

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

VERÔNICA PRADO BARBIERI LACERDA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NA ATIVIDADE  
FOTOCATALÍTICA DE SEMICONDUTORES BASEADOS NOS ÓXIDOS DE TITÂNIO (IV)  
E TUNGSTÊNIO (VI)**

UBERLÂNDIA-MG  
2018

VERÔNICA PRADO BARBIERI LACERDA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NA ATIVIDADE  
FOTOCATALÍTICA DE SEMICONDUTORES BASEADOS NOS ÓXIDOS DE  
TITÂNIO (IV) E TUNGSTÊNIO (VI)**

Trabalho de Conclusão de Curso de  
Bacharelado em Química Industrial do  
Instituto de Química da Universidade  
Federal de Uberlândia, como requisito  
para a obtenção do título de bacharel em  
Química Industrial

Orientador: Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio

UBERLÂNDIA-MG

2018

VERÔNICA PRADO BARBIERI LACERDA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NA ATIVIDADE  
FOTOCATALÍTICA DE SEMICONDUTORES BASEADOS NOS ÓXIDOS DE  
TITÂNIO (IV) E TUNGSTÊNIO (VI)**

Trabalho de Conclusão de Curso de  
Bacharelado em Química Industrial do  
Instituto de Química da Universidade  
Federal de Uberlândia, como requisito  
para a obtenção do título de bacharel  
em Química Industrial

Orientador: Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocinio

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocinio

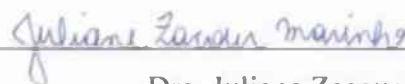
Orientador

Instituto de Química – UFU



Prof. Dr. Osmando Ferreira Lopes

Instituto de Química – UFU



Dra. Juliane Zacour Marinho

Instituto de Química - UFU

UBERLÂNDIA-MG, DEZEMBRO DE 2018.

Dedico este trabalho à minha família, que me deu todo apoio para que eu completasse essa jornada da melhor maneira possível. E aos meus amigos, que participaram de todas as etapas e que me ajudaram a conquistar meus objetivos

## AGRADECIMENTOS

Gratidão imensa aos meus pais Ana e Helder e ao meu irmão Gustavo, pois sem eles não teria chegado até aqui. Passaram-me valores e ensinamentos valiosos, para viver a vida de maneira íntegra e respeitosa. Deram-me amor, carinho e muito mais que o necessário para que eu crescesse forte e feliz, para me tornar uma pessoa que pode e vai contribuir para uma sociedade melhor.

Meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Antonio Otavio, por ter me orientado e compartilhado seus conhecimentos e amor pela ciência. Sempre admirei seu brilho nos olhos e sua paixão pela Química, tanto em ensinar quanto pesquisar. Não tenho dúvidas de que é isso que o faz ser um professor e pesquisador admirado e reconhecido nacional e internacionalmente. Um sincero agradecimento aos meus colegas de laboratório, que me ajudaram a construir esse trabalho, especialmente à Bárbara Nunes, Juliane Zacour e Leonardo Ferreira.

À Universidade Federal de Uberlândia, ao Instituto de Química e aos órgãos de fomento (PROPP/UFU, FAPEMIG e CNPq), que me proporcionaram uma educação de qualidade e me abriram diversas portas para uma carreira profissional de sucesso, me dando a oportunidade de ter um futuro próspero. A partir de agora, tenho a responsabilidade de aplicar meus conhecimentos e os aprendizados adquiridos durante os últimos anos para ajudar a melhorar e desenvolver o país.

Aos meus amigos, que estiveram comigo todos esses anos, apoiando-me e proporcionando-me momentos de alegria e equilíbrio durante essa jornada, ajudando a superar os momentos difíceis. À QuímEJ – Empresa Júnior de Soluções em Química e ao Núcleo de Empresas Juniores, que me proporcionaram um aprendizado que não tem preço, tanto pessoal quanto profissional. Pessoas importantes fizeram parte dessa caminhada e sem elas nada disso seria possível: Alan Martins, Gabriel Terra, Iana Spadini, Josiane Reis e Prof. Sidnei Gonçalves. Deixo aqui meu enorme agradecimento a todos os outros que fizeram parte dos meus times, que colaboraram para que os resultados fossem cada dia melhores e para que esse legado se perpetue e se fortaleça a cada ano.

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar a influência do tratamento térmico nas propriedades morfológicas e fotocatalíticas do  $\text{TiO}_2$  e do  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ , nas proporções molares de 1:4 e 1:40 (W:Ti). Sabe-se que o tratamento térmico influencia diretamente parâmetros como a fase cristalina, o grau de cristalinidade, porosidade e área superficial, os quais estão diretamente relacionados com a eficiência fotocatalítica dos materiais. Os óxidos foram obtidos pelo método sol-gel, seguido de tratamento hidrotermal. Posteriormente, os óxidos foram sinterizados em forno mufla em diferentes temperaturas e tempos de sinterização. A partir dos resultados obtidos com o  $\text{TiO}_2$ , foram estabelecidas as condições de tratamento do  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ . Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios-X, área superficial pelo método B.E.T. e microscopia eletrônica de varredura. Para avaliar a atividade fotocatalítica dos óxidos, foram realizados ensaios de foto-oxidação de metanol sob irradiação UV-A (315-380 nm). A formação de formaldeído ao longo do tempo de irradiação foi monitorada utilizando-se o método de Nash. O óxido que obteve a melhor eficiência fotônica foi o  $\text{TiO}_2$  sinterizado a 600 °C por 30 minutos ( $7,55 \pm 0,36 \%$ ). Em relação ao  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ , o melhor resultado foi obtido com o composto 1:40 sinterizado a 700 °C ( $1,50 \pm 0,15 \%$ ). Observou-se que para o  $\text{TiO}_2$  as misturas de fase anatase-broquita e anatase-rutilo contribuíram para o bom desempenho do material, assim como o aumento da temperatura de sinterização até 600 °C. O aumento do tempo de sinterização, no entanto, diminuiu a eficiência fotônica. No  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ , o aumento da temperatura foi prejudicial para o desempenho do material.

**Palavras chave:**  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ , sol-gel, fotocatalise, remediação ambiental.

## ABSTRACT

This work had the aim to study the influence of thermal treatment in the morphological and photocatalytic properties of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ , in molar ratios of 1:4 and 1:40 (W:Ti). It is known that thermal treatment influences directly in parameters such as crystallinity phase and grade, porosity and surface area, which are directly related with the photocatalytic efficiency of these materials. The oxides were obtained by the sol-gel method, followed by hydrothermal treatment. After, the oxides were calcinated in an oven in different temperatures and times of calcination. The conditions of the thermal treatment for the  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  were established after the results with  $\text{TiO}_2$  were obtained. The materials were characterized by X-ray diffractometry, surface area by the B.E.T. method and scanning electron microscopy. Methanol photo-oxidation tests under UV-A irradiation (315-380 nm) were run to evaluate the photocatalytic activity. The formation of formaldehyde over irradiation time was monitored using the Nash method. The oxide which had the best photonic efficiency was the  $\text{TiO}_2$  calcinated in 600 °C for 30 minutes ( $7,55 \pm 0,36 \%$ ). Among the  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ , the best result was obtained with the composite 1:40 calcinated in 700 °C ( $1,50 \pm 0,15 \%$ ). It was observed that for  $\text{TiO}_2$  the mixed crystal phases anatase-broquite and anatase-rutile contributed to a good material's performance, as well as the increase in calcination temperature till 600 °C. The increase in calcination time, however, decreased the photonic efficiency. For  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ , the increase in calcination temperature was prejudicial for material's performance.

**Keywords:**  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ , sol-gel, photocatalysis, environmental remediation.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Representações das estruturas das fases cristalinas do TiO <sub>2</sub> .....	13
<b>Figura 2</b> – Esquema representativo da formação de pares elétron-buraco no TiO <sub>2</sub> .....	14
<b>Figura 3</b> – Esquema de representação da formação de pares elétron-buraco no TiO <sub>2</sub> .....	15
<b>Figura 4</b> – Fluxograma da rota de síntese pelo método sol-gel do TiO <sub>2</sub> .....	17
<b>Figura 5</b> – Reator hidrotermal utilizado nas sínteses dos materiais. ....	17
<b>Figura 6</b> - Fluxograma da rota de síntese pelo método sol-gel do WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	18
<b>Figura 7</b> – Aparato utilizado para realização dos ensaios fotocatalíticos.....	21
<b>Figura 8</b> – Difractogramas de raios-X do TiO <sub>2</sub> sinterizado a diferentes temperaturas por 30 minutos. (A), (B) e (R) representam picos característicos das fases anatase, broquita e rutilo, respectivamente. O (*) é referente ao pico do porta amostra utilizado. ....	24
<b>Figura 9</b> – Difractogramas de raios-X do TiO <sub>2</sub> sinterizado a diferentes temperaturas por 120 minutos. (A), (B) e (R) representam picos característicos das fases anatase, broquita e rutilo, respectivamente. O (*) é referente ao pico do porta-amostra utilizado.....	25
<b>Figura 10</b> – Comparação entre o tamanho de cristalito das amostras sinterizadas por 30 e 120 minutos em função da temperatura, considerando da fase anatase. ....	26
<b>Figura 11</b> - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do TiO <sub>2</sub> sinterizado a (a) 400 °C e (b) 700 °C por 120 minutos, com aumento de 25 mil vezes. ....	27
<b>Figura 12</b> - Isotermas de adsorção do TiO <sub>2</sub> sinterizado a (a) 400 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C e (d) 700 °C por 30 minutos. ....	29
<b>Figura 13</b> – Representação dos resultados dos ensaios fotocatalíticos do TiO <sub>2</sub> sinterizado a diferentes temperaturas por 30 e 120 minutos. O gráfico mostra o aumento da concentração de formaldeído ao longo do tempo de irradiação e os espectros de absorbância do TiO <sub>2</sub> 600 °C 30 min.....	30



<b>Figura 14</b> - Relação entre eficiência fotônica, tamanho de cristalito e área superficial no TiO <sub>2</sub> sinterizado por 30 minutos. ....	32
<b>Figura 15</b> - Comparação entre a eficiência fotônica do TiO <sub>2</sub> sinterizado a diferentes temperaturas por 30 e 120 minutos.....	33
<b>Figura 16</b> - Difractogramas de raios-X do WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 1:40 sinterizado a diversas temperaturas por 60 minutos. O (*) é referente ao pico do porta-amostra utilizado.....	35
<b>Figura 17</b> – Difractogramas de raios-X do WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 1:4 sinterizado a diversas temperaturas por 60 minutos. Foi feita comparação com as fichas cristalográficas do WO <sub>3</sub> e do TiO <sub>2</sub> . O (*) é referente ao pico do porta-amostra utilizado. ....	36
<b>Figura 18</b> - Comparação entre o tamanho de cristalito do TiO <sub>2</sub> , WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 1:40 e 1:4, todos sinterizados por 60 minutos. ....	38
<b>Figura 19</b> - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 1:40 sinterizado a 800 °C por 60 minutos, com aumento de 25 mil vezes. ....	39
<b>Figura 20</b> - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 1:4 sinterizado a (a) 700 °C e (b) 800 °C por 60 minutos com aumento de 10 mil vezes. ....	40
<b>Figura 21</b> – Regiões em que foram obtidos os espectros no WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 1:40 sinterizado a 800 °C por 60 minutos.....	41
<b>Figura 22</b> – Regiões em que foram obtidos os espectros no WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 1:4 sinterizado a 700 °C por 60 minutos.....	42
<b>Figura 23</b> – Regiões em que foram obtidos os espectros no WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 1:4 sinterizado a 800 °C por 60 minutos.....	43
<b>Figura 24</b> – Representação dos resultados dos ensaios fotocatalíticos do WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 1:40 sinterizado a 700 e 800 °C por 60 minutos. O gráfico mostra o aumento da concentração de formaldeído ao longo do tempo de irradiação. ....	44

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Quantidade de precursores utilizadas nas rotas sintéticas para obtenção do WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> em diferentes proporções. ....	18
<b>Tabela 2</b> – Tamanho de cristalito do TiO <sub>2</sub> sinterizado a diferentes temperaturas por 30 e 120 minutos. ....	26
<b>Tabela 3</b> – Medidas de área superficial do TiO <sub>2</sub> sinterizado a diferentes temperaturas por 30 minutos obtidas pelo método B.E.T. ....	28
<b>Tabela 4</b> – Resultados dos ensaios fotocatalíticos do TiO <sub>2</sub> sinterizado a diferentes temperaturas por 30 e 120 minutos. ....	31
<b>Tabela 5</b> – Tamanho de cristalito do WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> sinterizado a diferentes temperaturas por 60 minutos em comparação com o TiO <sub>2</sub> puro, sinterizado nas mesmas condições de temperatura e tempo. ....	37
<b>Tabela 6</b> – Porcentagem em massa dos elementos que compõe a amostra WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 1:40 sinterizado a 800 °C por 60 minutos. ....	41
<b>Tabela 7</b> – Porcentagem em massa dos elementos que compõe a amostra WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 1:4 a 700 °C por 60 minutos. ....	42
<b>Tabela 8</b> – Porcentagem em massa dos elementos que compõe a amostra WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 1:4 800 °C por 60 minutos. ....	43
<b>Tabela 9</b> – Resultados dos ensaios fotocatalíticos do WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 1:40 sinterizado a 700 e 800 °C por 60 minutos. ....	44

## LISTA DE ABREVIACÕES

**B.E.T.** - Método Brunauer-Ermmett-Teller para análises de área superficial.

**DRX** – Difratometria de Raios-X

**DDL** – Diacetil-dihidrolutidina

**e<sup>-</sup>** - elétron

**ε** – Coeficiente de absorvidade molar

**EDS** – Espectroscopia por Energia Dispersiva

**h<sup>+</sup>** - Buraco

**h** – Constante de plank

**I<sub>0</sub>** – Intensidade de luz irradiada

**MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura

**TTIP** – Isopropóxido de Titânio

**UV-vis** – Ultravioleta e visível

**λ** – Comprimento de onda

**ξ** – Eficiência Fotônica

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVOS.....	16
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	16
3.1. OBTENÇÃO DOS MATERIAIS.....	16
3.1.1. Obtenção do TiO <sub>2</sub> .....	16
3.1.2. Obtenção do WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	17
3.2. TRATAMENTO TÉRMICO.....	18
3.3. CARACTERIZAÇÕES.....	19
3.3.1. Difratomia de Raios-X.....	19
3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	20
3.3.3. Medida da Área Superficial pelo método B.E.T.....	20
3.4. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	20
3.4.1. Ensaio fotocatalítico.....	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
4.1. INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA E TEMPO DE SINTERIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES DO TiO <sub>2</sub> .....	23
4.1.1. Difratomia de Raios-X.....	23
4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	27
4.1.3. Medida da Área Superficial – BET.....	28
4.1.4. Ensaio Fotocatalítico.....	30
4.1. INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES DO WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	34
4.1.1. Difratomia de Raios-X.....	34
4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	38
4.1.3. Ensaio Fotocatalítico.....	43
5. CONCLUSÃO.....	45
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48
8. APÊNDICE.....	51

## 1. INTRODUÇÃO

O crescimento da população, a revolução industrial e o desenvolvimento tecnológico trouxeram diversos avanços, porém esses vieram acompanhados de impactos ambientais. As indústrias, à medida que se desenvolveram, tornaram cada vez mais complexos os efluentes gerados, assim como aumentaram a emissão de gases poluentes. O aumento populacional também fez com que o volume de efluentes domésticos e de gases emitidos aumentasse, dada maior demanda por alimentos, transporte e energia. Nesse cenário, a busca e o aprimoramento de tecnologias para remediar os impactos gerados tem crescido muito nos últimos anos. A fotocatalise heterogênea tem se destacado por mostrar-se como um método promissor na purificação da água e do ar (HOFFMAN et al., 1995; RIBONI et al., 2016).

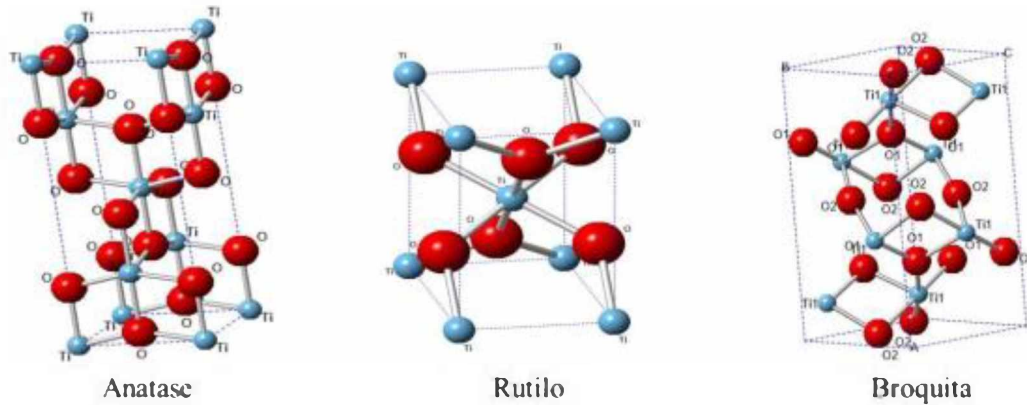
A fotocatalise heterogênea é um dos métodos com maior potencial para aproveitamento da energia luminosa, principalmente a solar. A partir de processos fotocatalíticos, essa energia limpa, renovável e ilimitada pode ser utilizada para diversas aplicações, como a produção de hidrogênio, sínteses orgânicas, células solares, superfícies auto-limpantes e anti-embaçantes, sensores para gases, dentre outras (PATROCINIO et al., 2015, NUNES et al., 2017; SANTOS, 2017).

