

## Síntese, caracterização e avaliação das propriedades fotocatalíticas do WO<sub>3</sub> obtido através do método polioli

### Synthesis, characterization and evaluation of the photocatalytic properties of WO<sub>3</sub> obtained through the polyol method

Alberto Gonçalves Vieira de Carvalho Neto<sup>1</sup>, Sandra Regina Rissato<sup>1</sup>,  
Heloane Andrade Vieira de Carvalho<sup>1</sup>, Silvia Luciana Favaro<sup>2</sup>,  
Eduardo Radovanovic<sup>2</sup>, Diogo Silva Pellosi<sup>4</sup>, João Paulo Fortes<sup>5</sup>,  
Dayse Iara dos Santos<sup>1</sup>, Margarida Juri Saeki<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Materiais Supercondutores e Nanoestruturados, LMSCN, Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, CEP: 17033-360, Bauru, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Laboratório de Química de Materiais e Sensores – LMSEM, Universidade Estadual de Maringá, CEP: 87020-900, Maringá, PR, Brasil.

<sup>3</sup> Instituto de Biociências de Botucatu, Universidade Estadual Paulista, CEP: 18618-689, Botucatu, SP, Brasil.

<sup>4</sup> Laboratório de Materiais Híbridos (LMH), Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), Rua São Nicolau, 210, Centro. CEP: 09913-030, Diadema, SP, Brasil.

<sup>5</sup> Faculdade de Engenharia de Bauru, Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus Bauru, CEP: 17033-360, Bauru, SP, Brasil.

e-mail: alb\_vieira@yahoo.com.br, dayse@fc.unesp.br, betopira@unesp.br, helo\_amel@hotmail.com, slfavaro@hotmail.com, eradovanovic@uem.br, mjsaeki@ibb.unesp.br, diogo.pellosi@unifesp.br, jpfortes2@gmail.com

#### RESUMO

Esse trabalho mostra uma rota sintética mediada por tetraetilenoglicol (P. E. 325°C) em que utiliza o ácido tungstíco, como material de partida. A formação de uma suspensão estável de cor azul foi observada durante o curso da reação. O tamanho das partículas depende do tempo de síntese, sendo que partículas de tamanho em torno de 400 nm foram obtidas após 15 minutos de reação em tetraetilenoglicol. Os materiais particulados foram então recozidos em diferentes temperaturas: 150°, 350°C, 500°C e 800°C, e caracterizados por TGA / DSC, DRX, FT-RAMAN, MEV, Espectroscopia óptica UV-VIS e adsorção de N<sub>2</sub> a 77K. Observou-se que a síntese proporcionou WO<sub>3</sub> sob fase ortorrômbica que evoluiu para monoclinica após tratamento térmico na temperatura igual ou superior a 350°C. A caracterização morfológica indicou a formação de partículas ovoides quando tratadas em temperaturas em torno de 500°C, temperatura a partir da qual a área superficial diminui drasticamente. A atividade fotocatalítica para a degradação de rodamina B (rhB, 10 mg.L<sup>-1</sup>) foi avaliada sob irradiação ultravioleta (6 Watts). Maior atividade foi encontrada para o material tratado a 500°C, sendo que descoramento foi total após 180 minutos na presença de 10 mg desse catalisador.

**Palavras-chave:** Trióxido de tungstênio, Rodamina B, Fotocatálise, Método Polioli.

#### ABSTRACT

This work shows a synthetic route mediated by tetraethylene glycol (P. E. 325 ° C) in which tungstic acid is used as the starting material. The formation of a stable blue suspension was observed during the course of the reaction. The size of the particles depends on the synthesis time, and particles of size around 400 nm were obtained after 15 minutes of reaction in tetraethylene glycol. The particulate materials were then annealed at different temperatures: 150 °, 350 ° C, 500 ° C and 800 ° C, and characterized by TGA / DSC, DRX, FT-RAMAN, MEV, UV-VIS optical spectroscopy and N<sub>2</sub> adsorption at 77K. It was observed that the synthesis provided WO<sub>3</sub> under orthorhombic phase that evolved to monoclinic after heat treatment at a temperature equal to or greater than 350 ° C. The morphological characterization indicated the formation of ovoids parti-

cles when treated at temperatures around 500 ° C, a temperature from which the surface area decreases dramatically. The photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B (rhB, 10 mg.L<sup>-1</sup>) was evaluated under ultraviolet irradiation (6 Watts). Greater activity was found for the material treated at 500 ° C, with total discoloration after 180 minutes in the presence of 10 mg of this catalyst.

**Keywords:** Tungsten trioxide, Rhodamine B, Photocalysis, Polyol method.

## 1. INTRODUÇÃO

Ao longo da última década, a importância dada aos óxidos de metais de transição tem crescido devido às aplicações em dispositivos eletrocromáticos [1-3], fotocromáticos [4-6], sensores de gás [7], catalisadores e fotocatalisadores [8-11] para uma grande variedade de reações químicas [12]. Em particular, o óxido de tungstênio (WO<sub>3</sub>) tem atraído grande interesse, pois tem alta estabilidade em soluções aquosas, sendo resistente em condições ácidas e não sofre processos de fotocorrosão [13-15].

Uma característica interessante desse óxido é o polimorfismo. Entre as 6 estruturas polimórficas do WO<sub>3</sub>, as fases que atraem mais atenção são a hexagonal (h-WO<sub>3</sub>) e a monoclinica (m-WO<sub>3</sub>) [16]. A primeira tem aplicações na química de intercalação e como sensores de gás, entre outras, devido a sua estrutura aberta em túneis. A segunda é atraente para fotocatalise que, sob irradiação ultravioleta e visível e na presença de oxigênio, apresenta atividade para decomposição de compostos orgânicos [13, 16-18]. Por esta razão, o WO<sub>3</sub> é sintetizado através de vários métodos incluindo, decomposição [19], precipitação ácida [20], sol-gel [21], eletrofiação [22] e rotas de tratamento hidrotermal [7,12,14], entre outras, para otimizar suas propriedades de interesse. A fase monoclinica (m-WO<sub>3</sub>) é comumente obtida devido a sua estabilidade termodinâmica em temperatura ambiente; a fase hexagonal (h-WO<sub>3</sub>) é obtida quando métodos com condições não atmosféricas, devido a sua metaestabilidade, são empregados como nos métodos hidrotermais [16].

