nas formas cristalinas anatase com resquício de broquita para o TiO_2 , enquanto que foram observadas as fases monoclinica e hexagonal para o WO_3 e para o compósito 1:1, respectivamente. A síntese dos compósitos sem a passagem pela resina de troca iônica resulta apenas na formação de tungstato de sódio nos compósitos e a ausência de qualquer fase cristalina de WO_3 . A partir das caracterizações, foi observado que a presença do WO_3 altera as propriedades morfológicas, ópticas e eletrônicas do TiO_2 , e tais alterações estão diretamente relacionadas à quantidade de WO_3 na amostra. Morfológicamente, foi observado que o TiO_2 se apresenta como material mesoporoso com elevada área superficial, enquanto que o WO_3 apresenta-se como microporoso com pequena área superficial. A inserção do WO_3 gerou mudanças consideráveis nas propriedades do TiO_2 conforme observado por

deslocamentos nos picos de DRX, nas vibrações e nas energias das ligações. Tal fato sugere uma possível dopagem de íons W^{+6} na rede do TiO_2 . Um aumento significativo nas áreas superficiais dos compósitos de TiO_2/WO_3 4:1, 10:1 e 20:1 também foi observado, enquanto que a amostra 1:1 apresentou uma diminuição na área superficial. Com isso, esperava-se também que a atividade fotocatalítica frente a degradação do *MB* do compósito 1:1 fosse inferior aos demais, porém tal fato não foi verificado.

Na degradação do corante *MB*, todos os compósitos apresentaram uma melhoria significativa nas eficiências fotônicas quando comparados com o TiO_2 , aproximadamente o dobro, porém essa melhoria não foi diretamente proporcional à proporção de WO_3 inserida. Quanto maior a proporção de WO_3 na amostra, melhor a adsorção do fotocatalisador, conforme observado para os compósitos 1:1 e 4:1 cujas porcentagens de adsorção do corante foram de 78 e 91%, respectivamente. Já a menor proporção de WO_3 na amostra melhora a atividade fotocatalítica do mesmo, conforme observado para a amostra 40:1 cuja eficiência fotônica foi de 0,16%, frente a 0,06% do TiO_2 , ou seja, um aumento de aproximadamente 166%. A presença do WO_3 nos compósitos, faz com que a velocidade de recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados na superfície dos óxidos diminua, fazendo com que uma maior população de elétrons permaneça disponível na banda de condução dos mesmo para realizarem reações de redução e assim, deixando os buracos livres para a produção de radicais HO^\bullet capazes de degradar o corante. Já frente a degradação do gás acetaldeído, o compósito 4:1 apresentou maior eficiência fotônica, duas vezes maior que os demais. Tal fato está associado também à adsorção do gás no material, visto que a degradação do gás acetaldeído ocorre pela oxidação/redução direta da espécie orgânica, com uma participação menor das espécies reativas de oxigênio.

A técnica *layer-by-layer* foi aplicada com sucesso para produzir filmes finos de $TiO_2(ac)/WO_3(bas)$ contendo 5, 10, 15, 20, 25 e 30 bicamadas com atividade fotocatalítica aprimorada. Os filmes foram produzidos por imersões alternativas dos substratos em sóis de nanopartículas de TiO_2 (pH = 2) e WO_3 (pH = 10), levando à produção de filmes com elevada razão molar $Ti(IV)/W(VI)$. A atividade fotocatalítica dos filmes de $TiO_2(ac)/WO_3(bas)$ também foi avaliada em relação à degradação do corante *MB* e do gás acetaldeído. Para a degradação do corante, foram utilizados os filmes de 5 a 25 bicamadas, sendo que o filme contendo 20 bicamadas apresentou maior adsorção (49%). Já as eficiências fotônicas dos filmes, embora apresentaram uma melhoria significativa em relação à fotodegradação do

corante sem fotocatalisador, não sofreram variações com o aumento do número de bicamadas, o que pode ser explicado pela elevada compactação, assim como pela pequena quantidade de material (TiO_2 e WO_3) necessários para a produção dos filmes. Sendo assim, conclui-se que o processo de degradação nos filmes finos ocorre apenas nas últimas camadas do mesmo, o que faz com que o filme contendo 5 bicamadas seja o melhor para esse tipo de aplicação. Já frente a degradação do gás acetaldeído, o filme de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$ contendo 30 bicamadas foi utilizado e comparado a outro filme composto por apenas TiO_2 . As eficiências fotônicas determinadas para o filme contendo WO_3 são superiores às dos filmes de $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$. Os resultados mostram que as nanopartículas de WO_3 realizam um papel eficiente como armadilhas de elétrons capazes de diminuir a taxa de recombinação eletrônica. A deposição pela técnica de automontagem leva à formação de filmes altamente homogêneos constituídos por heterojunções em nanoescala responsáveis pela eficiente separação de cargas. A atividade fotocatalítica relativamente alta, juntamente com as boas propriedades ópticas e também a super-hidrofilicidade, tornam tais filmes adequados para aplicações como superfícies autolimpantes em janelas, telhados, paredes e assim por diante.

6. Referências

AHMADI, K. *et al.* Synthesis and characterization of ZnO/TiO₂ composite core/shell nanorod arrays by sol-gel method for organic solar cell applications. **Bulletin of Materials Science**, v. 38, n. 3, p. 617-623, 2015, <https://doi.org/10.1007/s12034-015-0898-8>.

AKURATI, K. K. *et al.* Flame-made WO₃/TiO₂ nanoparticles: Relation between surface acidity, structure and photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, n. 1, p. 53-62, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.09.036>.

ALDERETE, T. L. *et al.* Ambient and Traffic-Related Air Pollution Exposures as Novel Risk Factors for Metabolic Dysfunction and Type 2 Diabetes. **Current Epidemiology Reports**, 2018, <https://doi.org/10.1007/s40471-018-0140-5>.

BAJT, O.; MAILHOT, G.; BOLTE, M. Degradation of dibutyl phthalate by homogeneous photocatalysis with Fe(III) in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 33, n. 3, p. 239-248, 2001, [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00179-5](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00179-5).

