

**Obtenção, caracterização e utilização de fibras nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub> dopadas com tungstênio como fotocatalisadores****Obtaining, characterization and utilization of nanostructured TiO<sub>2</sub> doped fibers as photocatalysts**

DOI:10.34115/basrv4n6-031

Recebimento dos originais: 03/11/2020

Aceitação para publicação: 03/12/2020

**Luana Góes Soares da Silva**

Doutora em Engenharia- Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Instituição: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Endereço: Av. Osvaldo Aranha 99, sala 705, Porto Alegre- RS, Brasil, 90035-190

E-mail: lugoes.soares@gmail.com

**Annelise Kopp Alves**

Doutora em Engenharia- Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Instituição: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Endereço: Av. Osvaldo Aranha 99, sala 705, Porto Alegre- RS, Brasil, 90035-190

E-mail: annelise.alves@ufrgs.br

**RESUMO**

A aplicabilidade de nanomateriais em catálises, células solares, células combustíveis, membranas, baterias de hidrogênio, materiais estruturais que requerem elevada resistência mecânica, nanoeletrônicos, sensores, em dispositivos ópticos, magnetos eletrônicos, engenharia de tecidos e biossensores, estão cada vez mais frequentes, em virtude de propiciarem produtos finais mais eficazes, leves e de baixo custo. A preferência em se utilizar as fibras, ao invés de compostos cerâmicos com dimensões tradicionais, nas mais diversas aplicações, se deve ao fato de entre os nanomateriais, as fibras serem uma das nanoestruturas unidimensionais que mais têm chamado atenção, em razão de sua: flexibilidade, propriedades ópticas e capacidade de interação com outras áreas da ciência. Esta relação multidisciplinar promove o desenvolvimento de novas técnicas de produção, associando o entendimento de suas propriedades ao emprego destes novos materiais. Neste trabalho fibras nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub> e de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> foram obtidas por *electrospinning* e tratadas termicamente entre 650 °C e 800 °C em um forno tipo mufla. A técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada na determinação da estrutura cristalina e tamanho de cristalito. A morfologia das fibras nanoestruturadas TiO<sub>2</sub> e de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> foi observada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e, a atividade fotocatalítica foi analisada através de ensaios de fotodegradação de 125 mL de uma solução 20 ppm do corante alaranjado de metila. Os resultados apontam que as fibras nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub> misturadas ao tungstênio (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) apresentaram-se mais eficientes na descoloração do corante alaranjado de metila, indicando uma maior atividade catalítica destas amostras em comparação com um catalisador padrão P25 e as amostras de TiO<sub>2</sub>. A presença de tungstênio aumentou a eficiência fotocatalítica dos materiais, inibiu a recombinação do par elétron/lacuna  $[(e^-)/(h^+)]$ , permitindo a transferência de cargas entre o TiO<sub>2</sub> e o WO<sub>3</sub>. A elevação da temperatura de tratamento térmico possibilitou que as vacâncias de O<sub>2</sub> adquirissem a mobilidade necessária para passar para um estado desordenado na rede, aumentando a capacidade de degradação das amostras.

**Palavras-chave:** Fibras, Nanoestruturadas, Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>), Trióxido de Tungstênio (WO<sub>3</sub>), Electrospinning e Vacâncias de O<sub>2</sub>.

**ABSTRACT**

The applicability of nanomaterials in catalysis, solar cells, fuel cells, membranes, hydrogen batteries, structural materials requiring high mechanical strength, nanoelectronics, sensors, in optical devices, electronic magnets, tissue engineering and biosensors, are becoming more and more frequent, because they provide more effective, lightweight and low-cost end products. The preference in using fibers, instead of ceramic compounds with traditional dimensions, in the most diverse applications, is due to the fact that among nanomaterials, fibers are one of the one-dimensional nanostructures that have called more attention, due to their: flexibility, optical properties and ability to interact with other areas of science. This multidisciplinary relationship promotes the development of new production techniques, associating the understanding of their properties to the use of these new materials. In this work nanostructured fibers of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> were obtained by electrospinning and heat treated between 650 °C and 800 °C in a muffle furnace. The X-ray diffraction technique (XRD) was used to determine the crystalline structure and size of crystals. The morphology of the nanostructured TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> fibers was observed by scanning electron microscopy (SEM), and the photocatalytic activity was analyzed by photodegradation tests of 125 mL of a 20-ppm solution of the orange methyl dye. The results indicate that the nanostructured fibers of TiO<sub>2</sub> mixed with tungsten (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) were more efficient in discoloring the methyl orange dye, indicating a higher catalytic activity of these samples compared to a standard P25 catalyst and the TiO<sub>2</sub> samples. The presence of tungsten increased the photocatalytic efficiency of the materials, inhibited the recombination of the electron/lacmon pair [(e)/(h<sup>+</sup>)], allowing the transfer of charges between TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>. The elevation of the heat treatment temperature allowed the O<sub>2</sub> vacancies to acquire the necessary mobility to pass to a disordered state in the network, increasing the degradation capacity of the samples.

**Keywords:** Fibers, Nanostructured, Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>), Tungsten Trioxide (WO<sub>3</sub>), Electrospinning and O<sub>2</sub> Vacancies.