Dentre estes, a síntese de materiais mediada por poliol é uma via atrativa. O controle das condições de reação é simples, podendo produzir nanopartículas na forma de suspensões coloidais dimensionalmente estáveis e homogêneas. Este método emprega polióis de elevado ponto de ebulição, tais como etilenoglicol, dietilenoglicol, glicerol, tetraetilenoglicol, glicol, como o meio reacional para a obtenção de materiais à base de óxidos [23, 24]. Os precursores metálicos solúveis ao poliol (acetatos metálicos / cloretos / alcóxidos) são hidrolisados e desidratados a temperatura elevada, próximo ao ponto de ebulição do solvente (poliol), resultando em óxidos com alta área em suspensão em poliol [23, 24]. Apesar desse método ser extensamente conhecido, nunca foi utilizado para sintetizar WO<sub>3</sub> a partir do ácido tungstíco, sempre utiliza-se como reagente precursor um sal de tungstênio. Porkadi e colaboradores [5], relata sobre a síntese de WO<sub>3</sub> nanoestruturado contendo titânio (1 e 10%) à partir do cloreto de tungstênio utilizando o dietilenoglicol (p.e. 190°C), entretanto esse sal apresenta preço elevado quando comparado ao ácido tungstíco (cerca de 3 vezes mais caro), possibilidade de ter cloretos como contaminante, podendo limitar sua aplicação em larga escala.

Neste trabalho, as partículas m-WO<sub>3</sub> foram preparadas através do método do poliol utilizando o tetraetilenoglicol. As amostras foram caracterizadas, e suas propriedades fotocatalíticas foram avaliadas para a degradação rodamina B (rhB, CAS 81-88-9) sob irradiação UV-VIS.

## 2.MÉTODOS

### 2.1 Síntese de WO<sub>3</sub>

A massa de 1,0 g de ácido tungstíco (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, Aldrich, 99%) foram dissolvidos em 50 mL de tetraetilenoglicol (Merck, 99,9%) e mantidos sob agitação por aproximadamente 1 hora. Posteriormente, o sistema foi aquecido a 325°C sob refluxo e agitação magnética e foi mantida nestas condições por 15 minutos. Em seguida a solução azulada foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente. A acetona foi acrescida para diminuir a viscosidade e a solução, centrifugada. O sobrenadante foi descartado e o precipitado, lavado com acetona. Após a retirada do sobrenadante, o precipitado foi secado em estufa a 65°C por 24 horas.

O sólido formado foi recozido posteriormente em várias temperaturas: 150 °C, 350 °C, 500°C e 800°C, por 3 horas com uma taxa de aquecimento de 10°C/ min em atmosfera de ar.

Os materiais obtidos foram denominados utilizando-se as seguintes siglas: Pn0, Pn150, Pn350, Pn500, Pn800, onde P se refere ao Método do Poliol, seguido da temperatura de tratamento térmico a que foi submetido.

## 2.2 Caracterização do WO<sub>3</sub>

Os estudos de TGA / DSC foram realizados utilizando o equipamento STA 449 F3 JUPITER - Netzsch submetendo a amostra ao aquecimento com uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup> em atmosfera de ar sintético sob fluxo de 60 ml min<sup>-1</sup>. Com base no resultado de TGA/DSC, as temperaturas de recozimento foram estabelecidas. A caracterização estrutural da amostra não recozida, bem como aquelas recozidas nas temperaturas assim estabelecidas, foi feita por difração de raio X (RIGAKU, MiniFlex 600) utilizando radiação K $\alpha$  do Cu ( $\lambda=1,541$ ), gerado a 40 kV e 15 mA com taxa de varredura de 2° min<sup>-1</sup> no intervalo de  $10 \leq 2\theta \leq 80^\circ$ . A morfologia da superfície das partículas foi estudada usando microscópio eletrônico de varredura (FEI modelo Quanta 250).

A energia *band-gap* (E<sub>g</sub>) foi determinada utilizando espectroscopia UV com acessório de reflectância difusa em um equipamento da marca Varian, modelo Cary 5000 na faixa de 200 a 2500 nm, equipado com esfera integradora. Baseou-se no modelo proposto por Kubelka-Munk para o tratamento de dados. Os espectros Raman, foram obtidos num equipamento FT-Raman da Bruker, modelo RFS100 munido com o Laser de Nd: YAG de 532 nm, cujo a fonte de excitação operou a 55 mW.

A área superficial BET e a distribuição de poros em função do diâmetro foram determinadas levantando-se as isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77K sob pressão relativa crescente e decrescente num equipamento da Micrometrics, modelo ASAP 2010. Antes das medidas, as amostras foram degaseificadas sob vácuo e aquecimento não superior à da temperatura de recozimento. Para as amostras não recozidas a temperatura não foi superior a 80°C.

## 2.3 Teste fotocatalítico

As atividades fotocatalíticas para a degradação de rodamina B (rhB, 10<sup>-2</sup> mg/L) das amostras de WO<sub>3</sub> foram avaliadas em solução aquosa num reator em borossilicato (50 mL de capacidade) a 25°C (banho termostático TECNAL TE-184). Duas lâmpadas de 6 Watts de potência (STC, T5) foram empregadas como fonte de radiação UV-vis, os quais foram colocados a 15 cm de distância do reator.