BAKER, A. P.; HODGSON, S. N. B.; EDIRISINGHE, M. J. Production of tungsten oxide coatings, via sol-gel processing of tungsten anion solutions. **Surface and Coatings Technology**, v. 153, n. 2, p. 184-193, 2002, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01673-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01673-5).

BAMWENDA, G. R.; ARAKAWA, H. The visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders. **Applied Catalysis A: General**, v. 210, n. 1, p. 181-191, 2001, [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00796-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00796-1).

BARBÉ, C. J. *et al.* Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 12, p. 3157-3171, 1997, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03245.x>.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951, <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>.

BIANCHI, C. L. *et al.* Photocatalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: Comparison between nano and micro-sized TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 146, p. 123-130, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.047>.

BLANCO, J. *et al.* **Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte.** 2001a. Disponível em: <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/entrega.asp?IdEntrega=2958>. Acesso em 24/09/2018.

BREEDON, M. *et al.* Synthesis of Nanostructured Tungsten Oxide Thin Films: A Simple, Controllable, Inexpensive, Aqueous Sol–Gel Method. **Crystal Growth & Design**, v. 10, n. 1, p. 430-439, 2010, <https://doi.org/10.1021/cg9010295>.

BRINKER, C. J. *et al.* Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing. **Gulf Professional Publishing**, 1990.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938, <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.

CEBECI, F. Ç. *et al.* Nanoporosity-Driven Superhydrophilicity: A Means to Create Multifunctional Antifogging Coatings. **Langmuir**, v. 22, n. 6, p. 2856-2862, 2006, <https://doi.org/10.1021/la053182p>.

CHENG, P. *et al.* Titania surface modification and photovoltaic characteristics with tungsten oxide. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 11, p. 3391-3396, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.11.018>.

CHENG, X. F. *et al.* Enhanced photoelectrocatalytic performance of Zn-doped WO₃ photocatalysts for nitrite ions degradation under visible light. **Chemosphere**, v. 68, n. 10, p. 1976-1984, 2007, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.02.010>.

CHOI, W.; TERMIN, A.; HOFFMANN, M. R. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 51, p. 13669-13679, 1994, <https://doi.org/10.1021/j100102a038>.

CIEŚLA, P. *et al.* Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 224, n. 1, p. 17-33, 2004, <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.08.043>.

CIHLAR, J. *et al.* Biphasic anatase-brookite nanoparticles prepared by sol–gel complex synthesis and their photocatalytic activity in hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 7, p. 2950-2962, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.008>.

CRISTINO, V. *et al.* Some aspects of the charge transfer dynamics in nanostructured WO₃ films. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 8, p. 2995-3006, 2016, <https://doi.org/10.1039/C5TA06887H>.

DANIEL, M. F. *et al.* Infrared and Raman study of WO₃ tungsten trioxides and WO₃, xH₂O tungsten trioxide hydrates. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 67, n. 2, p. 235-247, 1987, [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90359-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90359-8).

DEPERO, L. E. *et al.* Structural Studies of Tungsten–Titanium Oxide Thin Films. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 121, n. 2, p. 379-387, 1996, <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0051>.

DEVI, L. G. *et al.* Influence of Mn²⁺ and Mo⁶⁺ dopants on the phase transformations of TiO₂ lattice and its photo catalytic activity under solar illumination. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 6, p. 794-798, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.11.041>.

DO PRADO, N. T.; OLIVEIRA, L. C. A. Nanostructured niobium oxide synthesized by a new route using hydrothermal treatment: High efficiency in oxidation reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 205, p. 481-488, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.067>.

EL-SHEIKH, S. M. *et al.* Visible light activated carbon and nitrogen co-doped mesoporous TiO₂ as efficient photocatalyst for degradation of ibuprofen. **Separation and Purification Technology**, v. 173, p. 258-268, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.034>.

FEDERICO, S. *et al.* Kinetic Study of Acetaldehyde Degradation Applying Visible Light Photocatalysis. **Chemical Engineering & Technology**, v. 39, n. 1, p. 166-174, 2016, <https://doi.org/10.1002/ceat.201500507>.

FLAUZINO NETO, W. P. *et al.* Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 480-488, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.041>.

FRANÇA, M. D. *et al.* Efficient Mineralization of Paracetamol Using the Nanocomposite TiO₂/Zn(II) Phthalocyanine as Photocatalyst. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, p. 1094-1102, 2016, <http://doi.org/10.5935/0103-5053.20160007>.

FRIEDMANN, D. *et al.* Heterogeneous photocatalytic organic synthesis: state-of-the-art and future perspectives. **Green Chemistry**, v. 18, n. 20, p. 5391-5411, 2016, <https://doi.org/10.1039/C6GC01582D>.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972, <https://doi.org/10.1038/238037a0>.

GAYA, U. I. Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids. **Springer Science & Business Media**, 2013, <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7775-0>.

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, [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90199-3](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90199-3).

GERO, D. An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly. Von A. Ulman. Academic Press. **Angewandte Chemie**, v. 104, n. 4, p. 498-499, 1992, <https://doi.org/10.1002/ange.19921040445>.

GERO, D.; JONG-DAL, H. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, 1 consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces. **Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia**, v. 46, n. 1, p. 321-327, 1991, <https://doi.org/10.1002/masy.19910460145>.

GOTIĆ, M. *et al.* Synthesis of tungsten trioxide hydrates and their structural properties. **Materials Science and Engineering: B**, v. 77, n. 2, p. 193-201, 2000, [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(00\)00488-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(00)00488-8).

GRANQVIST, C. G. Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993–1998. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 60, n. 3, p. 201-262, 2000, [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(99\)00088-4](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(99)00088-4).

GRATZEL, M. **Energy Resources through Photochemistry and Catalysis**. Elsevier Science, 2012.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 86, n. 10, p. 957-957, 1982, <https://doi.org/10.1002/bbpc.19820861019>.

GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route. **Central European Journal of Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 279-294, 2012, <https://doi.org/10.2478/s11532-011-0155-y>.

