

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

JOÃO MANOEL DE AGUIAR LEITE

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO:
ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS DO WO_x**

PONTA GROSSA

2019

JOÃO MANOEL DE AGUIAR LEITE

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO:
ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS DO WO_x

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Química no Programa de Pós-Graduação
em Química Aplicada na Universidade Estadual de
Ponta Grossa

Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia

Co-orientador: Prof. Dr. Eder Carlos Ferreira de Souza

PONTA GROSSA

2019

L533 Leite, João Manoel de Aguiar
Síntese e caracterização de óxidos de tungstênio: estudo das características químicas e físicas do WO_x / João Manoel de Aguiar Leite. Ponta Grossa, 2019. 58 f.

Dissertação (Mestrado em Química - Área de Concentração: Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia.

Coorientador: Prof. Dr. Eder Carlos Ferreira de Souza.

1. Óxido de tungstênio. 2. Eletrodo de tungstênio. 3. Método de estado sólido. 4. Fotocatálise. I. Garcia, Jarem Raul. II. Souza, Eder Carlos Ferreira de. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. IV.T.

CDD: 540

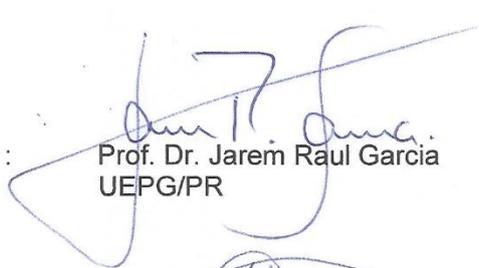
TERMO DE APROVAÇÃO

JOÃO MANOEL DE AGUIAR LEITE

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO:
ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS DO
WO_x”.**

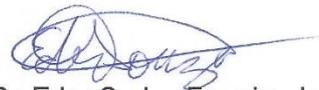
Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador :



Prof. Dr. Jarem Raul Garcia
UEPG/PR

Co-orientador:



Prof. Dr. Eder Carlos Ferreira de Souza
UEPG/PR



Prof. Dr. Sérgio Ricardo de Lázaro
UEPG/PR



Prof.ª Dr.ª Rafael da Silva
UEM/PR

Ponta Grossa, 25 de fevereiro de 2019.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Adilson de Jesus Leite e Iranilza Ramos de Aguiar Leite, por toda educação, incentivo, apoio, carinho e amor que foi me dado.

À minha esposa Camila Pedroso, por toda amor, carinho, amizade, incentivo e paciência comigo durante toda essa nossa trajetória de vida.

À minha filha Júlia Leite por todo amor que me foi transmitido desde o seu nascimento.

À minha irmã Fabiana Aparecida de Aguiar Leite pelo amor, carinho e amizade que construímos durante todos esses anos de convivência.

Ao meu orientador Prof. Dr. Jarem Raul Garcia e ao meu co-orientador Prof. Dr. Eder Carlos Ferreira de Souza pelas orientações, oportunidades dadas, confiança e incentivo à conclusão do presente trabalho.

Aos colegas do Laboratório L-10 por toda ajuda e companheirismo que me foi dado no decorrer deste trabalho.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) e ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada (PPGQA) pela oportunidade de estudo e conclusão do curso de mestrado em química.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudo de mestrado.

Ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) pelas análises dos materiais sintetizados nesse trabalho e aos técnicos pelo excelente trabalho realizado.

A todos os amigos e amigas, os quais não constam nesta lista, que contribuíram muito, direta ou indiretamente, para conclusão desse trabalho.

RESUMO

O presente estudo objetivou propor uma metodologia que fosse capaz de reaproveitar resíduos de eletrodos de tungstênio oriundos de processos de soldagem TIG (*Tungsten Inert Gas*) para a produção de materiais que pudessem ser utilizados em processos fotocatalíticos. O trabalho proposto conseguiu, através dessa metodologia, produzir diferentes tipos de óxidos de tungstênio (WO_x), nos quais se pode observar diferenças de tamanhos e morfologias dos cristais dependendo das condições em que os mesmos foram sintetizados. Essas características foram essenciais para os resultados das aplicações desses materiais em um processo de degradação do corante preto reativo 5, visto que tais resultados variaram muito em decorrência do tamanho e da morfologia que os cristais de WO_3 apresentaram.

Palavras-chave: Óxido de tungstênio, Eletrodo de tungstênio, Método de estado sólido, Fotocatálise.

ABSTRACT

The present study aims to propose a methodology that was able to reuse residues of tungsten electrodes from TIG (Tungsten Inert Gas) welding process, for the production of materials that could be used in photocatalytic processes. The proposed work managed, through this methodology, produce different types of tungsten oxides (WO_x), in which differences in crystal sizes and morphologies can be observed depending on the conditions in which they were synthesized. These characteristics were essential for the results of the applications of these materials in a process of degradation of the reactive black 5 dye, since these results varied a lot due to the size and morphology that the WO_3 crystals presented.

Keywords: Tungsten oxide, Tungsten Electrode, Solid-state method, Photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de soldagem TIG.....	17
Figura 2 - Tipos de eletrodos de tungstênio.	17
Figura 3 - Cella unitária.	20
Figura 4 - Configurações das celas unitárias para cada sistema cristalino e relações entre os parâmetros de rede cristalina.	21
Figura 5 - Cella unitária para o arranjo perovskita.	22
Figura 6 - Transições de fases do WO_3 de acordo com a temperatura.....	23
Figura 7 - Exemplos do funcionamento de algumas smart windows.	26
Figura 8 – Célula eletroquímica formada por um eletrodo de tungstênio, um contra-eletrodo de grafite e um eletrodo de referência Ag/AgCl.....	31
Figura 9 - MEV e EDS da secção do eletrodo de tungstênio.	36
Figura 10 - Ponta do eletrodo de tungstênio pós reação.....	37
Figura 11 - Transformações químicas ocorridas no processo de acidificação do Na_2WO_4	38
Figura 12 – Produto final obtido após secagem.	38
Figura 13 – Espectro de FTIR dos ácidos túngsticos $WO_3 \cdot n H_2O$ (sintetizado) e $WO_3 \cdot H_2O$ (comercial).	39
Figura 14 - Ácidos túngsticos de Nogueira et al. (2004).....	41
Figura 15 – Análise de EDS do $WO_3 \cdot n H_2O$ sintetizado.	41
Figura 16 - Rota sintética para a obtenção de h- WO_3	42
Figura 17 - Espectro UV-Vis do WO_x sintetizados a 550, 700, 850 e 1000 °C.	43
Figura 18 – Bandgap dos WO_x sintetizados a 550, 700, 850,1000 °C.	44
Figura 19 - Espectro de FTIR dos WO_x sintetizados a 550, 700, 850 e 1000 °C.	45
Figura 20 - Difratoograma do WO_3 sintetizado a 550 °C.....	45
Figura 21 - Difratoograma do WO_3 sintetizado a 700 °C.....	46
Figura 22 - Difratoograma do WO_3 sintetizado a 850 °C.....	46
Figura 23 - Difratoograma do WO_3 sintetizado a 1000 °C.....	47
Figura 24 – Imagens de MEV dos WO_3 sintetizados a (a) 550, (b) 700, (c) 850 e (d) 1000 °C.	51
Figura 25 - Taxa de degradação do corante PR5 nos processos de fotólise e fotocatalítico utilizando os WO_3 sintetizados a 850 e 1000 °C.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição das reservas de tungstênio pelo mundo. (1) Dados de reserva e metal contido; (2) Reserva lavrável. (r) Revisado; (p) Preliminar; (nd) Não disponível.	13
Tabela 2 - Propriedades químicas e físicas do tungstênio.	15
Tabela 3 - Identificação, composição e classificação ISO de alguns eletrodos de tungstênio.....	18
Tabela 4 - Valores de bandgap do WO _x sintetizados a 550, 700, 850,1000 °C.	43
Tabela 5 - Dados das análises de DRX.	47

LISTA DE ABREVIATURAS

DRX – Difração de raios X.

EDS – do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy* (traduzido para o português “Espectroscopia de Energia Dispersiva”).

FEG-SEM – do inglês *Field-emission Gun Scanning Electron Microscopy* (traduzido para o português “Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão de Campo”).

FTIR – do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (traduzido para o português “Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier”).

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

PR5 – Preto reativo 5.

TIG – do inglês *Tungsten Inert Gas*.

UV-Vis – Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
1.1 JUSTIFICATIVA	11
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
1.2.1 Tungstênio	12
1.2.1.1 História	12
1.2.1.2 Ocorrência	12
1.2.1.3 Propriedades físicas e químicas	14
1.2.1.4 Usos	15
1.2.2 Óxidos de metais de transição	18
1.2.2.1 Propriedades	18
1.2.2.2 Estrutura	19
1.2.3 Óxidos de tungstênio (WO_x)	21
1.2.3.1 Estrutura cristalina	21
1.2.3.2 Propriedades e aplicações tecnológicas	24
1.3 DELIMITAÇÃO DO PROBLEMA	28
1.4 HIPÓTESES	28
2. OBJETIVOS	29
2.1 OBJETIVOS GERAIS	29
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
3. PARTE EXPERIMENTAL	30
3.1 MATERIAL	30
3.1.1 Matéria-prima	30
3.1.2 Equipamentos	30
3.1.3 Reagentes	30
3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS	31
3.2.1 Síntese eletroquímica	31

3.2.2 Síntese do ácido tungstico ($\text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$)	32
3.2.3 Síntese do óxido de tungstênio (WO_x)	32
3.2.4 Caracterização	32
3.2.4.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-visível (UV-Vis); Varian Cary® 50 Pro UV-Visible Spectrophotometer.	32
3.2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão de Campo (FEG-SEM, do inglês <i>Field-emission Gun Scanning Electron Microscopy</i>); Modelo MIRA 3 LMH e Microscópio Eletrônico de Varredura Convencional Modelo VEGA3.	33
3.2.4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR, do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>); Shimadzu IR Prestige 21.....	33
3.2.4.4 Difractometria de raios X (DRX); Rigaku, Modelo Ultima IV.....	33
3.3.1 Aplicação	34
3.3.1.1 Fotocatálise	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 SÍNTESE ELETROQUÍMICA	35
4.2 SÍNTESE DO ÁCIDO TÚNGSTICO ($\text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$).....	37
4.3 SÍNTESE DO ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO (WO_x)	42
4.4 FOTOCATÁLISE	49
6. CONCLUSÃO	53
REFERÊNCIAS	55

1. INTRODUÇÃO

1.1 JUSTIFICATIVA

As últimas décadas têm registrado um crescimento grande e rápido da nanociência em todo o mundo. Esse ramo da ciência tem despertado o interesse de diversas áreas de estudo, visto que o ponto chave da maioria das pesquisas desse ramo é baseado em encontrar materiais e/ou compostos que apresentem escala de tamanho nanométrica e que, além disso, consigam ter uma maior eficiência a uma determinada aplicação desejada. Caminhando junto à nanociência está a nanotecnologia, que nada mais é do que a exploração dos estudos e conceitos nanocientíficos para a criação de produtos ou dispositivos que possam beneficiar de forma intensa tanto a sociedade como também o meio ambiente. Atualmente, diversos produtos tecnológicos utilizados pela sociedade são baseados em estudos nanocientíficos, tais como dispositivos eletrônicos, produtos farmacêuticos, cosméticos etc., produtos esses que tem proporcionado uma melhora tanto na saúde como no bem-estar da mesma; assim, como há também uma diversidade imensa de produtos nanotecnológicos que visam principalmente a diminuição do impacto humano sobre o meio ambiente, proporcionando, dessa forma, o mínimo de impacto possível ou até mesmo a diminuição/eliminação de alguns problemas ambientais causados pelo homem.

Os óxidos de tungstênio (WO_x) são exemplos de materiais muito utilizados com propósitos tecnológicos e que, há muito tempo, tem proporcionado o crescimento de diversas áreas. Trata-se de um material semicondutor que possui propriedades ópticas e eletrônicas muito interessantes que podem destiná-lo a diversos propósitos científicos e tecnológicos. Contudo, tais propriedades podem ser excepcionalmente melhoradas caso haja a nanoestruturação desse óxido, chegando, dessa forma, a um material com qualidades muito superiores àquelas apresentadas por seus homólogos em maior escala de tamanho.

Atualmente, as propriedades ópticas das nanoestruturas (nanopartículas, nanofios, nanoesferas ocas, nanotubos etc.) de WO_3 tem sido alvo de muito estudo em várias áreas de pesquisa, tais como no desenvolvimento de fotocatalisadores, e de dispositivos foto/eletrocromáticos. Nesse contexto, destaca-se a importância dos cuidados e controles que devem ser tomados na preparação desses materiais, visto

que o melhor desempenho dessas tecnologias é extremamente dependentes das características físicas e químicas do material que nelas serão usados.

O controle de tamanho de partícula e de estrutura cristalina são os pontos principais para a preparação do WO_x nanoestruturado, pois é a partir dessas características que se consegue fazer a destinação correta dos materiais sintetizados à uma determinada tecnologia. Tendo isso em vista, o presente trabalho objetivou ⁽ⁱ⁾ realizar a síntese de óxidos de tungstênio através do reaproveitamento de eletrodos de solda de tungstênio; ⁽ⁱⁱ⁾ investigar a influência da variação das condições de síntese nas características físicas e químicas dos materiais sintetizados; e ⁽ⁱⁱⁱ⁾ através dos resultados obtidos discutir sobre possíveis aplicações tecnológicas desses materiais.

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2.1 Tungstênio

1.2.1.1 História

A história do tungstênio teve início por volta do século XVIII quando, em 1758, o químico sueco Axel Fredrik Cronstedt descobriu um mineral extremamente pesado. A esse mineral ele chamou de “tung-sten” que em sueco significa “pedra pesada”. Pela análise do mineral, Cronstedt estava convencido de que o mesmo continha um elemento novo o qual não havia sido descoberto até aquela época. Em 1781, um outro sueco chamado Carl Wilhelm Scheele conseguiu isolar o trióxido de tungstênio (WAYNE JONAS et al., 2007). Segundo Buch et.al (2016), entretanto, a primeira pessoa a reconhecer o tungstênio como um novo elemento foi Peter Woulfe, no século XVIII. Woulfe nomeou este elemento de “wolfram”, explicando, assim, a escolha da letra “W” para seu símbolo na tabela periódica.

1.2.1.2 Ocorrência

O tungstênio é um elemento que ocorre naturalmente em rochas e minerais combinados com outros elementos químicos, porém o mesmo não ocorre na forma livre na natureza. Ao todo existem mais de 20 minérios de tungstênio existentes, sendo que dos mais comercializados incluem a wolframita (tungstato de ferro-manganês), scheelita (tungstato de cálcio), ferberita (tungstato de ferro) e huebnerita (tungstato de

manganês), tendo os dois primeiros (wolframita e scheelita) um maior destaque no cenário industrial (ATSDR, 2005a; WAYNE JONAS et al., 2007;). Pode ocorrer naturalmente na forma de cinco isótopos estáveis: ^{180}W (0,12%), ^{182}W (26,5%), ^{183}W (14,3%), ^{184}W (30,6%) e ^{186}W (28,4%). Dentre seus isótopos radioativos 28 deles são conhecidos atualmente, sendo que a maioria deles possuem meia-vidas muito baixas. Esse metal também forma uma variedade de compostos, tais como óxidos (WO_3 , WO_2), sais (Na_2WO_4 , $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24}$) e carbetos (WC , W_2C) (ATSDR, 2005a).

O tungstênio geralmente é minerado subterraneamente, embora existam, de forma rara, algumas minas à céu aberto. As reservas de tungstênio pelo mundo estão estimadas em 3,3 milhões de toneladas e durarão, aproximadamente, até 2097 levando-se em consideração as taxas de usos atuais. As maiores reservas encontram-se localizadas na China, seguidas pelo Canadá e pela região que abrangia a antiga União Soviética (WAYNE JONAS et al., 2007). A Tabela 1 expressa os dados referentes à distribuição das reservas de tungstênio pelo mundo no ano de 2015.

Tabela 1 - Distribuição das reservas de tungstênio pelo mundo. (1) Dados de reserva e metal contido; (2) Reserva lavrável. (r) Revisado; (p) Preliminar; (nd) Não disponível.

Discriminação	Reservas ^{1,2} (t)		Produção ¹ (t)	
	2015 (p)	2014 (r)	2015 (p)	(%)
Países				
Brasil	30.000	510	432	0,5
China	1.900.000	71.000	71.000	81,6
Vietnã	100.000	4.000	5.000	5,7
Rússia	250.000	2.800	2.500	2,9
Canadá	290.000	2.340	1.700	2,0
Bolívia	nd	1.250	1.200	1,4
Ruanda	nd	1000	1.000	1,1
Áustria	10.000	870	870	1,1
Espanha	32.000	800	730	0,8
Portugal	4.200	671	630	0,7
Reino Unido	51.000	0	600	0,7
Outros Países	632.800	1.559	1.338	1,5
Total	3.300.000	86.800	87.000	100

Fonte: Adaptado de DNPM (2016).

No Brasil, as reservas desse metal são tanto de scheelita, situadas principalmente no Estado do Rio Grande do Norte, quanto de wolframita associado à cassiterita e localizadas no Estado do Pará, sendo que ambos somaram, em 2015, cerca de 30.000 toneladas de metal contido (DNPM, 2016). Essas fontes minerais

são, entretanto, relativamente escassas, logo, destaca-se a importância da criação de métodos de reciclagem desse metal (OISHI; YAGUSHI, 2017).