**1 INTRODUÇÃO**

A nanotecnologia tem como princípio elementar o manejo da matéria em escala atômica, para a geração de estruturas com diferentes arranjos moleculares, incorporando inúmeras propriedades ao material já existente. Os materiais e compostos nanoestruturados possuem propriedades químicas intensificadas ou até mesmo modificadas em consequência da redução de tamanho [1].

Materiais nanoestruturados são assim chamados, quando ao menos, uma de suas dimensões se apresenta com valores menores ou igual a 100 nm. Os resultados mais importantes relacionados a estes materiais relatam à possibilidade de regular e manipular a sua morfologia, área superficial, volume, que podem melhorar e/ou criar novas propriedades [2,3].

Nanomateriais podem ser classificados em: zero dimensional, quando se apresentam na forma de partículas; unidimensionais, quando se apresentam na forma de tubos, fitas e fibras; e bidimensionais, quando se apresentam na forma de filmes [2,3].

Materiais cerâmicos com dimensões nanométricas podem substituir compostos cerâmicos com dimensões tradicionais em várias aplicações como catálises, células solares, células combustíveis, membranas, baterias de hidrogênio, materiais estruturais que requerem elevada resistência mecânica,

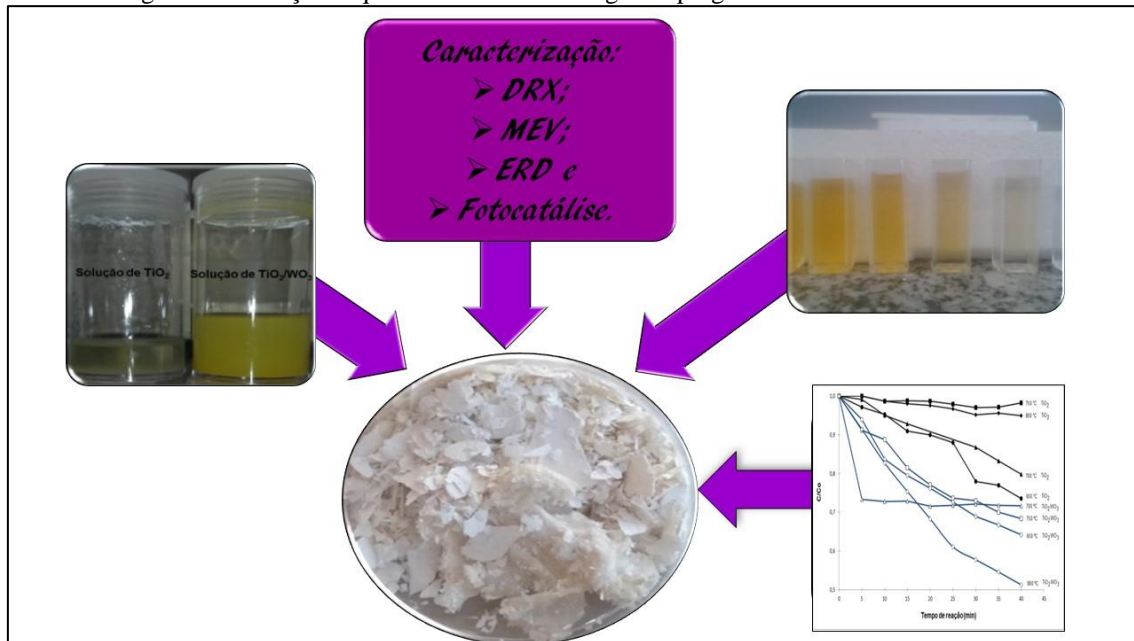
nanoeletrônicos, sensores, em dispositivos ópticos, magnetos eletrônicos, engenharia de tecidos e biossensores [2,3].

Dentro deste contexto, o presente trabalho relata a obtenção por *electrospinning* de fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , para serem utilizadas como semicondutores em fotocatalise heterogênea e, terem a sua atividade fotocatalítica na degradação de 125 mL de uma solução 20 ppm do corante alaranjado de metila analisada.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 1 ilustra como as fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  foram obtidas por *electrospinning*, dos métodos empregados para a sua caracterização quanto: as fases cristalinas, morfologia, energia de *band gap*, fotoatividade, e, dos principais resultados obtidos.

Figura 1. Ilustração esquemática da metodologia empregada e dos resultados obtidos.