GUPTA, V. K. *et al.* Removal of Rhodamine B, Fast Green, and Methylene Blue from Wastewater Using Red Mud, an Aluminum Industry Waste. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 7, p. 1740-1747, 2004, <https://doi.org/10.1021/ie034218g>.

GYÖRGY, E.; PÉREZ DEL PINO, A. Tunable optical and nano-scale electrical properties of WO₃ and Ag-WO₃ nanocomposite thin films. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 10, p. 3560-3567, 2011, <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5269-2>.

HAGGERTY, J. E. S. *et al.* High-fraction brookite films from amorphous precursors. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 15232, 2017, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15364-y>.

HAIDONG, Z. *et al.* Nanostructured Tungsten Oxide – Properties, Synthesis, and Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 12, p. 2175-2196, 2011, <https://doi.org/10.1002/adfm.201002477>.

HAUCHECORNE, B. *et al.* Elucidating the photocatalytic degradation pathway of acetaldehyde: An FTIR in situ study under atmospheric conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 3, p. 630-638, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.06.026>.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990, <https://doi.org/10.1021/cr00099a003>.

HO, C.-T. *et al.* Formation of Sol–Gel-Derived TaO_xN_y Photocatalysts. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 21, p. 4721-4725, 2011, <https://doi.org/10.1021/cm2014847>.

HONG, S. J. *et al.* Size effects of WO₃ nanocrystals for photooxidation of water in particulate suspension and photoelectrochemical film systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 8, p. 3234-3242, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.02.006>.

HORE, S. *et al.* Acid versus base peptization of mesoporous nanocrystalline TiO₂ films: functional studies in dye sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 412-418, 2005, <https://doi.org/10.1039/B407963A>.

HORIKAWA, T.; DO, D. D.; NICHOLSON, D. Capillary condensation of adsorbates in porous materials. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 169, n. 1, p. 40-58, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.08.003>.

HOUAS, A. *et al.* Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n. 2, p. 145-157, 2001, [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00276-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00276-9).

IBHADON, A.; FITZPATRICK, P. **Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications**. p. 189-218, 2013, <https://doi.org/10.3390/catal3010189>.

JAISSWAL, R. *et al.* Copper and Nitrogen co-doped TiO₂ photocatalyst with enhanced optical absorption and catalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 168, p. 333-341, 2015, <https://doi.org/10.1021/ja00067a063>.

JAISSWAL, R. *et al.* Copper and Nitrogen co-doped TiO₂ photocatalyst with enhanced optical absorption and catalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 168-169, p. 333-341, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.053>.

JEFFERY, G. A. Elements of x-ray diffraction (Cullity, B. D.). **Journal of Chemical Education**, v. 34, n. 4, p. A178, 1957, <https://doi.org/10.1021/ed034pA178>.

JIANG, P. *et al.* An easily sedimentable and effective TiO₂ photocatalyst for removal of dyes in water. **Separation and Purification Technology**, v. 122, p. 128-132, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.10.048>.

JIN, C. *et al.* Structure and photoluminescence of the TiO₂ films grown by atomic layer deposition using tetrakis-dimethylamino titanium and ozone. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, n. 1, p. 95, 2015, <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0790-x>.

JOHANSSON, M. B. *et al.* Band gap states in nanocrystalline WO₃ thin films studied by soft x-ray spectroscopy and optical spectrophotometry. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 28, n. 47, p. 475802, 2016, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/47/475802>.

KANDIEL, T. A. *et al.* Tailored Titanium Dioxide Nanomaterials: Anatase Nanoparticles and Brookite Nanorods as Highly Active Photocatalysts. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 6, p. 2050-2060, 2010, <https://doi.org/10.1021/cm903472p>.

KIRIAKIDOU, F.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes. **Catalysis Today**, v. 54, n. 1, p. 119-130, 1999, [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00174-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00174-1).

KITSIOU, V. *et al.* Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 86, n. 1, p. 27-35, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.018>.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35, n. 2, p. 402-417, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.07.009>.

KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 1, p. 253-278, 2009, <https://doi.org/10.1039/B800489G>.

KUMAR, S. G.; DEVI, L. G. Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 46, p. 13211-13241, 2011, <https://doi.org/10.1021/jp204364a>.

M., M. *et al.* A Highly Hydrophilic Thin Film Under 1 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ UV Illumination. **Advanced Materials**, v. 12, n. 24, p. 1923-1927, 2000, [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200012\)12:24<1923::AID-ADMA1923>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200012)12:24<1923::AID-ADMA1923>3.0.CO;2-#).

MACHADO, A. E. H. *et al.* Potential Applications for Solar Photocatalysis: From Environmental Remediation to Energy Conversion. In: (Ed.). **Solar Radiation**: InTech, 2012. <https://doi.org/10.5772/34849>.

MAEDA, K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 12, n. 4, p. 237-268, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.07.001>.

MEADE, C.; HEMLEY, R. J.; MAO, H. K. High-pressure x-ray diffraction of SiO₂ glass. **Physical Review Letters**, v. 69, n. 9, p. 1387-1390, 1992, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.69.1387>.

MEEK, S. J.; PITMAN, C. L.; MILLER, A. J. M. Deducing Reaction Mechanism: A Guide for Students, Researchers, and Instructors. **Journal of Chemical Education**, v. 93, n. 2, p. 275-286, 2016, <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5b00160>.

MIGAS, D. B. *et al.* Tungsten oxides. I. Effects of oxygen vacancies and doping on electronic and optical properties of different phases of WO₃. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 9, p. 093713, 2010, <https://doi.org/10.1063/1.3505688>.

MILLS, A. An overview of the methylene blue ISO test for assessing the activities of photocatalytic films. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 128, p. 144-149, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.01.019>.

MILLS, A.; HILL, C.; ROBERTSON, P. K. J. Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 237, p. 7-23, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.02.024>.

MOLINARI, A. *et al.* Degradation of emerging concern contaminants in water by heterogeneous photocatalysis with Na₄W₁₀O₃₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 9-17, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.031>.

NAZEERUDDIN, M. K. *et al.* Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 14, p. 6382-6390, 1993, <https://doi.org/10.1021/ja00067a063>.