1.2.1.3 Propriedades físicas e químicas

O tungstênio é um elemento que possui diversos estados de oxidação, sendo eles: W (0), W (II), W (III), W (IV), W (V) e (VI). Uma de suas características é sua capacidade única de formar, em soluções ácidas, íons complexos condensados de politungstatos, como o paratungstato de amônio ($[(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$). O íon tungstato (WO_4^{2-}) existe somente em soluções altamente alcalinas se apresentando na forma de monômero (ATSDR, 2005a). É um metal lustroso, branco acinzentado e que é sólido à temperatura ambiente. Dentre os elementos existentes é o elemento que possui o maior ponto de fusão (3410 °C). Dentre os metais é o que possui a menor pressão de vapor e ainda é também o que tem maior resistência à tração a temperaturas superiores a 1650 °C (WAYNE JONAS et al., 2007). Possui uma das densidades mais altas de todos os metais, o que o faz manter sua resistência e rigidez em altas temperaturas (STOJADINOVIC´ et.al., 2015)

O tungstênio é um bom condutor (ATSDR, 2005b) e é bastante resistente à corrosão sendo ligeiramente atacado por alguns ácidos minerais. Sendo um dos materiais com maior ponto de fusão, apresenta propriedades excelentes a temperaturas elevadas, especialmente, nesse caso, a dureza. É um metal denso e dentre os metais é o que possui o menor coeficiente de expansão ($4,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm/ } ^\circ\text{C}$) (WAYNE JONAS et al., 2007). Devido a todas essas propriedades é que o tungstênio se torna útil em aplicações de alta temperatura, tecnologia de alto vácuo, indústria aeroespacial e militar, bem como seu uso também para blindagem de raio X nuclear e médica (STOJADINOVIC´ et.al., 2015).

Na forma metálica, o tungstênio é bastante estável à temperatura ambiente, porém acaba se tornando susceptível à oxidação a temperaturas superiores a 400 °C (RAYNER-CANHAM; OVERTON, 2006). A Tabela 2 apresenta algumas das propriedades do tungstênio metálico.

Tabela 2 - Propriedades químicas e físicas do tungstênio.

Propriedade	Tungstênio
Massa molar	183,85 g mol ⁻¹
Cor	Cinza para branco
Estado físico	Metal sólido
Ponto de fusão	3410 °C
Ponto de ebulição	5900 °C a 760 mmHg
Densidade	18,7-19,3 a 20 °C/4 °C
Solubilidade	Solúvel em mistura de ácido nítrico e ácido fluorídrico

Fonte: Adaptado de ATSDR (2005a).

2.1.1.4 Usos

Como forma de exploração pode-se citar sua utilização na composição em carbetos de tungstênio (65%), tungstênio na forma metálica (16%), aditivos em ligas metálicas (16%) e compostos químicos contendo o elemento (ATSDR, 2005b). No Japão e nos EUA, 60% do tungstênio é usado como carbetos cimentados ou em ligas de alta dureza, usadas principalmente em indústrias de usinagem (OISHI; YAMAGUSHI, 2017).

Devido à sua alta resistência a temperaturas elevadas, os carbetos de tungstênio são bastante utilizados em ferramentas de corte e abrasão (ATSDR, 2005b). Combinado com o cobalto, os carbetos de tungstênio são usados na metalurgia como aglutinante para a formação de carbetos cimentados que são substâncias extremamente duras as quais também são usados na fabricação de ferramentas de corte e perfuração (WAYNE JONAS et al., 2007).

Compostos de tungstênio, principalmente seus óxidos, sulfetos e complexos heteropolimerizados formam uma diversidade de catalisadores estáveis muito utilizados em processos químicos comerciais. O paratungstato de amônio é um material bastante comercializado também pelo fato do mesmo ser o precursor da síntese de alguns óxidos e carbetos de tungstênio de alta pureza (ATSDR, 2005b). Os produtos químicos industriais (óxidos de tungstênio) são pigmentos

fosforescentes, catalisadores e tubos de raios catódicos (WAYNE JONAS et al., 2007).

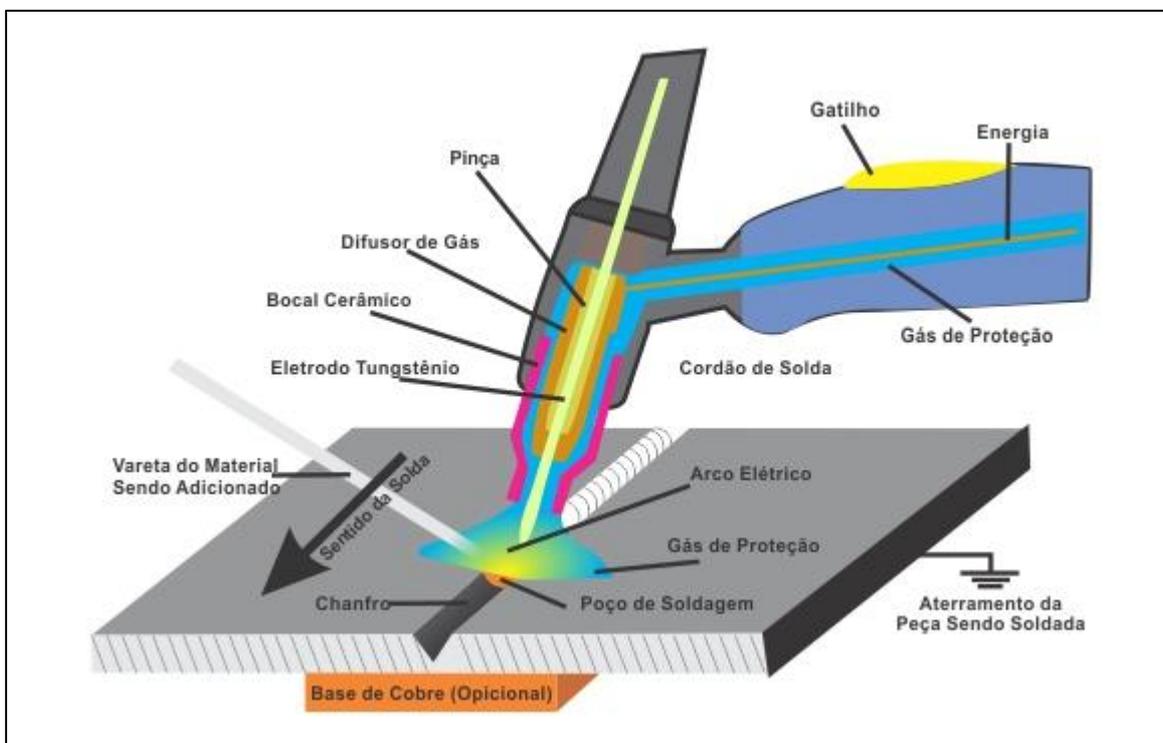
As ligas metálicas de tungstênio dominam o mercado em aplicações onde são necessários materiais de alta densidade ($19,3 \text{ g/ cm}^3$) como, por exemplo, contrapesos e volantes (WAYNE JONAS, et al. 2007). Como aditivo às ligas metálicas o tungstênio consegue conferir uma maior resistência a temperaturas elevadas e também ao desgaste, por exemplo, do aço e do níquel (ATSDR, 2005b).

Na forma de fios, o tungstênio é muito utilizado para iluminação, dispositivos eletrônicos e termopares (WAYNE JONAS et al., 2007). Como, de todos os metais existentes, o tungstênio é o que possui o maior ponto de fusão, e também devido à sua boa ductilidade, o mesmo se torna o metal ideal para utilização em lâmpadas incandescentes. Nesses tipos de lâmpadas gera-se uma alta densidade de energia ao se passar uma corrente elétrica pelo filamento de tungstênio, fazendo com que o mesmo brilhe e dê origem a uma intensa luz branca (RAYNER-CANHAM; OVERTON, 2006).

Na forma metálica, o tungstênio é também empregado na composição de eletrodos para processos de soldagem TIG (do inglês *Tungsten Inert Gas*), como demonstrado na Figura 1. Esse processo é realizado utilizando-se um arco elétrico (curto-circuito controlado). Devido ao seu alto ponto de fusão, o eletrodo de tungstênio acaba não sendo consumido na soldagem, porém, para evitar que o mesmo sofra reação de oxidação é necessário que o processo seja feito em presença de gás inerte (gás argônio). Os tipos de soldagem, bem como os tipos de eletrodos de tungstênio, são definidos conforme o material a ser soldado. As soldagens podem ser feitas utilizando-se corrente alternada (AC), como no caso de solda de alumínio e magnésio, ou corrente contínua (DC) para a solda de outros metais. A variação da composição química do eletrodo também pode variar de acordo com o tipo de metal a ser soldado, sendo tais materiais comercialmente identificados por cores em suas pontas (CIG, 2019), como mostra a Figura 2. A Tabela 3 expressa dados sobre a identificação, composição química e classificação ISO (International Organization of Standardization) de alguns dos diferentes tipos de eletrodos utilizados no processo de soldagem TIG. Embora esses eletrodos não sejam consumidos durante o processo, é necessário que se faça, dependendo do tipo de soldagem a ser realizada, a afiação da ponta dos mesmos, fato esse que acaba por consumir o eletrodo com o passar do tempo, tornando-os inutilizáveis devido a seu pequeno comprimento. Logo, destaca-

se no presente trabalho o reaproveitamento desses resíduos de tungstênio para a criação de outros materiais.

Figura 1 - Processo de soldagem TIG.



Fonte: METALRIO estruturas metálicas (2020).

Figura 2 - Tipos de eletrodos de tungstênio.



Fonte: CIG soldas (2019).

Tabela 3 - Identificação, composição e classificação ISO de alguns eletrodos de tungstênio.

Identificação	Composição	ISO 6848
Verde	Tungstênio Puro (W)	WP
Cinza	1,8 - 2,2 % Cério (Ce)	WC 20
Dourado	1,3 - 1,7 % Lantânio (La)	WLa15
Azul	1,8 - 2,2 % Lantânio (La)	WLa20
Vermelho	1,7 - 2,2 % Tório (Th)	WTh20
Marrom	0,15 - 0,50 % Zircônio (Zr)	WZr3

Fonte: SUMIG (2019).

1.2.2 Óxidos de metais de transição

1.2.2.1 Propriedades

Os óxidos de metais de transição fazem parte de uma das classes mais fascinantes dos sólidos inorgânicos, classe essa que apresenta uma variedade grande de estruturas e propriedades únicas (RAO; RAVEAU, 1998). Diferentemente dos óxidos de metais representativos, geralmente estequiométricos, os óxidos metálicos de transição apresentam uma maior diversidade de propriedades (STOKLOSA, 2012). Essa surpreendente variedade de funcionalidades que os óxidos de metais de transição possuem resultam de uma combinação da ligação metal-oxigênio (fortemente polarizável) com as fortes correlações entre os elétrons de valência do metal (KALININ; SPALDIN, 2013), fazendo com que tal ligação varie entre metálica (p.ex., TiO , ReO_3) e quase iônica (p. ex., Fe_{1-x}O). Portanto, para que haja uma boa compreensão da química dos óxidos de metais de transição é imprescindível que se tenha também um bom conhecimento da cristalocímica desses compostos (RAO; RAVEAU, 1998).

Além do estudo a respeito das estruturas cristalinas dos óxidos, a cristaloquímica é também responsável pelo estudo acerca das ligações neles existentes. Para a química de estado sólido a cristaloquímica é um elemento crucial pois o seu estudo fornece a base para projetos e sínteses de novos materiais (RAO; RAVEAU, 1998).

Os óxidos de metais de transição apresentam uma série de fenômenos eletrônicos importantes, sendo que dentre eles incluem: propriedades magnéticas, dielétricas, ferroelétricas, catalíticas, supercondutoras e termoelétricas, ondas de densidade de carga e condução eletrônica mista (GOODENOUGH, 2014; WANG et al., 2002). Suas propriedades eletrônicas e químicas são a importância central em estudos como catálise heterogênea, eletroquímica, fotocatalise e sensores (XU et al., 2015). A forte polarizabilidade da ligação metal-oxigênio nessa classe de compostos faz com que os mesmos tenham uma maior sensibilidade a campos elétricos externos, podendo tal propriedade ser explorada em aplicações como dielétricos altamente isolantes para microcapacitores. As fortes correlações eletrônicas neles também existentes, que fazem com que cada elétron de valência afete de forma explícita a resposta de todos os elétrons de valência do sistema, são consideradas subjacentes a fenômenos exóticos, tais como a supercondutividade de alta temperatura. Ao acoplar essas duas funcionalidades surgem propriedades que permitem o uso desses óxidos, por exemplo, como transdutores piezoelétricos os quais convertem energia mecânica em energia elétrica, podendo também ser a base de paradigmas de dispositivos, tais como o controle do magnetismo com campos elétricos (KALININ; SPALDIN, 2013).

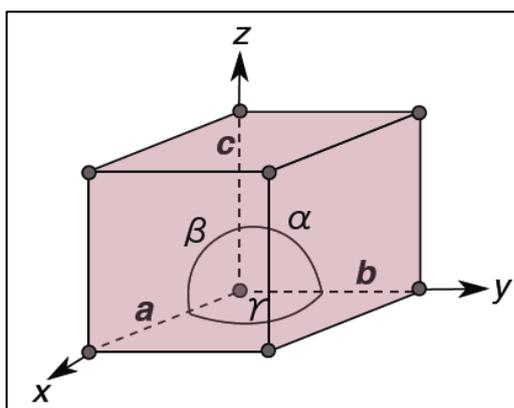
1.2.2.2 Estrutura

A classificação dos materiais sólidos pode ser feita de acordo com a regularidade segundo a qual os seus átomos ou íons estão arranjados uns em relação aos outros. Para um material ser cristalino deve haver uma certa periodicidade quanto a forma com as quais os arranjos de átomos estão dispostos no cristal. Ou seja, num material cristalino os átomos situam-se de acordo com uma matriz que se repete ao longo de grandes distâncias atômicas, sendo que é devido à essa ordenação de longo alcance, que num processo de solidificação, por exemplo, os átomos posicionem-se de uma forma padrão repetitiva, onde cada átomo se encontra ligado aos seus

vizinhos mais próximos. Todos os metais, alguns polímeros e muitos materiais cerâmicos conseguem formar estruturas cristalinas sob condições normais de solidificação. Nos materiais amorfos (não-cristalinos) a ordem de longo alcance é ausente, logo esses materiais não se cristalizam (CALLISTER JR., 2006).

Cristais são arranjos de infinitos átomos, íons ou moléculas dispostos em três dimensões (RAO; RAVEAU 1998). Algumas das propriedades dos sólidos cristalinos são dependentes da estrutura cristalina do material, ou seja, da forma como os átomos, íons ou moléculas encontram-se arranjados no espaço. Existe um grande número de estruturas cristalinas diferentes, que vão desde estruturas relativamente simples, como ocorre nos metais, até estruturas mais complexas observadas em alguns materiais cerâmicos e poliméricos. Por esta razão criou-se uma forma de divisão dessas estruturas cristalinas em grupos nos quais são levados em consideração as configurações de suas células unitárias e seus arranjos atômicos. Uma cela unitária fica disposta na forma de um paralelepípedo inserida num sistema de coordenadas x , y e z , sendo que sua geometria é definida em relação a seis parâmetros, também chamados de rede cristalina: a , b e c representam o comprimento das três arestas do paralelepípedo, e os três ângulos entre os eixos são representados por α , β e γ . A Figura 3 representa uma típica cela unitária (CALLISTER JR., 2006).

Figura 3 - Cela unitária.



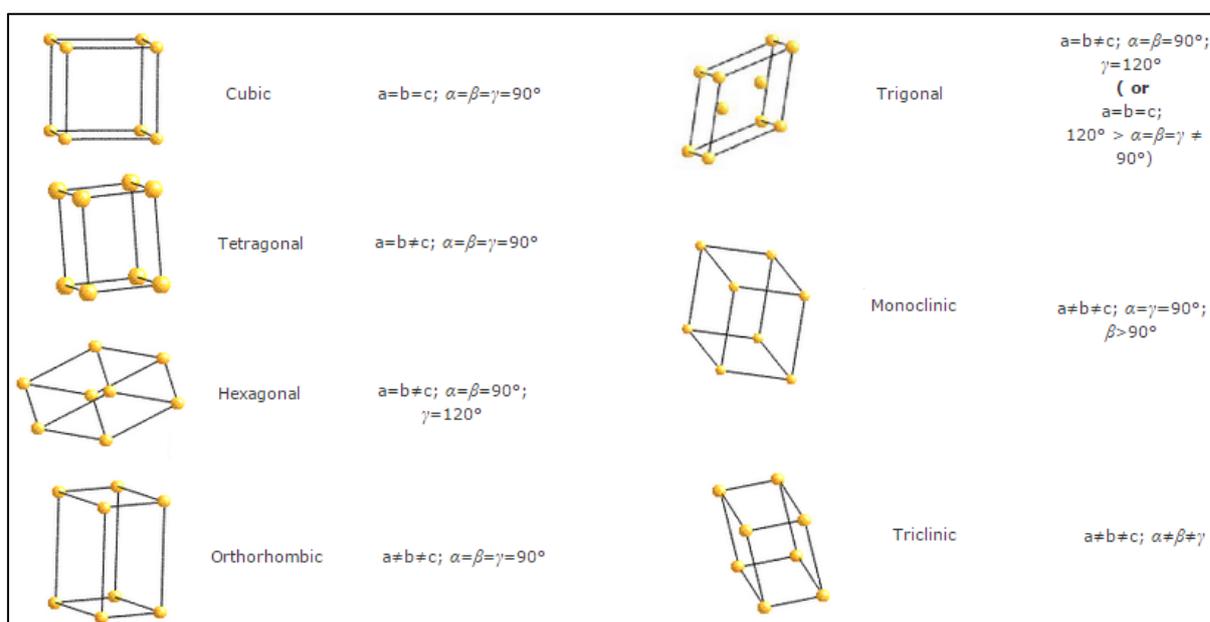
Fonte: LATTICE geometry (2017).