Óxidos metálicos semicondutores têm sido largamente estudados e utilizados como fotocatalisadores. Materiais baseados no dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) tem recebido bastante atenção nas últimas décadas, desde que suas propriedades fotocatalíticas foram descritas por Fujishima e Honda, em 1972. A estabilidade química, a elevada reatividade, a fácil obtenção, a abundância, o baixo custo, a não toxicidade e as propriedades morfológicas e eletrônicas fazem com que  $\text{TiO}_2$  seja objeto de estudo de diversos pesquisadores (FUJISHIMA e HONDA, 1972; SANTOS et al., 2015; PATROCINIO et al., 2015, PAULA, 2018).

O  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor do tipo  $n$ , e suas propriedades físico-químicas e fotocatalíticas são bastante dependentes de parâmetros como fase cristalina, área superficial, tamanho de partícula e grau de cristalinidade. Em relação a fase cristalina do  $\text{TiO}_2$ , existem três estruturas naturais: a anatase, a broquita e a rutilo, conforme a Figura 1. A anatase é a mais ativa para fotocatalise, devido a maior presença de vacâncias de oxigênio que garantem maior condutividade eletrônica e menor velocidade de recombinação do par elétron/buraco em relação às demais fases. Portanto, esses defeitos estruturais contribuem para aumentar o tempo de recombinação dos pares elétron-buraco, que ficam disponíveis por mais tempo para reagirem. A fase rutilo é a mais estável termodinamicamente para partículas acima de 14 nm. Dificilmente

a fase broquita é obtida separadamente, sendo obtida junto com as outras fases, a depender do método utilizado (SANTOS, 2017; PAULA, 2018; HOFFMAN et al., 1995).

**Figura 1** - Representações das estruturas das fases cristalinas do TiO<sub>2</sub>.



Fonte: SANTOS, 2017.

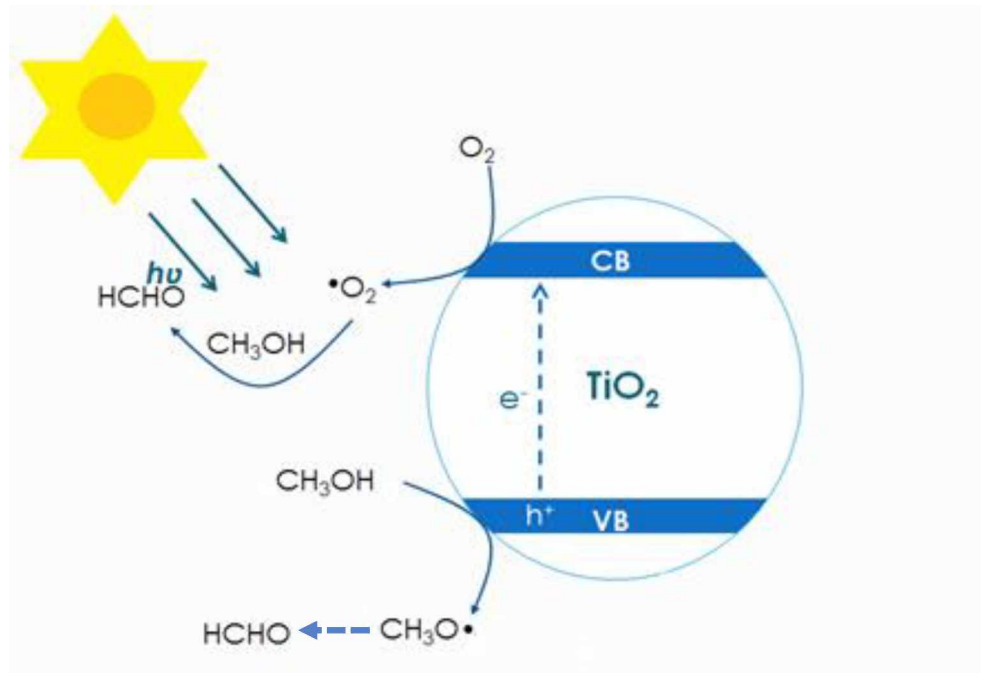
O método sol-gel, seguido de tratamento hidrotermal, tem sido bastante utilizado por ser simples, barato e pelo controle do tamanho das partículas. Além disso, o tratamento hidrotermal permite a obtenção de nanopartículas, área superficial e porosidade maiores e também a obtenção da fase anatase em conjunto com a broquita. Nesse procedimento, ocorrem reações de hidrólise e polimerização, formando o sol, com partículas coloidais, e em seguida o gel, com redes tridimensionais. No caso do TiO<sub>2</sub>, a obtenção da fase anatase com partículas menores é favorecida em pH ácido (PATROCINIO et al., 2015; SANTOS, 2017; PAULA, 2018).

O processo fotocatalítico ocorre por meio da absorção de fótons de energia igual ou superior à energia de *band gap* do semiconductor. Ocorre então formação de pares elétron-buraco ( $e^-/h^+$ ), os quais são responsáveis pelas reações redox que ocorrem na superfície dos materiais. Fotocatalisadores eficientes possuem um *band gap* que engloba o potencial redox de formação de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> por meio da redução/oxidação da água e o potencial de formação das espécies reativas de oxigênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH<sup>-</sup>, <sup>•</sup>OH, <sup>•</sup>O<sub>2</sub>), como mostrado na Figura 2. Essas espécies reativas, formadas por reações redox na superfície do óxido, são responsáveis pela oxidação de diversos compostos orgânicos, o que justifica sua aplicação em remediação ambiental (MACHADO et al., 2012).

Uma desvantagem do TiO<sub>2</sub> é a rápida recombinação dos pares elétron-buraco em relação à velocidade das reações redox que acontecem na superfície do semiconductor. Outra limitação é o elevado valor de *band gap* (3,2 eV). Isso faz com que o material absorva apenas na região do ultravioleta, que constitui apenas 5% do espectro emitido pelo Sol. Diversos estudos foram

conduzidos com o intuito de superar essas limitações e melhorar o desempenho do  $\text{TiO}_2$  para conversão de energia solar. Como resultado, foram desenvolvidas estratégias para minimizar a taxa de recombinação dos pares elétron-buraco, ou seja, em uma separação de cargas mais efetiva e ampliar o espectro de absorção do  $\text{TiO}_2$  para a região da luz visível (MILLS et al. 2015, PATROCINIO et al. 2014; ISMAIL et al. 2016, PAULA, 2018).

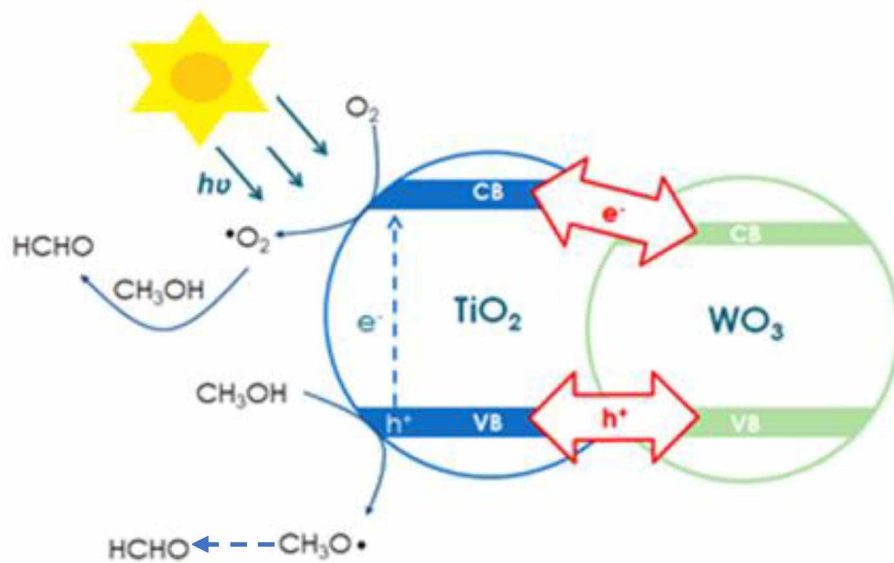
**Figura 2** – Esquema representativo da formação de pares elétron-buraco no  $\text{TiO}_2$ .



Fonte: A autora, 2018.

Estratégias como a dopagem com metais ou não metais, a formação de compósitos e a mistura de fases (anatase/rutilo ou anatase/broquita) têm sido utilizadas como alternativa., O  $\text{TiO}_2$  e outro material semiconductor com menor *band gap* são empregados para melhorar a absorção no visível e a separação de cargas. Nessas estruturas, o trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) tem sido estudado e utilizado por possuir um *band gap* de 2,8 eV, menor que o  $\text{TiO}_2$ . Assim, o  $\text{WO}_3$  absorve luz solar na região do visível e atua como uma armadilha para os elétrons fotoexcitados, conforme Figura 3. Dessa forma, os elétrons tendem a migrar da banda de condução do  $\text{TiO}_2$  para a do  $\text{WO}_3$ , diminuindo a velocidade de recombinação. A melhora na separação de cargas tem como consequência o aumento da atividade fotocatalítica (DOHČEVIĆ-MITROVIĆ et al. 2016; ISMAIL et al. 2016; PATROCINIO et al. 2014, DOZZI et al.2016, ISMAIL E BAHNEMANN, 2011).

**Figura 3** – Esquema de representação da formação de pares elétron-buraco no  $\text{TiO}_2$ .



Fonte: A autora, 2018.

Morfologia, tamanho de partícula, grau de cristalinidade, fase cristalina, área superficial e porosidade são parâmetros que influenciam nas propriedades fotocatalíticas dos óxidos semicondutores e estão diretamente relacionados com a eficiência dos mesmos. Tais parâmetros são influenciados pelo tratamento térmico realizado na obtenção dos materiais. Estruturas cristalinas são mais organizadas e tem influência no transporte de cargas no material. Quando o tratamento térmico é realizado em temperaturas elevadas e tempos longos, obtêm-se materiais com maior cristalinidade, partículas maiores e menor área superficial. Isso ocorre devido ao fenômeno de *Ostwald ripening*, em que ocorre a aglomeração das partículas. (ZHANG et al., 2012; ETIENNE et al., 2013; SANTOS, 2017).

Todas essas modificações propostas e largamente difundidas na literatura visam o aumento da atividade fotocatalítica dos materiais. Dentre as formas de monitorar as melhorias advindas dessas modificações, tem-se o ensaio de foto-oxidação do metanol, que é um dos mais utilizados para a avaliação da eficiência fotônica. O metanol é uma molécula pequena, acessível, incolor e capaz de difundir-se pela rede porosa dos materiais baseados no dióxido de titânio. O método de Nash é largamente utilizado em testes de foto-oxidação de metanol, no qual a concentração do metanal formado é determinada por espectrometria no UV-Vis (ISMAIL e BAHNEMANN, 2011; AHMED et al., 2014; PATROCINIO et al., 2015).

Devido a ampla aplicabilidade desses materiais, estudos relacionados ao aperfeiçoamento dos mesmos são de grande relevância para que se viabilize a produção comercial de dispositivos que façam uso dessa tecnologia. Além disso, diversos estudos têm



mostrado a eficiência e o potencial do  $\text{TiO}_2$  e  $\text{WO}_3$  como uma alternativa para solucionar questões ambientais e energéticas. Porém, ainda há vários desafios envolvidos no preparo desses materiais, para otimizar parâmetros morfológicos que afetam a eficiência dos semicondutores. Portanto, é de grande importância investir em estudos que visam a melhoria desses materiais.

## **2. OBJETIVOS**

Este trabalho teve como objetivo o estudo da influência da temperatura e do tempo de sinterização nas propriedades morfológicas e fotocatalíticas do  $\text{TiO}_2$ . A partir dos resultados, foram definidas as condições iniciais de tratamento para o  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ , analisando-se a influência da temperatura nas propriedades do mesmo. A partir dos dados obtidos, foi definida a melhor condição de tratamento térmico para se obter fotocatalisadores mais eficientes.

## **3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

### **3.1. Obtenção dos materiais**

Os materiais foram obtidos utilizando-se a rota ácida da metodologia sol-gel (PATROCINIO et al. 2014). O isopropóxido de titânio (IV) 97% (Aldrich) e o tungstato de sódio (VI) dihidratado (Aldrich) foram utilizados como precursores.

#### **3.1.1. Obtenção do $\text{TiO}_2$**

De forma lenta e sob agitação, foram adicionados 12 mL de isopropóxido de titânio (IV) em 75 mL de uma solução de ácido nítrico  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  (65%, Neon). A solução foi mantida sob agitação e aquecimento a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por 8 horas. Em seguida, o sol foi transferido para um reator hidrotermal, onde foi mantido a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  por 8 horas e sob pressão de aproximadamente 150 psi. Após esse procedimento, o  $\text{TiO}_2$  foi colocado na estufa a  $100^\circ\text{C}$  até secar. Depois de seco, o material foi macerado e sinterizado em diferentes temperaturas. A Figura 4 apresenta o fluxograma do procedimento e a Figura 5 o reator hidrotermal utilizado.

**Figura 4** – Fluxograma da rota de síntese pelo método sol-gel do TiO<sub>2</sub>.



Fonte: A autora, 2018.

**Figura 5** – Reator hidrotermal utilizado nas sínteses dos materiais.



Fonte: A autora, 2018.

### 3.1.2. Obtenção do WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>

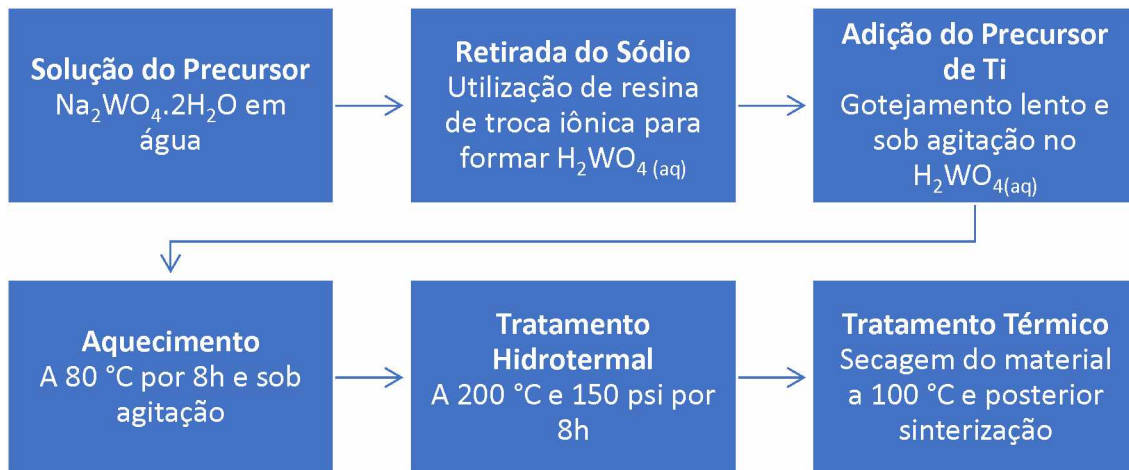
Para a obtenção do nanocompósito, primeiramente obteve-se uma solução de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, por meio da hidrólise ácida do Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O. Uma solução aquosa de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O contendo 4,0 mmol de tungstênio foi passada por uma resina catiônica (Amberlite IR 120 Na fortemente acidificada – 1,8 meq mL<sup>-1</sup>), para troca dos íons sódio por prótons, formando uma solução de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, cujo recolhimento foi monitorado pela variação de pH. À esta solução, gotejou-se lentamente o precursor isopropóxido de titânio (IV) 97% (Aldrich). A quantidade de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O utilizada foi variada de acordo com a proporção de WO<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub> que se deseja atingir. A Tabela 1 mostra as proporções estudadas e a quantidade de precursor utilizada. Em seguida, a Figura 6 representa o fluxograma do procedimento.

**Tabela 1** – Quantidade de precursores utilizadas nas rotas sintéticas para obtenção do WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> em diferentes proporções.

Proporção WO <sub>3</sub> :TiO <sub>2</sub> (mol)	Quantidade de Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O (g)	Quantidade de isopropóxido de titânio (mL)
1:4	1,32	4,8
1:40	1,33	48,0

Fonte: A autora, 2018

**Figura 6** - Fluxograma da rota de síntese pelo método sol-gel do WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>.