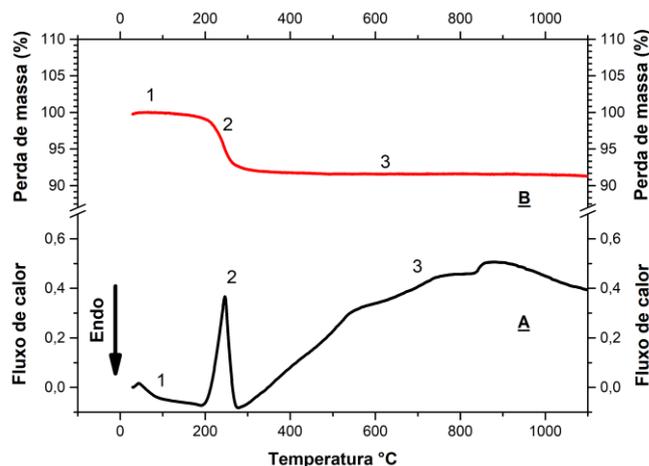
As experiências foram conduzidas com 25 mL da solução de rhB a 10 mg.L<sup>-1</sup> e 10 mg de WO<sub>3</sub>. A solução foi mantida no escuro por 30 min sob vigorosa agitação magnética para que se estabelecesse o equilíbrio de adsorção-dessorção do composto orgânico no catalisador. Após esse tempo, a fonte de luz foi ligada e a cada intervalo de 30 min alíquotas de 2 mL foram coletadas do reator durante 180 min que foram analisadas tão logo que coletadas num espectrofotômetro no UV-vis em 550 nm. As alíquotas foram também submetidas à análise quanto ao carbono orgânico total num equipamento TOC-V<sub>CPH</sub> da Shimadzu.

## 3. RESULTADOS E CARACTERIZAÇÃO

As análises TGA/DSC foram realizadas no pó obtidas após 15 min de reação mediada com o tetra etilenoglicol e secos a 60-70°C em estufa, denominado Pn0, e estão exibidos na Figura 1. Nota-se na faixa inicial de temperatura, até 195°C (evento térmico 1), uma perda de massa de apenas 1,0% que pode ser atribuída à evaporação de água e outros solventes utilizados na síntese e lavagem ainda presente na estrutura do material [25].

Na faixa entre 195-275°C (evento térmico número 2), a perda de massa foi de 6,2%. Tal evento deve-se à degradação de algum resíduo orgânico oriundo do tetra etilenoglicol e à desidratação que ocorre concomitantemente com uma mudança de estrutura cristalina de ortorrômbica para monoclínica [1, 5, 17], caracte-

rizado por um pico exotérmico na curva de calorimetria diferencial exploratória (DSC) com o máximo em 246°C. Alterações na estrutura cristalina do material de ortorrômbico para monoclínico em torno dessa temperatura foram confirmadas pela técnica de difração de raios X (Figura 2A e 2B), discutida em seguida. Não houve variação grande de massa (2%) acima desta temperatura (evento 3), havendo somente a consolidação e crescimento dos cristais monoclínicos de  $\text{WO}_3$ . [5, 21, 25-26].



**Figura 1:** Análises térmicas: (A) DSC; (B) TG para a amostra: Pn0.

Figura 2A mostra os padrões de difração de raios X do ácido túngstico, da amostra Pn0 e Pn150. Observa-se que o material precursor apresenta estrutura cristalina ortorrômbica (ICCD 00-043-0679). Após a reação em tetraetilenoglicol, Pn0, exibe duas bandas largas centradas em  $2\theta = 25,8^\circ$  e  $54,6^\circ$ , caracterizando materiais de baixa cristalinidade (amorfos) e/ou cristais com diâmetro muito pequeno. Contudo com o tratamento térmico a  $150^\circ\text{C}$ , inicia-se uma alteração da estrutura cristalina do  $\text{WO}_3$  de ortorrômbica (ICCD 00-043-0679) oriunda do ácido túngstico, para à formação de  $\text{WO}_3$  monoclínico (ICCD nº 00-043-1035), como é claramente indicado pelo aparecimento de picos  $2\theta = 23,7^\circ$  e  $24,7^\circ$ , referente aos índices de Muller (002 e 020 de  $\text{WO}_3$  monoclínica), amostra Pn150 (Figura 2A). Nesta temperatura a mudança estrutural deve-se a retirada de água do interior das camadas octaédricas provenientes da estrutura cristalina do material precursor = ácido túngstico, fato relacionável a perda de massa obtida no termograma exibido na Figura 1. A análise dos padrões de difração das amostras recozidas a temperatura de  $350;500$  e  $800^\circ\text{C}$  revelam que nestas temperaturas não há mais fase ortorrômbica, visto que os halos de difração em  $2\theta=16,6^\circ$  (020);  $2\theta=30,6^\circ$  (040) provenientes desta estrutura ortorrômbica (ICCD 00-043-0679) desaparecem (Figura 2B), sendo que a diferença entre eles é somente o estreitamento dos halos de difração em função da elevação de temperatura, fato relacionado ao crescimento do cristalito.

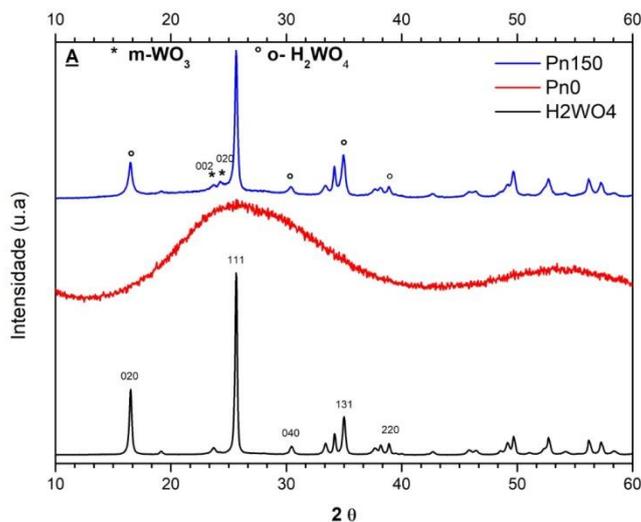


Figura 2A: Difratogramas de Raio X das amostras H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, Pn0 e Pn150.

