

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGE3M**

**CORRELAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES
FOTOCRÔMICAS E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS
ÓXIDOS DE TITÂNIO E TUNGSTÊNIO**

Luana Góes Soares da Silva
Mestre em Engenharia

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2018

Esta tese foi julgada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, na área de concentração Ciências e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelos Orientadores e pela Banca Examinadora.

Orientadora: Prof. Dra. Annelise Kopp Alves

BANCA EXAMINADORA:

Dra. Sabrina Arcaro
Dra. Tania Hubert Ribeiro
Dra. Vânia Caldas de Sousa

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

Dedico esse trabalho ao meu esposo Antônio, ao meu filho Boaz e a minha família.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me permitir finalizar este trabalho.

Ao meu esposo Antônio Celso da Silva, meu amor, amigo e companheiro por toda a compreensão nesta reta final em que muitas vezes estive ausente.

Aos meus pais Sérgio Renato da Silva Soares e Eva da Silva Góes Soares e, meus irmãos Paloma, Bruna Josias, Laís e Gabriel, pelo apoio incondicional.

A minha orientadora Prof^a. Dra. Annelise Kopp Alves pela excelente orientação, por todo auxílio e ensinamentos prestados durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann por disponibilizar o LACER para que eu pudesse desenvolver o meu trabalho.

À banca examinadora, em especial a prof.(^a) Vânia Caldas de Sousa pelas valiosas contribuições.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER).

A professora Raquel S. Mauler do Laboratório de Polímeros Avançados do Instituto de Química da UFRGS pela análise de TGA, da amostra de TiO₂ contendo tungstênio usando o percussor H₂WO₄.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS (Central Analítica) pelas análises de ATG/ATD.

Ao Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM) da UFRGS pelas análises colorimétricas das amostras.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), na área de concentração Ciências e Tecnologia dos Materiais por todo o conhecimento transmitido através de seus professores.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	5
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3	LIMITAÇÃO DA PESQUISA.....	6
4	REFERENCIAL TEÓRICO	7
4.1	<i>ELECTROSPINNING</i>	7
4.1.1	Histórico.....	7
4.1.2	Princípio de Funcionamento	9
4.1.3	Técnicas Para a Preparação dos Filmes	12
4.1.4	Substratos	12
4.2	SPIN-COATING	13
4.3	PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS	14
4.3.1	Fotocatálise	15
4.3.1.1	Princípios da Fotocatálise.....	16
4.3.1.2	Tipos de Fotocatálise.....	16
4.3.1.3	Semicondutores Utilizados em Fotocatálise.....	17
4.4	DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO_2).....	17
4.5	TUNGSTATO DE SÓDIO DI HIDRATADO ($NaWO_4 \cdot 2H_2O$)	21
4.6	TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO (WO_3)	21
4.7	PROPRIEDADES DO TUNGSTÊNIO	24
4.7.1	Eletrocromismo.....	24
4.7.2	Termocromismo.....	25
4.7.3	Fotocromismo	25
4.8	COLORIMETRIA	29
4.8.1	Propriedades ópticas	30
4.8.2	Radiação Eletromagnética.....	30
4.8.3	Componentes da luz.....	31
4.8.4	A cor no âmbito físico	32
4.8.5	Iluminante	34
4.8.6	Observador padrão.....	35

4.8.7 Sistema de cores.....	36
4.8.8 Sistema de cores CIE-Lab.....	37
4.8.9 Técnicas para análise em colorimetria	39
4.8.9.1 Espectrofotômetro.....	39
4.8.9.2 Colorímetros.....	40
5 METODOLOGIA	42
5.1 MATERIAIS	42
5.2 PREPARAÇÃO DAS FIBRAS POR ELECTROSPINNING.....	43
5.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	45
5.3.1 Difração de Raios X (DRX).....	45
5.3.2 Área Superficial Específica.....	46
5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET) .	46
5.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	47
5.3.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD).....	47
5.3.6 Perfilometria.....	47
5.3.7 Fotocatálise	48
5.3.8 Colorimetria	49
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
6.1 Caracterização das Amostras Obtidas.....	51
6.1.1 Determinação das Fases Presentes.....	51
6.1.2 Efeito da Temperatura na Perda de Massa.....	54
6.1.3 Área Superficial e Cristalinidade.....	57
6.1.4 Análise Microestrutural dos Filmes.....	59
6.1.5 Espessura dos Filmes.....	66
6.1.6 Distribuição do Tamanho de Fibras.....	67
6.1.7 Desempenho photocatalítico dos filmes de TiO ₂ -P25, de TiO ₂ , de TiO ₂ /WO ₃ e de TiO ₂ /Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O.....	68
6.1.8 Fotocromismo observado nas fibras de TiO ₂ -P25, TiO ₂ , TiO ₂ /WO ₃ e de TiO ₂ /Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O sintetizadas por <i>electrospinning</i>	72
6.9 Fotocromismo observado nos filmes contendo fibras de TiO ₂ -P25, TiO ₂ , TiO ₂ /WO ₃ e de TiO ₂ /Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O.....	78