Fonte: A autora, 2018.

### 3.2. Tratamento Térmico

Os materiais obtidos foram submetidos a um tratamento térmico, no qual utilizou-se forno mufla. Para o TiO<sub>2</sub>, as temperaturas de tratamento foram: 400, 500, 600 e 700 °C, e os tempos de sinterização variaram entre 30, 60, 120 e 240 minutos, com rampa de aquecimento entre 12 e 16 °C min<sup>-1</sup>. Para o WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, os tratamentos foram realizados a 600, 700 e 800 °C, por 60 minutos, com rampa de aquecimento entre 14 e 19 °C min<sup>-1</sup>.

### 3.3. Caracterizações

#### 3.3.1. Difratomia de Raios-X

Para avaliação do grau de cristalinidade e definição das fases cristalinas dos materiais, foram realizadas análises de Difratomia de Raios-X (DRX), utilizando o equipamento Shimadzu XDR-6000 do Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. As varreduras foram feitas de 20 a 90 graus, a velocidade de 1,5 graus por minuto

A partir dos dados obtidos nos difratogramas, o tamanho de cristalito das amostras foi calculado pela Equação de Scherrer, conforme Equação 1 (SCHERRER, 1918):

$$TC = \frac{k\lambda_{Cu}}{\beta \cos\theta_{hkl}} \quad (1)$$

Onde:

TC: tamanho médio do cristalito (nm);

$\lambda$ : comprimento de onda dos raios-X, nesse caso de 1,54060 Å;

k: número adimensional, relacionado à forma do cristal. Considerou-se uma forma esférica, com  $k=0,9$ ;

$\theta$ : ângulo de difração de Bragg;

$\beta$ : relação da largura à meia altura do pico em  $2\theta$  com intensidade 100%, corrigida pela Equação 2:

$$\beta = \sqrt{(FWM_{amostra})^2 - (FWM_{padrão})^2} \quad (2)$$

Onde:

$FWM_{amostra}$ : largura a meia altura do pico com intensidade 100%. Este é calculado com o *software* Origin, utilizando aplicando *fitting* não linear com função Gaussiana;

$FWM_{padrão}$ : largura a meia altura de um padrão, sendo este SiO<sub>2</sub>, no valor de 0,00297 rad.

### 3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

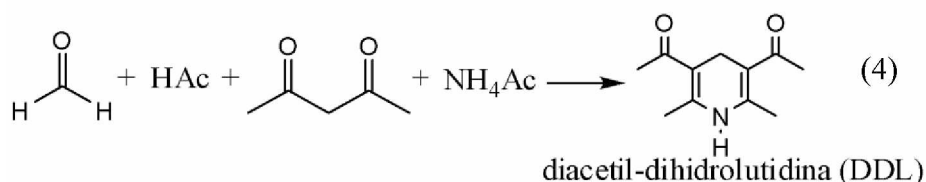
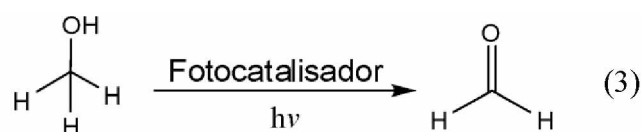
As morfologias das amostras foram obtidas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons sistema OXFORD Instruments operando com feixe incidente de elétrons de 10 kV, no Laboratório Multiusuário (LAMIQ – UFU) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

### 3.3.3. Medida da Área Superficial pelo método B.E.T.

As análises de área superficial foram feitas pelo método Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.). Foi utilizado o equipamento da marca Quantachrome modelo NOVAtouch LX1, do Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT). Foi realizado um pré-tratamento sob fluxo de N<sub>2</sub> gasoso a 90 °C por 5 horas, para remover gases ou água adsorvidos.

### 3.4. Avaliação da atividade fotocatalítica

Nos ensaios realizados, a reação de oxidação de metanol ocorre na superfície do semicondutor. Durante o processo, ocorre a formação de formaldeído, como mostrado na Equação 3. Foi utilizado o método de Nash para a avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais. Neste método, utiliza-se o reagente de Nash (NASH, 1953), constituído por acetato de amônio, acetil-acetona e ácido acético, para reagir com o formaldeído, gerando a diacetil-dihidrolutidina (DDL), de acordo com a Equação 4. O DDL é um composto amarelo que absorve no comprimento de onda de 412 nm, que pode ser detectado por espectrofotometria de UV-Vis.



### 3.4.1. Ensaio fotocatalítico

Foram preparadas suspensões do fotocatalisador ( $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ) em soluções de metanol  $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Os ensaios foram realizados utilizando béqueres de 150 mL de diâmetros conhecidos. Antes do início do ensaio, as suspensões eram colocadas ao abrigo da luz e sob agitação por 30 minutos. Passado esse tempo, iniciou-se a irradiação sob agitação constante (PATROCINIO et al., 2015). Como fonte de radiação, foram utilizadas duas lâmpadas Philips PL-L 24W/10/4P que emitem radiação UVA na região entre 315-380 nm, acopladas em um suporte com regulagem de altura. A altura do reator foi ajustada de forma que a potência irradiada fosse de aproximadamente  $1,0 \text{ mW cm}^{-2}$ . As medidas da potência foram feitas utilizando-se um radiômetro UV Solar Light PMA 210.

**Figura 7** – Aparato utilizado para realização dos ensaios fotocatalíticos.



Fonte: A autora, 2018.

A concentração de acetaldeído formada foi determinada pelo método de Nash. (NASH, 1953; ISMAIL e BAHNEMANN 2011). Aliquotas da mistura reacional foram recolhidas a cada 15 minutos, em ensaios com duração de duas horas. Amostras de 0,30 mL eram retiradas do meio reacional e transferidas para um frasco âmbar, adicionando-se a cada uma 0,30 mL de reagente de Nash e 2,40 mL de água deionizada.

Após o término do ensaio, as amostras eram guardadas no escuro e deixadas em repouso durante a noite. No dia seguinte, realizava-se a medida de absorvância das alíquotas, utilizando um filtro de seringa de 0,45  $\mu\text{m}$ . O filtro é utilizado para retirada do semiconductor e para evitar espalhamento de luz durante as análises. As medidas de absorvância foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV 1201.

A concentração de formaldeído formado [HCHO] foi calculada utilizando-se a Equação 5, em que  $A_{412\text{ nm}}$  é a absorvância medida em 412 nm,  $V_1$  é o volume de alíquota da mistura reacional (0,3 mL),  $V_2$  é o volume de água (2,4 mL),  $V_3$  é volume do reagente de Nash (0,3 mL) adicionados e  $\epsilon_{DDL}$  é o coeficiente de absorvância molar, no caso foi utilizado  $6,62 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (NASH, 1953).

$$[HCHO] = \frac{A_{412\text{ nm}}}{\epsilon_{DDL}} \times \frac{(V_1+V_2+V_3)}{V_1} \quad (5)$$

Pode-se assim obter curvas com a variação de [HCHO] em função do tempo de irradiação. Fazendo-se a regressão linear dos dados, é possível definir a velocidade da reação ( $r$ ). Utiliza-se então a Equação 6 para calcular a eficiência fotônica ( $\xi$ ) do fotocalisador, sendo  $I$  o fluxo de fótons incidente (ISMAIL e BAHNEMANN 2011).

$$\xi = \frac{r}{I} \times 100 \quad (6)$$

A intensidade da luz incidente, ou seja, o fluxo de fótons, foi calculada utilizando-se a Equação 7. Dessa forma, foi possível obter  $I$  em Einstein  $\text{s}^{-1}$ .

$$I = \frac{P \times A}{E \times N_A} \quad (7)$$

Onde:

P: potência medida pelo radiômetro ( $\text{mJ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ )

A: área irradiada, de  $3,3 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ ;

E: energia de um fóton ( $5,68 \times 10^{-19} \text{ J}$ ), calculada utilizando-se  $\lambda = 350 \text{ nm}$  (UVA);

$N_A$ : Número de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23}$ )

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos a partir das caracterizações e dos ensaios fotocatalíticos. Avaliou-se a influência da temperatura e do tempo de sinterização na estrutura cristalina, na morfologia e na atividade fotocatalítica dos semicondutores. A discussão foi feita separadamente, primeiro para o  $\text{TiO}_2$  e posteriormente para o  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ .

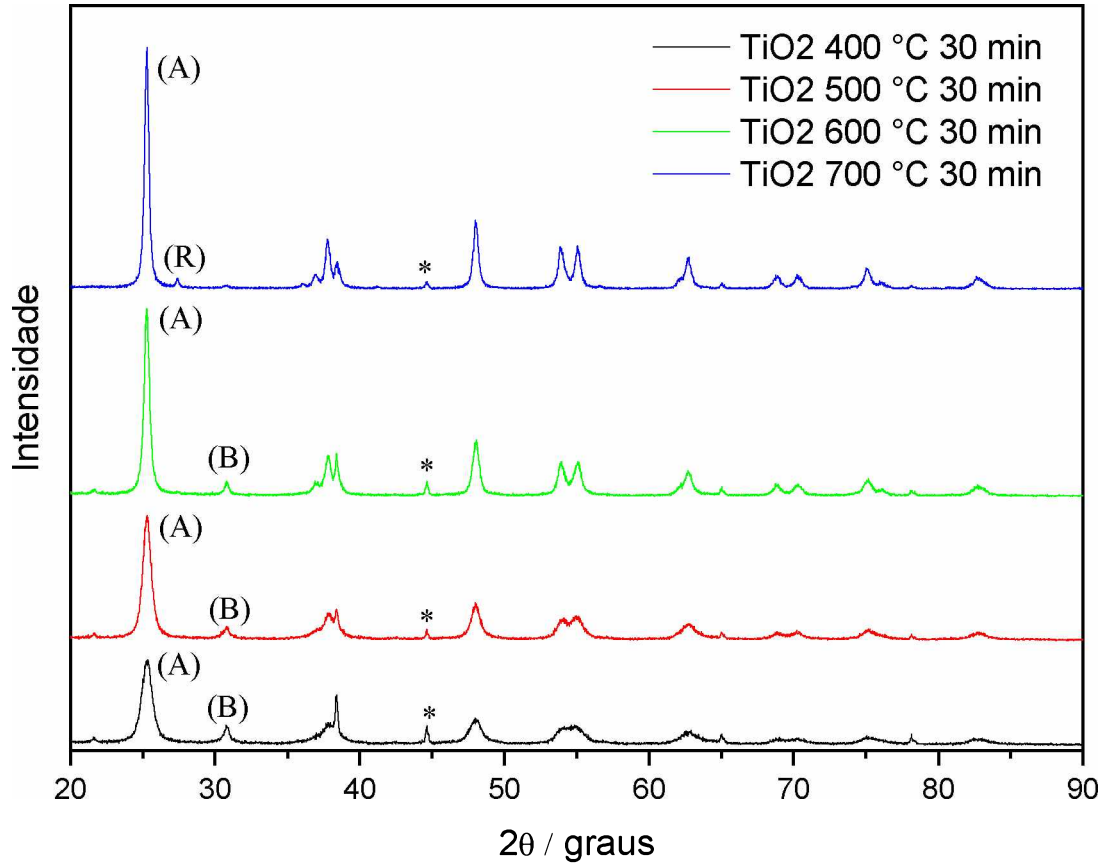
### **4.1. Influência da variação da temperatura e tempo de sinterização nas propriedades do $\text{TiO}_2$**

#### **4.1.1. Difratometria de Raios-X**

As fases cristalinas dos materiais tratados a diferentes temperaturas foram identificadas por meio da comparação entre os difratogramas obtidos e as fichas cristalográficas da literatura. Foram usadas como referência para o  $\text{TiO}_2$  as fases anatase (JCPDS 21-1272), broquita (JCPDS 29-1360) e rutilo (JCPDS 21-1276), que se encontram no apêndice (Figura A1).



**Figura 8** – Difratogramas de raios-X do TiO<sub>2</sub> sinterizado a diferentes temperaturas por 30 minutos. (A), (B) e (R) representam picos característicos das fases anatase, broquita e rutilo, respectivamente. O (\*) é referente ao pico do porta amostra utilizado.

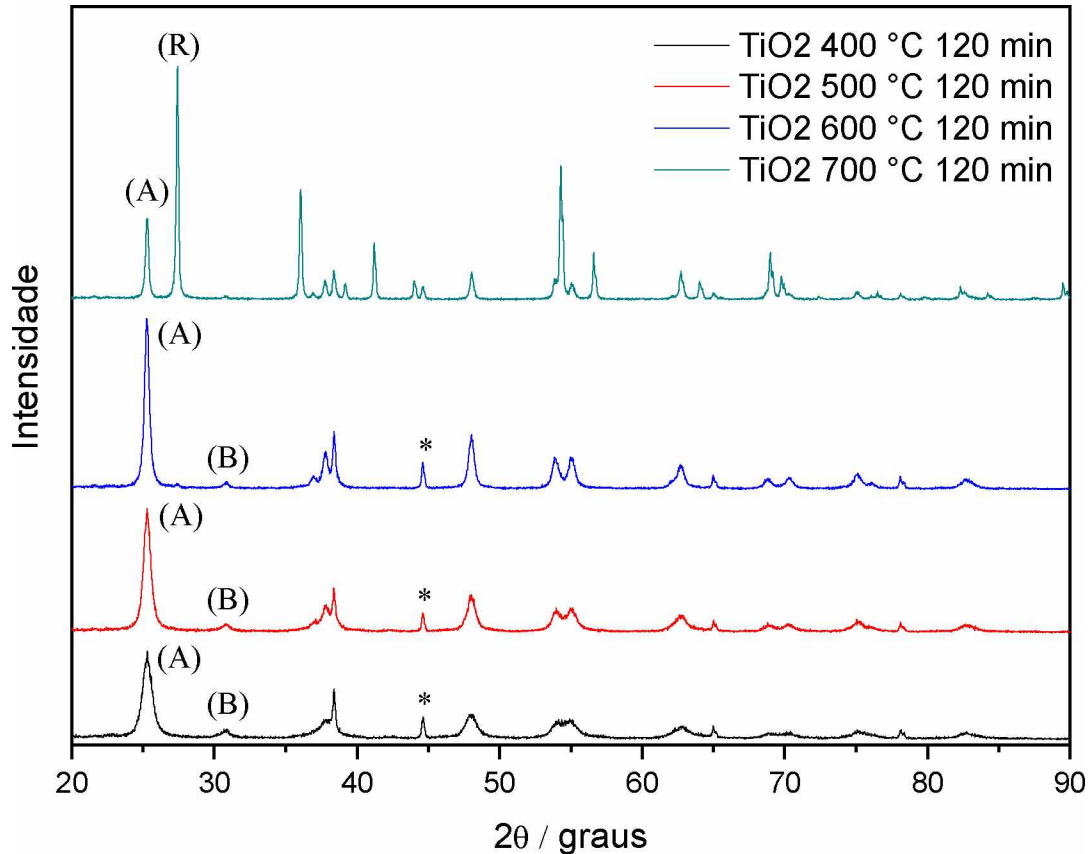


Fonte: A autora, 2018.

Os materiais tratados nas condições indicadas apresentam a fase anatase como majoritária. O aumento da intensidade e a diminuição da largura do pico principal indicam o aumento da cristalinidade dos materiais à medida que a temperatura de sinterização aumenta. Além disso, observa-se que a fase broquita aparece nos materiais sinterizados até a temperatura de 600 °C. No TiO<sub>2</sub> sinterizado a 700 °C, a fase rutilo começa a aparecer.

A Figura 9 apresenta os difratogramas dos materiais sinterizados nas mesmas temperaturas, no entanto por 120 minutos. O mesmo comportamento é observado nos materiais sinterizados até 600 °C. A mudança ocorre no material sinterizado a 700 °C, onde a fase rutilo passa a ser predominante.

**Figura 9** – Difratomogramas de raios-X do TiO<sub>2</sub> sinterizado a diferentes temperaturas por 120 minutos. (A), (B) e (R) representam picos característicos das fases anatase, broquita e rutilo, respectivamente. O (\*) é referente ao pico do porta-amostra utilizado.



Fonte: A autora, 2018.