NUNES, B. N. *et al.* Layer-by-layer assembled photocatalysts for environmental remediation and solar energy conversion. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 32, p. 1-20, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.05.002>.

OHNO, T. *et al.* Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. **Journal of Catalysis**, v. 203, n. 1, p. 82-86, 2001, <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3316>.

ORENDORZ, A. *et al.* Photoelectron spectroscopy of nanocrystalline anatase TiO₂ films. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 1, p. 85-88, 2005, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.02.002>.

PATROCINIO, A. O. T. *et al.* Layer-by-Layer TiO₂/WO₃ Thin Films As Efficient Photocatalytic Self-Cleaning Surfaces. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 19, p. 16859-16866, 2014, <https://doi.org/10.1021/am504269a>.

PATROCINIO, A. O. T. *et al.* Charge carrier dynamics and photocatalytic behavior of TiO₂ nanopowders submitted to hydrothermal or conventional heat treatment. **RSC Advances**, v. 5, n. 86, p. 70536-70545, 2015, <https://doi.org/10.1039/C5RA13291F>.

PATTERSON, A. L. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, n. 7, p. 2030-2031, 1955, <https://doi.org/10.1021/ja01612a110>.

PAULA, L. *et al.* New layer-by-layer Nb₂O₅-TiO₂ film as an effective underlayer in dye-sensitised solar cells. **Rsc Advances**, v. 4, n. 20, p. 10310-10316, 2014, <https://doi.org/10.1039/C4RA00058G>.

PESCI, F. M. *et al.* Charge Carrier Dynamics on Mesoporous WO₃ during Water Splitting. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 15, p. 1900-1903, 2011, <https://doi.org/10.1021/jz200839n>.

POPE, I. C. *et al.* Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. **JAMA**, v. 287, n. 9, p. 1132-1141, 2002, <https://doi.org/10.1001/jama.287.9.1132>.

QIN, Y. *et al.* Sol-hydrothermal synthesis of TiO₂:Sm³⁺ nanoparticles and their enhanced photovoltaic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 686, p. 803-809, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.179>.

REYES-CORONADO, D. *et al.* Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**, v. 19, n. 14, p. 145605, 2008, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/14/145605>.

RIBONI, F. *et al.* WO₃-TiO₂ vs. TiO₂ photocatalysts: effect of the W precursor and amount on the photocatalytic activity of mixed oxides. **Catalysis Today**, v. 209, p. 28-34, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.01.008>.

RIYAPAN, S. *et al.* Preparation of improved Ag–Pd/TiO₂ catalysts using the combined strong electrostatic adsorption and electroless deposition methods for the selective hydrogenation of acetylene. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 14, p. 5608-5617, 2016, <https://doi.org/10.1039/C6CY00121A>.

SAKTHIVEL, S. *et al.* Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst. **Water Research**, v. 38, n. 13, p. 3001-3008, 2004, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.04.046>.

SANJINÉS, R. *et al.* Electronic structure of anatase TiO₂ oxide. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 6, p. 2945-2951, 1994, <https://doi.org/10.1063/1.356190>.

SANO, T. *et al.* Photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde on TiO₂ with photodeposited metals and metal oxides. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 160, n. 1, p. 93-98, 2003, [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00226-0](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00226-0).

SANTOS, L. M. *et al.* Structural characterization of Ag-doped TiO₂ with enhanced photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 5, n. 125, p. 103752-103759, 2015, <https://doi.org/10.1039/C5RA22647C>.

SATHASIVAM, S. *et al.* Tungsten Doped TiO₂ with Enhanced Photocatalytic and Optoelectrical Properties via Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition. **Scientific Reports**, v. 5, p. 10952, 2015, <https://doi.org/10.1038/srep10952>.

SCHNEIDER, J. *et al.* Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9919-9986, 2014, <https://doi.org/10.1021/cr5001892>.

SPRINCE, H. *et al.* Protection against Acetaldehyde Toxicity in the rat by l-cysteine, thiamin and l-2-Methylthiazolidine-4-carboxylic acid. **Agents and Actions**, v. 4, n. 2, p. 125-130, 1974, <https://doi.org/10.1007/bf01966822>.

STERN, K. H. The Liesegang Phenomenon. **Chemical Reviews**, v. 54, n. 1, p. 79-99, 1954, <https://doi.org/10.1021/cr60167a003>.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62-69, 1968, [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5).

SURI, R. P. S. *et al.* Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environment Research**, v. 65, n. 5, p. 665-673, 1993, <https://doi.org/10.2175/WER.65.5.9>.

SZILÁGYI, I. M. *et al.* WO₃ photocatalysts: Influence of structure and composition. **Journal of Catalysis**, v. 294, p. 119-127, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.07.013>.

TAN, Z.; SATO, K.; OHARA, S. Synthesis of layered nanostructured TiO₂ by hydrothermal method. **Advanced Powder Technology**, v. 26, n. 1, p. 296-302, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.appt.2014.10.011>.

ULMAN, A. Part two - Langmuir - Blodgett films. In: ULMAN, A. (Ed.). **An Introduction to Ultrathin Organic Films**. San Diego: Academic Press, 1991. p.101-236. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-092631-5.50009-9>.

WU, S. *et al.* Functionalized TiO₂ Based Nanomaterials for Biomedical Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 35, p. 5464-5481, 2014, <https://doi.org/10.1002/adfm.201400706>.

XU, M. *et al.* Photodecomposition of NO_x on Ag/TiO₂ composite catalysts in a gas phase reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 181-188, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.080>.

YAKOVKIN, I. N.; GUTOWSKI, M. Driving force for the WO₃(001) surface relaxation. **Surface Science**, v. 601, n. 6, p. 1481-1488, 2007, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.01.013>.

YAN, J. *et al.* Nb₂O₅/TiO₂ heterojunctions: Synthesis strategy and photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152-153, p. 280-288, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.049>.

YANG, J. *et al.* Hydrothermal synthesis and photoelectrochemical properties of vertically aligned tungsten trioxide (hydrate) plate-like arrays fabricated directly on FTO substrates. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 34, p. 17744-17752, 2012, <https://doi.org/10.1039/C2JM33199C>.