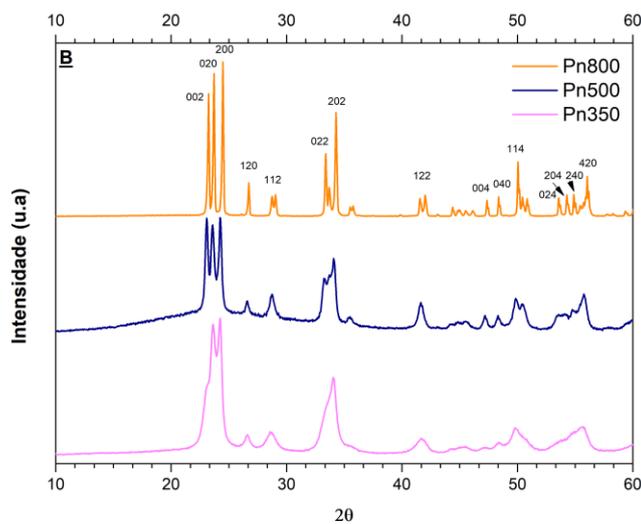
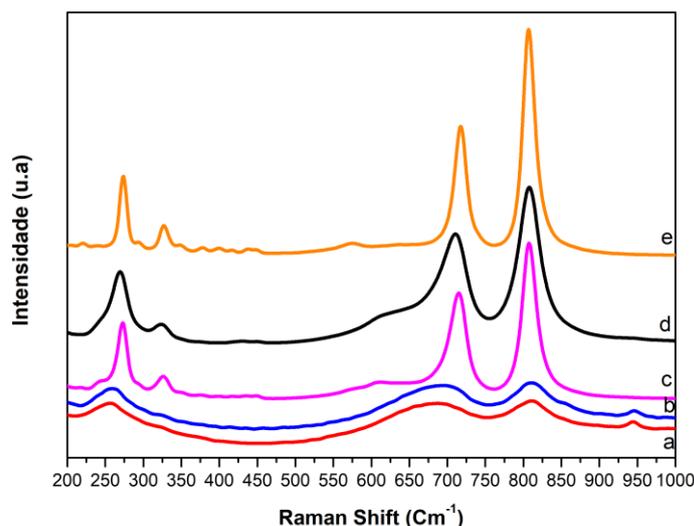


Figura 2B: Difratogramas de Raio X das amostras Pn350, Pn500 e Pn800.

A Figura 3 exibe os espectros Raman das amostras Pn0, Pn150, Pn350, Pn500 e Pn800. Para as amostras Pn0 (a) e Pn150 (b), foram observadas bandas vibracionais alargadas e de baixa intensidade que podem ser relacionados ao WO<sub>3</sub> na fase ortorrômbica, as bandas mais intensas a 815 cm<sup>-1</sup> e 694 cm<sup>-1</sup> são atribuídos ao modo de vibração de estiramento do W-O-W ( $\nu_{W-O-W}$ ). Em menor intensidade são observadas bandas vibracionais em 253 cm<sup>-1</sup> que se referem à vibração de flexão da ligação W-O-W ( $\delta_{O-W-O}$ ) [20, 28]. A banda em 942 cm<sup>-1</sup> são atribuídas as vibrações de estiramento assimétrico da ligação W-O, presentes na fase ortorrômbica do WO<sub>3</sub> [20, 28]. Sendo assim, os resultados obtidos por Raman permitem concluir, quando analisadas em conjunto com a técnica de difração de raio x, que nas amostras Pn0 e Pn150 há a formação da fase cristalina ortorrômbica, contudo a amostra Pn0 não apresentou difratograma característico de tal fase, fato que se relaciona com cristais em formação de tamanho muito pequeno, entretanto com o recozimento a

150°C há o crescimento destes, permitindo a detecção da fase cristalina ortorrômbica pela técnica de difração de raios-X.

Nos espectros (c), (d) e (e) da Figura 3 observa-se que os modos de vibração das amostras Pn350, Pn500 e Pn800, respectivamente, estão bem definidos com picos em 810, 719, 324 e 269  $\text{cm}^{-1}$ , consequências das vibrações das ligações presentes na fase monoclinica [28, 29]. Dois picos mais intensos referem-se aos modos vibração de estiramento do O-W-O, típicos de  $\text{WO}_3$  cristalino, sendo o a 810  $\text{cm}^{-1}$  das ligações mais curtas e a 719  $\text{cm}^{-1}$  ao estiramento das ligações mais longas do  $\text{WO}_3$  monoclinico. Sinais em 324, 269  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos aos modos de flexão de W-O-W do  $\text{WO}_3$  monoclinico [28, 29], confirmando que acima de 350°C a fase cristalina monoclinica deve ser predominante o que corrobora com os resultados da difração de raio X e TGA/DSC.