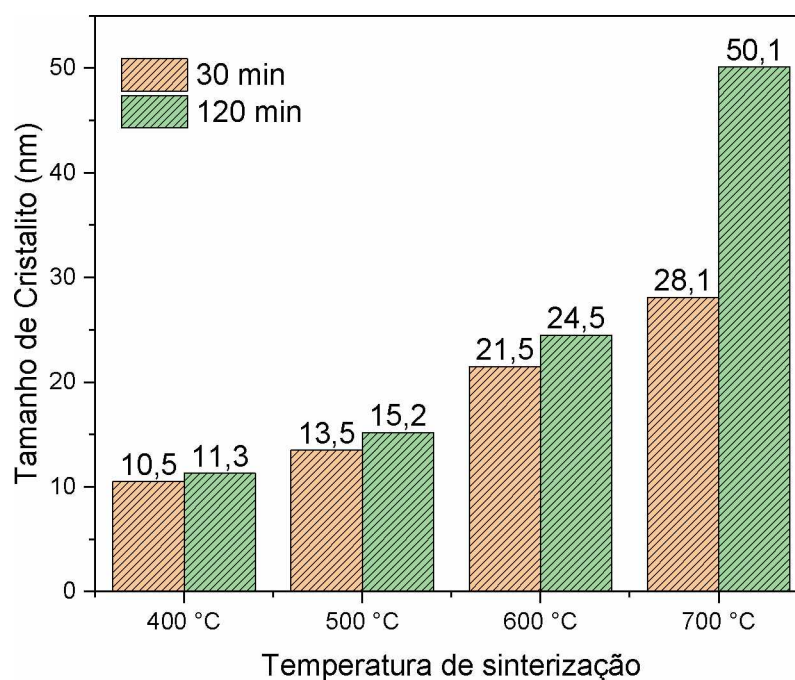
O tamanho de cristalito dos materiais foi calculado utilizando-se a Equação de Scherrer, conforme Equação 1. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 2 e na Figura 10. Os dados mostram que o tamanho do cristalito aumenta tanto com o aumento da temperatura quanto com o tempo de sinterização. Como observado na Tabela 2 e na Figura 10, é notável que enquanto a fase anatase é majoritária, o aumento no tamanho de cristalito segue uma tendência aparentemente linear. Observa-se esse comportamento nos materiais sinterizados por 30 minutos, os quais se apresentam predominantemente como TiO<sub>2</sub> anatase (Figura 8). O mesmo ocorre com os sinterizados por 120 minutos até a temperatura de 600 °C.

**Tabela 2** – Tamanho de cristalito do TiO<sub>2</sub> sinterizado a diferentes temperaturas por 30 e 120 minutos.

Material	Fase Cristalina	2θ	FWHM <sub>amostra</sub>	Tamanho de Cristalito (nm)
TiO <sub>2</sub> 400 °C 30 min	Anatase	25,3	0,79	10,5
TiO <sub>2</sub> 400 °C 120 min	Anatase	25,3	0,74	11,3
TiO <sub>2</sub> 500 °C 30 min	Anatase	25,3	0,63	13,5
TiO <sub>2</sub> 500 °C 120 min	Anatase	25,3	0,54	15,2
TiO <sub>2</sub> 600 °C 30 min	Anatase	25,3	0,42	21,5
TiO <sub>2</sub> 600 °C 120 min	Anatase	25,3	0,37	24,5
TiO <sub>2</sub> 700 °C 30 min	Anatase	25,3	0,34	28,1
TiO <sub>2</sub> 700 °C 120 min	Anatase	25,3	0,24	50,1
	Rutilo	27,4	0,18	173,5

Fonte: A autora, 2018.

**Figura 10** – Comparação entre o tamanho de cristalito das amostras sinterizadas por 30 e 120 minutos em função da temperatura, considerando da fase anatase.



Fonte: A autora, 2018.

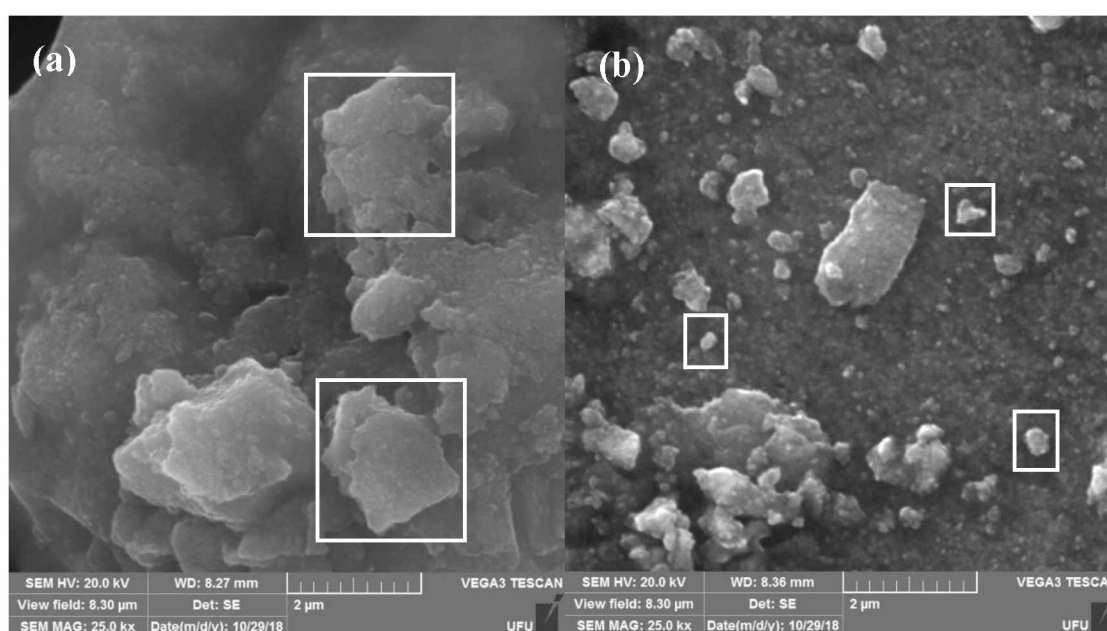
Analisando-se a variação no tamanho em função do tempo de sinterização, constatou-se um aumento médio de 11 % no tamanho de cristalito dos fotocatalisadores sinterizados de

400 a 600 °C. No entanto, o  $\text{TiO}_2$  sinterizado a 700 °C não segue a tendência, sofrendo um aumento de 78 % no tamanho do cristalito ao se quadruplicar o tempo de sinterização. Em relação à variação da temperatura, o tamanho do cristalito para o  $\text{TiO}_2$  sinterizado por 30 minutos teve um aumento médio de 40 % de uma temperatura para outra, de 400 a 700 °C. Para o tempo de 120 minutos, o aumento médio foi de 48 %, de 400 a 600 °C. No entanto, de 600 para 700 °C o aumento foi de 105 %. Esse comportamento diferenciado do  $\text{TiO}_2$  sinterizado a 700 °C por 120 minutos pode ser atribuído à mudança de fase sofrida pelo material, conforme evidenciado no difratograma de raios-X (Figura 9). Outro ponto interessante a ser observado é a diferença entre o tamanho de cristalito das diferentes fases no mesmo material. Levando-se em consideração a fase rutilo, o cristalito dessa é 246 % maior que o da anatase.

#### 4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura para analisar a morfologia dos materiais e as mudanças que ocorrem em função da temperatura de sinterização. Foram escolhidos os óxidos sinterizados a 400 e 700 °C por 120 minutos, visto que essas foram as condições mais extremas de tratamento frente aos fotocatalisadores testados nos ensaios fotocatalíticos.

**Figura 11** - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do  $\text{TiO}_2$  sinterizado a (a) 400 °C e (b) 700 °C por 120 minutos, com aumento de 25 mil vezes.



Fonte: A autora, 2018.

A Figura 11-a mostra que o  $\text{TiO}_2$  sinterizado a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 120 minutos é um aglomerado de nanopartículas, aparentemente esféricas, não apresentando contorno bem definido. Além disso, a aglomeração ocorre na forma de placas, de tamanhos variados, conforme destacado na imagem. A Figura 11-b mostra que o material sinterizado a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por 120 minutos possui contorno melhor definido, como marcado na figura. As partículas desta amostra também são maiores e a distribuição é relativamente uniforme, o que condiz com a tendência de aumento do tamanho de cristalito com o aumento da temperatura de sinterização, Tabela 2.

#### 4.1.3. Medida da Área Superficial – BET

Dado que a área superficial é um parâmetro importante na avaliação da atividade fotocatalítica, foram realizadas análises dos materiais sinterizados por 30 minutos. Não foi possível realizar a análise dos materiais sinterizados por 120 minutos devido à indisponibilidade do equipamento.

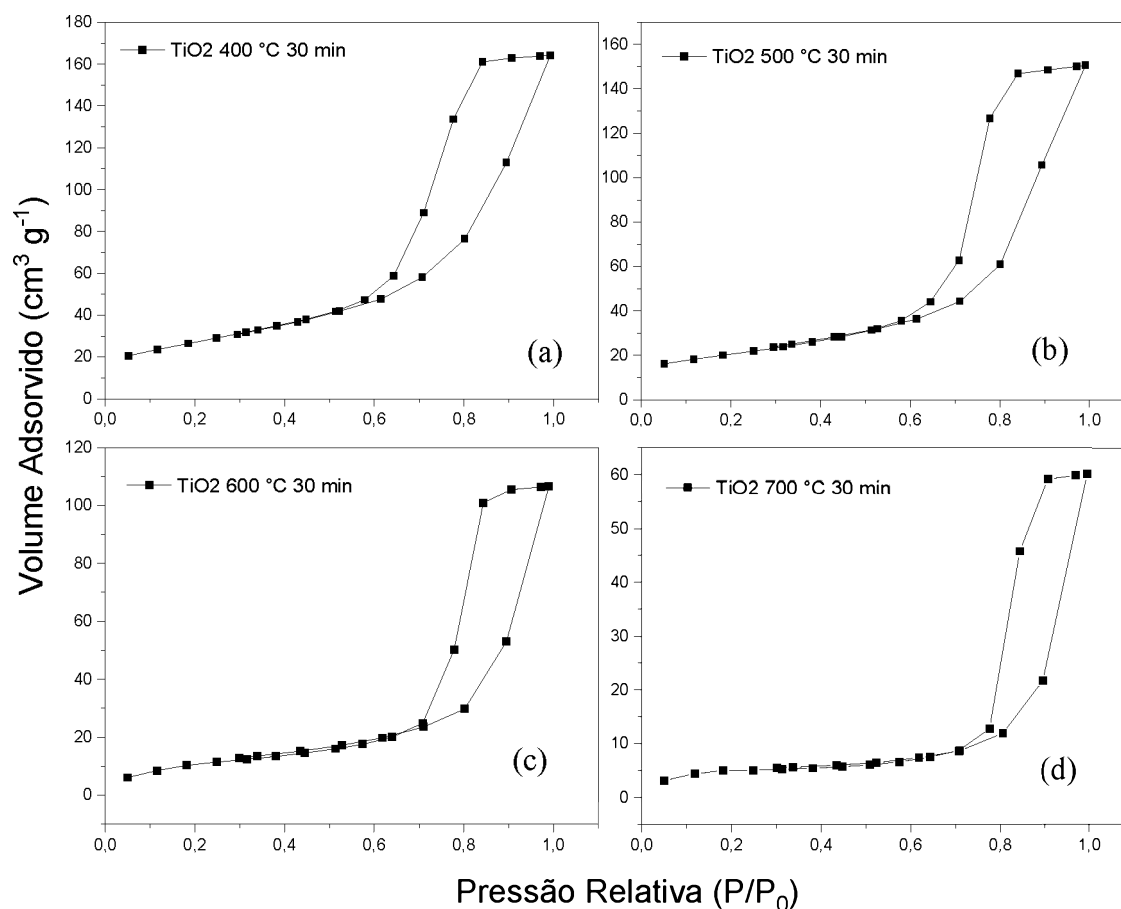
Observa-se a diminuição da área superficial com o aumento da temperatura, o que é esperado devido ao processo de agregação das partículas com o aumento da temperatura. Na Tabela 3 estão representados os resultados das medidas de área superficial obtidas. Na Figura 12 estão representadas as isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ .

**Tabela 3** – Medidas de área superficial do  $\text{TiO}_2$  sinterizado a diferentes temperaturas por 30 minutos obtidas pelo método B.E.T.

<b>Material</b>	<b>Área Superficial (<math>\text{m}^2\text{ g}^{-1}</math>)</b>
$\text{TiO}_2$ $400\text{ }^\circ\text{C}$ 30 min	96,49
$\text{TiO}_2$ $500\text{ }^\circ\text{C}$ 30 min	73,83
$\text{TiO}_2$ $600\text{ }^\circ\text{C}$ 30 min	42,48
$\text{TiO}_2$ $700\text{ }^\circ\text{C}$ 30 min	17,66

Fonte: A autora, 2018.

**Figura 12** - Isotermas de adsorção do TiO<sub>2</sub> sinterizado a (a) 400 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C e (d) 700 °C por 30 minutos.



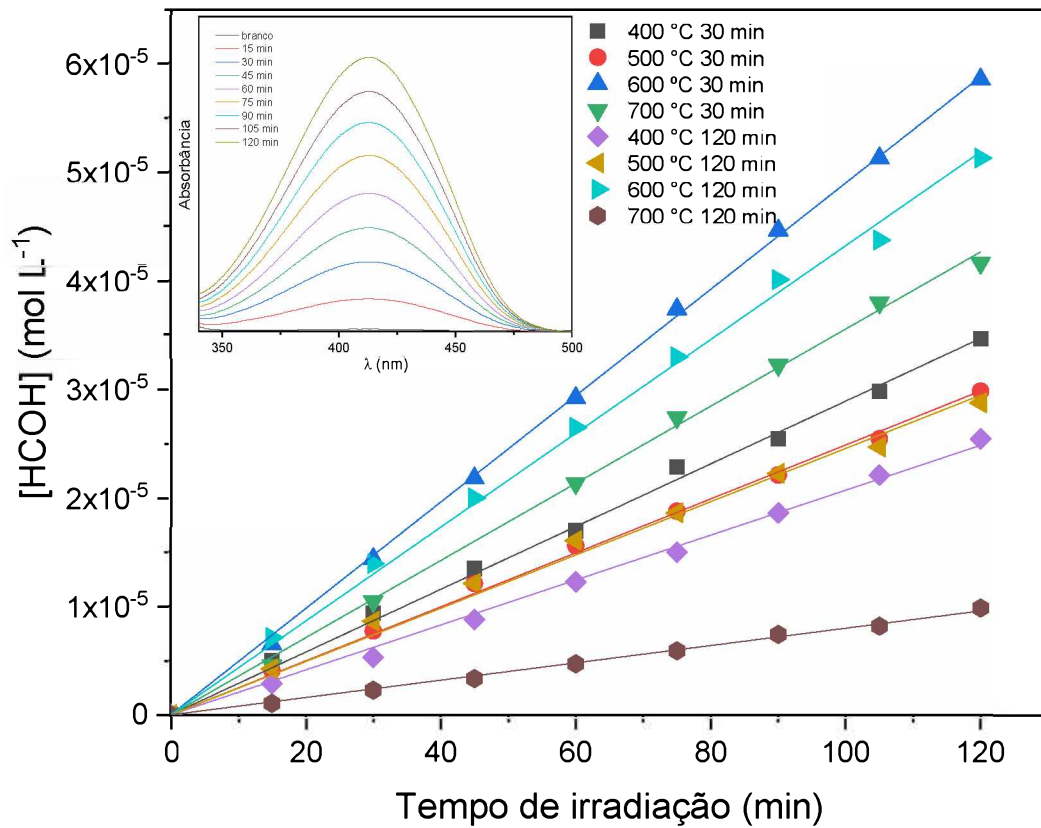
Fonte: A autora, 2018.

As isotermas dispostas na Figura 12 apresentam perfil semelhante as isotermas do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC (Apêndice, Figura A4). Essas isotermas são características de materiais mesoporosos, com diâmetros de poro estimados entre 20 e 500 Å. Em relação aos tipos de histerese (Apêndice, Figura A5), as isotermas (a), (b) e (c) se assemelham ao tipo H2, associado a estruturas mais complexas, em que a distribuição de tamanho e forma dos poros não são bem definidas. Já a isoterma (d) se assemelha a histerese do tipo H1, em que a distribuição dos poros é relativamente uniforme (SING et al., 1985; AMGARTEN, 2006). Esse comportamento condiz com o observado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 11), em que a distribuição de partículas é mais uniforme no material sinterizado a 700 °C em comparação com o outro.

#### 4.1.4. Ensaios Fotocatalíticos

Os resultados dos ensaios fotocatalíticos são apresentados na Tabela 4. Os ensaios foram realizados em triplicata, sendo os valores apresentados a média dos resultados obtidos. Os gráficos obtidos nos ensaios são apresentados na Figuras 13. Foi feita uma correlação entre eficiência fotônica, tamanho de cristalito e área superficial do TiO<sub>2</sub> sinterizado por 30 minutos, a qual é apresentada na Figura 14.

**Figura 13** – Representação dos resultados dos ensaios fotocatalíticos do TiO<sub>2</sub> sinterizado a diferentes temperaturas por 30 e 120 minutos. O gráfico mostra o aumento da concentração de formaldeído ao longo do tempo de irradiação e os espectros de absorbância do TiO<sub>2</sub> 600 °C 30 min.



Fonte: A autora, 2018.

**Tabela 4** – Resultados dos ensaios fotocatalíticos do TiO<sub>2</sub> sinterizado a diferentes temperaturas por 30 e 120 minutos.