YANG, J. *et al.* Heterostructured TiO₂/WO₃ porous microspheres: Preparation, characterization and photocatalytic properties. **Catalysis Today**, v. 201, p. 195-202, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.03.008>.

YU, W. *et al.* Direct Z-scheme g-C₃N₄/WO₃ photocatalyst with atomically defined junction for H₂ production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 219, p. 693-704, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.018>.

ZHANG, H. *et al.* Template-free facile preparation of monoclinic WO₃ nanoplates and their high photocatalytic activities. **Applied Surface Science**, v. 305, p. 274-280, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.061>.

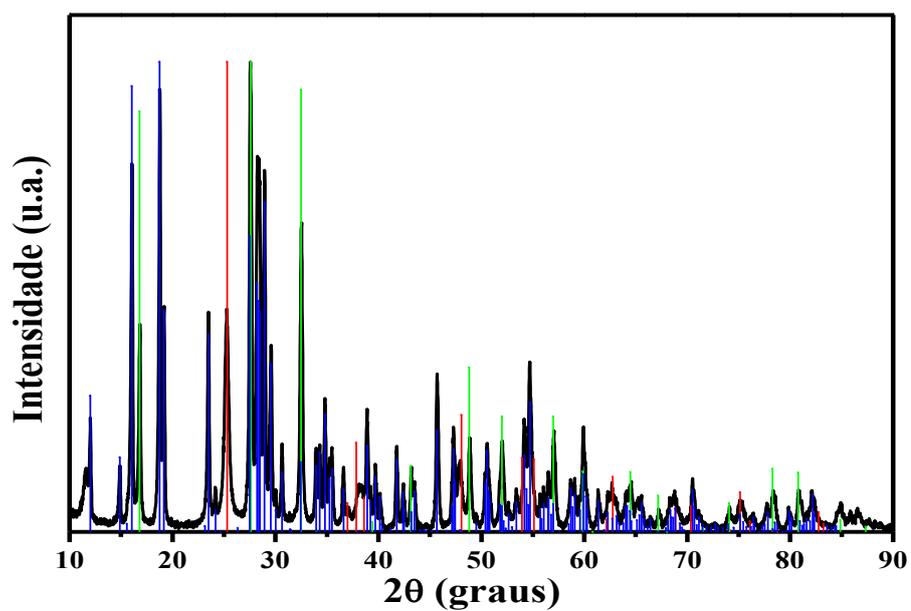
ZHANG, J. *et al.* New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 38, p. 20382-20386, 2014, <https://doi.org/10.1039/C4CP02201G>.

ZIELIŃSKA, A. *et al.* Silver-doped TiO₂ prepared by microemulsion method: Surface properties, bio- and photoactivity. **Separation and Purification Technology**, v. 72, n. 3, p. 309-318, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.03.002>.

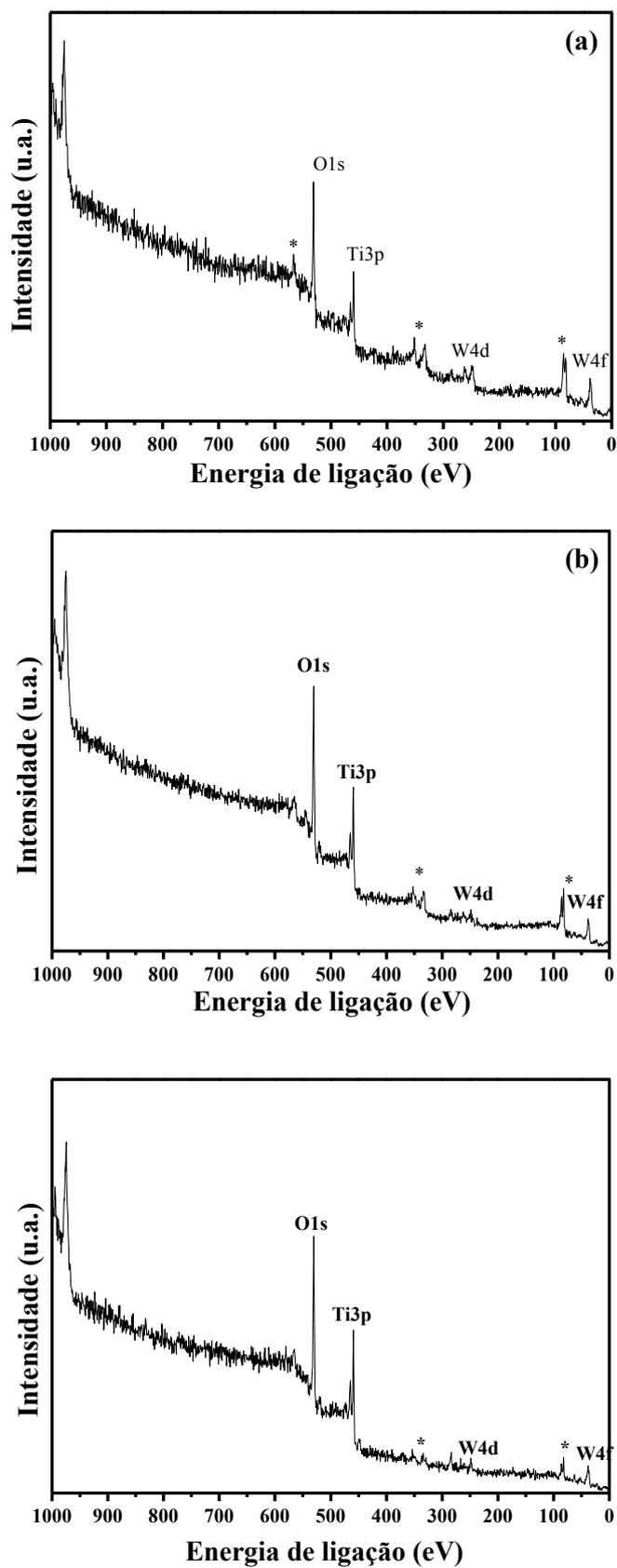
ZOU, Y. *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of chrysanthemum-like brookite TiO₂ nanostructures. **Materials Letters**, v. 132, p. 182-185, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.06.078>.