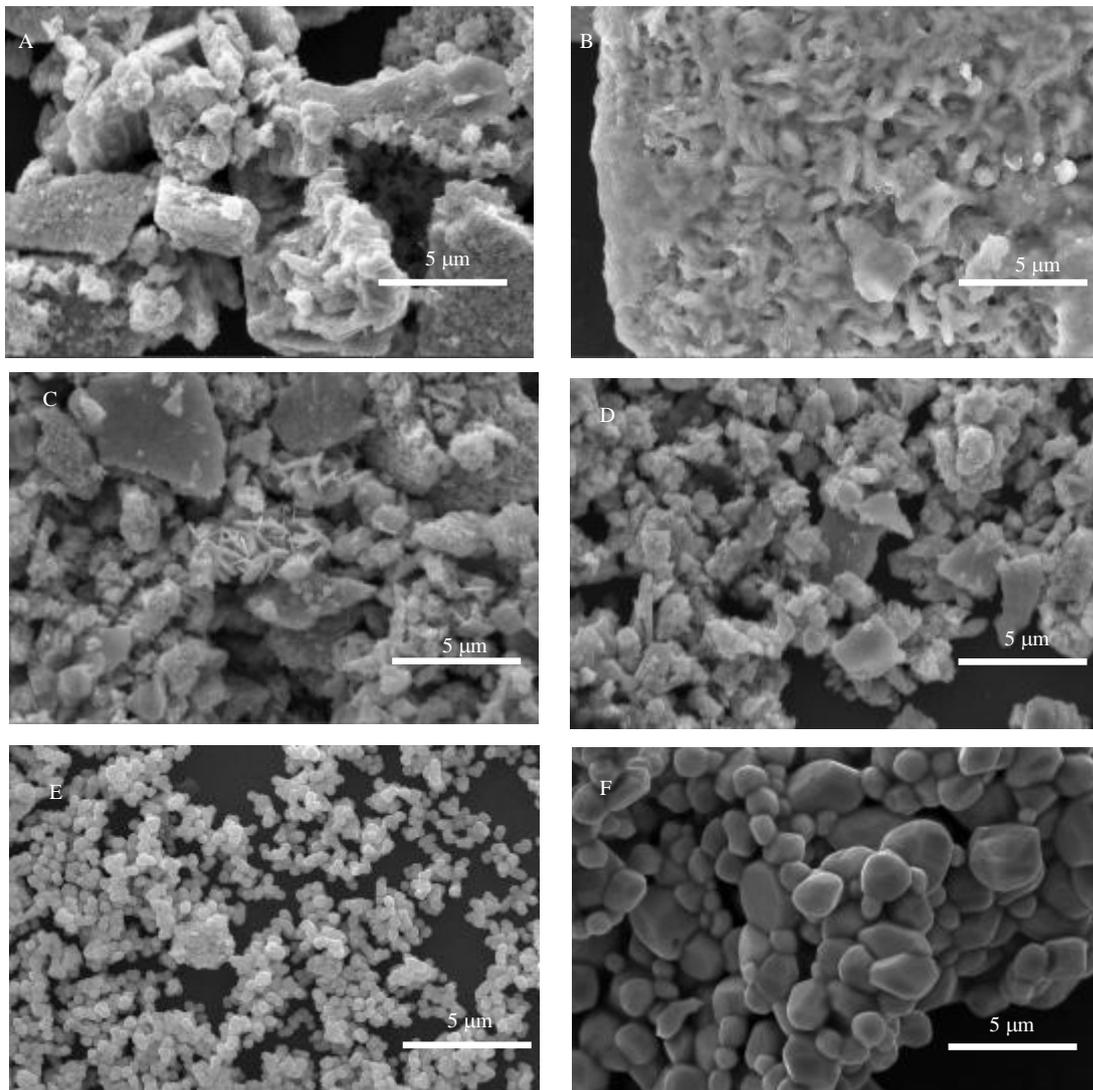
**Figura 3:** Espectroscopia Raman das amostras: Pn0 (a), Pn150 (b), Pn350 (c), Pn500 (d) e Pn800(e).

A Figura 4 mostra imagens do material precursor  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , e das amostras obtidas através do método do polioliol, após diferentes temperaturas de recozimento. Aglomerados com morfologia e tamanho heterogêneos constituem o material de partida  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (Figura 4A). As amostras Pn0 e Pn150 (Figura 4B e C) são de aglomerados de partículas com tamanho uniforme de cerca de 400 nm especificamente na amostra Pn150, nota-se a presença de alguns aglomerados com formato de agulhas e algumas partículas ovoides, os quais exibem comprimento médio aproximado de 800 nm.

Quando a temperatura de recozimento passa para 350°C (Figura 4D), nota-se que tais aglomerados começam a adquirir somente o aspecto ovoide, tal mudança na morfologia reforça os resultados obtidos anteriormente. Evidencia-se que após o evento térmico (2) há uma alteração na estrutura cristalina a qual mantém-se independente da temperatura de recozimento. Entretanto a morfologia ovoide da fase monoclinica do  $\text{WO}_3$  fica perfeitamente caracterizada quando se eleva a temperatura de recozimento a 500°C, nessa temperatura as partículas adquirem diâmetro médio de aproximadamente 400 nm (Figura 4E).

Para as amostras preparadas a 800 °C (Figura 4F), as imagens de MEV mostram partículas ovoides com superfícies lisas e tamanhos de partículas de aproximadamente 1,5  $\mu\text{m}$ . Neste caso, o tamanho médio das partículas foi aumentado pela eliminação dos limites de grãos, ou seja, tais partículas começam a fundir-se, aumentando o tamanho da partícula. Logo, nossa principal conclusão é que a temperatura de recozimento de 500°C é ideal para adquirir estruturas com formato ovoide e com tamanho homogêneo (aproximadamente 400nm), em faixas superiores de temperatura de recozimento não há mudanças na morfologia da partícula,

contudo essas tendem a fundir-se aumentando seu tamanho final o que pode diminuir a eficácia no processo de degradação fotocatalítico.



**Figura 4:** Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras:  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (A),  $\text{Pn0}$  (B),  $\text{Pn150}$  (C),  $\text{Pn350}$  (D)  $\text{Pn500}$  (E) e  $\text{Pn800}$ (F).

As propriedades ópticas das amostras de  $\text{WO}_3$  foram analisadas por espectroscopia de UV-vis utilizando o acessório de refletância difusa. A Tabela 2 mostra os valores da energia *band-gap* ( $E_g$ ) das amostras sintetizadas. Os valores de  $E_g$  encontrados estão dentro do intervalo relatado na literatura (ou seja, 2,5-2,8 eV [12, 30], os valores encontrados foram obtidos aplicando a metodologia desenvolvida por Abdullahi et al 2016 [31].

**Tabela 2:** Energia do *Band – Gap*, área superficial e tamanho médio de poros do WO<sub>3</sub> obtido pelo método poliol sob diferentes temperaturas de tratamento térmico.