<b>Temperatura de Sinterização (°C)</b>	<b>Tempo de Sinterização (min)</b>	<b>Eficiência Fotônica (%)</b>
400	30	4,45 ± 0,13
	120	3,53 ± 0,27
500	30	3,77 ± 0,01
	120	4,18 ± 0,28
600	30	7,55 ± 0,36
	120	6,16 ± 0,12
700	30	5,33 ± 0,32
	120	1,19 ± 0,10

Fonte: A autora, 2018.

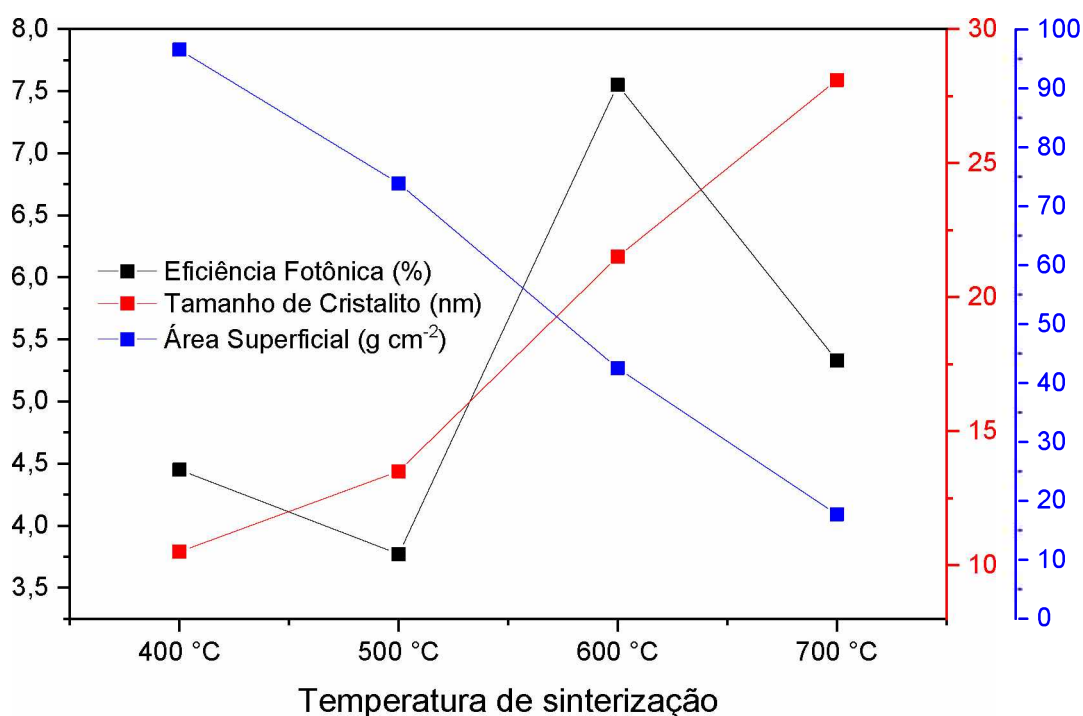
Analisando-se o resultado dos fotocatalisadores sinterizados por 30 minutos, observa-se que não há uma relação direta entre aumento da temperatura de sinterização e eficiência fotônica. Nessas condições, o material com o melhor desempenho foi o TiO<sub>2</sub> 600 °C, seguido pelo 700, 400 e 500 °C, conforme mostrado na Tabela 2 e na Figura 13. Para explicar esse comportamento, é possível relacionar fase cristalina, tamanho de cristalito e área superficial.

Em relação à fase cristalina, percebe-se uma mistura de fases nos fotocatalisadores, conforme evidenciado pelos difratogramas de raios x. Estudos mostram que a mistura entre materiais com fases anatase-broquita e anatase-rutilo tem se mostrado melhores que aqueles que possuem só anatase. Isso se deve a diferença no valor de *band gap* que existe entre as fases, sendo de 3,2 eV, 3,34 eV e 3,0 eV para anatase, broquita e rutilo, respectivamente. Essa junção de fases permite que a separação de cargas seja mais efetiva, aumentando o tempo de recombinação dos pares elétron-buraco (SANTOS, 2017; PAULA, 2018; ISMAIL e BAHNEMANN, 2011; PATROCINIO et al., 2015). Esse fator pode explicar o motivo pelo qual o TiO<sub>2</sub> sinterizado a 600 °C é o melhor fotocatalisador, por ser o mais cristalino e por ainda apresentar a fase broquita. O TiO<sub>2</sub> sinterizado a 700 °C por 30 minutos também apresenta a fase rutilo em menor proporção, assemelhando-se ao óxido comercial “Degussa P25” o que pode ter contribuído para o bom resultado.



A Figura 14 mostra que aparentemente não é possível relacionar diretamente área superficial, tamanho de cristalito e eficiência fotônica, e nem apontar um fator determinante para o desempenho fotocatalítico. Pode-se dizer que há um ponto ótimo entre esses fatores, sendo a combinação entre eles, incluindo as fases cristalinas, a responsável pela eficiência dos materiais. Outro ponto a se observar é que materiais submetidos a tratamentos térmicos a maiores temperaturas tendem a ter áreas superficiais menores e maior tamanho de cristalito, sendo inversamente proporcional a relação entre esses parâmetros.

**Figura 14** - Relação entre eficiência fotônica, tamanho de cristalito e área superficial no TiO<sub>2</sub> sinterizado por 30 minutos.



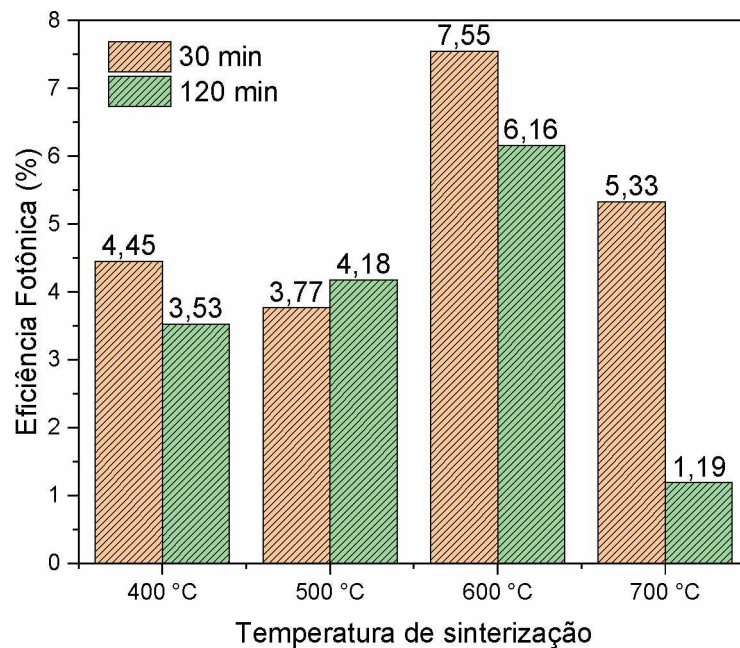
Fonte: A autora, 2018.

Em relação aos materiais sinterizados por 120 minutos, percebe-se que a eficiência fotônica melhorou com o aumento da temperatura de sinterização, 18 % de 400 para 500 °C, e 47 % de 500 para 600 °C, como mostrado na Figura 13. No entanto, a eficiência fotônica do TiO<sub>2</sub> sinterizado a 700 °C caiu drasticamente, cerca de 81 %, em relação ao sinterizado a 600 °C. Esse fato está relacionado com a mudança de fase cristalina, evidenciada na Figura 9, onde a fase rutilo passa a ser majoritária. A fase rutilo não é a mais ativa fotocataliticamente, porém é a mais estável termodinamicamente a 700 °C. Além disso, a Figura 10 mostra o aumento de 78 % no tamanho de cristalito, que pode ter causado uma redução significativa na área superficial. Esses fatores combinados devem interferir no desempenho do fotocatalisador. A

melhoria da eficiência fotônica com o aumento da temperatura pode ser atribuída ao aumento da cristalinidade dos materiais e a mistura de fases, conforme discutido anteriormente, fatores esses que também podem ser observados na Figura 9.

A Figura 15 resume o comportamento fotocatalítico do TiO<sub>2</sub> submetidos a diferentes tempos e temperaturas de sinterização. Percebe-se que a eficiência fotônica caiu com o aumento do tempo de sinterização, exceto para o TiO<sub>2</sub> tratado a 500 °C. A redução do desempenho pode estar relacionada à diminuição da área superficial, juntamente com o aumento do tamanho de cristalito, conforme mostrado na Figura 10. Isso acontece porque o aumento do tempo de sinterização favorece o processo de agregação das partículas. A mudança de fase cristalina é que causou maior prejuízo ao desempenho do TiO<sub>2</sub>, como visto para o sinterizado a 700 °C, em que houve uma redução de 78 % na eficiência fotônica com o aumento do tempo de sinterização e consequente mudança de fase. Para concluir essa avaliação e entender melhor o comportamento dos fotocatalisadores, ainda é necessário concluir o estudo de área superficial.

**Figura 15** - Comparação entre a eficiência fotônica do TiO<sub>2</sub> sinterizado a diferentes temperaturas por 30 e 120 minutos.



Fonte: A autora, 2018.

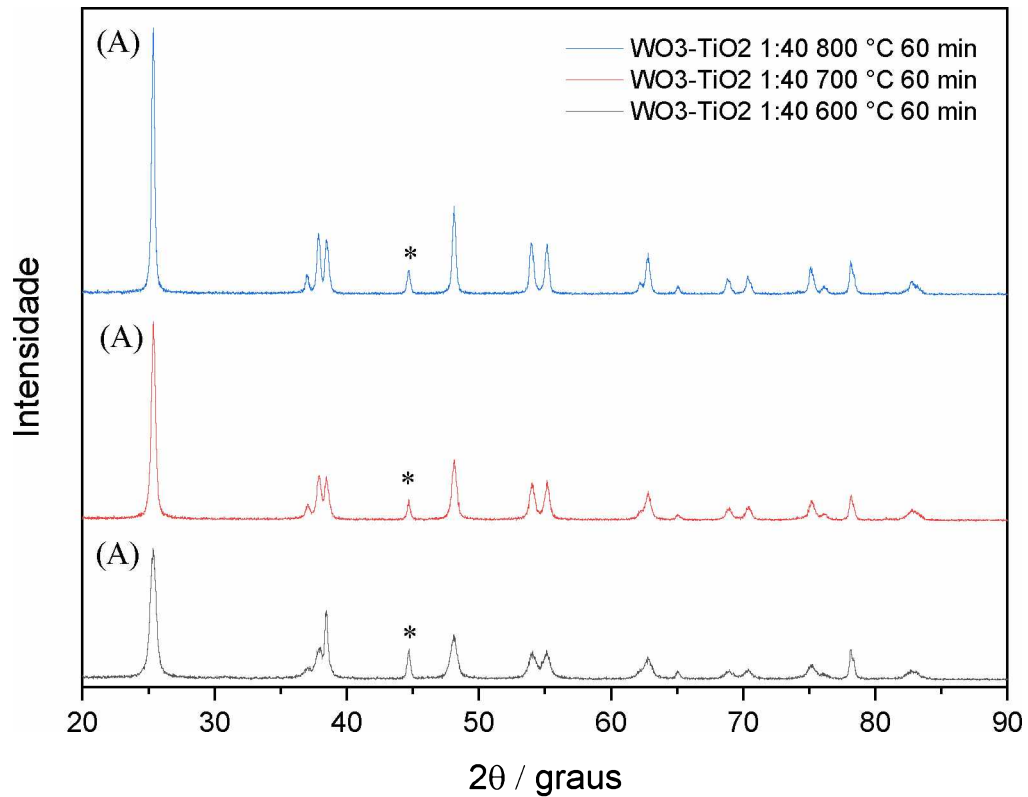
#### **4.1. Influência da variação da temperatura de sinterização nas propriedades do WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>**

Tendo em vista que, de acordo com os ensaios fotocatalíticos, o melhor fotocatalisador foi o TiO<sub>2</sub> sinterizado a 600 °C por 30 minutos, decidiu-se utilizar 600 °C como temperatura inicial de sinterização dos compósitos. O tempo de 60 minutos foi escolhido por ser um tempo médio entre 30 e 120 minutos. Além disso, estudos anteriores conduzidos no Laboratório de Fotoquímica e Ciência dos Materiais (LAFOT-CM) teve como objeto de estudo o WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> sinterizado a 500 °C por 30 minutos, sendo este trabalho uma continuidade da pesquisa realizada até então (PAULA, 2018).

##### **4.1.1. Difractometria de Raios-X**

Os difratogramas das amostras WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> submetidas a diferentes tratamentos térmicos estão apresentados nas Figuras 16 e 17, respectivamente para as proporções molares 1:40 e 1:4. As fases cristalinas dos materiais tratados a diferentes temperaturas foram identificadas por meio da comparação entre os difratogramas obtidos, as fichas cristalográficas JCPDS. Foram usadas como referência para o TiO<sub>2</sub> a fase anatase e para o WO<sub>3</sub> foram feitas comparações com a ficha cristalográfica do WO<sub>3</sub> ortorrômbico e hexagonal (Apêndice, Figura A1 e A2, respectivamente).

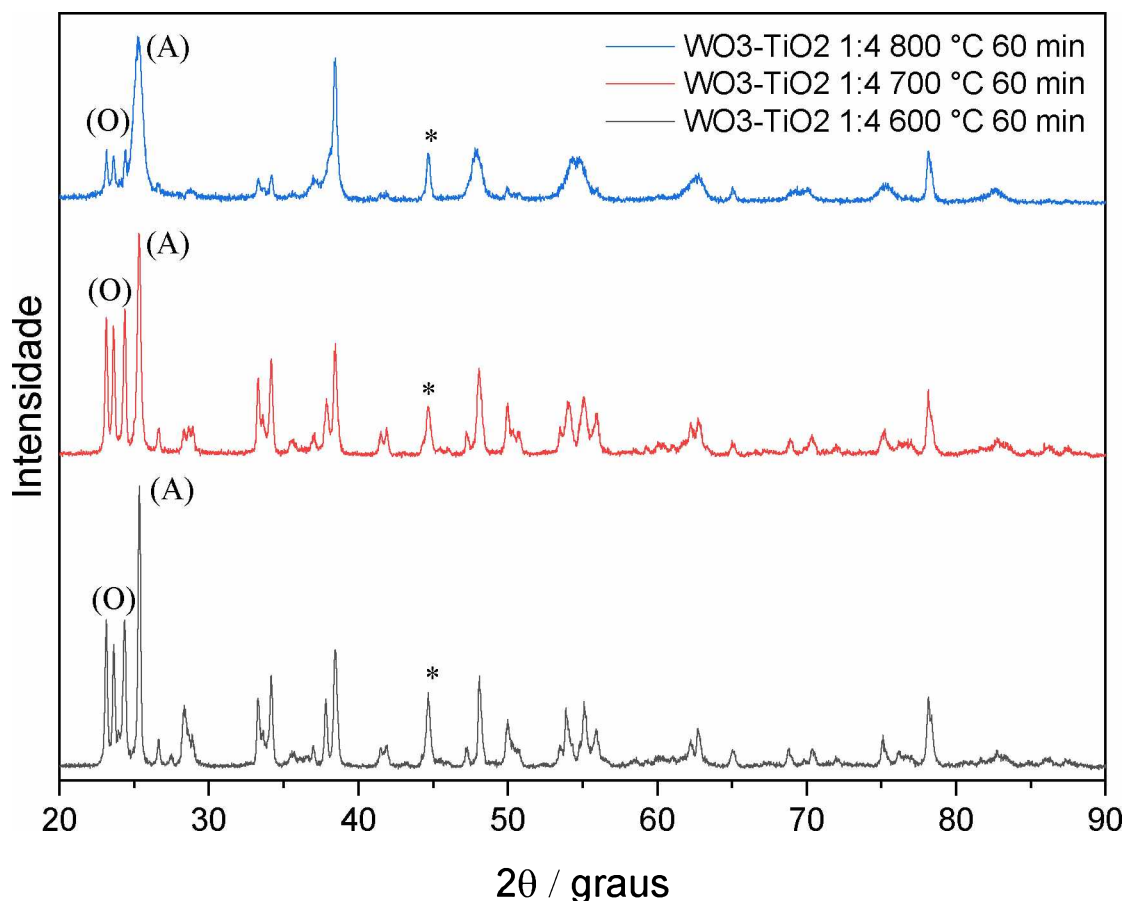
**Figura 16** - Difratomogramas de raios-X do  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  1:40 sinterizado a diversas temperaturas por 60 minutos. O (\*) é referente ao pico do porta-amostra utilizado.



Fonte: A autora, 2018.