7. APÊNDICE

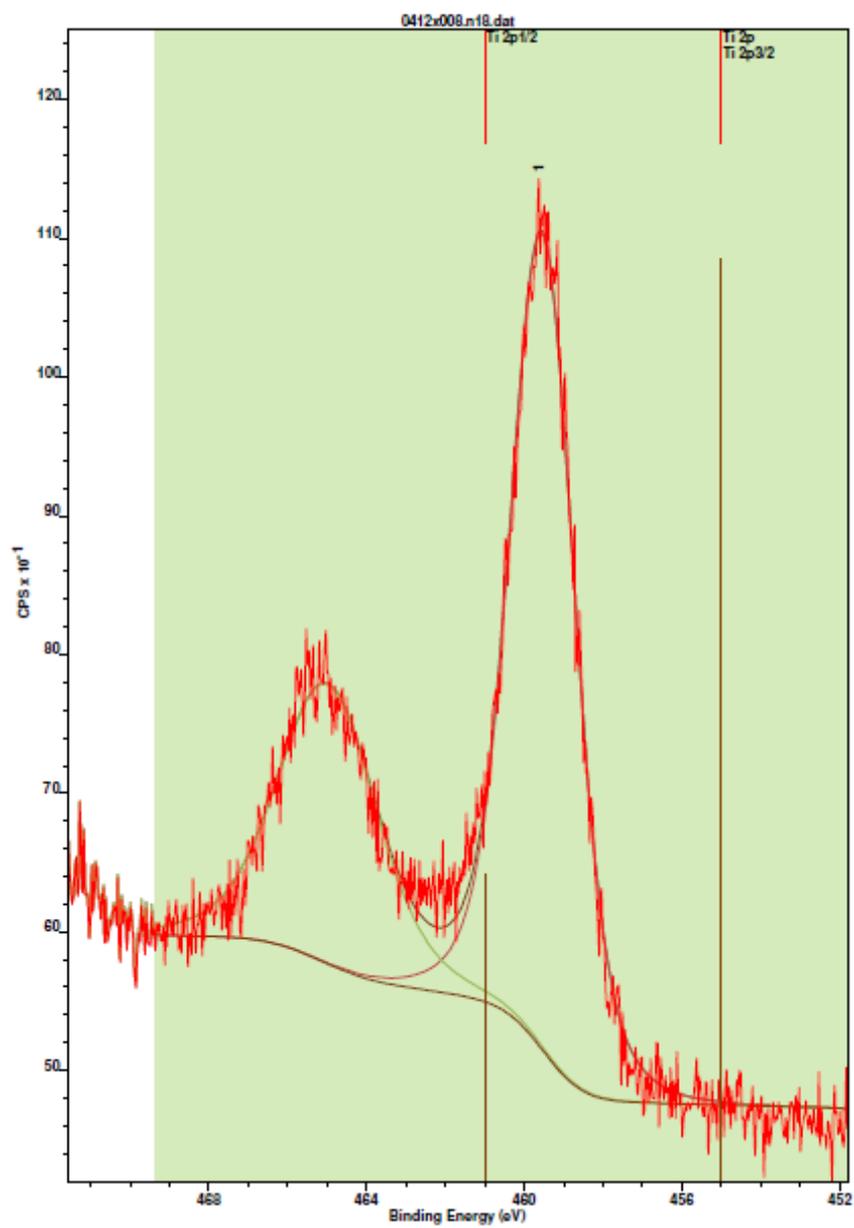
Figura 1 – Difratoograma de raios X do composto de TiO_2/WO_3 1:1, sintetizado sem a passagem pela resina. (—) Padrão cristalográfico do TiO_2 /anatase JCPDS 21-1272. (—) Padrão cristalográfico do $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$. (—) Padrão cristalográfico do NaWO_4 .



FONTE: O autor, 2018.

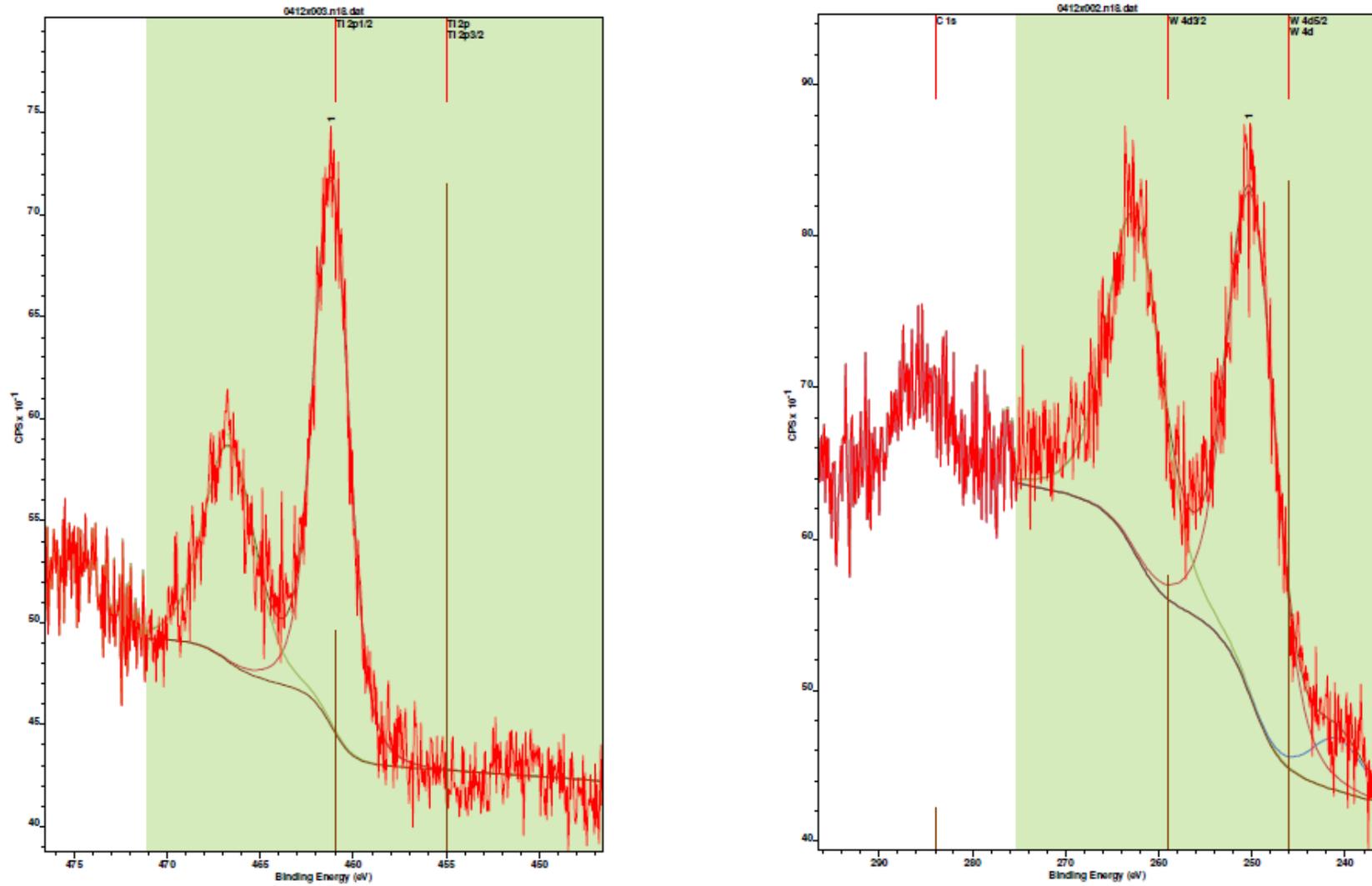
Figura 2 – Espectros de XPS para os compósitos de TiO₂/WO₃: (a) 4:1, (b) 10:1 e (c) 20:1.