Com isso, os sistemas cristalinos existentes são obtidos através de combinações diferentes entre os seis parâmetros das células unitárias. Existem sete combinações diferentes os quais levam a sete sistemas cristalinos distintos. São eles: cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrômbico, romboédrico, monoclinico e triclínico

(CALLISTER JR., 2006). As relações entre os parâmetros da rede cristalina e as configurações das celas unitárias para cada sistema cristalino está representada na Figura 4.

Os metais de transição formam diversas fases de óxidos com íons em diferentes estados de oxidação, dependendo da pressão de oxigênio. Os óxidos de metais de transição são uma classe de compostos em que suas estruturas e propriedades dependem fortemente do tipo de metal devido a uma mudança nas interações de caráter iônica-covalente (STOKLOSA, 2012). A grande diversidade de estruturas e propriedades desses compostos os tornam dignos de atenção especial, pois os mesmos proporcionam excelentes estudos na química de estado sólido, possibilitando, assim, uma compreensão mais detalhada e adequada acerca do comportamento dos sólidos inorgânicos (RAO; RAVEAU, 1998).

Figura 4 - Configurações das celas unitárias para cada sistema cristalino e relações entre os parâmetros de rede cristalina.



Fonte: Adaptado de CRYSTAL systems (2017).

1.2.3 Óxidos de tungstênio (WO_x)

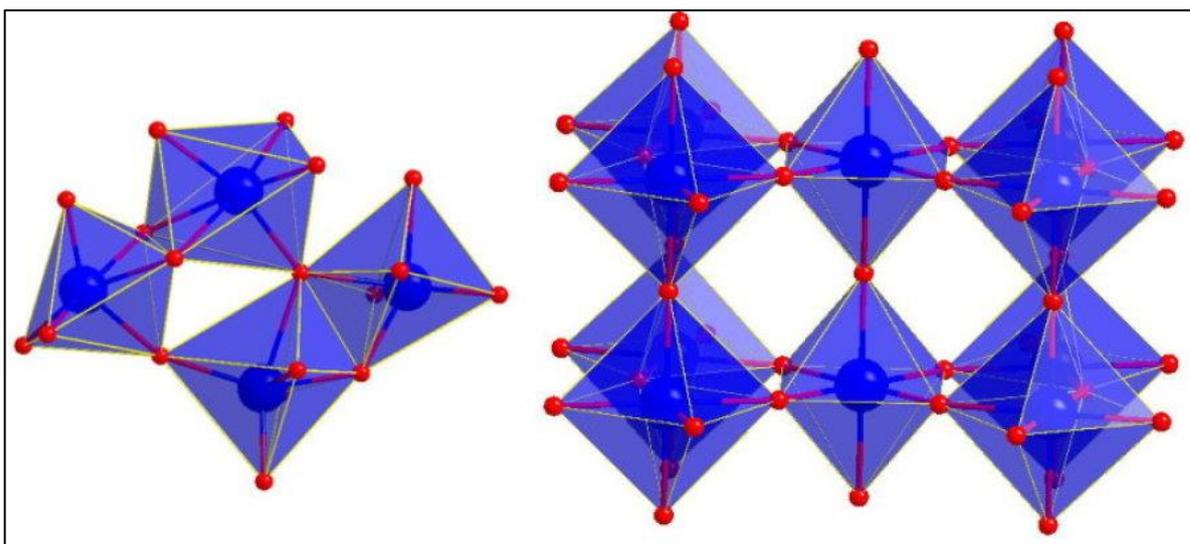
1.2.3.1 Estrutura cristalina

A Figura 5 representa uma cela unitária com arranjo perovskita, que é uma estrutura cristalina muito conhecida por apresentar propriedades não-

estequiométricas (ZHENG et.al., 2011). Esse tipo de estrutura permite uma série de substituições catiônicas, assim como permite existências de vacâncias em qualquer sítio atômico. As perovskitas também podem se adaptar à uma mudança nos comprimentos de ligação de seus componentes atômicos, possibilitando, assim, uma certa flexibilização de substituição química e/ou deficiência estequiométrica de oxigênio (GOODENOUGH, 1998).

O WO_3 é composto por unidades de perovskita e, sendo assim, tal óxido consegue suportar uma considerável deficiência de oxigênio em sua estrutura. Uma perda parcial da quantidade de oxigênio no WO_3 já é o suficiente para que a estrutura de sua banda eletrônica seja afetada e que sua condutividade seja, conseqüentemente, aumentada. No entanto, a redução do WO_3 é geralmente acompanhada de mudanças estruturais (ZHENG et al., 2011).

Figura 5 - Cella unitária para o arranjo perovskita.



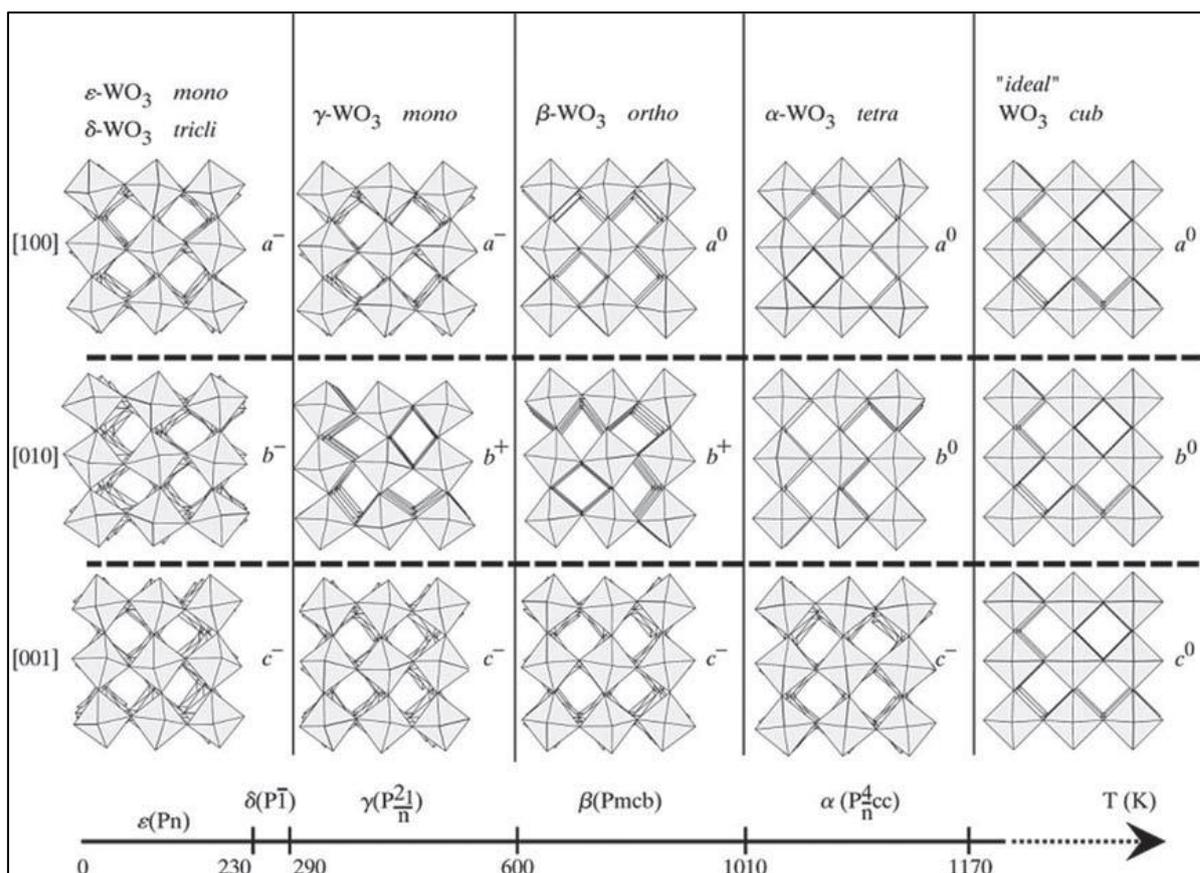
Fonte: DEUTSCHES Elektronen-Synchrotron Desy (2017).

Muitos dos óxidos de tungstênio deficientes em oxigênio (comumente representados como WO_x , $x < 3$), tais como $\text{WO}_{2,98}$, $\text{WO}_{2,96}$, $\text{WO}_{2,9}$, $\text{WO}_{2,83}$ e $\text{WO}_{2,72}$, têm sido estudados e pôde-se, então, verificar que tais óxidos possuem uma fase cristalina estável e diferente do WO_3 , apresentando uma superfície reduzida e uma forte absorção de luz até uma região próxima do infravermelho. Enquanto o WO_3 possui coloração amarela, os óxidos do tipo WO_x são verdes ou azuis, tendo um maior pico de absorção adicional acima de 480 nm, sendo essa absorção adicional atribuída

às novas bandas de energia discreta abaixo da banda de condução criadas pelas vacâncias de oxigênio (ISHIDA et al., 2017). Alguns desses compostos não estequiométricos existentes podem também ser representados como são $W_{20}O_{58}$, $W_{24}O_{68}$, $W_{18}O_{49}$ (ZHENG, et al. 2011), $W_{18}O_{47}$ e $W_{40}O_{118}$ (FUENZALIDA et al., 2011).

O WO_3 apresenta cristais geralmente formados pelos vértices e arestas compartilhados do WO_6 octaédrico, sendo que através da partilha de canto pode-se chegar às seguintes fases: monoclinica II (ϵ - WO_3), triclínica (δ - WO_3), monoclinica I (γ - WO_3), ortorrômbica (β - WO_3), tetragonal (α - WO_3) e cúbica (WO_3), no entanto esta última não é observada experimentalmente. A Figura 6 expressa as seis fases cristalina do WO_3 assim como suas transições de acordo com a temperatura. Essa classificação foi baseada nos ângulos de inclinação e na direção de rotação do octaedro WO_6 com referência à estrutura cúbica ideal (ZHENG et al., 2011).

Figura 6 - Transições de fases do WO_3 de acordo com a temperatura.



Fonte: Zheng et al. (2011).

Assim como outros óxidos metálicos, as transições de fase cristalina do WO_3 podem ocorrer durante o recozimento e o resfriamento. Essa transformação ocorre na seguinte sequência: monoclinica II ($\epsilon\text{-WO}_3$, $< -43\text{ }^\circ\text{C}$) \rightarrow triclinica ($\delta\text{-WO}_3$, $-43\text{ }^\circ\text{C}$ a $17\text{ }^\circ\text{C}$) \rightarrow monoclinica I ($\gamma\text{-WO}_3$, $17\text{ }^\circ\text{C}$ a $330\text{ }^\circ\text{C}$) \rightarrow ortorrômbica ($\beta\text{-WO}_3$, $330\text{ }^\circ\text{C}$ a $740\text{ }^\circ\text{C}$) \rightarrow tetragonal ($\alpha\text{-WO}_3$, $> 740\text{ }^\circ\text{C}$) (ZHENG et al., 2011). É por conta dessa transição de fase cristalográfica que se dá a origem da propriedade termocrômica do WO_3 , pois este se mantém transparente aos raios infravermelhos abaixo de uma certa temperatura de transição e acaba por refletí-los a temperaturas superiores (CASTRO-HURTADO et al., 2013). À temperatura ambiente as fases mais estáveis são a monoclinica I ($\epsilon\text{-WO}_3$) e a triclinica ($\delta\text{-WO}_3$). Com a elevação de temperatura o óxido de tungstênio transforma-se em outras fases cristalinas, geralmente a tetragonal ($\alpha\text{-WO}_3$) e a ortorrômbica ($\beta\text{-WO}_3$). A fase monoclinica II ($\epsilon\text{-WO}_3$) só é estável a temperaturas abaixo de zero (ZHENG et al., 2011).

Os óxidos de tungstênio nanoestruturados podem crescer como nanopartículas, nanobastões e algumas vezes na forma de nanotubos (FUENZALIDA et al., 2011). Dentre outras formas nanoestruturadas desse óxido pode-se também citar os nanofios, esferas ocas e estruturas mesoporosas, obtidos por uma variedade de métodos de síntese (LE HOUX et al., 2010).

1.2.3.2 Propriedades e aplicações tecnológicas

Em 1841, Robert Oxland criou o primeiro procedimento para a preparação do trióxido de tungstênio (WO_3) (BUCH et al., 2016). O óxido de tungstênio (WO_3) é um semicondutor tipo-N com um *band gap* de $2,5\text{ eV}$, sendo, portanto, ativado por irradiação da luz visível num comprimento de onda de 500 nm (HIDAYAT et al., 2010). Seu *bandgap* pode, no entanto, ser ajustado na faixa de $2,5\text{-}3,7\text{ eV}$ via manipulações estruturais e processos de dopagem (KALANTAR-ZADEH, 2010).

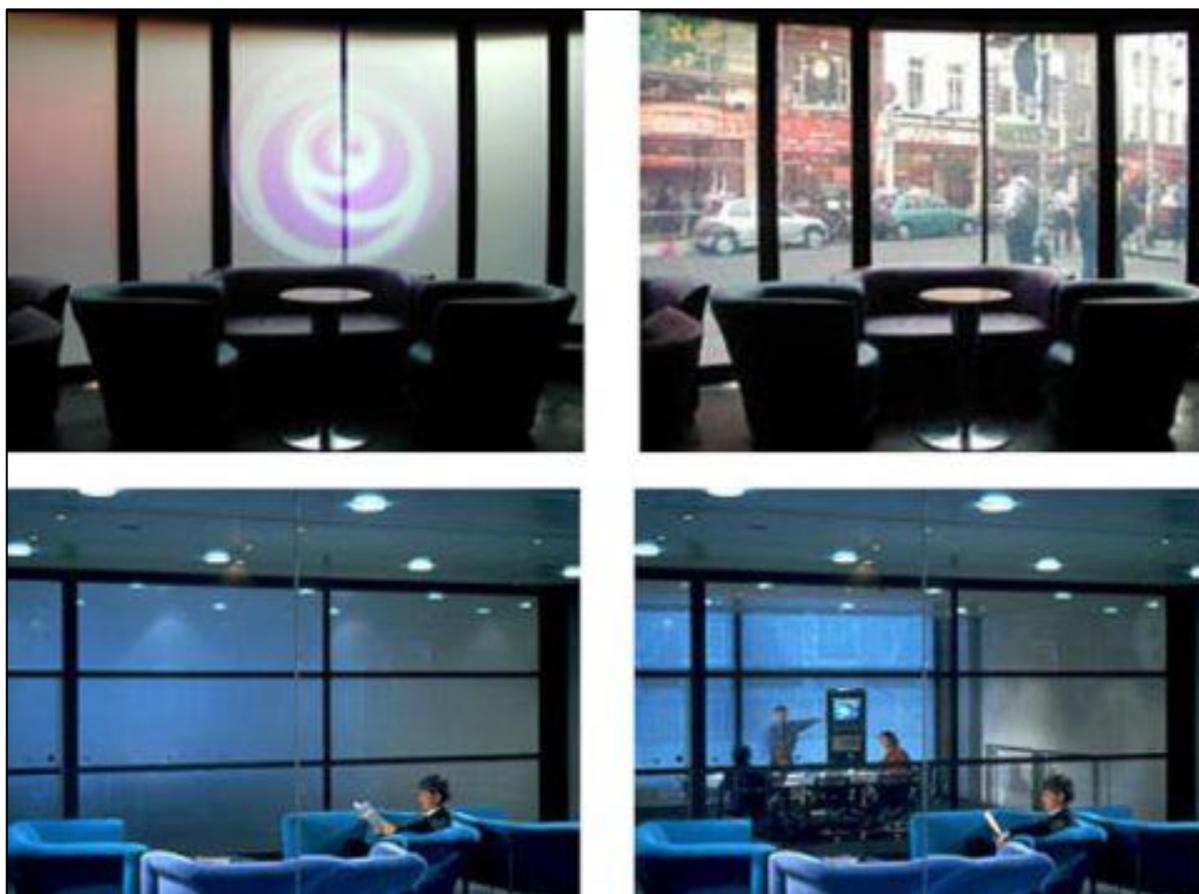
Com o advento da nanotecnologia, o estudo e a síntese materiais nanoestruturados de óxido de tungstênio tem se tornado cada vez mais importante (ZHENG, et al. 2011). Fazendo-se a nanoestruturação do óxido de tungstênio pode-se chegar a um material com atividades funcionais melhoradas, bem como lhe proporcionar propriedades únicas que não são observadas em seus homólogos não-nanoestruturados (HATTORI et al., 2013; ZENG, et al., 2004; ZHAO; MIYAUCHI,

2009; ZHENG et al., 2011). Em relação ao TiO_2 , o WO_3 tem um bandgap menor, logo este tem uma maior absorção do espectro solar (MU et al., 2015). Dentre as vantagens óxido nanoestruturado em relação aos seus homólogos em maior escala de tamanho estão: (a) aumento da relação superfície de contato em relação ao volume, fenômeno que proporciona um aumento da área superficial para as interações químicas ou físicas; (b) alteração nas energias superficiais, provocando assim um aumento significativo das propriedades adsorptivas do material; e (c) efeitos de confinamento quântico, devido à diminuição do tamanho das partículas que acabam influenciando de forma significativa o transporte de carga, a estrutura de banda eletrônica e as propriedades ópticas do material (ZHENG et al., 2011).