Na Figura 16, observa-se que nenhum pico característico do  $\text{WO}_3$  aparece nos difratogramas do  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  1:40, o que indica a possibilidade de dopagem ou a formação de fases amorfas. É importante notar que não é observada a formação das fases broquita e rutilo, mesmo a elevadas temperaturas. Observa-se que nos difratogramas obtidos para o  $\text{TiO}_2$  sinterizado a 600 e 700 °C por 60 minutos (Apêndice, Figura A3) há a presença da fase broquita no  $\text{TiO}_2$  600 °C 60 min e fase rutilo no  $\text{TiO}_2$  700 °C 60 min. Sendo assim, pode-se dizer que o  $\text{WO}_3$  estabilizou a fase anatase no  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  1:40 (RIBONI, *et al.*, 2016) e que a cristalinidade aumenta, devido ao estreitamento do pico principal da anatase. No trabalho conduzido pelo grupo de pesquisa do LAFOT-CM, o  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  1:40 sinterizado a 500 °C por 30 minutos também não foram observados picos referentes ao  $\text{WO}_3$  (PAULA, 2018).

**Figura 17** – Difratomogramas de raios-X do  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  1:4 sinterizado a diversas temperaturas por 60 minutos. Foi feita comparação com as fichas cristalográficas do  $\text{WO}_3$  e do  $\text{TiO}_2$ . O (\*) é referente ao pico do porta-amostra utilizado.



Fonte: A autora, 2018.

De acordo com a Figura 17, quando a proporção de  $\text{WO}_3$  é aumentada dez vezes, picos de difração relacionados a fases cristalinas do  $\text{WO}_3$  passam a ser observados. Os materiais sinterizados a 600 e 700 °C apresentam o mesmo padrão, mostrando a mistura entre a fase ortorrômbica do  $\text{WO}_3$  e a fase anatase do  $\text{TiO}_2$ . O difratograma do fotocatalisador sinterizado a 800 °C mostra que a fase ortorrômbica do  $\text{WO}_3$  começa a desaparecer, que há um alargamento no pico da fase anatase e que um pico mais intenso se forma em torno de 38 graus. Isso pode indicar uma mudança de fase cristalina, já que a fase tetragonal do  $\text{WO}_3$  é a mais estável para temperaturas maiores que 740 °C. Já para temperaturas entre 330 e 740 °C, a fase mais estável é a ortorrômbica, o que condiz com o resultado obtido (PAULA, 2018). No estudo conduzido pelo LAFOT-CM, obteve-se a fase hexagonal do  $\text{WO}_3$  para o  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  1:4 sinterizado a 500 °C por 30 minutos. Isso mostra que o  $\text{WO}_3$ , na presença de  $\text{TiO}_2$ , sofre duas mudanças de fase

entre 500 °C e 800 °C e que a fase majoritária depende tanto da temperatura como do tempo de sinterização.

O tamanho de cristalito dos materiais foi calculado utilizando-se a Equação de Scherrer, conforme a Equação 1. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 5 e na Figura 18.

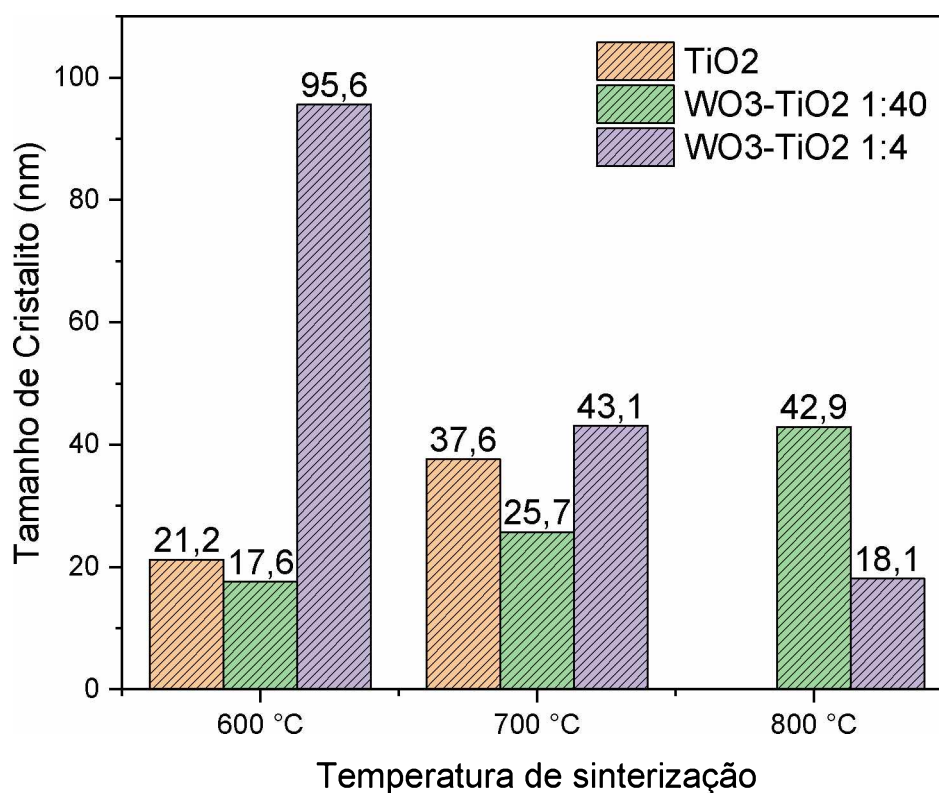
**Tabela 5** – Tamanho de cristalito do WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> sinterizado a diferentes temperaturas por 60 minutos em comparação com o TiO<sub>2</sub> puro, sinterizado nas mesmas condições de temperatura e tempo.

<b>Material</b>	<b>Fase Cristalina</b>	<b>2θ</b>	<b>FWHM<sub>amostra</sub></b>	<b>Tamanho do Cristalito (nm)</b>
TiO <sub>2</sub> 600 °C 60 min	Anatase	25,3	0,42	21,2
TiO <sub>2</sub> 700 °C 60 min	Anatase	25,3	0,28	37,6
WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 1:40 600 °C	Anatase	25,4	0,49	17,6
WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 1:40 700 °C	Anatase	25,4	0,36	25,7
WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 1:40 800 °C	Anatase	25,4	0,26	42,9
WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 1:4 600 °C	Anatase	25,3	0,19	95,6
WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 1:4 700 °C	Anatase	25,3	0,25	43,1
WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 1:4 800 °C	Anatase	25,2	0,48	18,1

Fonte: A autora, 2018.

Analisando-se a Tabela 5 e a Figura 18, observa-se que no TiO<sub>2</sub> puro, o tamanho de cristalito aumentou 77 % com o aumento da temperatura, o que coincide com o observado na Figura 10. Percebe-se que o tamanho de cristalito do WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 1:40 também tem o mesmo comportamento em função da temperatura, tendo um aumento no tamanho de cristalito de 46 % de 600 para 700 °C e 67 % de 700 para 800 °C. Além disso, se comparado ao TiO<sub>2</sub> nas temperaturas de 600 e 700 °C, o WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 1:40 possui tamanho de cristalito em média 24 % menor. Em relação ao WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 1:4, percebe-se que o comportamento é diferente dos outros dois materiais, visto que o tamanho diminui com o aumento da temperatura, com redução de 55 % de 600 para 700 °C e 58 % de 700 para 800 °C. Isso pode estar relacionado a presença da fase ortorrômbica do WO<sub>3</sub>, no entanto, outras caracterizações além do DRX são necessárias para confirmar esse ponto.

**Figura 18** - Comparação entre o tamanho de cristalito do  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  1:40 e 1:4, todos sinterizados por 60 minutos.



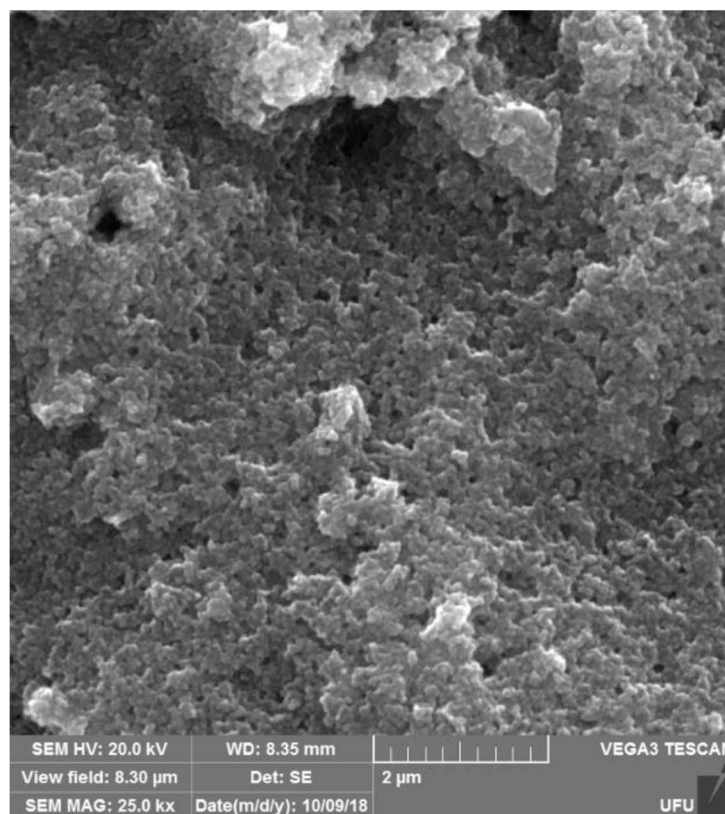
Fonte: A autora, 2018.

#### 4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas Figuras 20 e 21 são mostradas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  1:40 800 °C, do  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  1:4 700 °C e do  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  1:4 800 °C, todos sinterizados por 60 minutos.

A Figura 19 mostra que o  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  1:40 é um aglomerado de nanopartículas esféricas e que a superfície do material é homogênea, sendo apenas as partículas de  $\text{TiO}_2$  aparentes. Como não há diferenciação entre  $\text{TiO}_2$  e  $\text{WO}_3$ , pode-se dizer que o  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  1:40 é o  $\text{TiO}_2$  dopado com tungstênio. Nesses casos, o  $\text{W}^{6+}$ , que tem o raio iônico semelhante ao do  $\text{Ti}^{4+}$ , é introduzido na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$  (RIBONI et al., 2016). A dopagem do  $\text{TiO}_2$  com íons  $\text{W}^{6+}$  ao se empregar o método de síntese aqui descrito foi comprovado a partir de dados de espectroscopia Raman e refinamento de Rietveld realizado pelo grupo (PAULA, 2018). Observa-se o deslocamento dos modos característicos do  $\text{TiO}_2$  anatase à medida que a proporção de  $\text{W}^{6+}$  aumentava. Além disso, os parâmetros de rede indicam uma mudança no volume da célula unitária do  $\text{TiO}_2$ .

**Figura 19** - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  1:40 sinterizado a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  por 60 minutos, com aumento de 25 mil vezes.

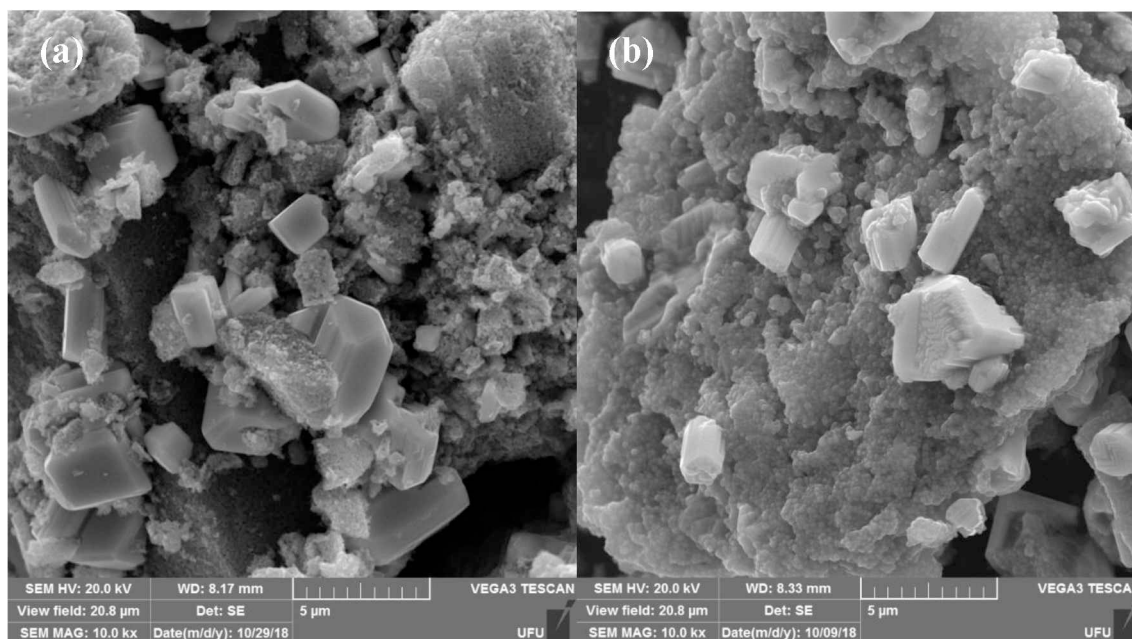


Fonte: A autora, 2018.

A Figura 20 mostra que no  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  1:4 sinterizado a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  há separação entre o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{WO}_3$ , sendo o  $\text{TiO}_2$  o aglomerado de nanopartículas esféricas e os agregados de  $\text{WO}_3$  as partículas mais claras com arestas. Isso indica que há formação de um compósito, o que também é evidenciado pelo DRX (Figura 17), em que é possível identificar os picos referentes ao  $\text{WO}_3$ . Diante disso, é possível concluir que o  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  1:4 é um misto entre  $\text{TiO}_2$  dopado e um compósito, sendo este último formado após a saturação da dopagem. Comparando-se os cristais de  $\text{WO}_3$ , percebe-se que há uma mudança na forma dos mesmos, que pode ser consequência da mudança de fase cristalina, indicada pelo o DRX da amostra sinterizada a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 17), que mostra a formação de uma nova fase no compósito.



**Figura 20** - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  1:4 sinterizado a (a) 700 °C e (b) 800 °C por 60 minutos com aumento de 10 mil vezes.

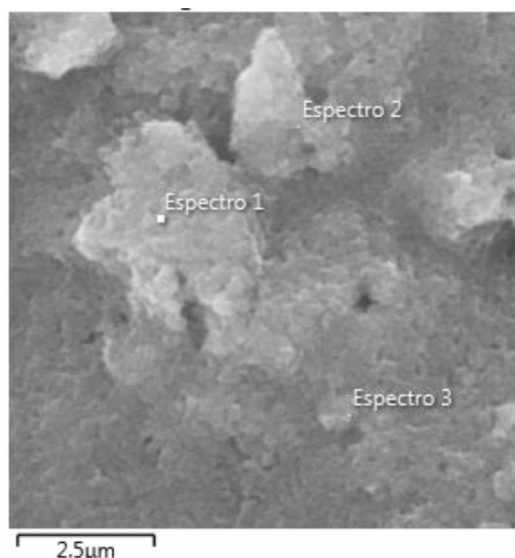


Fonte: A autora, 2018.

Análises de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foram realizadas para verificar a distribuição da composição dos materiais. É importante salientar que as porcentagens referentes do carbono presente na fita utilizada na análise foram desconsideradas. A Figura 21 e a Tabela 6 são referentes ao  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  1:40 sinterizado a 800 °C, sendo possível perceber que a superfície é homogênea, assim como a distribuição de tungstênio no material, visto que não houve variação significativa na porcentagem em massa desse elemento. Além disso, a quantidade de titânio foi cerca de 92 % maior que a de tungstênio nas três medidas realizadas. Pelos dados obtidos, foi possível confirmar a proporção W:Ti em 1:46 (0,022), próxima a esperada 1:40 (0,025).

Pode-se dizer que devido a menor concentração de tungstênio no material e a ocorrência de dopagem, a distribuição dos elementos é mais homogênea. Esse fator é importante para o processo fotocatalítico, visto que um dos objetivos da utilização de  $\text{WO}_3$  é sua funcionalidade como uma armadilha para elétrons. Portanto, uma distribuição homogênea desse elemento proporciona uma melhora no processo de separação de cargas.

**Figura 21** – Regiões em que foram obtidos os espectros no  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  1:40 sinterizado a 800 °C por 60 minutos.



Fonte: A autora, 2018.

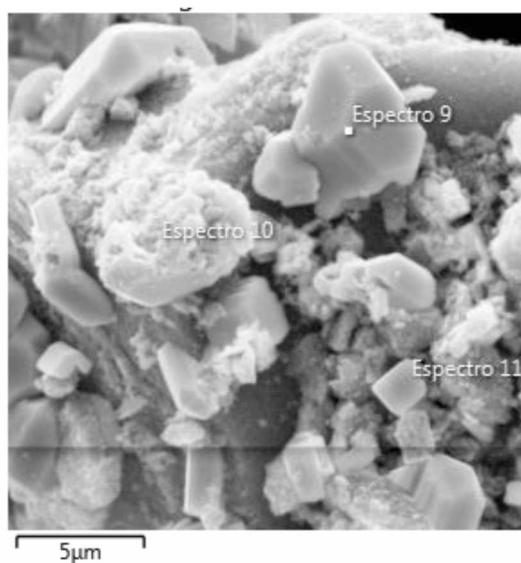
**Tabela 6** – Porcentagem em massa dos elementos que compõe a amostra  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  1:40 sinterizado a 800 °C por 60 minutos.