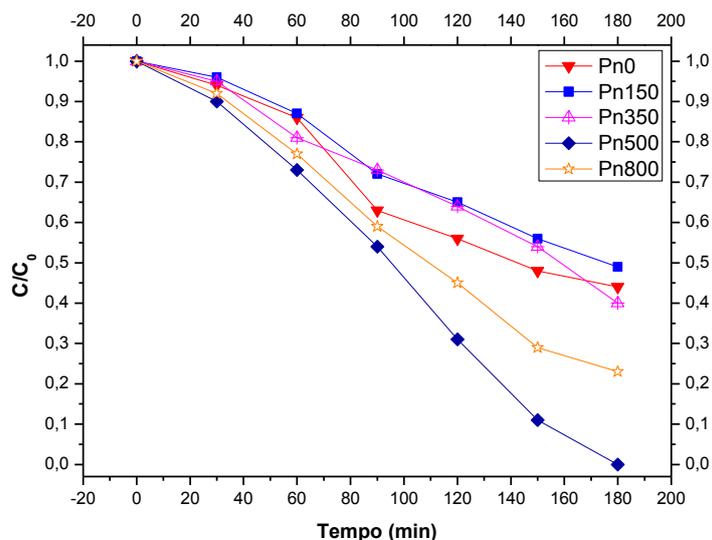
<b>Amostra</b>	<b>Eg (eV)</b>	<b>BET área superficial (m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro médio de poros (nm)</b>
<b>Pn0</b>	2,59	16,7	100
<b>Pn150</b>	2,75	15,3	65
<b>Pn350</b>	2,67	12,1	15
<b>Pn500</b>	2,59	4,6	2
<b>Pn800</b>	2,65	< 1,00	<1,00

As áreas superficiais e os diâmetros médios dos poros das amostras de WO<sub>3</sub> medidas pelo método BET também estão incluídos na Tabela 2.

Como esperado, as áreas superficiais das amostras diminuíram à medida que a temperatura de síntese foi aumentada devido ao crescimento das partículas de WO<sub>3</sub>, mesmo comportamento com relação ao diâmetro médio dos poros. Por estas razões, os maiores valores de área superficial específica foram obtidas nas amostras sintetizadas através do método poliol (amostra Pn0) sem tratamento térmico, contudo as amostras que foram recozidas a 350°C apresentaram maior área superficial comparativamente com as amostras Pn0 e Pn150, tal comportamento pode ser explicado devido ao fato de que o material sintetizado (Pn0) apresentar estrutura cristalina ortorrômbica, enquanto que na temperatura de 350°C já há a predominância da fase monoclinica a qual com o aumento da temperatura continua a cristalizar (aumento do tamanho do cristalito) e ao reorganizar-se diminui a área superficial.

A Figura 5 mostra a degradação da rodamina B (10 mg. L<sup>-1</sup>) frente a utilização das amostras de WO<sub>3</sub> como fotocatalisadores. Após 180 min de exposição à irradiação ultravioleta, todas as amostras promoveram o descolorimento de aproximadamente 50% da solução de rhB. Em particular, a amostra Pn500 foi capaz de branquear 100% desta solução (Figura 6). Embora as atividades fotocatalíticas das amostras de WO<sub>3</sub> fossem promissoras, as amostras sintetizadas em temperaturas mais altas (Pn500 e Pn800) apresentaram um desempenho de clareamento ligeiramente melhor quando comparado com as amostras sintetizadas em temperaturas mais baixas (Pn350, Pn150 e Pn0).

Estes resultados indicam que a temperatura a que os pós são recozidos desempenham um papel fundamental nas propriedades fotocatalíticas das amostras de WO<sub>3</sub>. A área superficial e o grau de cristalinidade do foto-catalisador podem desempenhar um papel determinante na atividade fotocatalítica. Infelizmente, esses fatores funcionam em direções opostas, ou seja, amostras com uma área superficial mais alta podem ser obtidas em temperaturas mais baixas, mas com um baixo grau de cristalinidade. O primeiro caso leva a uma alta concentração de defeitos na estrutura cristalina do óxido. Estes defeitos funcionam como indesejáveis pontos de recombinação de elétrons e buracos formados durante a excitação dos óxidos semicondutores sob irradiação ultravioleta, fato que diminui a disponibilidade dos pares elétrons – buraco em contato com a solução a ser degradada. Embora tenham sido observadas diferenças significativas nos valores da área superficial das amostras preparadas, a área de superfície não influencia significativamente a atividade do óxido. Neste sentido, o fator que governa a atividade fotocatalítica das partículas de WO<sub>3</sub> é o grau de cristalinidade do fotocatalisador. Este comportamento foi observado por SÁNCHEZ-MARTÍNEZ *et al* [12], onde a atividade das amostras de WO<sub>3</sub> foi aumentada quando a temperatura do tratamento térmico para formar o óxido foi aumentada.



**Figura 5:** Fotodegradação da rodamina b (rhB 10 mg.L<sup>-1</sup>), sob irradiação ultravioleta das amostras sintetizadas através do método polioliol em diferentes temperaturas de tratamento térmico.



**Figura 6:** Evolução do descoramento da solução de rhB frente a irradiação ultravioleta da amostra Pn500.

Diferentemente dos trabalhos anteriores [5], este trabalho envolveu a preparação bem sucedida e pioneira de WO<sub>3</sub> por meio do método do polioliol utilizando um ácido ao invés de um sal de tungstênio o qual foi tratado termicamente (recozido) sob diferentes temperaturas. Cabe consignar que o preço médio de 1 grama do ácido tungstico é cerca de 3 vezes mais barato que o do cloreto de tungstênio, o que mostra a relevância deste trabalho na obtenção em larga escala de WO<sub>3</sub>. Os resultados obtidos a partir da caracterização das amostras indicaram que as propriedades estruturais, morfológicas e texturais são influenciadas pela temperatura de tratamento a qual a amostra foi submetida e são similares as obtidas por Porkadi e colaboradores [5]. De forma que esse parâmetro (temperatura) desempenha um papel fundamental nas propriedades fotocatalíticas das amostras de WO<sub>3</sub>.