Apesar do óxido de tungstênio apresentar diversas características, a mais intrigante sem dúvida são suas propriedades ópticas (CASTRO-HURTADO et al., 2013) como o eletrocromismo, fotocromismo, gasocromismo (HIDAYAT et al., 2010; LE HOUX et al., 2010) e as propriedades fotocatalíticas (GUO et al., 2011; HARIHARAN, PARTHIBAVARMAN; SEKAR, 2011; HATTORI et al., 2013; SHUKLA et al., 2014).

Após a descoberta do efeito eletrocromico em 1960, o WO_3 é considerado até hoje um dos principais materiais para aplicações em dispositivos eletrocromicos (CASTRO-HURTADO et al., 2013), como, por exemplo, as *smart windows* (Figura 7). Esses dispositivos são bastante eficazes para bloquear os raios solares e evitar, assim, aumento de calor dentro de ambientes fechados. Nas *smart windows* existe uma camada de ativação óptica que é percorrida ao longo uma espécie de vidro eletroativo, sendo que a mudança de coloração, nesse caso, ocorre por um processo eletroquímico. Esse fenômeno é chamado de eletrocromismo, um processo reversível de mudança de coloração mediante a variação de tensão aplicada, e é devido a reversibilidade do processo que tal fenômeno torna-se muito promissor em aplicações a sistemas eletrocromicos (EL-NAHASS et al., 2015).

Figura 7 - Exemplos do funcionamento de algumas *smart windows*.



Fonte: JANELAS inteligentes (2017).

O óxido de tungstênio é um material muito estudado para o desenvolvimento de dispositivos com base em filmes finos e espessos, sendo que os resultados mais bem-sucedidos foram obtidos nos campos eletroquímicos e de sensores de gás (ARFAOUI et al., 2015; GUO et al., 2011; PONZONI et al., 2005). Trata-se de um semicondutor de óxido metálico tipo-N que possui vacâncias de oxigênio, que agem como doadores. Como a densidade eletrônica depende dessas vacâncias de oxigênio, as mesmas vão desempenhar um papel importantíssimo no mecanismo de detecção gasosa (BENDAHAN et al., 2007). As aplicações de materiais nanocristalinos tem ganhado bastante espaço no campo de detecção de gás e sabe-se que a maior sensibilidade ao gás de filmes de SnO_2 e WO_3 porosos é aumentada com a diminuição do tamanho das partículas. A tecnologia para a fabricação de cerâmicas, assim como a fabricação de películas finas de óxidos semicondutores tem sido utilizado durante muitos anos para a detecção de gás baseado em condutância (SOLIS et al., 2001).

A fotocatalise heterogênea é um processo que conduz a degradação de poluentes através da interação do fotocatalisador com espécies de oxigênio, tais como $\text{OH}\cdot$ e $\text{O}_2\cdot^-$ (SERIWONG, 2012). Os fotocatalisadores mostram um potencial significativo para ser destinado ao combate ou controle de contaminação ambiental usando apenas energia solar. Dentre os diversos tipos de catalisadores, o WO_3 é um dos que possui um grande potencial fotocatalítico, visto que tal óxido possuem baixos intervalos de banda (*bandgaps*) que podem variar entre 2,5 a 3,0 eV, dependendo da estequiometria, estrutura cristalina e defeitos do material. Outra vantagem que o WO_3 apresenta é a de não apresentar toxicidade, podendo, dessa forma, ser utilizado na eliminação de poluentes aquáticos. Como o WO_3 exibe uma fotoabsorção aumentada com a irradiação de luz visível, tal óxido pode ser utilizado no tratamento de poluentes de ambientes internos, degradando gases de compostos orgânicos voláteis, usando, nesse caso, fontes de luzes domésticas, locais esses em que a intensidade de luz ultravioleta é mais limitada. Com as vantagens e desvantagens que cada fotocatalisador apresenta, muito tem-se estudado em algumas estratégias para modificar e/ou melhorar a atividade catalítica desses materiais, tais como a modificação de superfície e interface (morfologia e tamanho de partícula) (ASIM et al., 2014).

O ótimo desempenho das tecnologias que utilizam WO_3 nanoestruturados é extremamente dependente da adsorção superficial do material a ser utilizado. Com isso em vista, é necessário que se haja uma compreensão mais detalhada a respeito da adsorção superficial desses materiais, especialmente nas áreas de detecção de gás e atividade fotocatalítica. Sabe-se que o desempenho fotocatalítico do material é aumentado com a redução do tamanho de partícula, visto que, devido a uma maior área superficial do WO_3 nanoestruturado, há uma maior captação de luz. O desempenho eletrocromico também é um fator que é melhorado com a redução do tamanho de partícula (HIDAYAT et al., 2010). Assim, para que as propriedades ópticas das nanoestruturas de WO_3 sejam reforçadas é necessário com que se desenvolvam metodologias experimentais que consigam controlar a pureza do material, assim como também buscar formas de se controlar a estrutura cristalina e o tamanho das partículas (HATTORI et al., 2013; HIDAYAT et al., 2010).

1.3 DELIMITAÇÃO DO PROBLEMA

O presente estudo delimitou-se a investigar a influência da temperatura na características e propriedades químicas e físicas dos óxidos de tungstênio (WO_x) sintetizados através do recozimento (via reação de estado sólido) dos seus óxidos hidratados ($WO_3 \cdot n H_2O$). Os óxidos hidratados usados como precursores das reações de estado sólido foram sintetizados através de reações eletroquímicas de eletrodos de tungstênio utilizados em processos de soldagem (TIG), logo o presente estudo também se delimitou a ⁽¹⁾ analisar o quão eficiente é o processo (como um todo) das sínteses dos óxidos de tungstênio e ⁽²⁾ verificar a eficiência desses materiais em processos fotocatalíticos.

1.4 HIPÓTESES

Visto que a quantidade de energia pode ser um fator determinante para grande parte das reações existentes, espera-se que havendo a variação de energia de reação (através da variação da temperatura) nas sínteses dos óxidos de tungstênio (WO_x) haja também variações nas características desses materiais, tais como variações no tamanho e na estrutura cristalina dos grãos formados. Como os óxidos de tungstênio possuem uma estrutura cristalina com arranjo perovskita (arranjo esse que aceita uma certa deficiência de oxigênio em sua rede cristalina) há também a possibilidade de esses materiais possam ter alguns defeitos estruturais. Caso haja, de fato, diferenças nas características dos materiais, é possível também que suas propriedades possam ter diferenças, logo, tais materiais podem apresentar diferentes comportamentos quando aplicados à um processo de fotocatalise, como é o caso do presente estudo.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar óxidos de tungstênio (WO_x) através do aquecimento (via reação de estado sólido) de óxidos de tungstênio hidratados ($WO_3 \cdot n H_2O$) sintetizados através da eletrólise de eletrodos de tungstênio usados em processos de soldagem TIG.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Em virtude dos objetivos gerais acima salientado, surgiram os objetivos específicos do seguinte trabalho:

- Investigar no que a variação da temperatura de síntese pode influenciar nas características físicas (tamanho de partícula, estrutura cristalina e morfologia) e químicas dos materiais obtidos.
- Estabelecer parâmetros de síntese que, através da metodologia proposta, sejam eficientes para se fazer o controle de tamanho de partícula e de estrutura cristalina dos óxidos de tungstênio sintetizados.
- Verificar a eficiência dos óxidos de tungstênio frente à aplicação dos mesmos em um processo fotocatalítico.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAL

3.1.1 Matéria-prima

A matéria-prima utilizada nos experimentos realizados foram eletrodos de soldagem TIG (eletrodo com composição de tungstênio puro).

3.1.2 Equipamentos

- Potenciostato (AUTOLAB)
- Mufla (Marca: SP LABOR, Modelo: SP-1200)
- Cadinho de porcelana (Chiarotti, A-53)
- Béqueres de 100 e 600 mL
- Almofariz (Chiarotti, 05-95)
- Estufa (Marca: SP LABOR, Modelo: SP-100)
- Funil de vidro
- Eletrodo de grafite oriundo de pilhas descartadas
- Eletrodo Ag/AgCl
- Indicador universal de pH (KASVI)
- Balão volumétrico de 250 mL
- Reator fotoquímico
- Lâmpada de vapor de mercúrio (Hg)
- Agitador magnético

3.1.3 Reagentes

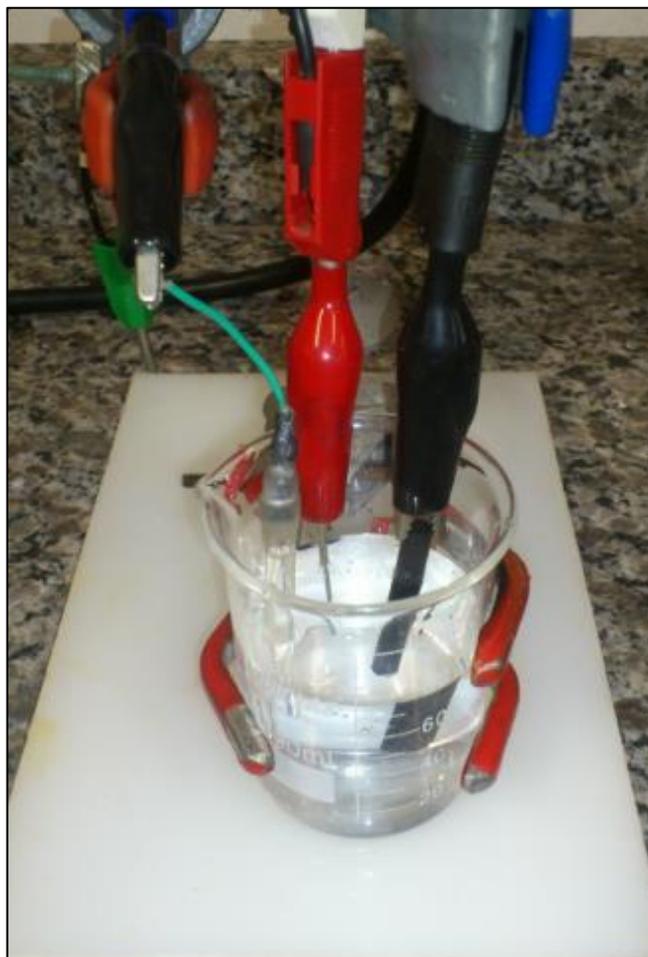
- Hidróxido de sódio, NaOH (Dinâmica)
- Ácido nítrico, HNO₃ (Synth)
- Ácido tungstico di-hidratado, H₂WO₄ · 2 H₂O (CARLO ERBA)
- Água destilada
- Corante Preto Reativo 5 (PRS)

3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.2.1 Síntese eletroquímica

A Figura 8 expressa uma foto do sistema eletroquímico utilizado nessa etapa. O sistema eletroquímico é composto por um eletrodo de tungstênio, utilizado como eletrodo de trabalho; um eletrodo de grafite utilizado como contra-eletrodo; um eletrodo de Ag/AgCl utilizado como eletrodo de referência; e um béquer de 100 mL contendo 75 mL de uma solução de NaOH de concentração conhecida e baseada de acordo com a massa do eletrodo de trabalho. Com o auxílio do potenciostato AUTOLAB, foi aplicado a esse sistema uma tensão de 1,10 V e o tempo de reação variou de acordo com o consumo do eletrodo de trabalho. A solução resultante desse processo foi guardada e utilizada na próxima etapa do trabalho.

Figura 8 – Célula eletroquímica formada por um eletrodo de tungstênio, um contra-eletrodo de grafite e um eletrodo de referência Ag/AgCl.



Fonte: O Autor.

3.2.2 Síntese do ácido túngstico ($\text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$)

A solução resultante da síntese eletroquímica foi utilizada nessa etapa. A ela foi adicionada quantidades de HNO_3 concentrado (sob agitação magnética) até que o pH do meio fosse igual a 1. Após isso, o sistema permaneceu por agitação por mais 30 minutos, e sendo também levemente aquecido em uma chapa aquecedora por cerca de 10 minutos ainda sob agitação. O material sólido obtido nessa etapa foi então filtrado, lavado muitas vezes com água destilada e depois secado em estufa ($50\text{ }^\circ\text{C}$) por 24 horas. Feito isso, o material obtido, após o tempo de secagem, foi moído no almofariz e depois guardado para ser utilizado na próxima etapa do trabalho.

3.2.3 Síntese do óxido de tungstênio (WO_x)

O material sólido obtido na etapa anterior foi utilizado nessa etapa. Quantidades devidamente pesadas desse material foram colocadas em um cadinho de porcelana e esse sistema foi submetido a um aquecimento na temperatura de $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas na mufla. Após o sistema esfriar dentro da própria mufla até a temperatura ambiente, o material resultante foi coletado, pesado e guardado para, posteriormente, ser devidamente caracterizado.

O mesmo processo descrito acima foi realizado utilizando, porém, temperaturas de aquecimento de 700, 850 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.4 Caracterização

3.2.4.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-visível (UV-Vis); Varian Cary® 50 Pro UV-Visible Spectrophotometer.

As análises de UV-Vis foram realizadas em um equipamento apropriado para realização de medidas de materiais sólidos na região do ultravioleta-visível. O aparelho foi operado no modo reflectância de 200 – 800 nm.

Primeiramente realizou-se o branco das amostras utilizando sulfato de bário (BaSO_4) sólido. Posteriormente, colocou-se uma pequena quantidade de um dos materiais sintetizados no porta-amostra e realizou-se as medidas. Terminado a

medida, realizou-se, então, o mesmo procedimento para os demais materiais sintetizados.

3.2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão de Campo (FEG-SEM, do inglês *Field-emission Gun Scanning Electron Microscopy*); Modelo MIRA 3 LMH e Microscópio Eletrônico de Varredura Convencional Modelo VEGA3.

As análises de FEG-SEM proporcionaram resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS, do inglês *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*).

Os materiais sintetizados foram, primeiramente, aderidos a um porta-amostra contendo uma fita de carbono e, posteriormente, foram levados à etapa de metalização. Para a metalização das amostras é utilizado ouro (Au) para que a haja o recobrimento metálico nas mesmas. Terminada a metalização, as amostras foram levadas para dentro do equipamento para a realização das análises de MEV e EDS.

3.2.4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*); Shimadzu IR Prestige 21.

Antes das análises de FTIR realizou-se o branco das amostras com brometo de potássio (KBr) de grau espectroscópico.

Para a realização das medidas é necessário que se faça uma pastilha na proporção de aproximadamente 1:5 da amostra em relação à massa de KBr. Feito isso, as amostras dos materiais sintetizados foram, então, submetidas às análises na região do infravermelho, no modo transmitância, 64 números de *scans*, resolução de 4 cm^{-1} e na região de $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$.

3.2.4.4 Difratometria de raios X (DRX); Rigaku, Modelo Ultima IV.

Nessa análise cada amostra (na forma de pó) foi dispersa de maneira homogênea numa placa de vidro e, posteriormente, colocada no porta-amostra do aparelho para a realização das medidas de difração da radiação de raios X. O aparelho operou no modo contínuo, de $10 - 80^\circ$, 2θ , a $2^\circ/\text{min}$.

3.3.1 Aplicação

3.3.1.1 Fotocatálise

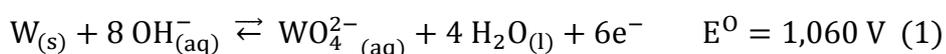
Nessa etapa, os óxidos de tungstênio (WO_x) sintetizados foram submetidos à um processo de fotocatálise, sendo que, nesse caso, buscou-se analisar se esse material tem eficiência na degradação do corante preto reativo 5 (PR5). Para isso, preparou-se uma solução de 250 mL do PR5 numa concentração de aproximadamente 10 mg L^{-1} e transferiu-se toda essa solução para um béquer localizado dentro de um reator fotoquímico. O reator fotoquímico é uma caixa de madeira (revestida internamente por alumínio) com duas portas, que possui dentro de si uma lâmpada de vapor de mercúrio a qual é ligada durante o processo de fotocatálise. Essa lâmpada fica posicionada bem acima do béquer e é ligada apenas quando todo reator está fechado. Pesou-se, então, uma certa quantidade do WO_x para que este ficasse numa concentração de aproximadamente 100 mg L^{-1} na solução do corante e, após isso, colocou-se, sob agitação magnética, tal quantidade no béquer do reator. Após a dispersão do material em solução, retirou-se a primeira amostra, alíquota essa correspondente a solução em tempo zero (solução inicial). Tirada essa alíquota, fechou-se, então, o reator e a lâmpada de mercúrio foi ligada, sendo que a mesma foi desligada nos períodos de 1, 2 e 3 horas para a retirada de outras alíquotas da solução.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE ELETROQUÍMICA

Em seu trabalho, Oish e Yagushi (2017) citam um método para o reaproveitamento de sucata de tungstênio baseado numa dissolução anódica em NaOH fundido. Em tal processo uma amostra de sucata metálica, composta basicamente por carbeto de tungstênio (WC) e cobalto (Co), é anodizada e ambos são, então, dissolvidos no meio. Segundo os autores, quando essa reação ocorre os átomos de tungstênio passam, agora, a estar na forma de íons W^{6+} dissolvidos no NaOH fundido, formando, então, uma solução de tungstato de sódio/hidróxido de sódio ($Na_2WO_4 - NaOH$). Essa reação é semelhante à que foi proposta no presente estudo, porém, a matéria-prima de tungstênio, nesse caso, não possuía aditivos de liga, sendo composta somente pelo próprio metal. Análises de MEV e EDS (Figura 9) foram realizadas em uma amostra da secção de um eletrodo tungstênio a fim de se saber a composição química da mesma. Essas caracterizações confirmaram que, de fato, o material era apenas composto tungstênio na forma metálica e por pequenas porcentagens de oxigênio (O). A presença de oxigênio, tanto na secção como na superfície da amostra, se deve, provavelmente, a uma fina camada passivadora do óxido do metal que se forma quando o mesmo é exposto ao ar atmosférico.