% em massa dos elementos presentes na amostra			
Elemento	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 3
Ti	46,0	60,4	55,2
O	50,1	34,8	40,1
W	3,9	4,9	4,7

Fonte: A autora, 2018.

Em relação as amostras de  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  1:4, pelas Tabelas 7 e 8, percebe-se que em ambas a distribuição dos elementos não é homogênea, já que há regiões com alta concentração de titânio e outras de tungstênio. Isso pode ser confirmado pelas Figuras 22 e 23, que mostram as regiões em que foram retirados os espectros. Nelas, percebe-se a diferença entre os cristais de  $\text{WO}_3$ , maiores com forma bem definida, e as regiões de  $\text{TiO}_2$ , com aglomerados de partículas menores e esféricas, conforme mostrado na Figura 20. Vê-se que alguns espectros foram realizados sobre cristais de  $\text{WO}_3$  e outros em regiões de aglomerados de  $\text{TiO}_2$ . Por conta disso, as porcentagens de cada elemento variaram bastante em cada um dos espectros analisados, não sendo possível calcular de forma correta a proporção entre os elementos no material como um todo, como foi feito para o  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  1:40. Há também a presença de resquícios de sódio, apesar da utilização da resina de troca iônica.

**Figura 22** – Regiões em que foram obtidos os espectros no WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 1:4 sinterizado a 700 °C por 60 minutos.



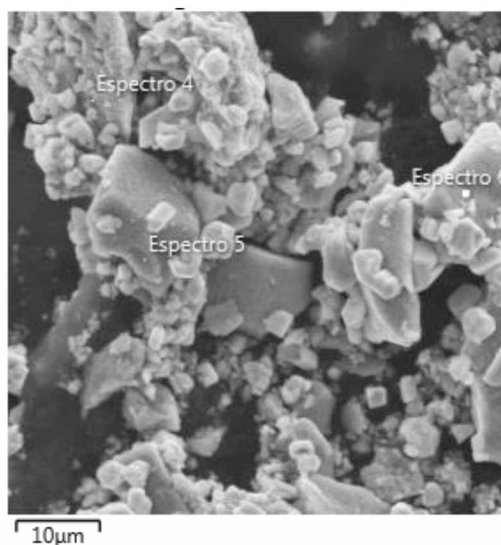
Fonte: A autora, 2018.

**Tabela 7** – Porcentagem em massa dos elementos que compõe a amostra WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 1:4 a 700 °C por 60 minutos.

% em massa dos elementos presentes na amostra			
Elemento	Espectro 9	Espectro 10	Espectro 11
Ti	3,39	24,8	16,2
O	39,1	60,1	54,1
W	57,45	7,4	22,8
Na	-	0,7	0,6

Fonte: A autora, 2018.

**Figura 23** – Regiões em que foram obtidos os espectros no WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 1:4 sinterizado a 800 °C por 60 minutos.



Fonte: A autora, 2018.

**Tabela 8** – Porcentagem em massa dos elementos que compõe a amostra WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 1:4 800 °C por 60 minutos.

% em massa dos elementos presentes na amostra			
Elemento	Espectro 4	Espectro 5	Espectro 6
Ti	55,7	75,1	30,4
O	35,6	11,9	33,5
W	8,4	13,0	34,4
Na	0,3	-	1,8

Fonte: A autora, 2018.

#### 4.1.3. Ensaio Fotocatalítico

Os resultados dos ensaios fotocatalíticos estão apresentados na Tabela 9. Os gráficos dos ensaios estão apresentados na Figura 24. Não foram realizados ensaios fotocatalíticos com o WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 1:4, pois de acordo com o estudo conduzido previamente pelo LAFOT-CM, o fotocatalisador com melhor desempenho dentre as proporções W:Ti de 1:1, 1:4, 1:20 e 1:40 foi esse último (PAULA, 2018). O objetivo em relação ao 1:4 foi o de estudar as propriedades morfológicas do mesmo em função do tratamento térmico.

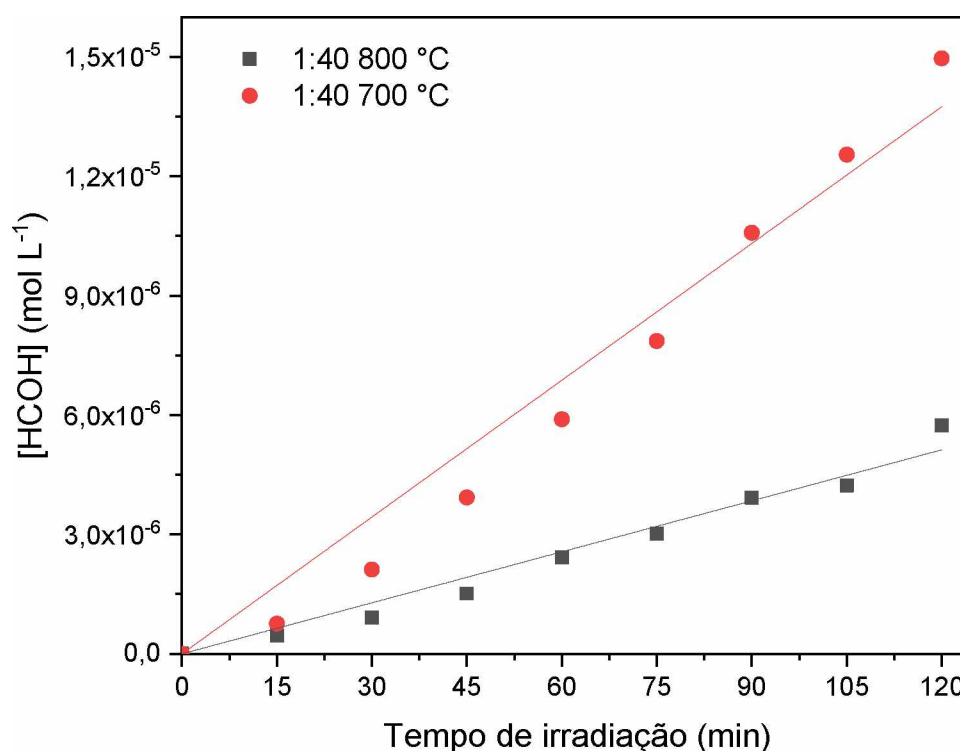
Foram realizados ensaios com as amostras sinterizadas a 700 e 800 °C, visto que ambas apresentam apenas a fase anatase e maior cristalinidade. Dentre esses, o material sinterizado a 700 °C apresentou desempenho cerca de três vezes maior que o sinterizado a 800 °C, apesar de apresentar maior cristalinidade, conforme mostra o DRX, na Figura 16.

**Tabela 9** – Resultados dos ensaios fotocatalíticos do  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  1:40 sinterizado a 700 e 800 °C por 60 minutos.

Material	Temperatura de Sinterização (°C)	Tempo de Sinterização (min)	Eficiência Fotônica (%)
$\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 1:40	700	60	$1,50 \pm 0,15$
	800	60	$0,54 \pm 0,15$

Fonte: A autora, 2018.

**Figura 24** – Representação dos resultados dos ensaios fotocatalíticos do  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  1:40 sinterizado a 700 e 800 °C por 60 minutos. O gráfico mostra o aumento da concentração de formaldeído ao longo do tempo de irradiação.



Fonte: A autora, 2018.

A Figura 24 mostra que o aumento na concentração de HCOH no ensaio da amostra sinterizada a 700 °C não é linear. Aparentemente segue uma tendência até 75 minutos de irradiação e outra mais acentuada a partir desse intervalo. Um estudo cinético mais aprofundado deve ser realizado para entender esse comportamento.

Os nanocompósitos tiveram um baixo desempenho na foto-oxidação de metanol em relação ao  $\text{TiO}_2$ . O resultado do  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  1:40 sinterizado a 700 °C foi 80 % menor que a do  $\text{TiO}_2$  sinterizado a 600 °C por 30 minutos, que obteve o melhor desempenho. Foi cerca de 26

% melhor que o  $\text{TiO}_2$  sinterizado a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por 120 minutos, apenas. Alguns fatores podem ser atribuídos para tal desempenho. Por ser um material bastante cristalino, pode ser que o número de defeitos na estrutura tenha diminuído, os quais funcionam como armadilhas de elétrons, melhorando a separação de cargas. Como observado do DRX (Figura 16), aparentemente não há mistura de fases do  $\text{TiO}_2$ , fator este que também atua no processo de separação de cargas. Além disso, o *band gap* do  $\text{WO}_3$  não possui energia suficiente para gerar espécies reativas de oxigênio, o que contribui para a redução no desempenho do material. Foram realizados ensaios fotocatalíticos com o  $\text{WO}_3$  puro sinterizado a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos e verificou-se que o material tem atividade fotocatalítica praticamente nula nas condições empregadas.

É importante fazer considerações relacionadas a presença de  $\text{W}^{6+}$ . Como discutido anteriormente, a amostra apresenta-se como  $\text{TiO}_2$  dopado. Os íons  $\text{W}^{6+}$  entram na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$  e, por ter carga maior que o íon  $\text{Ti}^{4+}$  e provoca a diminuição das vacâncias de oxigênio de forma a manter a eletroneutralidade. Essas vacâncias são defeitos na estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$ , que beneficiam o processo fotocatalítico por retardarem a recombinação dos pares elétron-buraco (SANTOS, 2017). Outro fator a ser considerado é a ausência de luz visível, que poderia melhorar o desempenho do compósito, já que o  $\text{WO}_3$  é utilizado para aumentar a absorção do material na região do visível.

## 5. CONCLUSÃO

O  $\text{TiO}_2$  tratado por 30 minutos apresentou a fase anatase como majoritária nas temperaturas de  $400$ ,  $500$ ,  $600$  e  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Nesses casos, foram observadas misturas de fases, onde a mistura anatase-broquita aparece nos materiais tratados nas temperaturas de  $400$  a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  e a mistura anatase-rutilo aparece no material tratado a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . O tamanho de cristalito foi calculado, sendo que se constatou um aumento médio de  $40\%$  no tamanho de cristalito com o aumento da temperatura de sinterização. Em relação à área superficial, houve diminuição da mesma com o aumento da temperatura de sinterização, sendo de  $81\%$  a redução da área do material sinterizado a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  para o tratado a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Os ensaios fotocatalíticos mostraram que  $\text{TiO}_2$  sinterizado a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos apresentou o melhor desempenho dentre todos os outros, com uma atividade fotocatalítica de  $7,55 \pm 0,36\%$ , sendo que não houve uma relação direta entre área superficial, tamanho de cristalito e eficiência fotônica, sendo a combinação ótima entre esses fatores a responsável pelo bom desempenho fotocatalítico.

Quando o tempo de sinterização foi de 120 minutos, a mistura anatase-broquita se manteve nas mesmas temperaturas, no entanto a fase rutilo passou a ser a predominante no  $\text{TiO}_2$

sinterizado a 700 °C. Houve um aumento no tamanho do cristalito em relação aos materiais sinterizados por 30 minutos, cerca de 11 %, de 400 a 600 °C, e uma variação de 78 % entre os materiais sinterizados a 700 °C, atribuída a mudança de fase do TiO<sub>2</sub>. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que os materiais são aglomerados de partículas nanométricas na forma de placas, que passaram a ter forma melhor definida com o aumento da temperatura de sinterização. Em relação aos ensaios fotocatalíticos, a eficiência fotônica aumentou com o aumento da temperatura de sinterização até 600 °C, cuja eficiência foi de  $6,16 \pm 0,12$  %. Houve uma queda de 78 % no resultado do TiO<sub>2</sub> sinterizado a 700 °C por 120 minutos em relação ao sinterizado por 30 minutos, também atribuída a mudança de fase cristalina. Portanto, no geral, o aumento do tempo de sinterização prejudicou o desempenho dos fotocatalisadores, enquanto que o aumento da temperatura se mostrou benéfico até a temperatura de 600 °C, já que esses apresentaram os melhores resultados, para 30 e 120 minutos de sinterização.

O WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 1:40 apresentou apenas a fase anatase em todas as temperaturas, logo isso mostrou que o WO<sub>3</sub> estabilizou a fase anatase. O tamanho de cristalito aumenta com o aumento da temperatura de sinterização, assim como para o TiO<sub>2</sub>. A imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrou que a superfície do material é homogênea e composta por um aglomerado de partículas nanométricas de forma esférica. O WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 1:40 sinterizado a 700 °C teve o melhor desempenho, sendo sua eficiência fotônica de  $1,50 \pm 0,15$ , a qual foi cerca de 80% menor quando comparada a do TiO<sub>2</sub> sinterizado a 600 °C por 30 minutos. A diminuição das vacâncias de oxigênio causada pelos íons W<sup>6+</sup> e a ausência de mistura de fases cristalinas e de luz visível foram atribuídos como possíveis fatores para o baixo desempenho dos nanocompósitos. O material na proporção 1:4 apresentou a fase cristalina do WO<sub>3</sub>, sendo possível estudar a morfologia do mesmo. Os difratogramas de raios-X mostraram que a 600 e 700 °C as fases cristalinas presentes são a anatase do TiO<sub>2</sub> e a ortorrômbica do WO<sub>3</sub>, sendo que aparentemente há uma transição de fase a 800 °C. As imagens de microscopia eletrônica mostraram que para esse composto, há agregados cristalinos de WO<sub>3</sub>, enquanto que o TiO<sub>2</sub> aparece como nanopartículas esféricas. Para esses materiais, o aumento na temperatura de sinterização não trouxe benefícios ao desempenho fotocatalítico.

Os dados de eficiência fotônica e caracterizações foram relacionados na medida do possível e conclui-se que não há um fator determinante que influencia no desempenho fotocatalítico, mas sim uma condição ótima causada pela combinação de fatores. É necessário continuar o estudo para que as relações estabelecidas possam ser validadas e mais assertivas.

De forma geral, foi possível estudar as aplicações, propriedades morfológicas e fotocatalíticas dos materiais sintetizados, além de testá-los por meio dos ensaios de foto-oxidação de metanol. O trabalho contribuiu de forma significativa para minha formação como química, visto que pude colocar em prática os conhecimentos adquiridos nas disciplinas durante o curso, além de aplicar o método científico para desenvolver este trabalho, o qual é aplicável em qualquer área da vida.

## **6. Perspectivas Futuras**

O trabalho está avançado, porém há diversas outras possibilidades de estudos para que este fique ainda mais completo. Em relação às caracterizações, deve-se continuar com o estudo da área superficial, já que não foi possível fazê-lo com o  $\text{TiO}_2$  sinterizado por 120 minutos e do  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  1:4 e 1:40 por conta de defeito no equipamento. Com isso, será possível determinar com mais assertividade qual é a influência do tratamento térmico na área superficial e, conseqüentemente, na atividade fotocatalítica.

É interessante que o refinamento de Rietveld seja realizado, para que seja feito o estudo das fases cristalinas presentes no material e o quanto a composição das fases varia de acordo com o tratamento térmico. Esse estudo é importante para que se determine a proporção ideal entre as fases, cuja mistura proporciona um melhor desempenho fotocatalítico.

Como evidenciado pelo nosso grupo (PATROCINIO et al., 2015), dependendo do substrato utilizado nos ensaios fotocatalíticos e da finalidade do processo fotocatalítico, certas características do material passam a ter mais influência no processo. Portanto, deve-se testar esses fotocatalisadores para oxidação de outros compostos orgânicos, como glicerol, que é um subproduto abundante da indústria de biodiesel.

Outras ações a serem realizadas são ensaios fotocatalíticos utilizando luz visível, visto que a incorporação do  $\text{WO}_3$  à estrutura do  $\text{TiO}_2$  é justamente para aumentar a absorção da luz na região do visível, além de um estudo cinético para entender o mecanismo das reações que correm na superfície dos materiais.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, A. Y., et al. Photocatalytic and photoelectrochemical oxidation mechanisms of methanol on TiO<sub>2</sub> in aqueous solution. **Applied Surface Science**, v.319, p.44-49, Nov, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.134>

AMGARTEN, Dione Rodrigues. Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso. 2006. 66f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP

DOHČEVIĆ-MITROVIĆ, Z., et al. WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite coatings: structural, optical and photocatalytic properties. **Materials Research Bulletin**, v.83, p.217-224, Nov, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.06.011>

DOZZI, M. V., et al. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> mixed oxides to electron transfer efficiency. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.186, p.157-165, Jun, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.004>

ETIENNE, M. et al. Electrochemical approaches for the fabrication and/or characterization of pure and hybrid templated mesoporous oxide thin films: a review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.405, n.5, p.1497–1512, Feb, 2013.