6.2.1 Sinergismo entre o dióxido de titânio, trióxido de tungstênio e do dióxido de titânio com o tungstato de sódio dihidratado.....	85
7 CONCLUSÕES.....	88
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	90
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Número de publicações nos últimos 10 anos dos principais temas tratados neste trabalho.....	4
Figura 4.1. Imagem ilustrativa da interação das forças que atuam na formação das fibras [20].....	10
Figura 4.2. Fluxograma do funcionamento do processo [20].....	11
Figura 4.3. Etapas do processo de <i>spin-coating</i> [31].....	14
Figura 4.4. Princípio de fotoexcitação do TiO ₂ durante a fotocatálise [39].....	16
Figura 4.5. Estruturas cristalinas do TiO ₂ ^[45] : (a) rutilo, (b) anatase, (c) brookita.....	20
Figura 4.6. Esquema do trajeto das reações de oxidação usando tungstato de sódio hidratado como catalisador [43].....	21
Figura 4.7. Algumas estruturas polimórficas do trióxido de tungstênio [18].....	22
Figura 4.8. Campo elétrico ξ , componentes do campo magnético H e comprimento de onda λ de uma onda eletromagnética [54].....	31
Figura 4.9. O espectro de radiação eletromagnética, abrangendo faixas de comprimento de onda para as diferentes cores [54].....	32
Figura 4.10 Dissociação da luz branca em seus componentes [56].....	33
Figura 4.11 Funções triestímulos de acordo com o sistema CIE XYZ [51].....	34
Figura 4.12. Distribuição espectral do iluminante D65 [56].....	35
Figura 4.13. Observador padrão e observadores-padrão 2º e 10º [13].....	36
Figura 4.14. Esfera de cores do sistema CIE-Lab [69].....	37
Figura 4.15. As tolerâncias, exemplos de delta [71].....	38
Figura 4.16. Diagrama das principais etapas envolvidas no funcionamento de colorímetros e espectrofotômetros [71].....	39
Figura 5.1. Imagem ilustrativa do funcionamento de um sistema de <i>electrospinning</i> [75].....	44
Figura 5.2. Imagem fotográfica das fibras de TiO ₂ obtidas por <i>electrospinning</i> , após o tratamento térmico a 650 °C.....	45
Figura 5.3. Estrutura química do corante alaranjado de metila [47].....	48
Figura 5.4 Figura . Resultado do ensaio fotocatalítico utilizando o filme contendo fibras de TiO ₂ /Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O tratadas a 700 °C.....	49
Figura 6.1. Difratograma das fibras com precursor de titânio.....	52

Figura 6.2. Difratograma das fibras contendo a mistura de óxidos de titânio e tungstênio usando o ácido túngstico.....	53
Figura 6.3. Difratograma das fibras contendo a mistura de óxidos de titânio e tungstênio usando o tungstato de sódio dihidratado.....	54
Figura 6.4. Curvas de TGA das fibras STT de TiO_2 e de TiO_2 contendo $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	55
Figura 6.5. Curva de TGA das fibras de TiO_2 STT contendo o H_2WO_4	55
Figura 6.6. Curva de ATD das fibras de TiO_2 sem tratamento térmico (STT).....	57
Figura 6.7. Curva de ATD das fibras de TiO_2/WO_3 sem tratamento térmico (STT).....	58
Figura 6.8. Curva de ATD das fibras de $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ sem tratamento térmico (STT).....	58
Figura 6.9. Imagens de (MEV) e de (MET) dos filmes de TiO_2 tratados a (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C e (d) 800 °C.....	61
Figura 6.10. Imagens de MEV EDS dos filmes de TiO_2	62
Figura 6.11. Imagens de (MEV) e de (MET) dos filmes de TiO_2/WO_3 tratados a (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C e (d) 800 °C.....	64
Figura 6.12. Imagens de MEV EDS dos filmes de TiO_2/WO_3	65
Figura 6.13. Imagens de (MEV) e de (MET) dos filmes de $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ tratados a (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C e (d) 800 °C.....	66
Figura 6.14. Imagens de MEV EDS dos filmes de $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	67
Figura 6.15. Imagens de (MEV) dos filmes de (a) TiO_2 , de (b) TiO_2/WO_3 e de (c) $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ tratados a 700 °C.....	67
Figura 6.16. Distribuição do tamanho de fibras de TiO_2 tratadas a 700 °C.....	68
Figura 6.17. Distribuição do tamanho de fibras de TiO_2 contendo H_2WO_4 tratadas a 700 °C.....	69
Figura 6.18. Distribuição do tamanho de fibras de TiO_2 contendo $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ tratadas a 700 °C.....	69
Figura 6.19. Teste de adsorção contendo somente o substrato.....	70
Figura 6.20. Concentração relativa do corante alaranjado de metila na degradação das amostras de TiO_2	71
Figura 6.21. Concentração relativa do corante alaranjado de metila na degradação dos filmes de TiO_2/WO_3	72