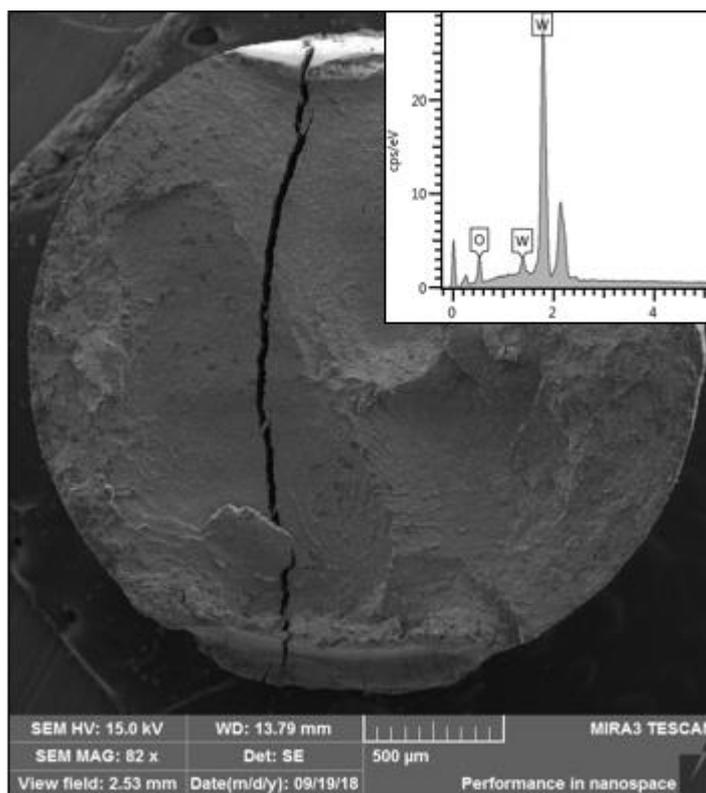
A semi-reação eletroquímica que ocorre tanto no método proposto por Oish e Yagushi (2017) como no método proposto nesse trabalho é expresso na Equação Química 1:



Quando, ao sistema eletroquímico (Figura 8), foi aplicado um potencial de 1,10 V no eletrodo de tungstênio (eletrodo de trabalho), este começou a reagir com os íons OH^- presentes no meio e, conseqüentemente, a formar íons tungstato (WO_4^{2-}). A síntese em questão durou cerca de 3 horas e a mesma acabou quando toda a parte do eletrodo de tungstênio (imerso na solução eletrolítica) foi consumido. A Figura 10 mostra uma imagem de MEV do eletrodo de tungstênio ao final do processo descrito. O tempo de reação pode, porém, variar de acordo com ⁽¹⁾ a massa do eletrodo de trabalho, visto que quanto maior a massa a ser consumida, maior será o tempo para

a dissolução do metal no meio; e ^(II) a concentração de NaOH no meio reacional, que influencia diretamente na quantidade de corrente que passa pelo sistema, visto que quanto maior a concentração de NaOH, maior será a quantidade de corrente na célula eletrolítica, logo mais rápido será o consumo do eletrodo de trabalho.

Figura 9 - MEV e EDS da secção do eletrodo de tungstênio.

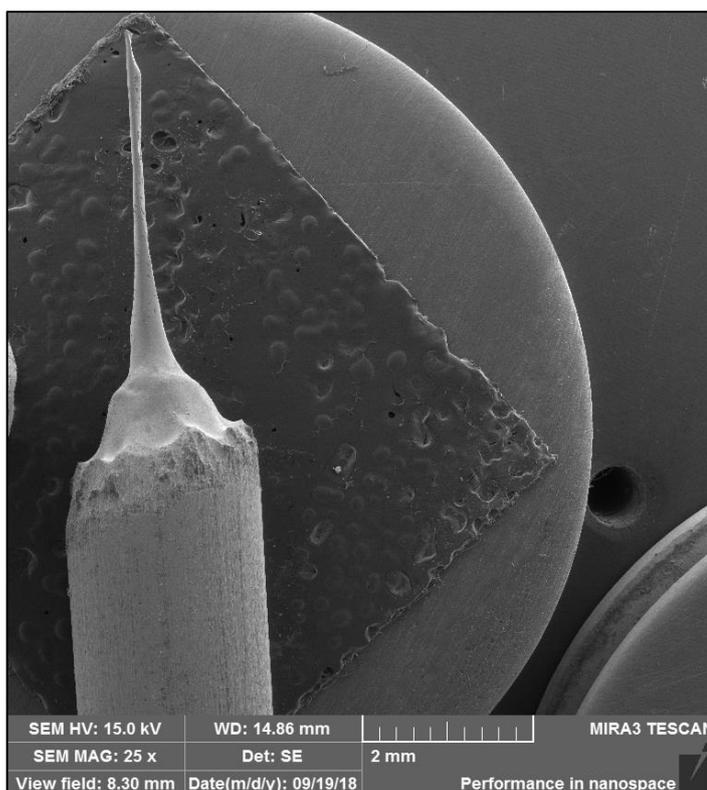


Fonte: O Autor.

Como mostra a Equação (1) são necessários cerca de 8 mols de OH^- (logo, 8 mols de NaOH) para reagir com cada mol de tungstênio (W). Porém, como experimentalmente observou-se que o consumo do eletrodo de tungstênio é em torno de 80% da sua massa total (visto que só é consumido a parte imersa na solução eletrolítica), pode-se, então, reduzir a quantidade de NaOH para a síntese do Na_2WO_4 , usando, portanto, cerca de 80% da massa de NaOH calculada para a reação. Com isso, por exemplo, numa reação com um eletrodo de trabalho com massa inicial de 4,14688 g, estima-se que seu consumo será 80%, logo, 3,31750 g. Assim, a massa de NaOH a ser usada passa a ser de cerca de 5,77542 g ao invés de 7,21927 g, totalizando uma redução de 1,44385 g da base em questão. Essa redução de consumo é de suma importância, visto que a próxima etapa da síntese envolve a

acidificação do meio com HNO_3 , logo quanto menor a quantidade residual de NaOH , menor será a quantidade de ácido para neutralizar e, posteriormente, acidificar o meio reacional, e, conseqüentemente, menor será o custo econômico do processo.

Figura 10 - Ponta do eletrodo de tungstênio pós reação.



Fonte: O Autor.

4.2 SÍNTESE DO ÁCIDO TÚNGSTICO ($\text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$)

Ao se adicionar quantidades de HNO_3 concentrado à solução resultante da síntese eletroquímica, pôde-se observar que, num primeiro momento, tais quantidades de ácido atuaram em neutralizar o meio reacional, visto que nem todo o NaOH foi consumido durante a etapa anterior. Visivelmente, após o meio se tornar ácido ($\text{pH} = 1$), pôde-se observar que o sistema passa de incolor (com íons WO_4^{2-} dissolvidos) para branco (com formação de precipitado), bem como, após esquentar levemente o sistema, pode-se observar que o mesmo passou a ter agora uma coloração amarela. A Figura 11 expressa as transformações químicas ocorridas no sistema, assim como a Figura 12 mostra a imagem do precipitado amarelo após ser filtrado e secado em estufa à 50°C por 24 horas.

Figura 11 - Transformações químicas ocorridas no processo de acidificação do Na_2WO_4 .



Fonte: O Autor

Figura 12 – Produto final obtido após secagem.



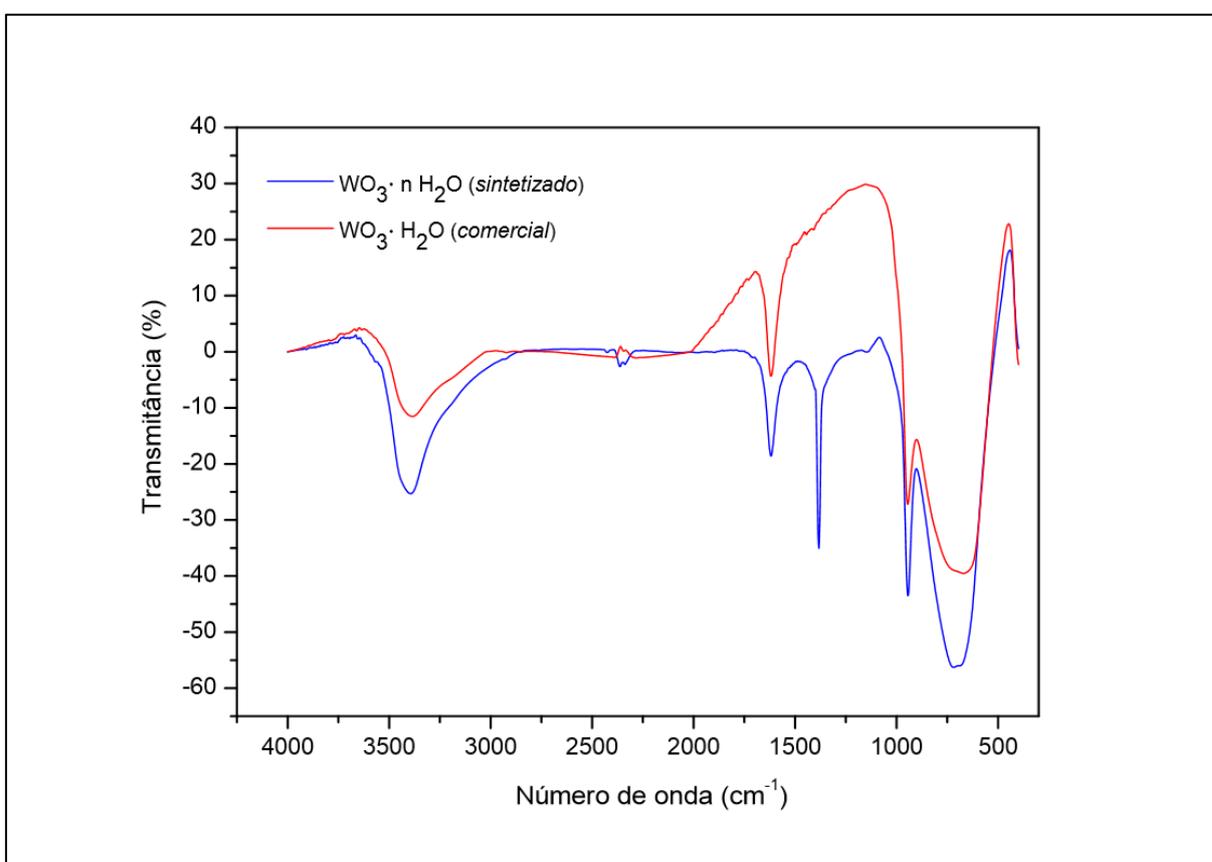
Fonte: O Autor.

Segundo Vogel (1981), ao se adicionar ácido nítrico (ou ácido clorídrico ou ácido sulfúrico diluídos) à uma solução de tungstato de sódio ocorre, a frio, a formação do óxido de tungstênio di-hidratado ($\text{WO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), que é um precipitado branco; porém, aquecendo-se o sistema, tal precipitado se torna amarelo devido a formação do óxido de tungstênio mono-hidratado ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Aparentemente, foi isso que de fato aconteceu no experimento, porém, não há como afirmar, por essa simples análise contextual e visual, que o produto final dessa etapa (precitado amarelo) seja o óxido de tungstênio mono-hidratado, logo o consideraremos, até então, como $\text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Após a neutralização do meio, as próximas quantidades de ácido nítrico atuaram em reagir com o Na_2WO_4 para a formação do $\text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, como mostra a Equação

Química 2. Contudo, realizou-se uma análise de FTIR desse material obtido ($\text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) e de um óxido de tungstênio mono-hidratado ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) comercial a fim de se fazer uma comparação a respeito das faixas de absorção desses materiais na região do infravermelho. A Figura 13 expressa o espectro de FTIR do $\text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ e do $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ comercial.



Figura 13 – Espectro de FTIR dos ácidos túngsticos $\text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (sintetizado) e $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (comercial).

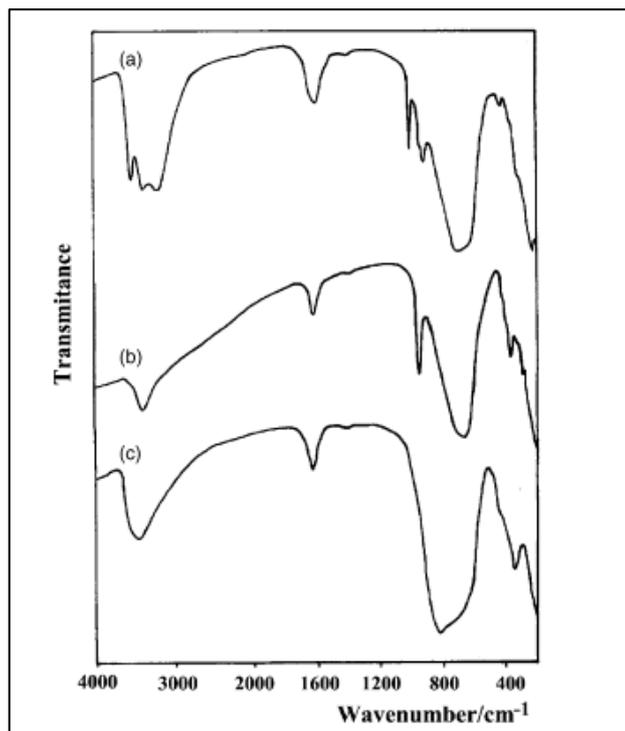


Fonte: O Autor.

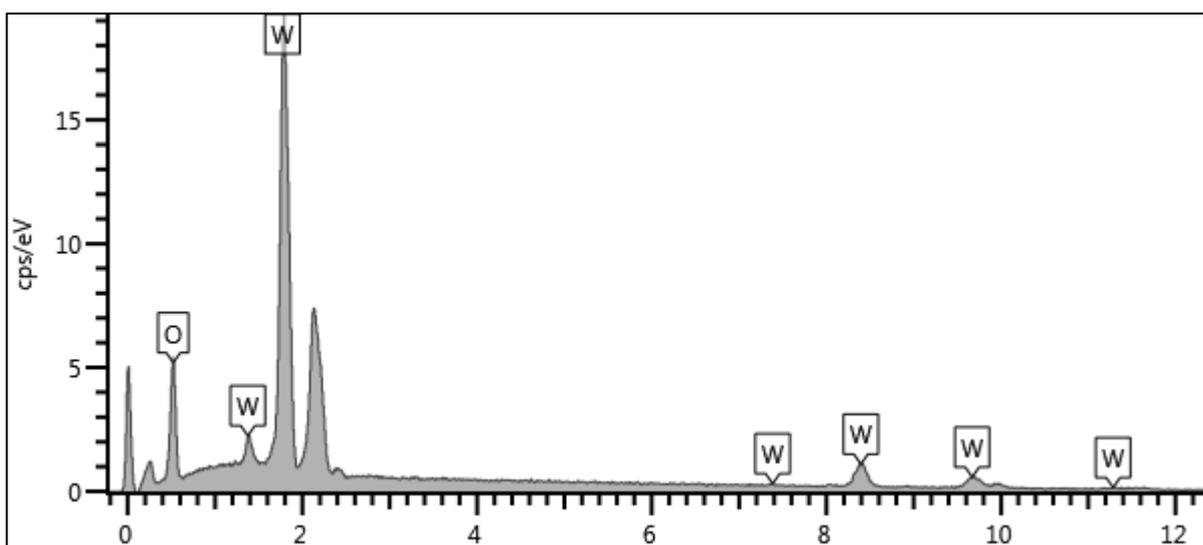
Como pode-se perceber, pelo espectro de FTIR, ambos os materiais têm picos de absorção muito semelhantes, sendo que o que apenas os diferencia são as intensidades dos mesmos. Em seu estudo sobre ácidos túngsticos (ou óxido de tungstênio hidratados), Nogueira et al. (2004) relata que, pelo espectro de FTIR (Figura 14), é possível se diferenciar três tipos desses materiais ((a) $\text{WO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e (c) $\text{WO}_3 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$). Segundo Nogueira et al. (2004), nos ácidos túngsticos

as fortes absorções na região de $500 - 900 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas às vibrações da ligação W–O. As bandas de absorção na região de $3100 - 3550 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas às vibrações de estiramento de O–H (simétrica e assimétrica) das moléculas de H_2O de coordenação, bem como as absorções próximos a 1600 cm^{-1} são atribuídas às deformações angulares dessas moléculas. As faixas de absorção na região de $915 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ podem estar relacionadas as vibrações relacionadas às águas de coordenação, possivelmente com a ligação W–OH₂. No espectro de FTIR do $\text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ e do $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ comercial as faixas de absorção referente a ligação W–OH₂ para ambos os compostos se deram em 946 cm^{-1} ; enquanto que as absorções referentes às vibrações da ligação W–O, também para ambos, se deram 677 cm^{-1} . Ainda para ambos, as deformações angulares das moléculas de coordenação se deram em 1622 cm^{-1} , ao passo que as vibrações de estiramento de O–H (simétrica e assimétrica) dessas moléculas se deram em 3398 e 3391 cm^{-1} para $\text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ e do $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, respectivamente. No espectro do $\text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ pode-se notar um pico em 1386 cm^{-1} o qual não pode ser observado no espectro do $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bem como também não pôde ser observado no espectro dos ácidos túngsticos de Nogueira et. al. (2004). Pela intensidade de tal pico pode-se supor que se trate de algum tipo de impureza existente na amostra ou que possa ter entrado em contato com a mesma durante o processo de pastilhamento com KBr, visto que tal pico é bem característico em espectros de compostos orgânicos devido às deformações angulares simétricas de ligações –CH₃ que ocorrem em $1395 - 1365 \text{ cm}^{-1}$. No entanto, o que comprova que possa ter, de fato, havido contaminação durante o pastilhamento com KBr é a análise de EDS do $\text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, como mostrado na Figura 15, em que aparecem apenas picos referentes ao tungstênio e oxigênio, e um pico em $2,2 \text{ keV}$ referente ao elemento ouro usado no processo de metalização da amostra. Fora isso, os espectros de FTIR do $\text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ e do $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ são bastante semelhantes quanto as faixas de absorção dos grupos funcionais característico desses compostos, assim como são também muito semelhantes ao espectro “b” da Figura 14, que é referente ao $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ estudado por Nogueira et. al. (2004).