<https://doi.org/10.1007/s00216-012-6334-7>

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, 37-38, 1972. <https://doi.org/10.1038/238037a0>

HOFFMAN, M. R., et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v.95, n.1, p.69-96, Jan, 1995. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>

ISMAIL, A. A.; BAHNEMANN, D. W. One-step synthesis of mesoporous platinum/titania nanocomposites as photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for methanol oxidation. **Green Chemistry**, v.13, n.2, p428-435, Jan, 2011. <https://doi.org/10.1039/c0gc00744g>

ISMAIL, A. A., et al. Easy synthesis of mesoporous WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposites with enhanced photocatalytic performance for photodegradation of herbicide imazapyr under visible light and UV illumination. **Journal of Hazardous Materials**, v.307, p.43-54, April, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.041>

NASH, T. The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction. **Biochemical Journal**, v.55, n.3, p.416-421, Oct, 1953. <https://doi.org/10.1042/bj0550416>

MACHADO, A. E. H. et al. Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion. In: BABATUNDE, E. B. (Ed.). Solar Radiation. Rijeka: InTech, p.339 – 378, March, 2012. <https://doi.org/10.5772/34849>

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

MILLS, A., C. et al. Powder semiconductor photocatalysis in aqueous solution: An overview of kinetics-based reaction mechanisms. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.310, p.66-105, Sep, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.04.011>

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, Sep, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.05.002>

PATROCINIO, A. O. T., et al. Charge carrier dynamics and photocatalytic behavior of TiO<sub>2</sub> nanopowders submitted to hydrothermal or conventional heat treatment. **RSC Advances**, v.5, n.86, p.70536-70545, Aug, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5RA13291F>

PATROCINIO, A. O. T. et al. Layer-by-Layer TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> thin films as efficient photocatalytic self-cleaning surfaces. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v.6, n.19, p.16859-16866, Sep, 2014. <https://doi.org/10.1021/am504269a>

PAULA, Leonardo Ferreira de. Obtenção e caracterização de fotocatalisadores baseados nos óxidos de Ti(IV) e W(VI). 2018. 105 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.809>

RIBONI, F. et al. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> mixed oxides in formic acid oxidation. **Catalysis Today**, v.287, p.176-181, June, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.031>

SANTOS, Lidiaine Maria dos. Síntese e caracterização de TiO<sub>2</sub> com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea. 2017. 135 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

SANTOS, L. M. et al. Dye Degradation Enhanced by Coupling Electrochemical Process and Heterogeneous Photocatalysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.29, n.9, p.1817-1823, 2015. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150158>

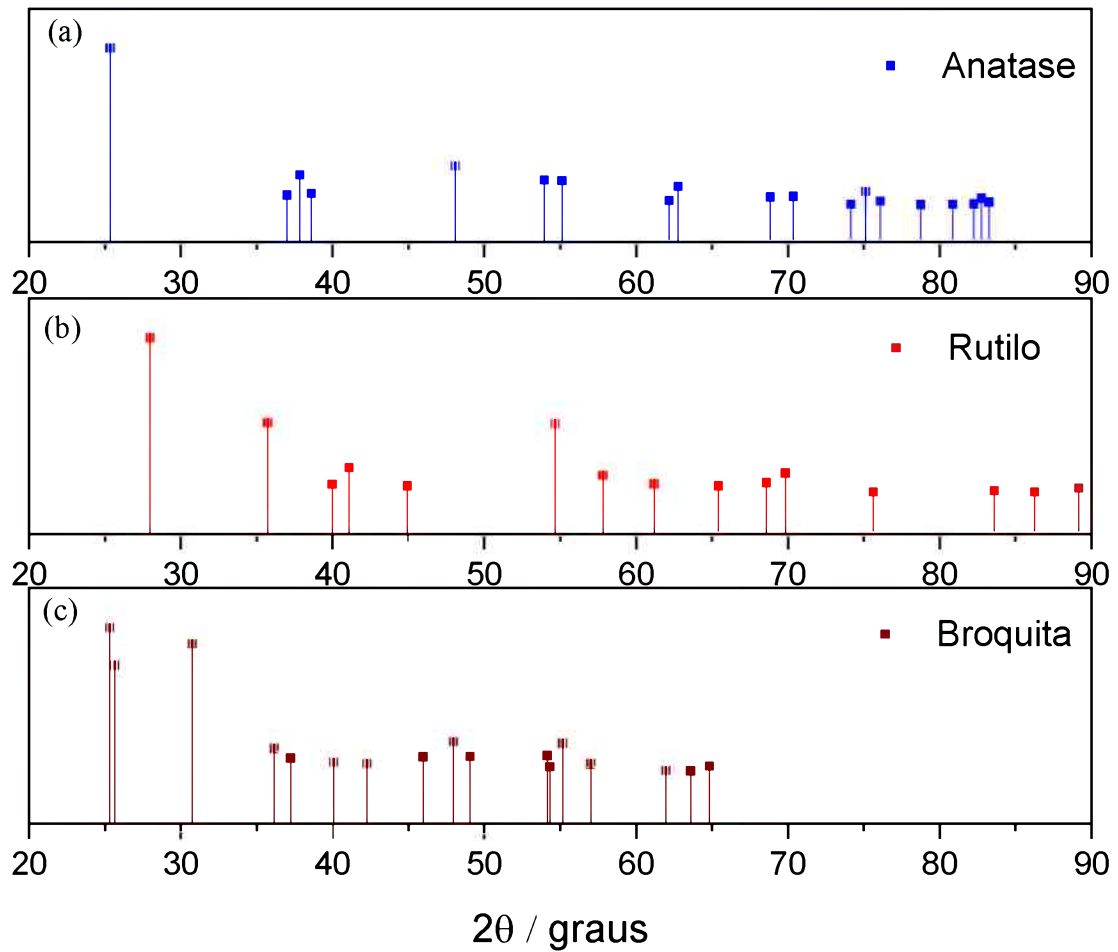
SCHERRER, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. **Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse**, v. 1918. p.98-100, 1918.

SING, K. S. W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Appl. Chem.**, v.57, n.4, p.603-619, 1985. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>

ZHANG, R. et al. Mesoporous titania: From synthesis to application. **NanoToday**, v. 4, n. 4, p.344-366, Aug, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.06.012>

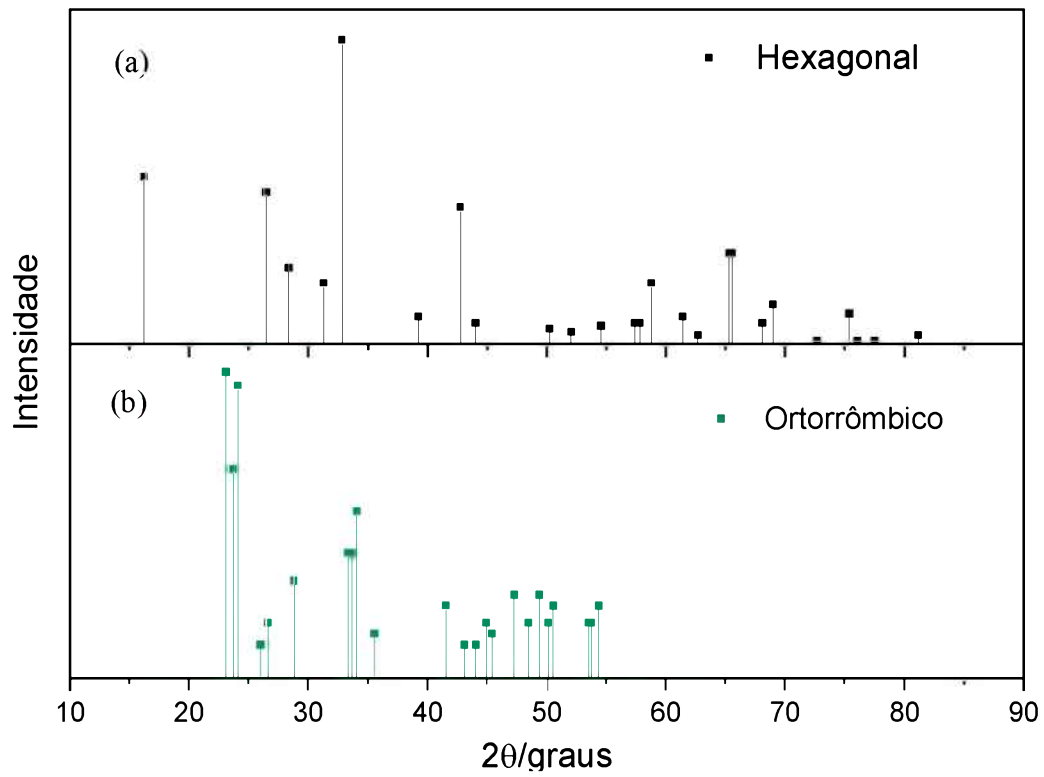
## 8. APÊNDICE

**Figura A1** – Padrões cristalográficos do  $\text{TiO}_2$  conforme as fichas (a) JCPDS 21-1272, (b) JCPDS 29-1360 e (c) JCPDS 21-1276.



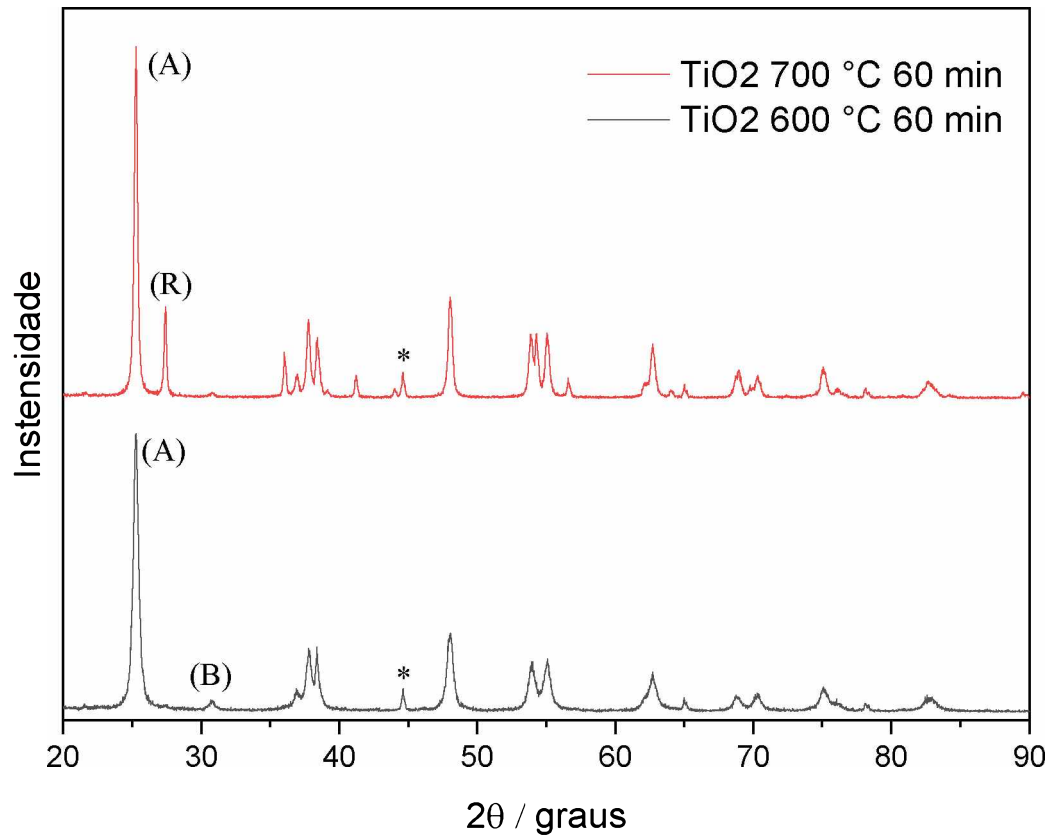
Fonte: A autora, 2018.

**Figura A2** – Padrões cristalográficos do  $\text{WO}_3$  conforme as fichas (a) JCPDS 75-2187, (b) JCPDS 85-2459.



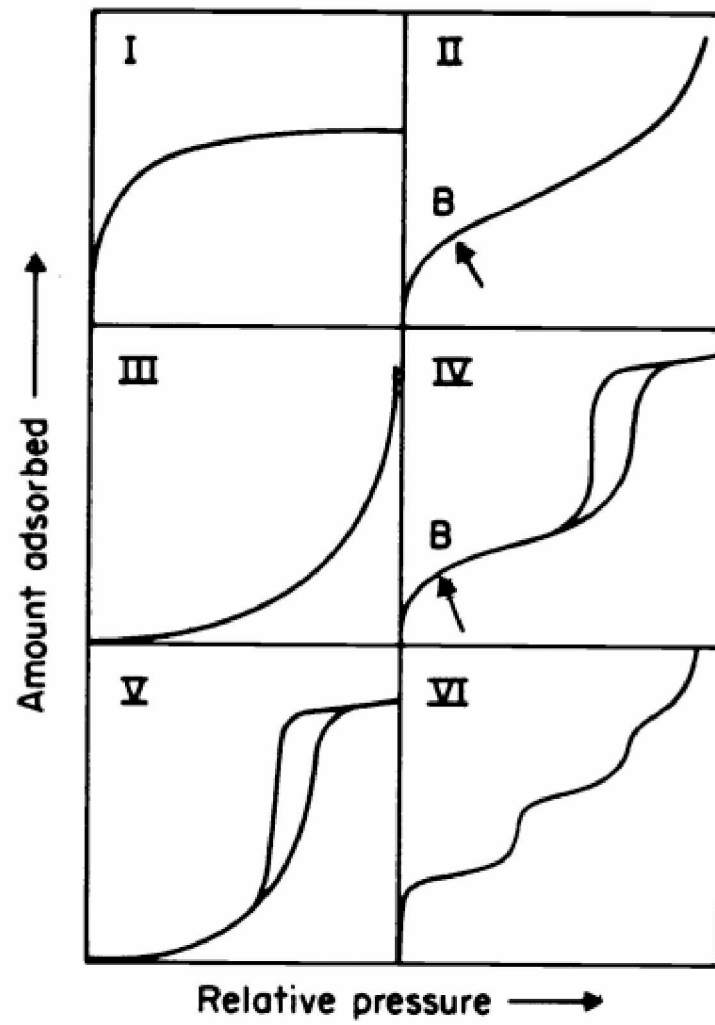
Fonte: A autora, 2018.

**Figura A3** – Difratoogramas de raios-X do TiO<sub>2</sub> sinterizado a 600 e 700 °C por 60 minutos. O (\*) corresponde a pico do porta amostra utilizado.



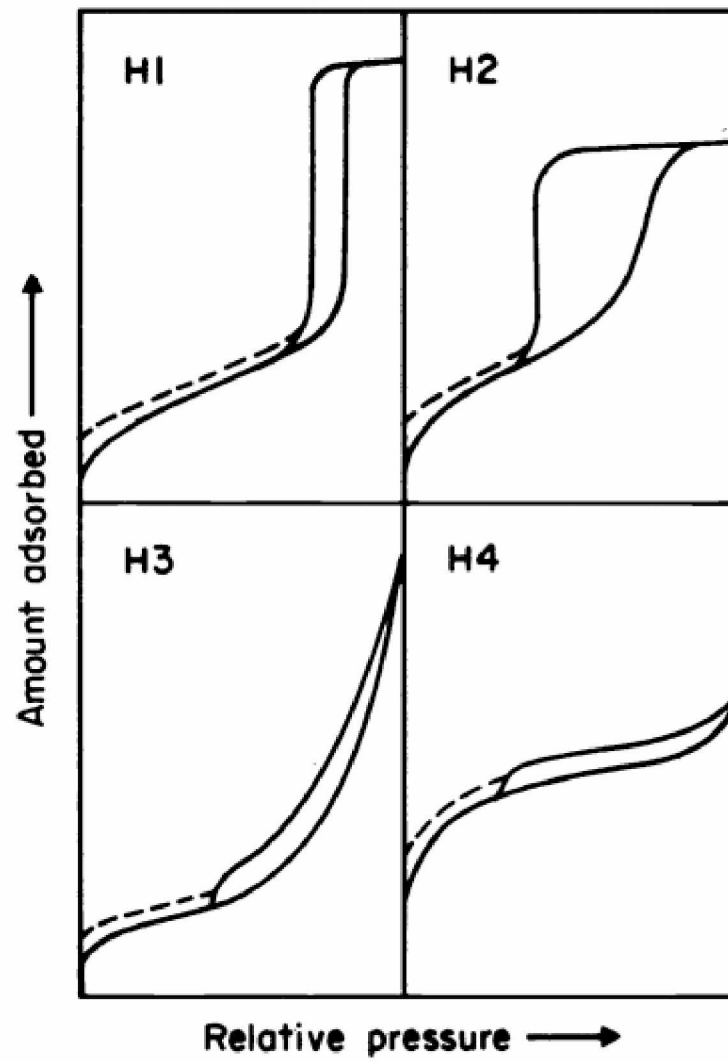
Fonte: A autora, 2018.

Figura A4 – Classificação da IUPAC em relação as isotermas de adsorção.



Fonte: SING, 1985.

**Figura A5** – Tipos de *loops* de histerese de acordo com a classificação da IUPAC.



Fonte: SING, 1985.