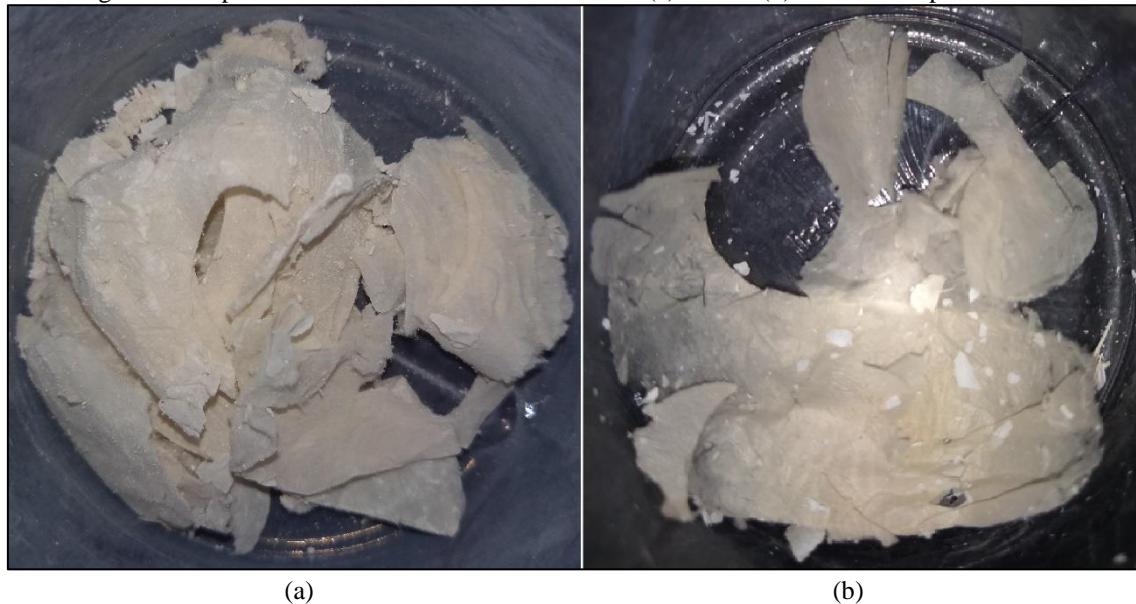
### 2.1 ELECTROSPINNING

As fibras nanoestruturadas foram obtidas através do preparo de 2 soluções precursoras. A solução de  $\text{TiO}_2$  foi obtida através da mistura de 2,5 mL de propóxido de titânio (TIP), 2,0 mL de ácido acético glacial e 5,0 mL de uma solução alcoólica contendo 10% em peso de polivinilpirrolidona (PVP). A solução de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  foi preparada misturando os reagentes acima mencionados acrescida de 1 mL de peróxido de hidrogênio e 0,10 g de  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , que foram mantidos sob agitação magnética por 15 minutos. Em seguida, uma seringa de plástico foi carregada com 5 mL da solução precursora de  $\text{TiO}_2$  ou de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  que foi conectada a uma agulha de alimentação de aço inoxidável hipodérmica por uma fonte de alta tensão. A distância entre o tubo capilar e o coletor cilíndrico foi de 12 cm, a tensão foi de 13,5

kV com um fluxo de 1,8 mL/h. O coletor cilíndrico foi recoberto com uma folha de alumínio para coletar as fibras nanoestruturadas produzidas a cada 30 minutos por um período de 4 horas. As fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  foram tratadas termicamente em um forno elétrico (SANCHIS) a 650 °C, 700 °C, 750 °C ou 800 °C com patamar de 1 h e taxa de aquecimento de 1,4 C/min.

A Figura 2 são fotografias do aspecto visual, da aparência das fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  obtidas por *electrospinning*, após o tratamento térmico.

Figura 2. Fotografias da aparência das fibras nanoestruturadas de (a)  $\text{TiO}_2$  e (b)  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  após o tratamento térmico.



## 2.2 CARACTERIZAÇÃO

Utilizou-se um difratômetro PHILIPS com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com tensão de 40 kV e 40 mA, equipado com o software X'PERT HighScore, para identificar as fases presentes em todas as fibras nanoestruturadas. Um microscópio eletrônico de varredura (MEV, JEOL 6060) equipado com EDS (espectroscopia de energia dispersiva), usado para avaliar a morfologia das amostras e identificar a presença de átomos de W, Ti e O, dependendo da composição das fibras nanoestruturadas. O diâmetro médio das fibras foi estimado com o auxílio do programa *UTHSCSA ImageTool*. O equipamento utilizado para medir a energia de *band gap* foi um espectrofotômetro de feixe duplo UV-vis- NIR (Cary 5000), com uma esfera integradora no modo de reflexão difusa de luz. Os valores da energia de *band gap* foram obtidos através da correlação de Kubelka e Munk.

O desempenho fotocatalítico das fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  foi analisado através da alteração na concentração do corante alaranjado de metila, sob irradiação UVA. O processo de fotocatalise foi realizado em um reator fotocatalítico, de vidro *pyrex*, onde a radiação foi proporcionada por 12 lâmpadas negras UVA, de 8 W cada, modelo Flúor BLB T5 e da marca *Sadokin*.

As lâmpadas estão dispostas em dois semi-cilindros, que possuem superfície interna refletora. Os outros componentes do reator fotocatalítico incluem; um agitador magnético, um sistema de aeração de ar comprimido e um banho termostático. Para a execução dos ensaios fotocatalíticos, as fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  ou de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  foram misturadas a 125 mL de uma solução contendo 20 ppm do corante alaranjado de metila. A mistura foi colocada em um ultrassom (Cole-Parmer CP-750), por 15 minutos. A solução foi então transferida para o reator fotocatalítico, sob constante agitação, e a temperatura de 30 °C. Fez-se borbulhar ar no período de exposição à luz UVA. Antes do início de cada ensaio, uma amostra de 4 mL desta solução foi coletada e definida como amostra inicial. Durante o ensaio, com sistema de luz UVA ligado, foram retiradas com uma seringa de plástico, alíquotas de 4 mL da solução, em intervalos de 15 minutos, filtradas em filtros de 0,2  $\mu\text{m}$  e, colocadas em cubetas de polimetilmetacrilato (PMMA) para em seguida serem analisadas por espectrofotometria.