FONTE: O autor, 2018.

Figura 3 – Imagem do ajuste realizado para o TiO_2 a partir do pico $\text{Ti}2p$.

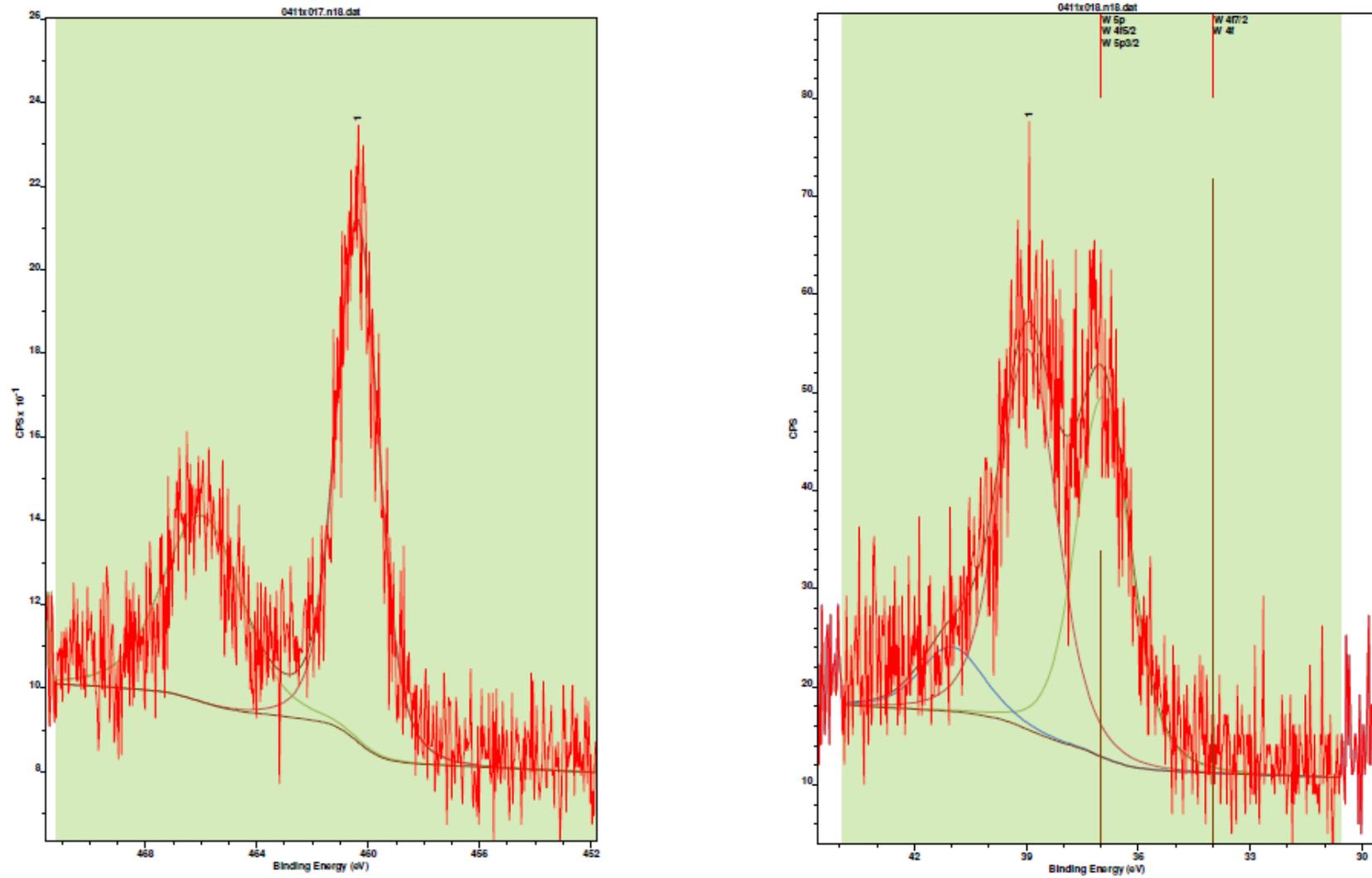
FONTE: O autor, 2018.

Figura 4 – Imagens dos ajustes realizados para o compósito 1:1 a partir dos picos Ti2p e W4d, respectivamente.