Figura 14 - Ácidos túngsticos de Nogueira et al. (2004).



Fonte: Adaptado de Nogueira et al. (2004).

Figura 15 – Análise de EDS do WO₃ · n H₂O sintetizado.

Fonte: O Autor.

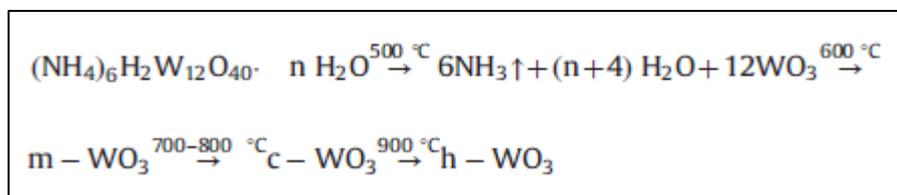
Com isso, pode-se dizer que há uma grande possibilidade do ácido túngstico sintetizado nesse trabalho (WO₃ · n H₂O) ser mono-hidratado (n = 1), visto que seu espectro na região infravermelho é bastante semelhante aos espectros dos WO₃ · H₂O comercial e do estudado por Nogueira et. al. (2004). No entanto para se ter certeza

de tal hipótese seria necessário submeter uma amostra do $\text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ à uma análise termogravimétrica (TGA), análise essa que nos proporcionaria dados de perda de massa (moléculas de água de coordenação) em função da temperatura, podendo, dessa forma, se dizer ao certo qual o grau de hidratação desse composto. Em vista disso, no decorrer do trabalho continuaremos a nos referir a esse composto ainda como $\text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

4.3 SÍNTESE DO ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO (WO_x)

Em seu trabalho, Mu et al. (2015), realizaram um método experimental via reação de estado sólido para obtenção de nanoestruturas de WO_3 na fase hexagonal (h- WO_3). Nessa reação o metatungstato de amônio é utilizado como precursor de síntese, sendo este disperso em uma placa de quartzo e levado a um forno tubular a diferentes temperaturas, com fluxo de gás argônio (Ar) e por 3 horas. A Figura 16 expressa a rota sintética que o autor em questão usou para obtenção de seu material.

Figura 16 - Rota sintética para a obtenção de h- WO_3 .



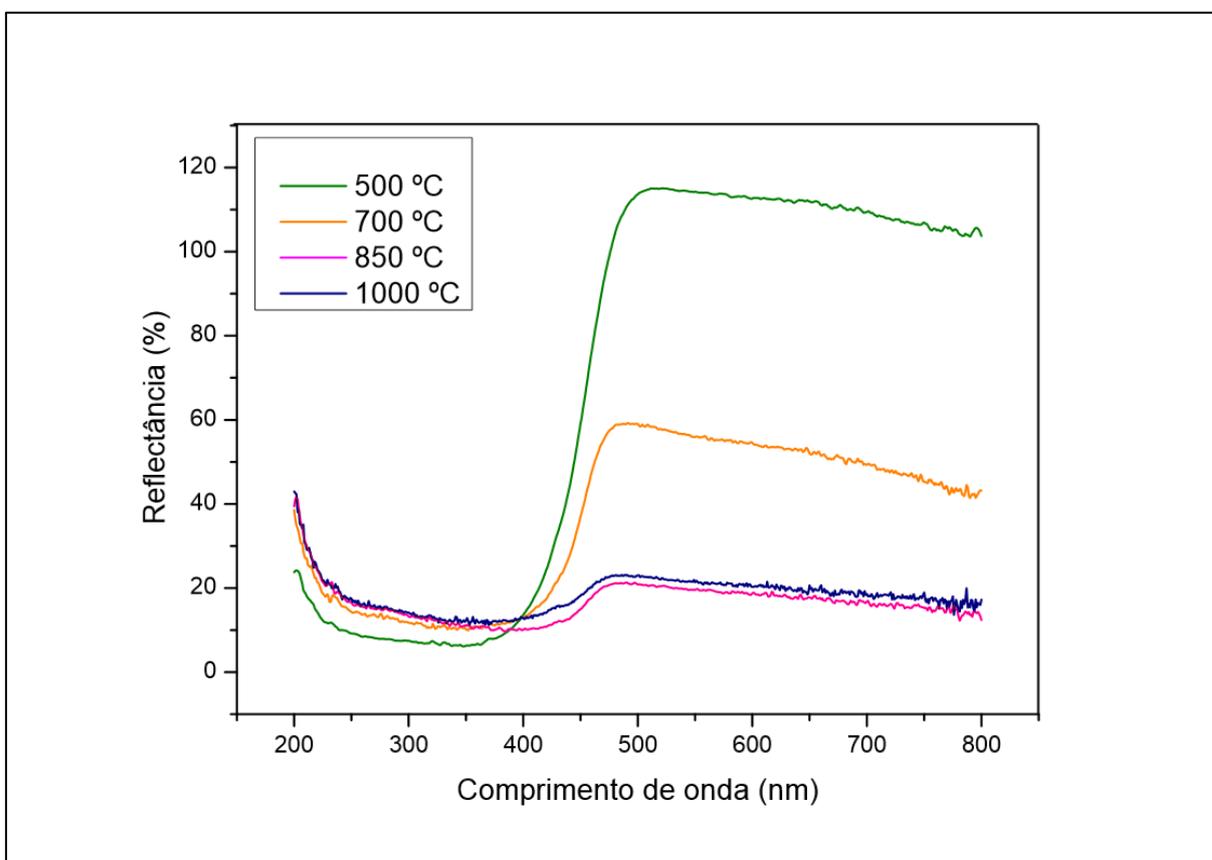
Fonte: Adaptado de Mu et al. (2015).

Segundo seus resultados, Mu et al. (2015) conseguiram obter diferentes materiais com esse método, ou seja, apenas variando a temperatura de cada reação. O método para a produção do óxido de tungstênio (WO_x) proposto no presente estudo é um pouco semelhante ao que foi realizado por Mu et. al., porém, em nosso trabalho utilizamos o $\text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (sintetizado em laboratório) como precursor da reação de estado sólido, aquecido em um cadinho de porcelana em diferentes temperaturas numa mufla e em atmosfera de ar estático.

Ao se aquecer, a 550°C , uma certa quantidade de $\text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (Figura 12) durante 5 horas na mufla, pôde-se observar a formação de um pó de coloração amarela um pouco mais claro que o material de partida; quando aquecido durante o mesmo tempo, porém à 700 , 850 e 1000°C , o produto final passava a ter uma

coloração verde. As análises de UV-Vis (Figura 17) realizadas para esses materiais confirmam que, de fato, eles são diferentes, visto que possuem diferentes absorções no espectro do UV-visível. Essa diferença fica ainda mais evidente quando convertemos os valores de comprimento de onda em energia ($E = 1240/\lambda$), pois assim conseguimos estimar os valores de *bandgap* (E) de cada um desses materiais. Os valores de *bandgap* dos materiais estão expressos na Tabela 4, bem como os espectros de onde esses valores foram estimados estão inseridos na Figura 18.

Figura 17 - Espectro UV-Vis do WO_x sintetizados a 550, 700, 850 e 1000 °C.

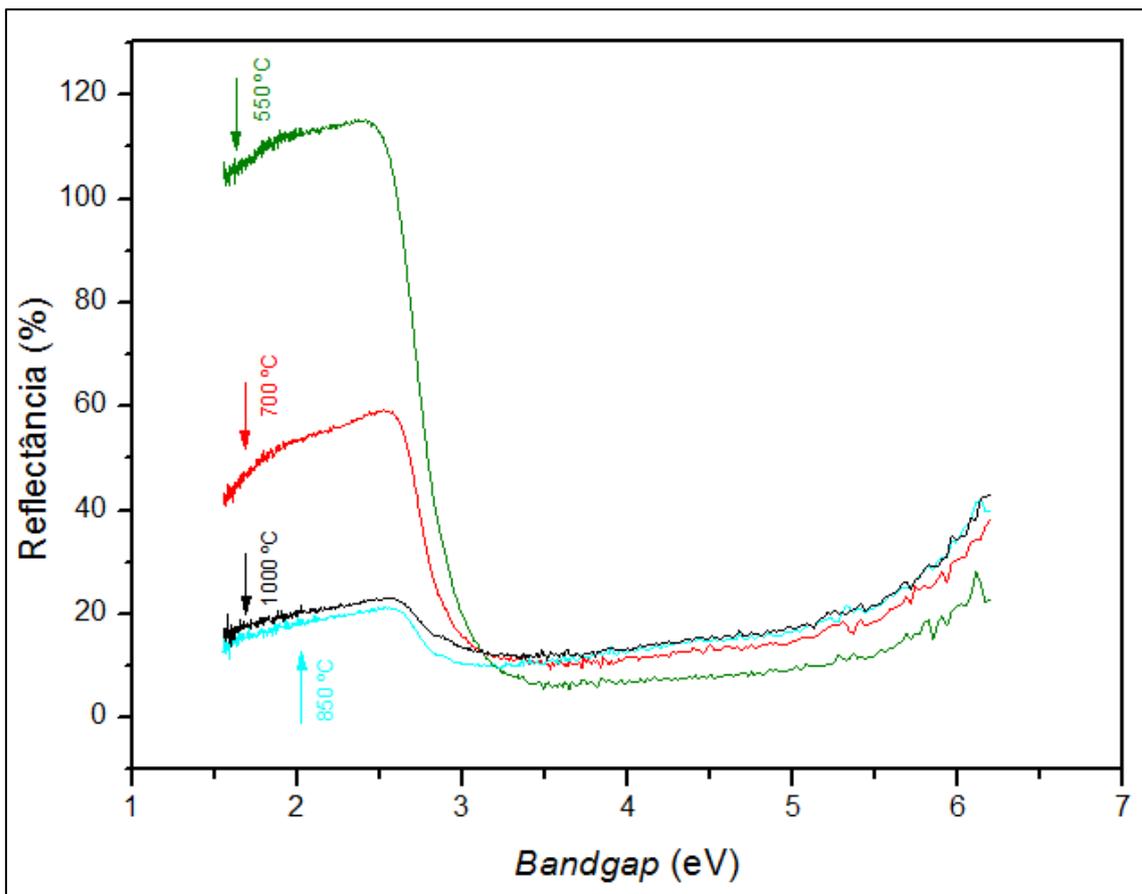


Fonte: O Autor.

Tabela 4 - Valores de *bandgap* do WO_x sintetizados a 550, 700, 850, 1000 °C.

Temperatura (°C)	<i>Bandgap</i> (eV)
550	2,99
700	2,96
850	3,15
1000	3,30

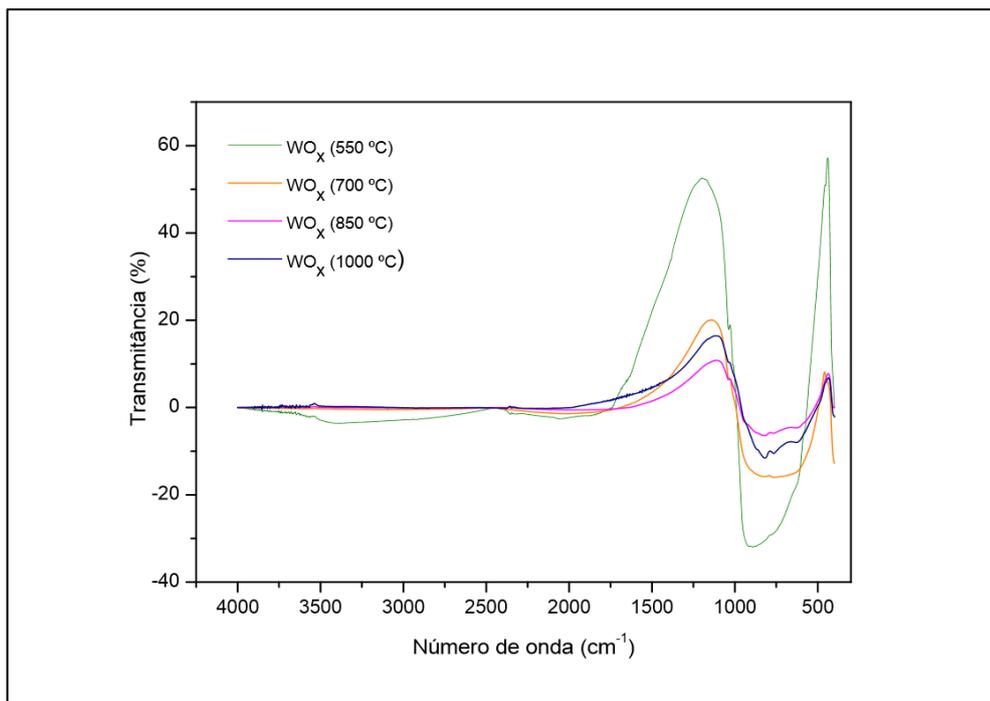
Figura 18 – *Bandgap* dos WO_x sintetizados a 550, 700, 850,1000 °C.



Fonte: O Autor.

A Figura 19, apresenta os espectros de FTIR dos óxidos de tungstênio sintetizados, sendo que em tais espectros os picos na região de 500–900 cm^{-1} são os mais relevantes e, assim como nos ácidos túngsticos, são referentes às vibrações da ligação W–O (NOGUEIRA, et. al, 2004). Nota-se que, diferentemente do espectro de infravermelho do $\text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (Figura 13), os espectros dos óxidos de tungstênio (WO_x) não possuem absorções nas regiões de 3100 – 3550 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} e 915–1000 cm^{-1} , isso por que tais regiões correspondem à estiramentos e deformações angulares das moléculas de água de coordenação presentes nos ácidos túngsticos (ou óxidos de tungstênio hidratados). Ao se aquecer o $\text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ nas temperaturas de 550, 700, 850 e 1000 °C ocorre o desprendimento das moléculas de coordenação do material, havendo, assim, a formação dos diferentes óxidos de tungstênio.

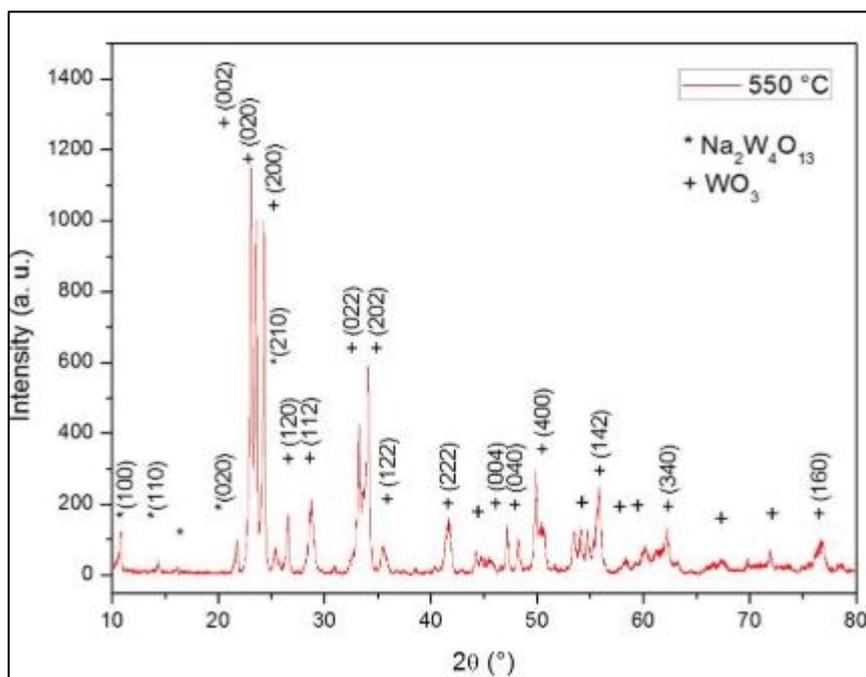
Figura 19 - Espectro de FTIR dos WO_x sintetizados a 550, 700, 850 e 1000 °C.