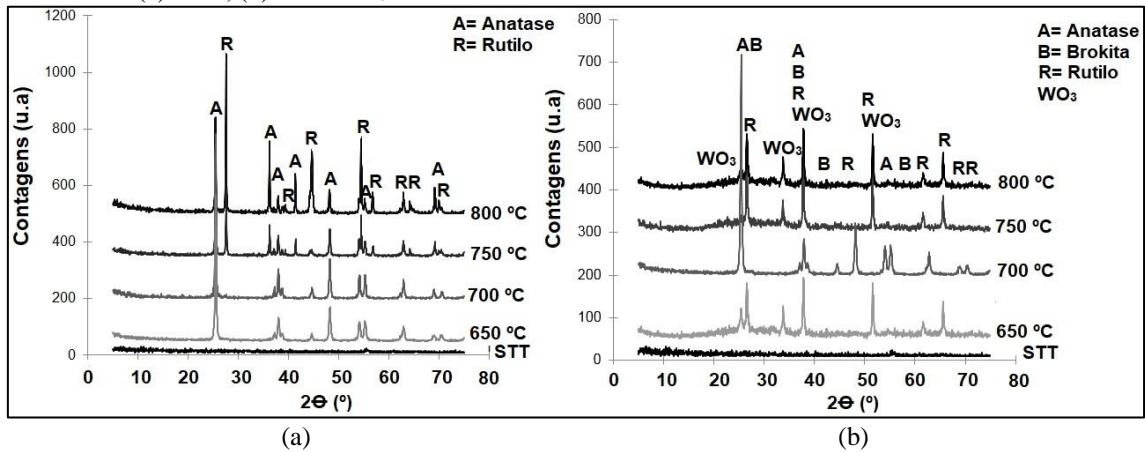
A determinação da atividade fotocatalítica foi realizada com base na relação  $C/\text{Co}$ , onde  $C$  é a concentração molar da solução aquosa de corante em presença do catalisador no tempo da análise e  $\text{Co}$  é a concentração molar inicial da solução aquosa de corante sem a presença do catalisador.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 apresenta os resultados dos ensaios de difração de raios X (DRX) das fibras nanoestruturadas sem tratamento térmico (STT), de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  sintetizadas por *electrospinning* e tratadas termicamente a 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C. As amostras sem tratamento térmico (STT) apresentaram-se amorfas para todas as formulações. As fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  (Figura 3a) tratadas até a temperatura de 700 °C apresentaram somente a presença da fase cristalina anatase (JCPDS 010782486), com o primeiro pico característico em aproximadamente  $2\Theta = 25,271^\circ$ . As fibras nanoestruturadas tratadas a partir de 750 °C apresentaram além da fase anatase, a fase rutilo (JCPDS 01-077-0442), com o primeiro pico característico em aproximadamente  $2\Theta = 27,294^\circ$ , resultado da ocorrência de uma transição de fases do  $\text{TiO}_2$ , previsto após o aumento da temperatura de tratamento térmico [4,5]. As fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  (Figura 3b) tratadas até 650 °C foram identificadas as fases anatase (JCPDS 01-078-2486) e brookita (JCPDS 01-075-1582) para  $\text{TiO}_2$  com picos característicos em aproximadamente  $2\theta = 25,271^\circ$  e  $25,425^\circ$ , respectivamente. As fibras nanoestruturadas tratadas a partir de 700 °C apresentaram para o  $\text{TiO}_2$  as fases anatase, brookita e rutilo (JCPDS 01-077-0442), com o primeiro pico característico em aproximadamente  $2\Theta = 27,294^\circ$ . Para  $\text{WO}_3$  a fase monoclinica (JCPDS 00-032-1393) apareceu em todas as temperaturas de tratamento térmico, com o primeiro pico característico a aproximadamente  $2\Theta = 23^\circ$ .



Figura 3. Difratoograma das fibras nanoestruturadas sem tratamento térmico (STT) e as tratadas termicamente a 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C: (a) TiO<sub>2</sub>, (b) TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>.



As Figuras 4 e 5 apresentam imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub> e de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>, tratadas termicamente entre 650 °C até 800 °C. Pelas imagens é possível observar que ambas fibras nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub> e de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> aparentam morfologia similar, parecem ser constituídas de um aglomerado de partículas primárias, com forma alongada, contínua e sem uma orientação preferencial. As fibras nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub> apresentam diâmetro médio de (0,24 μm), menor do que as fibras nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> que exibiram diâmetro médio de (0,40 μm). O aumento do diâmetro médio das fibras nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> em relação a amostras de TiO<sub>2</sub> ocorre possivelmente em função da presença do aglomerado de WO<sub>3</sub> nas fibras nanoestruturadas provenientes desta formulação [6,7,8].

Figura 4: Imagens obtidas por MEV das fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  tratadas termicamente: (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C e (d) 800 °C.