Figura 6.22. Concentração relativa do corante alaranjado de metila na degradação dos filmes de $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	73
Figura 6.23. Gráfico em 3D das coordenadas colorimétricas das fibras de TiO_2	76
Figura 6.24. Gráfico em 3D das coordenadas colorimétricas das fibras de TiO_2/WO_3 ..	76
Figura 6.25. Gráfico em 3D das coordenadas colorimétricas das fibras de $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ e do padrão TiO_2 P25.....	77
Figura 6.26. Luz refletida pelas fibras em cada comprimento de onda durante o tempo de exposição à radiação UV-A.....	78
Figura 6.27. Gráfico em 3D das coordenadas colorimétricas dos filmes de TiO_2	82
Figura 6.28. Gráfico em 3D das coordenadas colorimétricas dos filmes de TiO_2/WO_3 ..	83
Figura 6.29. Gráfico em 3D das coordenadas colorimétricas dos filmes de $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	83
Figura 6.30. Luz refletida pelos fimes em cada comprimento de onda durante o tempo de exposição à radiação UV-A.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Classificação dos Processos Oxidativos Avançados ^[34]	15
Tabela 4.2. Classificação dos defeitos.....	28
Tabela 4.3. Cores percebidas pelo olho humano na faixa do visível ^[59,60]	30
Tabela 4.4. Principais sistemas de cores utilizados na captação visual das cores.....	36
Tabela 4.5. Coordenadas colorimétricas do sistema CIE-Lab.....	37
Tabela 5.1. Principais reagentes utilizados para a preparação das amostras.....	42
Tabela 5.2. Massa molar dos principais reagentes utilizados na produção das fibras.....	43
Tabela 5.3. Norma DIN 6174 para classificação de distinção entre cores.....	51
Tabela 6.3. Valores de área superficial específica e tamanho de cristalito das fibras sintetizadas.....	60
Tabela 6.2. Diâmetro médio, <i>band gap</i> e espessura das amostras sintetizadas.....	63
Tabela 6.3. Coordenadas colorimétricas observada nas fibras tratadas entre as temperaturas de 650 °C e 800 °C.....	75
Tabela 6.4. Classificação das fibras sintetizadas com base nos resultados de $\Delta E = a^*b^*$ e na Norma DIN 6174.....	78
Tabela 6.5. Coordenadas colorimétricas observada nos filmes contendo fibras tratadas entre as temperaturas de 650 °C e 800 °C.....	81
Tabela 6.6. Classificação dos filmes obtidos com base nos resultados de $\Delta E = a^*b^*$ e na Norma DIN 6174.....	84
Tabela A.1. Dados de reflectância das fibras de TiO ₂ -P25, TiO ₂ , TiO ₂ /WO ₃ e de TiO ₂ /Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O, obtidas através de um espectrofotômetro que utiliza o iluminante D65 e simula um observador a 10°	102
Tabela A.2. Dados de reflectância dos filmes de TiO ₂ -P25, TiO ₂ , TiO ₂ /WO ₃ e de TiO ₂ /Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O, obtidos através de um espectrofotômetro que utiliza o iluminante D65 e simula um observador a 10°	102

LISTA E ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A – Anatase

AAO - Óxido de Alumínio Anódico

AJS – Air Jet Spinning

ΔH – Sentido de deslocamento das tonalidades (horário e anti horário)