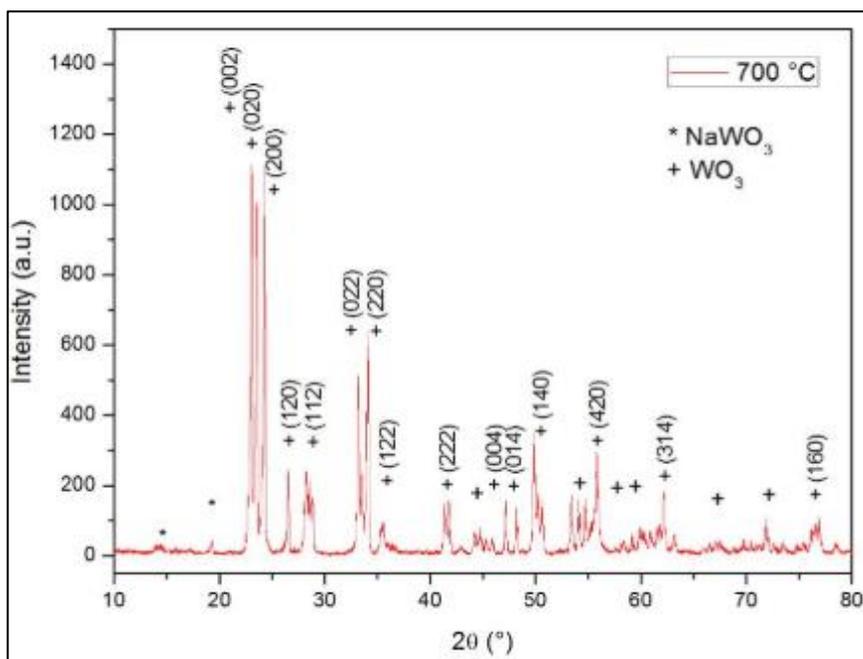
Fonte: O Autor

Nas Figuras 20, 21, 22 e 23 são apresentados os difratogramas de raios X dos óxidos de tungstênio sintetizados nas temperaturas de 550, 700, 850 e 1000 °C.

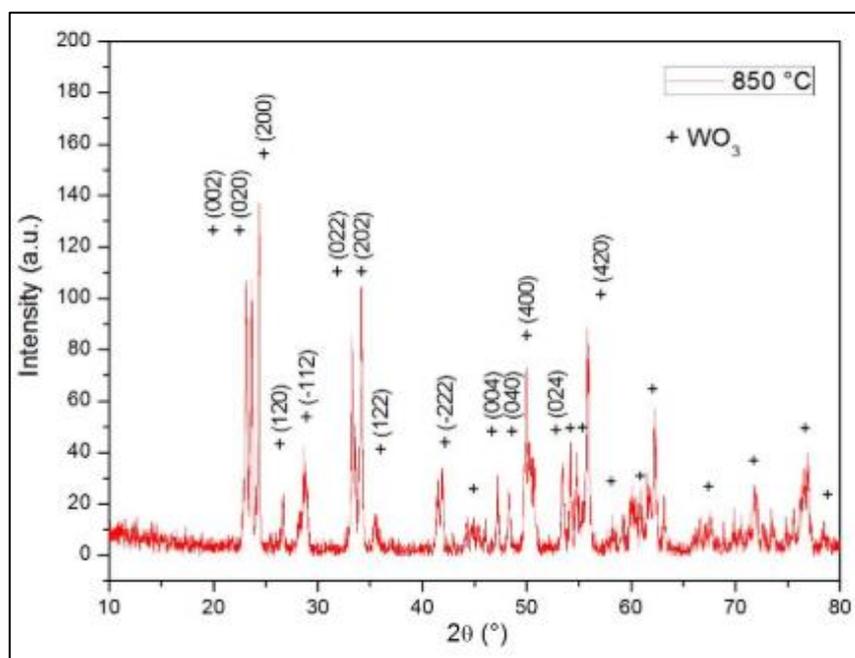
Figura 20 - Difratograma do WO_3 sintetizado a 550 °C.



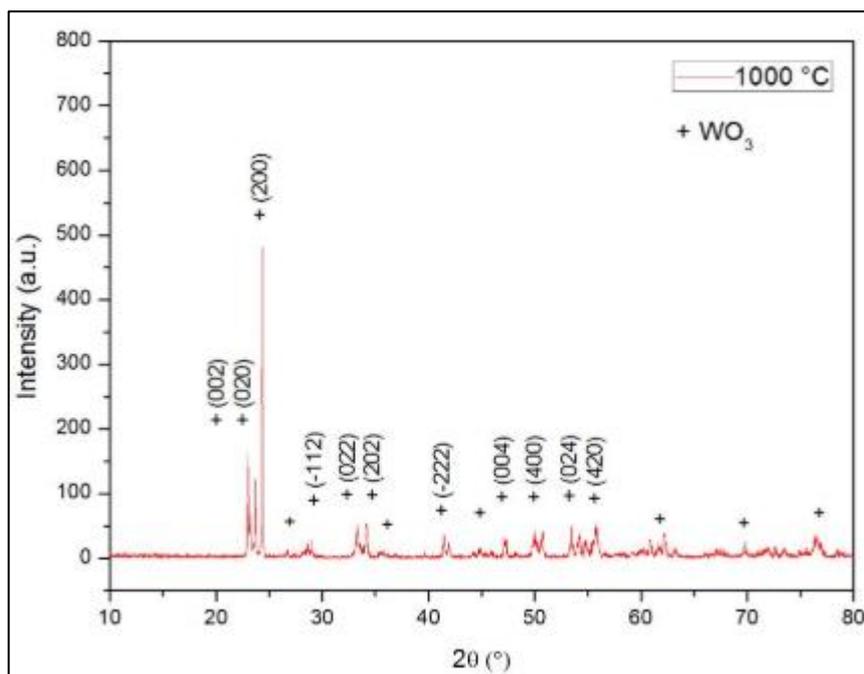
Fonte: O Autor.

Figura 21 - Difratoograma do WO_3 sintetizado a 700 °C.

Fonte: O Autor.

Figura 22 - Difratoograma do WO_3 sintetizado a 850 °C.

Fonte: O Autor.

Figura 23 - Difratoograma do WO_3 sintetizado a 1000 °C.

Fonte: O Autor.

Através dos difratogramas das análises de DRX podemos observar que, de fato, tais materiais possuem características diferentes, visto que cada um deles apresentou uma fase cristalina diferente, ou seja, cada um deles interagiu de forma diferente com esse tipo de radiação, sendo que alguns deles apresentaram até mesmo fases secundárias. A Tabela 5 expressa as temperaturas em que os óxidos de tungstênio foram sintetizados, as fases cristalinas formadas, bem como o número da Ficha JCPDS de cada uma dessas fases.

Tabela 5 - Dados das análises de DRX.

Temp. (°C)	550		700		850		1000	
Espécie	WO_3	$\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$	WO_3	$\text{Na}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$	WO_3	-----	WO_3	NaWO_3
Fase	monoclínica	triclínico	ortorrômbico	-----	monoclínico	-----	monoclínico	-----
JCPDS	72-0677	027-1425	71-0131	28-1157	43-1035	-----	43-1035	05-0367

Fonte: O Autor.

Pelos dados da Tabela 5, em todas as diferentes sínteses realizadas houve a formação do trióxido de tungstênio (WO_3), porém com diferentes fases cristalinas. Houve também a formação de fases secundárias, em geral, com pouca cristalinidade,

como no caso das amostras tratada a 700 e 1000 °C, mas com uma fase cristalina (triclínica) na amostra tratada a 550 °C. Como pode-se perceber, nessas fases secundárias há a existência de átomos de sódio (Na) na composição, e isso pode estar associado à contaminação do precursor da reação de estado sólido, nesse caso o $\text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Como na síntese do $\text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ o sódio está presente no meio reacional (tanto na forma de Na_2WO_4 como na forma de NaOH), é muito provável que tais átomos não tenham sido totalmente eliminados no processo de filtração. Com isso, ao se fazer o tratamento térmico do $\text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ os átomos de Na acabaram por entrar na rede cristalina do WO_3 e, assim, formar as fases cristalinas secundárias que foram observadas nos difratogramas.

Quanto as fases de cristalinas WO_3 formadas, pode-se observar que o WO_3 sintetizado em 550 °C apresentou uma fase monoclínica, diferente, porém, das fases monoclínicas apresentadas nos óxidos sintetizados a 850 e 1000 °C, como mostram as numerações das suas respectivas Ficha JCPDS. Isso, bem como o fato do óxido de tungstênio sintetizado a 700 °C apresentar uma fase ortorrômbica, se deve ao fato de ter havido transições na fase cristalina WO_3 durante a preparação dos óxidos. Partindo do óxido sintetizado a 550 °C, pode-se observar que um acréscimo de 150 °C na temperatura de síntese foi o suficiente para que a fase do cristal mudasse de monoclínica para ortorrômbica; e que, com mais um acréscimo de 150 °C, a fase do cristal também mudasse, agora de ortorrômbica para um outro tipo de fase monoclínica. Observa-se que de 850 a 1000 °C não houve transição de fase, visto que ambos apresentam a mesma fase. No entanto, o acréscimo de temperatura fez com que o WO_3 com uma fase monoclínica pouco cristalina, ficasse de forma mais ordenada e orientada no plano (200). Ou seja, nesse caso o aumento de temperatura não foi suficiente para mudar a fase do cristal do WO_3 , mas tal processo atuou fortemente na orientação cristalina do mesmo, podendo isso ser comprovado pelos difratogramas desses óxidos, onde o de 850 °C é apresentado com bastantes números de ruídos e picos não tão definidos (o que indica pouca cristalinidade); e o de 1000 °C, que apresenta picos mais definidos e, portanto, mais orientação e cristalinidade. Isso fica mais evidente quando analisamos as imagens de MEV desses materiais (Figura 24). Ao se observar a Figura 24c, pode-se notar a existência de alguns cristais de WO_3 , porém com uma forma não muito homogênea e alguns destes com algumas ranhuras (riscos) em suas faces. Isso decorre de um processo chamado evaporação – condensação do cristal e é o que explica a pouca cristalinidade do WO_3

tratado a 850 °C. Como já mencionado acima, na faixa de temperatura de 850 – 1000 °C a tendência é que ocorra a ordenação e orientação do cristal, logo, para que isso ocorra é necessário que haja a evaporação do cristal e sua conseqüente condensação em outro sítio da amostra. Isso fica evidente quando analisamos a Figura 24d, que mostra o MEV do WO₃ sintetizado a 1000 °C. Após o processo de evaporação – condensação, houve uma mudança muito significativa na forma do cristal do WO₃, uma vez que este mudou de um cristal grande (na ordem micrometros) e com pouca cristalinidade, para um cristal bem menor (~200 nm), com formas alongadas (sendo algumas com formas ocas) e com uma maior cristalinidade. Na faixa de 550 – 700 °C, no entanto, não ocorre processo evaporação – condensação do cristal. Em 550 °C, a energia fornecida ao sistema é usada para que ocorra principalmente o crescimento inicial dos grãos de WO₃, ou seja, que haja a transformação um material amorfo (WO₃ · n H₂O) para um cristalino (WO₃), por isso o fato desse material ser formado por pequenos grãos e com formas não tão definidas, apesar da sua grande homogeneidade (Figura 4a). O acréscimo de mais 150 °C, no entanto, faz com que haja, além da já mencionada transição de fase nessa faixa de temperatura, um crescimento significativo no tamanho e na cristalinidade dos cristais de WO₃.

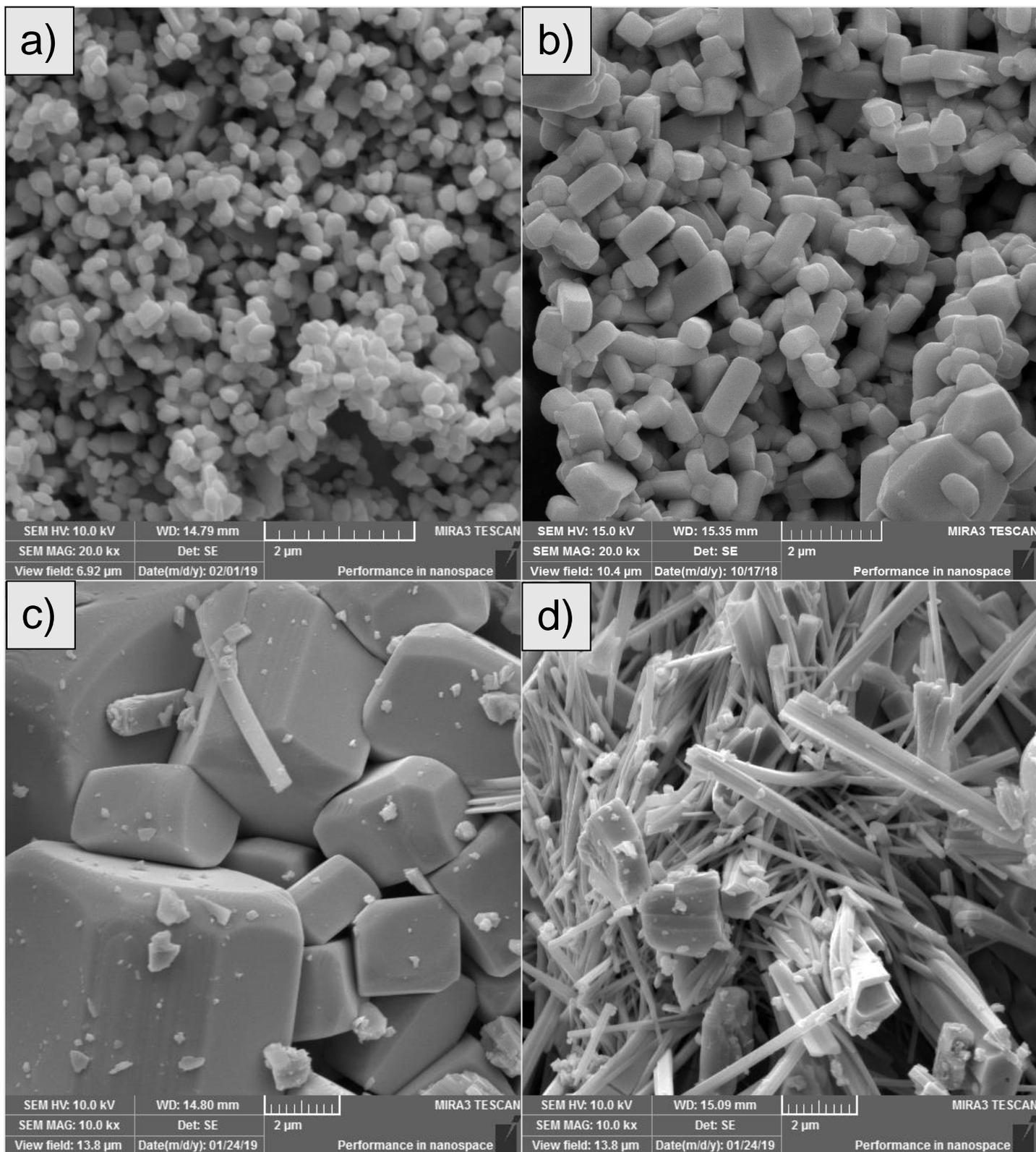
4.4 FOTOCATÁLISE

A Figura 25 expressa o gráfico da taxa de degradação fotocatalítica do corante PR5 ao longo do tempo utilizando-se os óxidos de tungstênio sintetizados a 850 e 1000 °C, bem como expressa a taxa de degradação desse corante no processo de fotólise, ou seja, degradação que ocorre pela simples emissão de luz ao corante, sem a utilização de algum óxido de tungstênio. Foram realizados testes também com os óxidos de tungstênio sintetizados a 550 e 700 °C, no entanto tais testes não proporcionaram resultados muito conclusivos, logo a discussão se baseará apenas nos resultados obtidos com os processos fotocatalíticos que envolveram os materiais sintetizados a 850 e 1000 °C. Pelo gráfico pode-se notar que no tempo de 3 horas o processo de fotólise levou a cerca de 20% da degradação colorimétrica do corante PR5, porcentagem essa também alcançada na degradação fotocatalítica com o uso do óxido de tungstênio sintetizado a 850 °C. Utilizando o óxido de tungstênio sintetizado a 1000 °C, porém, pode-se notar claramente que a taxa de degradação

colorimétrica do corante PR5 foi de aproximadamente 40 % em relação a coloração inicial.