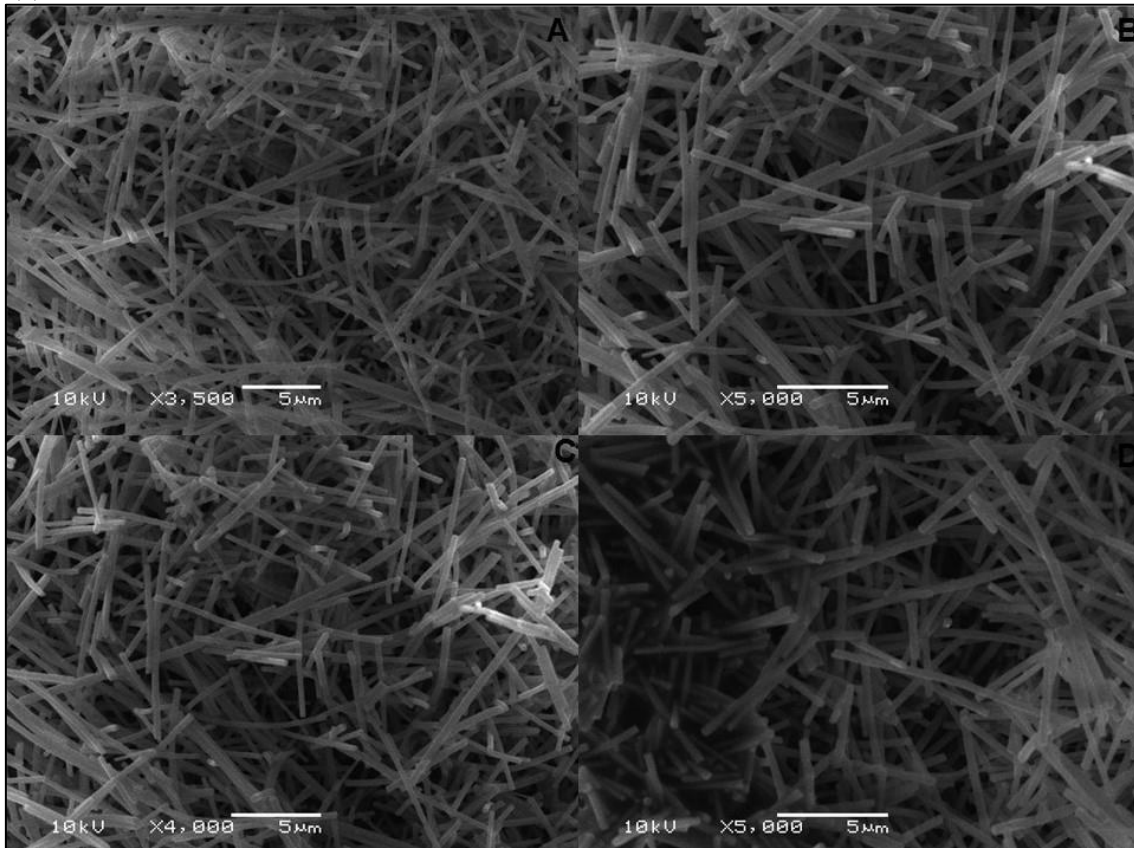
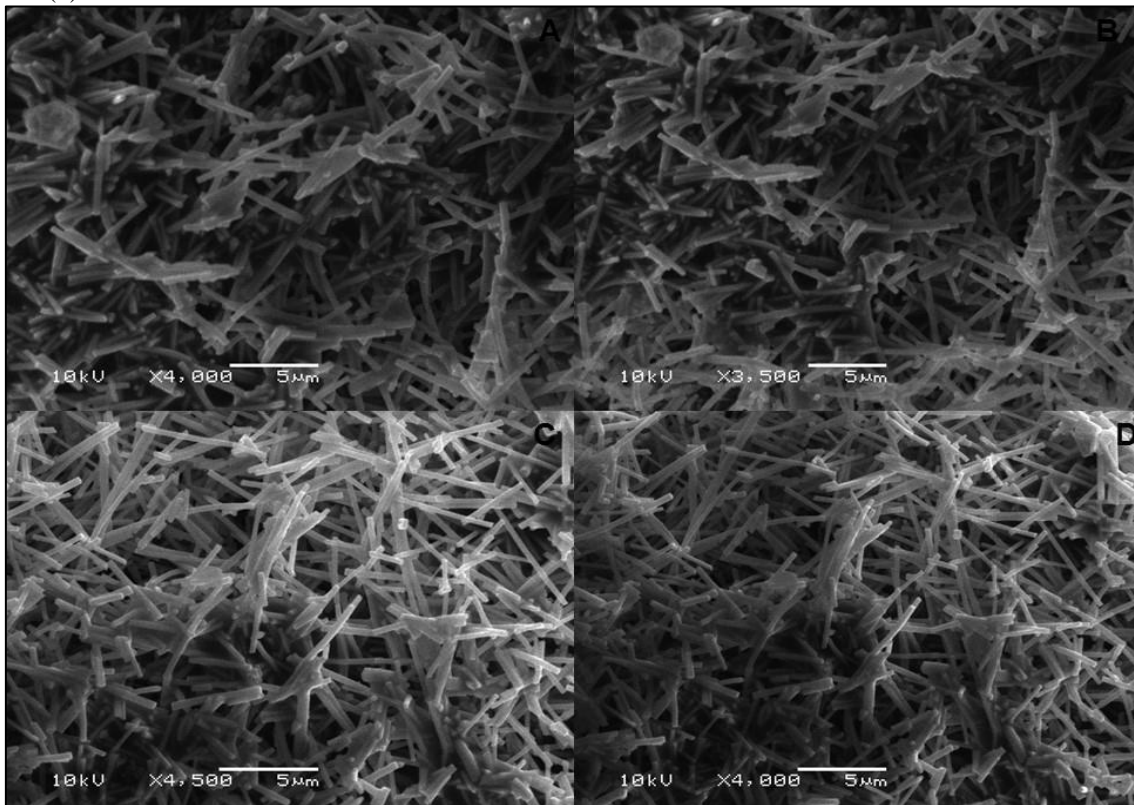
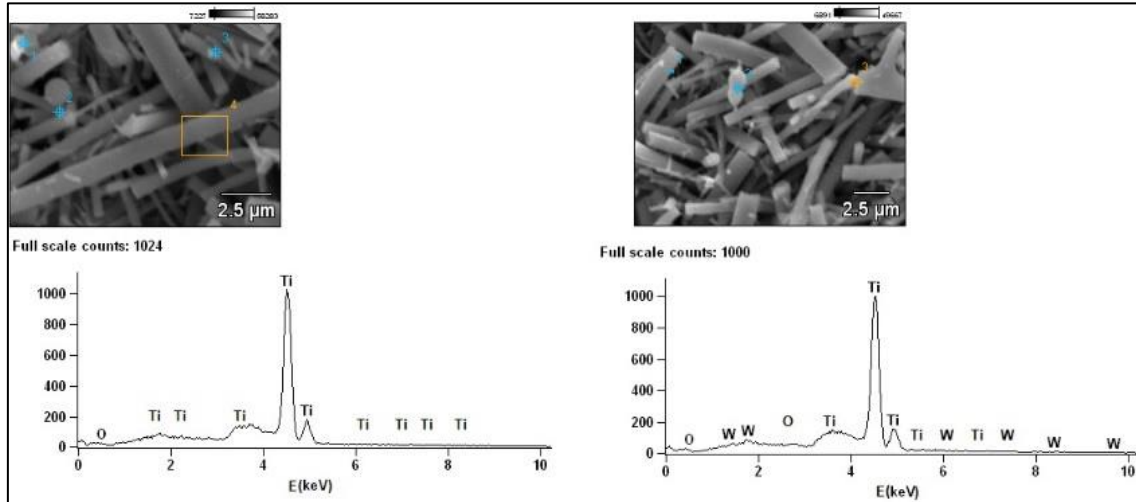