Portanto, tal método de síntese apresenta eficácia para preparação de  $\text{WO}_3$  com propriedades físico-químicas interessantes, as quais foram estudadas através da caracterização de suas propriedades estruturais, morfológicas e texturais.

Além disso, os óxidos preparados exibiram boas propriedades fotocatalíticas em relação à fotodegradação do corante orgânico rhB.

#### 4. CONCLUSÕES

Trióxido de tungstênio,  $\text{WO}_3$ , com estruturas ortorrômbicas e monoclinicas foram sintetizadas com sucesso através do método do poli-álcool, utilizando tetraetilenoglicol como poli-álcool, sob diferentes temperaturas de tratamento térmico. Utilizando esta via, preparamos  $\text{WO}_3$  com estrutura ortorrômbica a temperaturas mais baixas (<350 °C) e o polimorfo monoclinico a temperaturas mais elevadas (> 350 °C); isto é, o  $\text{WO}_3$  sofre uma transição de cristalinidade de o- $\text{WO}_3$  para m- $\text{WO}_3$  devido ao efeito do aumento de temperatura nos materiais. Para todas as amostras preparadas, a morfologia das partículas de m- $\text{WO}_3$  era ovoide, enquanto as amostras, que possuíam estrutura cristalina ortorrômbica o- $\text{WO}_3$  (Pn150), exibiram morfologia na forma de bastões (agulhas) e placas as quais se apresentavam na forma de grandes aglomerados. Os tamanhos de partícula das amostras de  $\text{WO}_3$  exibiram tamanho médio de 400 nm, obtidas após tratamento térmico na temperatura de 500°C.

Amostras do  $\text{WO}_3$  sintetizado, quando usadas como fotocatalisadores, apresentaram atividade satisfatória na decoloração da rodamina B, quando irradiadas com lâmpada ultravioleta, destaque para a amostra Pn500, que efetuou o decoloramento de 100% da solução de rhB. Provavelmente essa eficácia está relacionada à condição otimizada, frente à temperatura de recozimento a qual resulta em amostras com morfologia, área superficial e cristalinidade ideais para fotodegradação.

Estes resultados corroboram o potencial da  $\text{WO}_3$  como fotocatalisador na remoção de corantes orgânicos.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Ao programa de pós-graduação em ciência e tecnologia de materiais – POSMAT, COMCAP-UEM, e a CAPES pelo suporte financeiro.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] BALAJI, Y.S., DJAOUED, A.-S., BRUNING, A.R., *et al.*, “Porous orthorhombic tungsten oxide thin films: synthesis, characterization, and application in electrochromic and photochromic devices”, *Journal of Materials Chemistry*. v.21 p.3940–3948, 2011.
- [2] ASHRAF, S., BLACKMAN, C.S., PALGRAVE, R.G., *et al.* “Aerosol-assisted chemical vapour deposition of  $\text{WO}_3$  thin films using polyoxometallate precursors and their gas sensing properties”, *Journal of Materials Chemistry*, v.17 pp1063–1070, 2007.
- [3] PURANS, J., KUZMIN, A., PARENT, P., *et al.* “X-ray absorption study of the electronic structure of tungsten and molybdenum oxides on the O K-edge”, *Electrochimica Acta*. v.46. pp.1973-1976, 2001.
- [4] YOON, S., KANG, E., KIM, J.K., *et al.*, “Development of high-performance supercapacitor electrodes using novel ordered mesoporous tungsten oxide materials with high electrical conductivity”, *Chemical Communications - Royal Society of Chemistry*. v.47, pp.1021–1023, 2011
- [5] PORKODI, P., YEGNARAMAN, V., JEYAKUMAR, D., “Polyol mediated synthesis of tungsten trioxide and Ti doped tungsten trioxide”, *Materials Research Bulletin* v.41, pp.1476-1486, 2006.