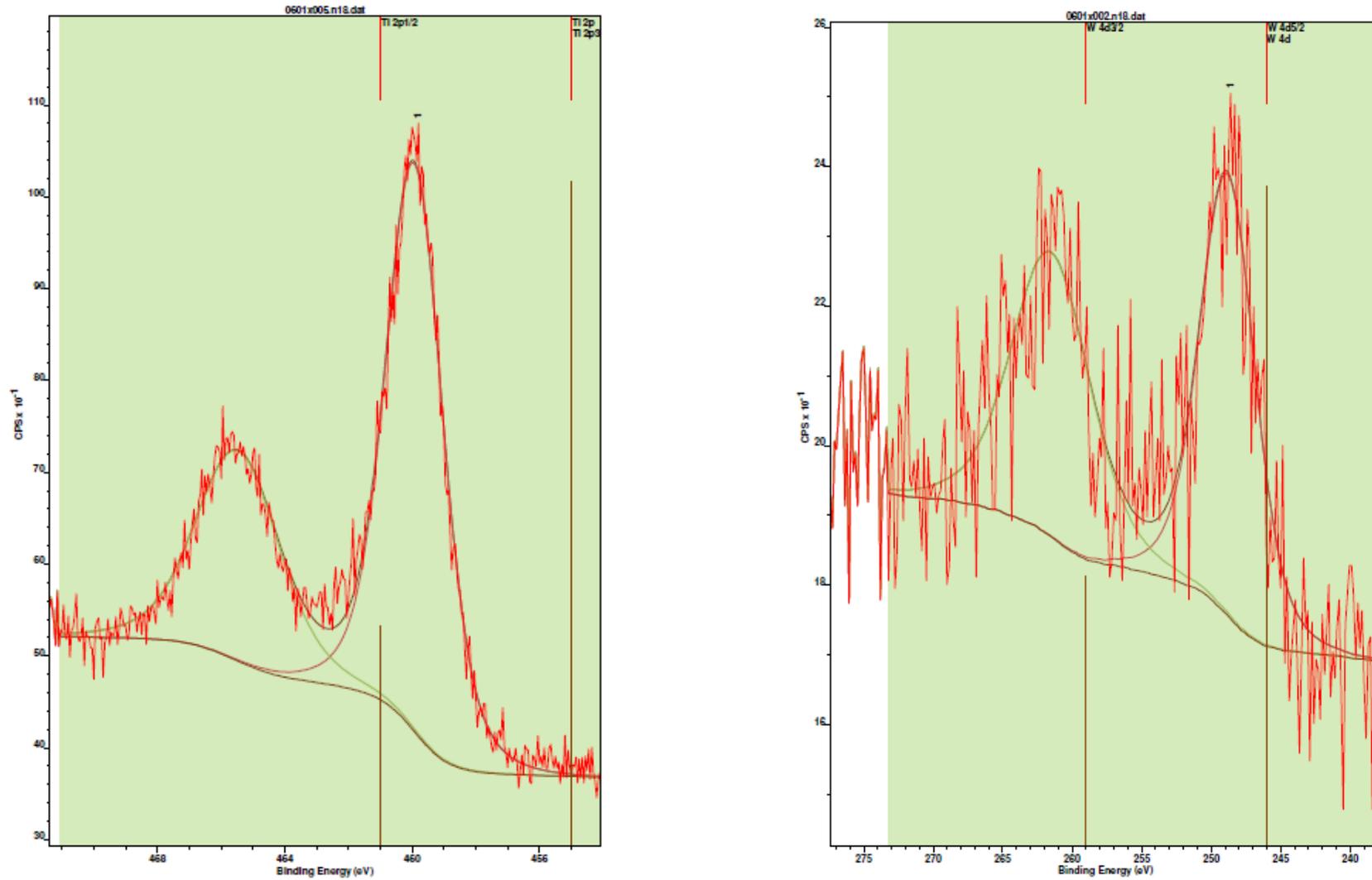
FONTE: O autor, 2018.

Figura 5 – Imagens dos ajustes realizados para o compósito 4:1 a partir dos picos Ti2p e W4f, respectivamente.



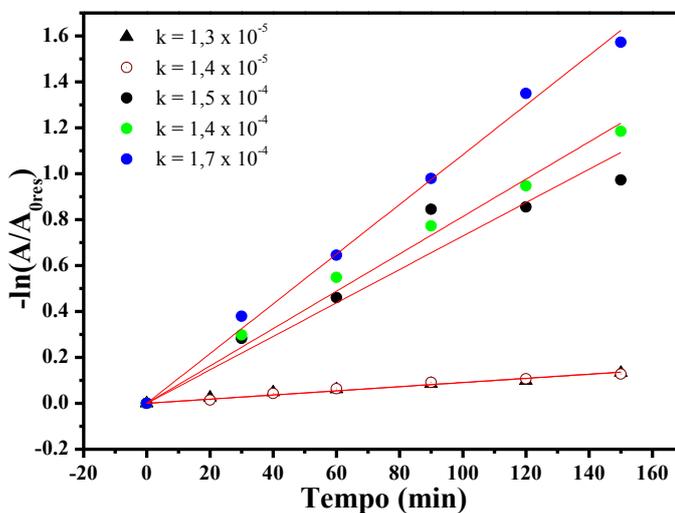
ONTE: O autor, 2018.

Figura 6 – Imagens dos ajustes realizados para o compósito 10:1 a partir dos picos Ti2p e W4d, respectivamente.



FONTE: O autor, 2018.

Figura 7 – Gráficos de $-\ln(A/A_{0res})$ para determinação dos valores de k_{obs} estimados para as amostras frente a fotodegradação do corante azul de metileno: (\blacktriangle) solução sem fotocatalisador, (\circ) WO_3 e TiO_2/WO_3 (\bullet) 1:1, (\bullet) 10:1 e (\bullet) 20:1.



FONTE: O autor, 2018.

Figura 8 – Perfil da fotodegradação do gás acetaldeído ($[CH_3CHO]_0 = 1$ ppm) sob irradiação UVA (1 mW cm^{-2}) na presença dos fotocatalisadores TiO_2/WO_3 1:1 (a), 10:1 (b), 20:1 (c) e 40:1 (d).