Figura 5: Imagens obtidas por MEV das fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  tratadas termicamente: (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C e (d) 800 °C.



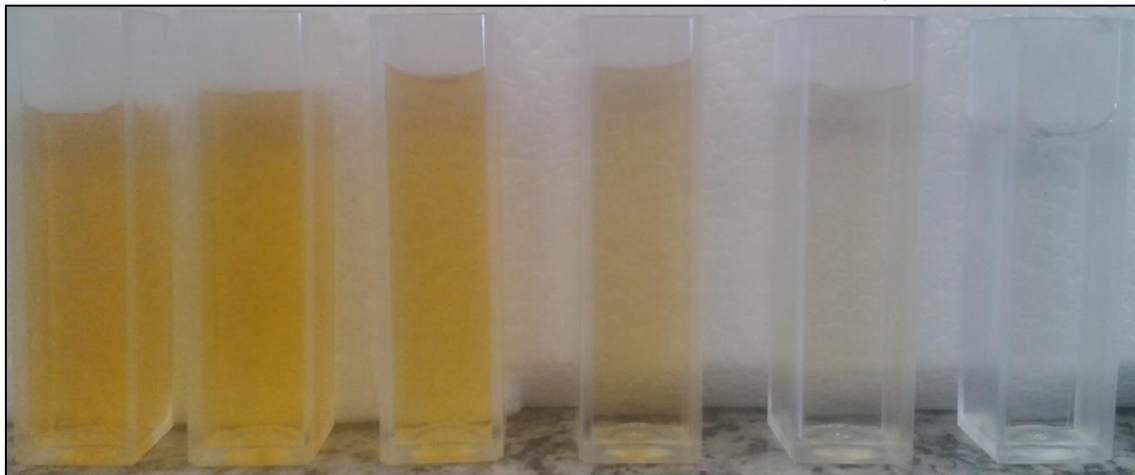
As imagens abaixo foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), que além de corroborar a morfologia das fibras nanoestruturadas das Figuras 4 e 5 também identificou por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), a presença de átomos de W, Ti e O nas amostras, dependendo da composição das fibras nanoestruturadas [9].

Figura 6. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras nanoestruturadas de (a)  $\text{TiO}_2$  e de (b)  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  tratadas a  $800^\circ\text{C}$ .



A Figura 7 são cubetas de polimetilmetacrilato (PMMA) contendo a resposta fotocatalítica das fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , tratadas termicamente a  $800^\circ\text{C}$ , na degradação de 125 mL de uma solução 20 ppm do corante alaranjado de metila, durante 135 minutos de irradiação UVA. É uma imagem antes das fibras nanoestruturadas serem analisadas por espectrofotometria, mas que já demonstra a efetividade destas amostras na degradação do corante, visto que em 135 minutos de irradiação de luz, estas amostras conseguiram degradar aproximadamente 100% da coloração alaranjada, deixando-a bem parecida com a água.