B – Brookita

BC – Banda de Condução

BET – Brunnauer Emmet e Teller

BG – Band Gap

BJH – Barret-Joyner-Halenda

BV – Banda de Valênciia

C – Cromaticidade

CIE – *Commission Internationale de L'Eclairage*

CMC – Compósitos em Materiais Cerâmicos

CMM – Compósitos em Materiais Metálicos

CO₂ – Gás Carbônico

CVD – Deposição Química a Vapor

DE – Dispositivo Eletrocrômico

DRX – Difração de Raios X

ERD – Espectroscopia de Reflectância Difusa

ETACE – Evaporação Térmica Assistida por Canhão de Elétrons

ETR – Evaporação Térmica Resistiva

FH – Fotocatálise Heterogênea

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

FTO – *Fluorine-Doped Tin Oxide*

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogênio

Hue – Ângulo de tonalidade

JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

L – Luminosidade

MAE - Moagem de Alta Energia

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

PMMA – Polimetilmetacrilato

POA's – Processos Oxidativos Avançados

PVB – Polivinilbutíral

PVP – Polivinilpirrolidona

R – Rutilo

S – Saturação

SBS – Fiação por Sopro em Solução

SPD – *Spectral Power Distribution*

STT – Sem Tratamento Térmico

TC – Transição Crítica

TGA – Análise Termogravimétrica

TNBT - N-butóxido de Titânio

TiO₂ – Dióxido de Titânio

TIP – Tetraisopropóxido de Titânio

UV-A – Luz Ultravioleta

UV-vis – Luz Visível

WO₃ – Trióxido de Tungstênio

Na₂WO₄.2H₂O – Tungstato de Sódio dihidratado

RESUMO

O emprego de TiO_2 , na qualidade de semicondutor mais comumente utilizado em fotocatálise heterogênea adquire relevância, devido à sua eficiência na decomposição de poluentes da água, do ar, bactérias, células cancerígenas e na degradação de compostos orgânicos tóxicos. Este trabalho investigou a correlação entre as propriedades fotocrônicas e photocatalíticas de fibras e dos filmes de TiO_2 , e de TiO_2 dopados com H_2WO_4 e $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$. Para a síntese de fibras por *electrospinning* os reagentes utilizados foram: ácido acético glacial, propóxido de titânio, polivinilpirrolidona 10%, ácido túngstico e tungstato de sódio dihidratado. As fibras obtidas foram tratadas termicamente entre 650 °C e 800 °C, com patamar de 1 hora e taxa de aquecimento de 1,4 °C/min. Para obtenção dos filmes por *spin-coater* foram preparadas soluções contendo: 0,25 g de fibras tratadas entre 650 °C e 800 °C, etanol anidro, acetilacetona, Triton X-100 e polivinilbitiral. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), análise termogravimétrica (TGA) e termo-diferencial (ATD), espectroscopia de reflectância difusa (ERD), perfilometria, teoria *Brunnauer Emmet e Teller* (BET), ensaios de degradação de 125 mL de uma solução 20 ppm do corante alaranjado de metila e colorimetria através do sistema CIELa*b*. Os melhores resultados foram obtidos com as amostras de $TiO_2/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$. Estas amostras foram mais eficientes na mineralização do corante alaranjado de metila, pois 3 das 4 amostras sintetizadas degradaram aproximadamente 100% do corante e simultaneamente expressaram os maiores valores de reflectância, possivelmente devido a existência de uma sincronização entre as características químicas e físicas destes óxidos e a formação de defeitos pontuais (vacâncias) que ocupam posições atômicas de rede.

Palavras Chave: Fotocromismo, Fotocatalítica, Dióxido de Titânio (TiO_2), Ácido Túngstico (H_2WO_4), Tungstato de Sódio Dihidratado ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$).

ABSTRACT

The use of TiO_2 as the most commonly used semiconductor in heterogeneous photocatalysis becomes relevant because of its efficiency in the decomposition of pollutants from water, air, bacteria, cancer cells and the degradation of toxic organic compounds. This work investigated the correlation between the photocatalytic and photocatalytic properties of TiO_2 and TiO_2 fibers and TiO_2 doped with H_2WO_4 and $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. For the synthesis of fibers by *electrospinning* the reagents used were: glacial acetic acid, titanium propoxide, 10% polyvinylpyrrolidone, tungstic acid and sodium tungstate dihydrate. The obtained fibers were heat treated between 650 °C and 800 °C, with a 1 hour threshold and a heating rate of 1.4 °C/min. To obtain the films by *spin-coater* were prepared solutions containing: 0.25 g of treated fibers between 650 °C and 800 °C, anhydrous ethanol, acetylacetone, Triton X-100 and polyvinylbutyral. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission (TEM), thermogravimetric (TGA) and thermo-differential analysis (DTA), diffuse reflectance spectroscopy (ERD), profilometry, Brunnauer Emmet and Teller (BET) theory, 125 ml degradation assays of a 20 ppm solution of methyl orange dye and colorimetry through the system CIELa*b*. The best results were obtained with $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ samples. These samples were more efficient in the methyl orange dye mineralization, since 3 of the 4 synthesized samples degraded approximately 100% of the dye and simultaneously expressed the highest values of reflectance, possibly due to the existence of a synchronization between the chemical and physical characteristics of these oxides and the formation of point defects (vacancies) that occupy atomic network positions.

Keywords: Photochromism, Photocatalytic, Titanium Dioxide (TiO_2), Tungstic Acid (H_2WO_4), Dihydrated Sodium Tungstate ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).