- [6] ZHANG, J., WANG, X.L., XIA, X.H., *et al.*, “Electrochromic behavior of WO<sub>3</sub> nanotree films prepared by hydrothermal oxidation”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* v.95, pp.2107–2112, 2011.
- [7] ZHANG, H., LIU, T., HUANG, L. *et al.* "Hydrothermal synthesis of assembled sphere-like WO<sub>3</sub> architectures and their gas-sensing properties". *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, v.44 pp.1467-1472, 2012.
- [8] ESPINOSA, E.H., IONESCU, R., LLOBET, E., *et al.* “Highly selective NO<sub>2</sub> gas sensors made of MWCNTs and WO<sub>3</sub> hybrid layers”, *Journal of the Electrochemical Society* v.154 pp141–J149 2007.
- [9] GUIDI, V., BLO, M., BUTTURI, M.A., *et al.* “Aqueous and alcoholic syntheses of tungsten trioxide powders for NO<sub>2</sub> detection”, *Sens. Actuators B* v.100 pp.277–282, 2004.
- [10] KIM, J., LEE, C.W., CHOI, W. “WO<sub>3</sub> as an environmental photo-catalyst that generates OH radicals under visible light”, *Environmental. Science and Technologies*. v.44, pp.6849–6854 2015.
- [11] CENTI, G., PERATHONER, S. “Catalysis by layered materials: A review.” *Microporous Mesoporous Mater.*, v.107, pp. 3–15. 2008.
- [12] SÁNCHEZ-MARTÍNEZ, D., MARTÍNEZ-DE LA CRUZ, A., LÓPEZ-CUÉLLAR, E. “Synthesis of WO<sub>3</sub> nanoparticles citric acid-assisted precipitation and evaluation of their photocatalytic properties”, *Materials Research Bulletin* V.48 P.691–697 2007.
- [13] ASIM, N., BADEIEI, M., GHOREISHI, K.B., *et al.* “New Developments in photocatalysts modification: case study of WO<sub>3</sub>” *Advances in Fluid Mechanics and Heat & Mass Transfer*, v.114 pp.110-114, 2012.
- [14] SÁNCHEZ-MARTÍNEZ, D., MARTÍNEZ-DE LA CRUZ, A., LÓPEZ-CUÉLLAR, E. “Photo catalytic properties of WO<sub>3</sub> nanoparticles obtained by precipitation in presence of urea as complexing agent”, *Applied Catalysis A: General* v.398 pp.179–186 (2007).
- [15] XU, F., GUO, D., HAN, H., *et al.*, “Room- temperature synthesis of pompon-like ZnO hierarchical structures and their enhanced photocatalytic properties”, *Research on Chemical Intermediates*, v.38 pp.1579–1589 2012.
- [16] LU, Y., LIU, G., ZHANG, J., *et al.* “Fabrication of a monoclinic/hexagonal junction in WO<sub>3</sub> its enhanced photocatalytic degradation photocatalytic degradation of rhodamine B”, *Chinese Journal of Catalysis* v.37, pp.349-358, 2016.
- [17] WANG, X., XIN, F., FAN, H., *et al.* “Effects of exposed facets on photocatalytic properties of WO<sub>3</sub>” *Advanced Powder Technology*, v. 28, p.2549-2555, 2017.
- [18] SOARES, L., ALVES, A., “Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/Wo<sub>3</sub> films applied as semiconductors in heterogeneous photocatalysis”, *Materials Letters*, v. 211, p 339-342, 2018.
- [19] YAN, H., ZHANG, X., ZHOU, S., *et al.*, “Synthesis of WO<sub>3</sub> nanoparticles for photocatalytic O<sub>2</sub> evolution by thermal decomposition of ammonium tungstate loading on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>”, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, L232–L235, 2011.
- [20] SUPOTHINA, S., SEEHARAJ, P., YORIYA, S., *et al.* “Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method”, *Ceramics International*, v.33 pp.931–936 2007.
- [21] ACOSTA DÍAZ, M., VALES PINZÓN, C., RIECH MÉNDEZ, I., “WO<sub>3</sub> thin films by sol–gel: structural and morphological properties”, *Engineering* (v3), pp.29–38 2009.
- [22] RAMOS-DELGADO, N., HINOJOSA-REYES, A., GUZMAN-MAR, L., *et al.* “Synthesis by sol–gel of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> for solar photocatalytic degradation of malathion pesticide”, *Catalise. Today*, v.209 p.35, 2013.
- [23] FELDMANN, C. “Polyol Mediated Synthesis of oxide particle suspensions and their application”, *Scripta Materialia*, v. 44, pp. 2193-2196, 2000.
- [24] FELDMANN, C. “Polyol-mediated synthesis of nanoscale functional materials”, *Solid State Science*, v. 7 pp. 868-873, 2005.

- [25] IONASHIRO, M.G. Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimétrica Exploratória Diferencial. São Paulo: Vésper Editora, 2ª Edição, 18p. 2014.
- [26] BARNARD, A.S., ZAPOL, P. “A model for the phase stability of arbitrary nanoparticles as a function of size and shape”. *The Journal of Chemical Physics*, v.121, pp.4276 – 4283. 2004.
- [27] OLIVEIRA, M.M., PESSOA, P.A.P., BRITO, R.L., *et al.* “Varistores à base de WO<sub>3</sub> – revisão”, *Revista Matéria*, v.21 pp. 105-114, 2016.
- [28] XU, L., YIN, M.L., LIU, S.F., “Ag- WO<sub>3</sub> core-shell nanostructure for LSP enhanced chemical sensors”. *Scientific reports*, v. 4, 2014.
- [29] DANIEL, M.F., “Infrared and Raman-study of WO<sub>3</sub> tungsten trioxides and WO<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O tungsten trioxide hydrates”. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 67, pp.235-247, 1987.
- [30] ROY, D., SAMU, G.F., KABIR-HOSSAIN, M., *et al.* “On the measured optical bandgap values of inorganic oxide semiconductors for solar fuels generation”, *Catalysis Today*, v.300, pp 136-144, 2018.
- [31] ABDULLAHI, S.S., GUNER, S., KOSEOGLU, Y., *et al.* “Sample method for the determination of band gap of a nanopowdered sample using Kubelka Munk theory” *Journal of the Nigerian Association of Mathematical Physics*, v.35, pp 241-246, 2016.

#### ORCID

Alberto Gonçalves Vieira de Carvalho Neto	<a href="https://orcid.org/0000-0003-3518-0913">https://orcid.org/0000-0003-3518-0913</a>
Dayse Iara dos Santos	<a href="https://orcid.org/0000-0002-9280-4334">https://orcid.org/0000-0002-9280-4334</a>
Sandra Regina Rissato	<a href="https://orcid.org/0000-0002-1426-9356">https://orcid.org/0000-0002-1426-9356</a>
Margarida Juri Saeki	<a href="https://orcid.org/0000-0002-0452-3701">https://orcid.org/0000-0002-0452-3701</a>
Heloane Andrade Vieira de Carvalho	<a href="https://orcid.org/0000-0002-7023-2689">https://orcid.org/0000-0002-7023-2689</a>
Silvia Luciana Favaro	<a href="https://orcid.org/0000-0002-3963-1892">https://orcid.org/0000-0002-3963-1892</a>
Eduardo Radovanovic	<a href="https://orcid.org/0000-0001-7859-955X">https://orcid.org/0000-0001-7859-955X</a>
Diogo Silva Pellosi	<a href="https://orcid.org/0000-0002-6835-0600">https://orcid.org/0000-0002-6835-0600</a>
João Paulo Fortes	<a href="https://orcid.org/0000-0002-0274-2548">https://orcid.org/0000-0002-0274-2548</a>