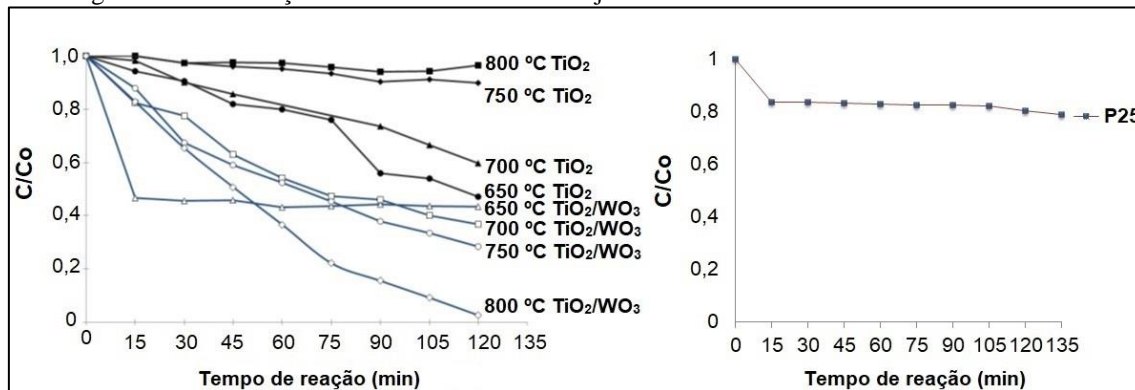
Figura 7. Resultado do ensaio fotocatalítico utilizando fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  tratadas termicamente a  $800^\circ\text{C}$ .





A Figura 8 apresenta a atividade fotocatalítica do padrão P25 e das fibras nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  na degradação do corante alaranjado de metila durante 135 minutos de exposição à luz UVA ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ).

Figura 8. Concentração relativa do corante alaranjado de metila durante o ensaio fotocatalítico.



Observando a Figura 8 percebe-se que ocorre a degradação do corante alaranjado de metila sob a ação do padrão P25 e das fibras de nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  sintetizadas por *electrospinning*, ou seja, todas as amostras apresentaram atividade fotocatalítica.

A amostra contendo apenas  $\text{TiO}_2$  que mostrou maior eficiência na descoloração do corante alaranjado de metila foram aquelas tratadas à temperatura de 650 °C. Esta amostra degradou aproximadamente 50% do corante em 120 min de irradiação UV.

As fibras nanoestruturadas tratadas a 750 °C e o padrão P25 tiveram um comportamento similar, degradaram aproximadamente 20% do corante em 135 minutos de irradiação UVA. E as fibras nanoestruturadas tratadas a 700 °C e 800 °C, degradaram aproximadamente 30% e 10%, respectivamente, do corante em 135 minutos de irradiação UVA.

Este decréscimo observado na fotoatividade das amostras é o resultado da formação da fase rutilo, que no caso das fibras nanoestruturadas surge a partir de tratamentos acima de 700 °C. A forma rutilo é menos fotoativa do que a forma anatase e, por esta razão o seu aparecimento reduz a atividade fotocatalítica das fibras nanoestruturadas sintetizadas [4].

A presença de tungstênio nas amostras de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  aumentou a atividade fotocatalítica das fibras nanoestruturadas tratadas a temperatura de 700 °C, 750 °C e 800 °C, para aproximadamente 60%, 70% e 100% de degradação, respectivamente. Tal efetividade se deve; a redução do *band gap* de 3,05 eV até 2,89 eV (Tabela 1), inibição da recombinação do par elétron/lacuna  $[(e^-)/(h^+)]$ , que permitiu a transferência de cargas entre o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{WO}_3$ , e ao aumento na formação de defeitos pontuais (vacâncias de  $\text{O}_2$ ). A elevação da temperatura de tratamento térmico possibilitou que as vacâncias de  $\text{O}_2$  adquirissem

a mobilidade necessária para passar para um estado desordenado na rede, aumentando a capacidade de degradação e a eficiência do processo [10,11,12].

Na Tabela 1 são apresentados os valores de *band gap* do padrão P25 e das fibras nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub> e de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> obtidas por *electrospinning*, tratadas termicamente à 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C.

Pela Tabela 1 nota-se que em relação ao padrão P25, os valores de *band gap* obtidos para as fibras nanoestruturadas foram menores, o que é um indicativo de que estas amostras possuem potencialidade para atuar como semicondutores nanoestruturados em fotocatalise heterogênea. Pois, a medida que aumentou a temperatura de tratamento aos quais as fibras nanoestruturadas foram submetidas, esta influenciou na redução do valor de *band gap*. Resultado das diferenças existentes entre as estruturas das fases presentes nas fibras nanoestruturadas, da presença de ligações incompletas na superfície destes materiais, que influenciam na redução do *band gap* e favorecem as propriedades ópticas do material e, também dos efeitos de superfície sobre a distribuição de níveis eletrônicos [13,14].

A Tabela 1 também nos mostra que a presença de tungstênio nas fibras nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> contribuiu para a redução do *band gap* das amostras, pois a sincronidade existentes na posição da banda de condução destes dois tipos de semicondutores, inibiu a recombinação do par elétron/lacuna [(e<sup>-</sup>)/(h<sup>+</sup>)], permitindo a transferência de cargas entre o TiO<sub>2</sub> e o WO<sub>3</sub> [10,11,12].

Tabela 1. Valores de *band gap* do padrão P25 e das fibras nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub> e de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> tratadas à temperatura de 650, 700, 750 e 800 °C.