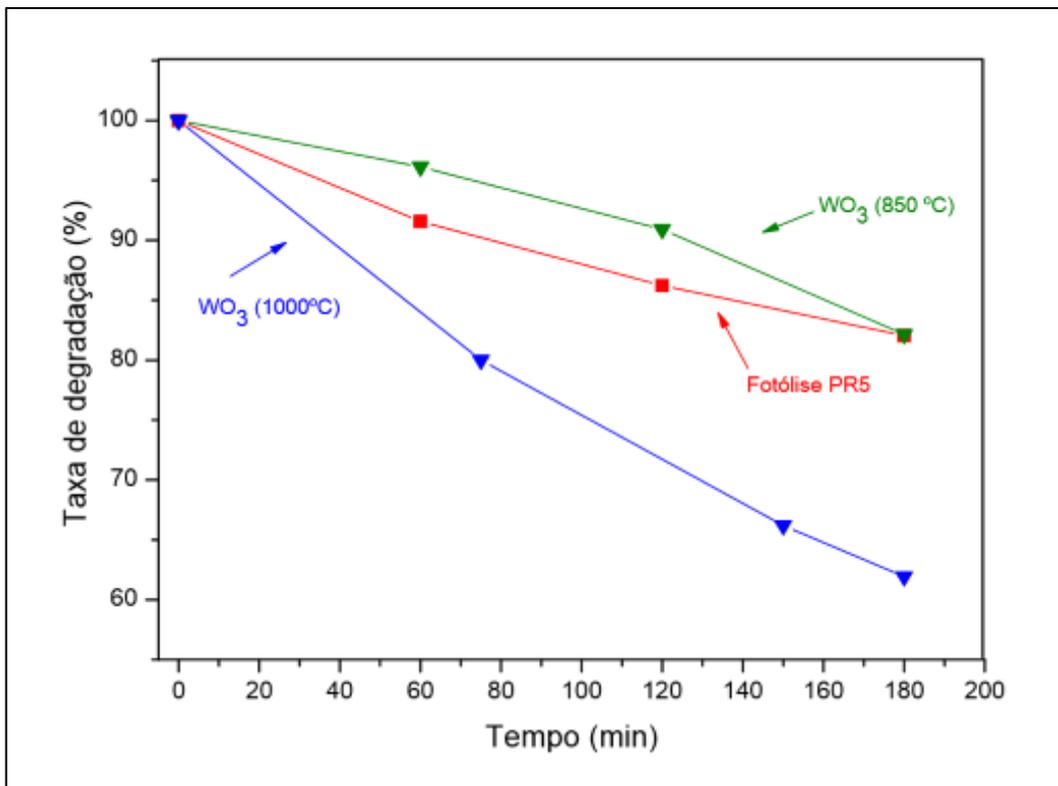
Comparando-se, primeiramente, os resultados obtidos entre a degradação feita sem a utilização de corante (fotólise) e a feita utilizando-se o óxido de tungstênio sintetizado a 850 °C, pode-se notar que ambos chegaram numa mesma taxa de degradação colorimétrica do corante PR5, ou seja, o semiconductor utilizado no processo fotocatalítico não conseguiu ter uma eficiência muito pronunciada, visto que sua utilização fez chegar a uma taxa de degradação muito próxima ao processo de fotólise. Isso pode estar relacionado à morfologia dos cristais de WO_3 do material utilizado, cristais esses que podem não ser tão eficientes para que uma degradação fotocatalítica seja eficiente. O que confirma essa hipótese é o resultado da degradação fotocatalítica realizada com o WO_3 sintetizado a 1000 °C. Pela Figura 24 pode-se notar visivelmente que os óxidos de tungstênio sintetizados 850 e 1000 °C possuem morfologias bem diferentes apesar de terem a mesma fase cristalina (monoclínica), visto que o primeiro possui cristais relativamente grandes (Figura 24c) quando comparados ao segundo (Figura 24d) que possui tamanhos menores e morfologias mais alongadas. Essa diferença de morfologia é essencial para provar o porquê dessas análises terem resultados tão distintos vistos que os materiais utilizados possuem a mesma fase cristalina. Enquanto que o WO_3 sintetizado a 850 °C possui cristais grandes e, portanto, uma baixa área superficial, os cristais do WO_3 sintetizado a 1000 °C são menores e possuem morfologias alongadas, fazendo com que esse material possua uma maior área superficial e que consiga ter uma maior captação de luz, fator esse essencial para que um processo fotocatalítico seja eficiente. Com isso, explica-se o fato do WO_3 sintetizado a 1000 °C ter sido mais eficiente que o sintetizado a 850 °C no processo fotocatalítico em questão.

Figura 24 – Imagens de MEV dos WO_3 sintetizados a (a) 550, (b) 700, (c) 850 e (d) 1000 °C.



Fonte: O Autor.

Figura 25 - Taxa de degradação do corante PR5 nos processos de fotólise e fotocatalítico utilizando os WO_3 sintetizados a 850 e 1000 °C.



Fonte: O Autor.

6. CONCLUSÃO

Da síntese eletroquímica pôde-se concluir que a dissolução anódica (em solução de NaOH) de eletrodos de tungstênio de soldagem TIG é um método rápido e prático para a síntese do Na_2WO_4 , e, conseqüentemente, para a síntese do $\text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Provavelmente o ácido túngstico (ou óxido de tungstênio hidratado) sintetizado no presente trabalho possui apenas uma água de hidratação ($n=1$), visto que seu espectro de FTIR é muito semelhante um espectro do óxido de tungstênio monohidratado comercial. Porém, só com a análise de FTIR não pode-se afirmar tal hipótese, visto que esta é uma técnica qualitativa, servindo apenas para caracterizar os tipos de ligações existentes na região do infravermelho. Quanto a pureza do $\text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ podemos dizer que possivelmente o material possa estar contaminado com pequenas quantidades de sódio, visto que tal elemento pode ser visto nos difratogramas de alguns dos óxidos sintetizados, formando fases secundárias nas amostras que foram tratadas termicamente numa mufla.

Das sínteses dos óxidos de tungstênio pôde-se concluir que os materiais preparados em 550, 700, 850 e 1000 °C apresentaram, de fato, características diferentes, podendo isso ser comprovado pelas análises de UV-Vis, DRX e MEV, técnicas essas que nos proporcionaram dados sobre o bandgap dos materiais, fase cristalina e morfologia dos cristais, respectivamente. Com isso, pode-se, então, concluir que o método proposto foi eficiente para a produção de diferentes tipos de óxidos de tungstênio, sendo também muito eficiente para o controle de estrutura cristalina, como mostram os resultados de DRX, e de tamanho de partícula, demonstrado pelas imagens de MEV.

Apesar de nos experimentos termos utilizado eletrodos de tungstênio comerciais, a ideia do trabalho sempre foi voltada a aplicar essa metodologia a sucatas de eletrodos de tungstênio (puro) oriundos de processo de soldagem, visto que, em tais processos, os eletrodos não são totalmente consumidos e, no geral, acabam também não sendo reaproveitados. O fato de usarmos os eletrodos comerciais de tungstênio foi unicamente para garantir que estaríamos trabalhando com o eletrodo de ponta verde, o qual não possui aditivos de liga, evitando, assim, contaminantes indesejáveis no produto final do processo.

Quanto ao processo fotocatalítico proposto no trabalho, no qual utilizou-se os óxidos de tungstênio sintetizados a 850 e 1000 °C, pode-se concluir que o primeiro

material não foi tão eficiente em tal processo, visto que seus resultados de taxa de degradação do corante PR5 foram bem próximos ao processo de fotólise, evidenciando, assim, que tal material não é tão eficiente para o propósito em questão. O segundo, no entanto, proporcionou uma taxa de degradação do corante PR5 mais eficiente em relação ao primeiro, sendo isso relacionado diretamente ao tamanho e à morfologia dos cristais desses materiais, pois o WO_3 sintetizado a $850\text{ }^\circ\text{C}$ possui cristais grandes, tendo assim uma baixa área superficial e, conseqüentemente, uma baixa captação de luz, o que acaba por não o tornar tão eficiente no processo de fotodegradação. O WO_3 sintetizado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, no entanto, conseguiu uma maior eficiência no processo de fotodegradação do corante PR5 por seus cristais terem tamanho menores e morfologias mais alongadas, características essas que fazem com que tal material consiga uma maior área superficial e, conseqüentemente, uma maior captação de luz, fatores esses essenciais para a eficiência de um processo fotocatalítico.

REFERÊNCIAS

- ARFAOUI, A.; TOUIHRI, S.; MHAMDI, A.; LABIDI, A.; MANOUBI, T. Structural, morphological, gas sensing and photocatalytic characterization of MoO₃ and WO₃ thin films prepared by the thermal vacuum evaporation technique. **Applied Surface Science**, v.357, p.1089-1096, 2015.
- ASIM, N.; SYUHAMI, M. F.; BADIARI, M.; YARMO, M. A. WO₃ modification by synthesis of nanocomposites. **APCBEE Procedia**, v.9, p.175-180, 2014.
- ATSDR, Agency for toxic substances and disease registry. Chemical and physical information. **Toxicological profile for tungsten**, cap. 4, p. 73-82, 2005a.
- ATSDR, Agency for toxic substances and disease registry. Production, import/export, use, and disposal. **Toxicological profile for tungsten**, cap. 5, p. 83-86, 2005b.
- BUCH, V. R.; CHAWLA, A. K.; RAWAL, S. K. Review on electrochromic property for WO₃ thin films using different deposition techniques. **Material Today Proceedings**, v.3, p.1429-1437, 2016.
- BENDAHAN, M.; GUÉRIN, J.; BOULMANI, R.; AGUIR, K.. WO₃ sensor response according to operating temperature: Experiment and modeling. **Sensors and actuators**, p.24-29, 2007.
- CALLISTER JR., W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- CASTRO-HURTADO, I.; TAVERA, T.; YURRITA, P.; PÉREZ, N.; RODRIGUEZ, A.; MANDAYO, G. G.; CASTAÑO, E. Structural and optical properties of WO₃ sputtered thin films nanostructured by laser interference lithography. **Applied surface science**, v.276, p.229-235, 2013.
- CIG soldas. Disponível em: <<http://cigsoldas.com.br/eletrodos-de-tungstenio/>>. Acesso em: 11 fev, 2019.
- CRYSTAL systems. Disponível em: <<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/crystallography3/systems.php>>. Acesso em: 03 set. 2017.
- DEUTSCHES Elektronen-Synchrotron Desy. Disponível em: <<https://www.sciencedaily.com/releases/2014/03/140327111657.htm>>. Acesso em: 06 jul. 2017.
- DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral. ISSN 0101-2053. Sumário Mineral, vol.36, 2016.
- EL-NAHASS, M. M.; SAADELDIN, M. M.; ALI, H. A. M.; ZAGHLLLOL, M. Electrochromic properties of amorphous and crystalline WO₃ thin films prepared by thermal evaporation technique. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.29, p.201-205, 2015.

FUENZALIDA, V. M.; GALVEZ-ARANCIBIA, D. G.; OLAVARRIA-CONTRERAS, I. J.; SALINGER-BASTERRICA, M. A.; DIAZ-DROGUETT, D. E. Tungsten oxide nanoparticles grown by condensation in gas using domestic appliances. **Materials letters**, v.65, p.3061-3063, 2011.

GOODENOUGH, J. B. Perspective on engineering transition-metal oxides. **Chemistry of materials**, v.26, p.820-829, 2014.

GUO, C.; YIN, S.; HUANG, Y.; DONG, Q.; SATO, T. Synthesis of $W_{18}O_{49}$ nanorod via ammonium tungsten oxide and its interesting optical properties. **Langmuir**, v.27, p.12172–12178, 2011.

HARIHARAN, V.; PARTHIBAVARMAN, M.; SEKAR, C. Synthesis of tungsten oxide ($W_{18}O_{49}$) nanosheets utilizing EDTA salt by microwave irradiation method. **Journal of alloys and compounds**, v.509, p.4788–4792, 2011.

HATTORI, Y.; NOMURA, S.; MUKASA, S.; TOYOTA, H.; INOUE, T.; KASAHARA, T. Synthesis of tungsten trioxide nanoparticles by microwave plasma in liquid and analysis of physical properties. **Journal of alloys and compounds**, v.560, p.105-110, 2013.

HIDAYAT, D.; PURWANTO, A.; WANG, W.; OKUYAMA, K. Preparation of size-controlled tungsten oxide nanoparticles and evaluation of their adsorption performance. **Materials research bulletin**, v.45, p.165-173, 2010.

ISHIDA, Y.; MOTONO, S.; DOSHIN, W.; TOKUNAGA, T.; TSUKAMOTO, H.; YONEZAWA, T. Small Nanosized Oxygen-Deficient Tungsten Oxide Particles: Mechanistic Investigation with Controlled Plasma Generation in Water for Their Preparation. **ACS Omega**, v.2, p.5104-5110, 2017.

JANELAS inteligentes. Disponível em: <<http://contido.com.br/artigo?aid=171>>. Acesso em: 10 set. 2017.

KALANTAR-ZADEH, K.; VIJAARAGHAVAN, A.; HAM, M.; ZHENG, H.; BREEDON, M.; STRANO, M. S. Synthesis of Atomically Thin WO_3 Sheets from Hydrated Tungsten Trioxide. **Chemistry of Materials**, v.22, p.5660-5666, 2010.

KALININ, S. V.; SPALDIN, N. A. Functional Ion Defects in Transition Metal Oxides. **Materials Science**, v.341 p.858-859, 2013.

LATTICE geometry. Disponível em: <<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/crystallography3/parameters.php>>. Acesso em: 03 set. 2017.

LE HOUX, N.; POURROY, G.; CAMEREL, F.; COMET, F.; SPITZER, D. WO_3 nanoparticles in the 5-30 nm range by solvothermal synthesis under microwave or resistive heating. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.114, p.155-161, 2010.

MU, W.; XIE, X.; LI, X.; ZHANG, R.; YU, Q.; LV, K.; WEI, H.; JIAN, Y. Solid-state synthesis of hexagonal tungsten trioxide nanorods. **Material Letters**, v.138, p.107-109, 2015.

METALRIO estruturas metálicas. Disponível em:
<<https://metalrio.com.br/2020/01/qual-a-melhor-solda-para-estruturas-metalicas>>.
Acesso em: 18 mai. 2020.

PONZONI, A.; COMINI, E.; FERRONI, M.; SBERVEGLIERI, G. Nanostructured WO₃ deposited by modified thermal evaporation for gas-sensing applications. **Thin solid films**, v.490, p.81-85, 2005.

OISHI, T.; YAGUCHI, M. Influence of partial pressure of water on anodic dissolution of tungsten from super hard alloy tools in molten sodium hydroxide. **International Journal of Refractory Metal & Hard Materials**, v.69, p254-258, 2017.

RAO, C. N. R.; RAVEAU, B. **Transition metal oxides : structure, properties, and syntesis of ceramics oxides**. 2. ed. Canadá: WILEY-VCH, 1998.

RAYNER-CANHAM, G.; OVERTON, T. **Descriptive inorganic chemistry**. 4. ed. Nova York: Freeman, 2006.

SERIWONG, C.; WETCHAKUN, N.; INCEESUNGVORN, B.; CHANNEI, D.; SAMERJAI, T.; PHANICHPHANT, S. Doped-metal oxide nanoparticles for use as photocatalysts. **Progress in crystal growth and characterization of materials**, v.58, p. 145-163, 2012.

SHUKLA, S.; CHAUDHARY, S.; UMAR, A.; CHAUDHARY, G. R.; MEHTA, S. K. Tungsten oxide (WO₃) nanoparticles as scaffold for the fabrication of hydrazine chemical sensor. **Sensors and actuators B**, v.196, p.231-237, 2014.

SOLIS, J. L.; SAUKKO, S.; KISH, L.; GRANQVIST, C. G.; LANTTO, V. Semiconductor gas sensors based on nanostructured tungsten oxide. **Thin Solid Films**, v.391, p.255-260, 2001.

STOJADINOVIC´, S.; JOVOVIC´, J.; TADIC´, N.; VASILIC´, R.; SISOVIC´, N. M.; The characterization of cathodic plasma electrolysis of tungsten by means of optical emission spectroscopy techniques. **EPL , A Letters Journal Exploring the Frontiers of Physics**, v.110, p.48004.

STOKLOSA, A. **Molar Volume, Ionic Radii in Stoichiometric and Nonstoichiometric Metal Oxides**. Stoichiometry and Materials Science – When Numbers Matter: Dr. Alessio Innocenti (Ed.), 2012. Disponível em:<
<http://www.intechopen.com/books/stoichiometry-and-materials-science-when-numbers-matter/molar-volume-ionic-radii-bond-energies-in-stoichiometric-and-nonstoichiometric-metal-oxides>>. Acesso em: 24 abr. 2015.

SUMIG. Disponível em :< <https://www.sumig.com/pt/blog/post/escolha-o-eletrodo-de-tungstenio-certo>>. Acesso em: 11 fev. 2019.

SYREK, K.; ZYCH, M.; ZARASKA, L.; SULKA, G. D. Influence of annealing conditions on anodic tungsten oxide layers and their photoelectrochemical activity. **Eletrochimica Acta**, v.231, p.61-68, 2017.

WANG, Y.; MA, C.; SUN, X.; LI, H. Preparation of nanocrystalline metal oxide powders with the surfactant-mediated method. **Inorganic chemistry communications**, v.5, p.751-755, 2002.

WAYNE JONAS, MD., et al. Metals and Health: A Clinical Toxicological Perspective on Tungsten and Review. **Military Medicine**, v.172, p.1002-1005, 2007.

XU, Z.; Y. V. JOSHI; S. RAMAN; J. R. KITCHIN. Accurate electronic and chemical properties of 3d transition metal oxides using a calculated linear response U and a DFT + U(V) method. **The Journal Of Chemical Physics**, v.142, 2015.

ZENG, D. W.; XIE, C. S.; ZHU, B. L.; SONG, W. L.; Characteristics of Sb₂O₃ nanoparticles synthesized from antimony by vapor condensation method. **Materials Letters** **58** p.312-315, 2004.

ZHAO, Z.; MIYAUCHI, M. Shape modulation of tungstic acid and tungsten oxide hollow structures. **The journal of physical chemistry C**, v.113, p.6539–6546, 2009.

ZHENG, H.; OU, J. Z.; STRANO, M. S.; KANER, R. B.; MITCHELL, A.; KALANTAR-ZADEH, K. Nanostructured tungsten oxide – properties, synthesis, and applications. **Advanced functional materials**, v.21, p.2175-2196, 2011.