Amostras	Energia (eV)
Fibras nanoestruturadas TiO <sub>2</sub> 650 °C	3,58
Fibras nanoestruturadas TiO <sub>2</sub> 700 °C	3,52
Fibras nanoestruturadas TiO <sub>2</sub> 750 °C	3,46
Fibras nanoestruturadas TiO <sub>2</sub> 800 °C	3,27
Fibras nanoestruturadas TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> 650 °C	3,05
Fibras nanoestruturadas TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> 700 °C	2,95
Fibras nanoestruturadas TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> 750 °C	2,91
Fibras nanoestruturadas TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> 800 °C	2,89
Padrão P25	3,2

## 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos com as fibras nanoestruturadas sintetizadas quando da sua utilização em fotocatalise, é devido a sincronidade existente entre as propriedades químicas e físicas dos óxidos de titânio e tungstênio, pela ocorrência da redução na energia de *band gap*, e pelo aumento na formação de defeitos pontuais (Vacâncias de O<sub>2</sub>) que foram essenciais na fotoatividade de degradação do corante alaranjado de metila. Todas as fibras nanoestruturadas puderam ser utilizadas como fotocatalisadores. Mesmo as fibras nanoestruturadas de TiO<sub>2</sub> tratadas em temperaturas mais elevadas (750 °C e 800 °C) que tiveram baixa fotoatividade, também apresentaram capacidade de degradar o corante alaranjado de

metila. A presença de tungstênio aumentou a eficiência fotocatalítica dos materiais, inibiu da recombinação do par elétron/lacuna  $[(e)/(h^+)]$ , permitindo a transferência de cargas entre o  $TiO_2$  e o  $WO_3$ . A elevação da temperatura de tratamento térmico possibilitou que as vacâncias de  $O_2$  adquirissem a mobilidade necessária para passar para um estado desordenado na rede, aumentando a capacidade de degradação e absorção de luz.

#### **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao apoio financeiro da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e do CNPq.

**REFERÊNCIAS**

- [1] Quintanilha, R. C.; Rocha, I.; Vichessi, R. B.; Lucht, E.; Naidek, K.; Winnischofer H.; Vidotti, M. Eletrocromismo: fundamentos e a aplicação de nanomateriais no desenvolvimento de eletrodos de alto desempenho. *Quim. No.*, v.37, n.4, p.677-688, 2014.
- [2] Yang, H. *Electrospinning of polymeric and ceramic fibers: understanding of the morphological control and its application*. 2013, 136p. University of Rochester, New York.
- [3] Jian, X. H., Zhou, Y. M., Wu, Y. C., Rang, T. L., He, J. X., Zhou, Y. M., Wu, Y. C., Liu, R. T., Nanofiber coated hybrid yarn fabricated by novel electrospinning-airflow twisting method. *Surface & Coatings Technology*, 2014, v.258, pp.398–404.
- [4] Feltrin, J. Jr., Sartor, De Noni, M. N. A., Bernardin, A. M., Hotza, D., Labrincha, J. A., Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade, *cerâmica*, 2013, v.59, pp.620-632.
- [5] Rahimi, N., Pax, R. A., Mac, E. G., Review of functional titanium oxides. I: TiO<sub>2</sub> and its modifications, *Progress in Solid State Chemistry*, 2016, v.44, pp. 86-105.
- [6] Nguyen, T., Jun, T., Rashid, M., Kim, Y. S. Synthesis of mesoporous tungsten oxide nanofibers using the *electrospinning* method. *Materials Letters*, 2011, v.65, pp.2823–2825.
- [7] Shim, H. K, Jeong W., Sung, Y., Kim, W. B., Electrochromic properties of tungsten oxide nanowires fabricated by *electrospinning* method. *Solar Energy Mat. & Sol. Cel.*, 2009, v.93, pp.2062–2068.
- [8] Cai, G.F. D., Zhou, Q.Q., Xiong, Zhang, J.H., Wang, X. L., Gu, C. D., GU, J. P. T., Efficient electrochromic materials based on TiO<sub>2</sub>@WO<sub>3</sub> core/shell nanorod arrays, *Solar Energy Mat. & Sol. Cel.*, 2013, v.117, pp.231–238.
- [9] Soares, L., Alves A., Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> films applied as semiconductors in heterogeneous photocatalysis, *Materials Letters*, 2018, v.211, pp.339–342.
- [10] Muccillo, E. N. S., Condutores de íons oxigênio - uma breve revisão, *Cerâmica*, 2008, v.54, pp.129-144.
- [11] Bharti, B., Kumar, S., Lee, H. N., Rajesh, K., Formation of oxygen vacancies and Ti<sup>3+</sup> state in TiO<sub>2</sub> thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment, *Scientific Reports*, 2016, pp.1-12.
- [12] Oliveira, H. G., Eletrodos porosos contendo TiO<sub>2</sub> e WO<sub>3</sub>: propriedades eletroquímicas e atividade fotocatalítica para remoção do corante rodamina 6G e do hormônio 17  $\alpha$ -etinilestradiol em solução aquosa. 2012. 188p. Doutorado. (Tese de doutorado em Ciências) Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas SP/Campinas.
- [13] Almeida, W. M., Síntese e avaliação da atividade fotocatalítica do Ag<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> na degradação de corante. 2012. 78p. Dissertação (Mestrado – Ciência e Tecnologia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental do Centro de Ciência e Tecnologia da UEPB/Paraíba.
- [14] Tian, J., Chen, L., Yin, Y., Wang, X., Dai, J., Zhu, Z., Liu, X., Wu, P., Photocatalyst of TiO<sub>2</sub>/ZnO nano composite film: preparation, characterization, and photodegradation activity of methyl orange, *Surface & Coatings Technology*, 2009, v.204, pp.205–214.