

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PERFORMANCE CATALÍTICA DO WO_3 E $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ DOPADOS COM PRATA NA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE RBRR EM SOLUÇÃO AQUOSA

Francisco Xavier Nobre¹, Rosane dos Santos Bindá², Marcio Quara de Carvalho Santos³, Paulo Rogério da Costa Couceiro⁴, Aline Aparecida Carvalho França⁵, Giancarlo da Silva Souza⁶, Ayrton de Sá Brandim⁷, José Milton Elias de Matos⁸

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas
(Francisco.nobre@ifam.edu.br)

²Universidade Federal do Amazonas – Campus Manaus
(rohdsb@gmail.com)

³Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas – Campus Coari
(marcio.quara@ifam.edu.br)

⁴Universidade Federal do Amazonas – Campus Manaus
(couceiro@ufam.edu.br)

⁵Universidade Federal do Piauí – Campus Ministro Petrônio Portela
(allinneaparecida@hotmail.com)

⁶Universidade Federal do Piauí – Campus Ministro Petrônio Portela
(gicarlo.gain@gmail.com)

⁷Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – Campus
Teresina Central
(brandim@ifpi.edu.br)

⁸Universidade Federal do Piauí – Campus Ministro Petrônio Portela
(jmematos@ufpi.edu.br)

RESUMO

No presente trabalho, falaremos como foi realizada a síntese e caracterização da mistura de fases composta por WO_3 e $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, dopadas com prata. Na obtenção das amostras X1; X2 e X3, utilizou-se do método de ultrassonificação, seguido da

1 Professor Efetivo EBTIFAM – Campus Coari, Mestrando em Química de Materiais (UFAM).

2 Graduanda do Curso de Licenciatura em Química (UFAM).

3 Professor Efetivo EBTIFAM – Campus Coari.

4 Professor Titular do Departamento de Química (UFAM) – Campus Manaus.

5 Bacharel em Química pela Universidade Federal do Piauí (UFPI).

6 Doutorando em Química Inorgânica pela Universidade Federal do Piauí (UFPI).

7 Professor Efetivo EBTIFPI – Campus Teresina Central.

8 Professor Titular (UFPI) – Campus Ministro Petrônio Portela Teresina.

calcinação a 500 °C por 2 h. Mediante análise elementar percentual por FRX e caracterização estrutural por DRX, empregando o refinamento Rietveld, confirmou-se as estruturas e a composição das amostras, resultando na presença de prata em X2 (Ag = 0,62%) e X3 (Ag = 1,15%). As caracterizações por espectroscopia FTIR, RAMAN e Reflectância Difusa, contribuíram com as informações obtidas nas demais técnicas, confirmando a presença dos principais picos e bandas referente aos modos de vibração dos polimorfos. O menor *gap* foi verificado para a amostra X3 (2,30 eV), como também, o menor tempo de meia vida (11,9 min) no ensaio de fotodegradação na presença do corante RBBR.

Palavras-Chave: mistura de fases, *gap*, fotocatalise.

ABSTRACT

In this paper we showed the synthesis characterization of the phase mixture composed of WO_3 and $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, doped with silver. All samples, X1, X2 and X3, was obtained by ultrasonication method, followed by calcination at 500 °C for 2h. The structure and composition of all the samples were confirmed using the XRD with Rietveld refinement and the XRF analysis, and was identified the presence of silver in the X2 (Ag = 0.62%) and X3 (Ag = 1.15%). The characterization by FTIR, Raman and Diffuse Reflectance Spectroscopy, contributed to the information obtained from other techniques, analysing the peaks and bands from all vibration active modes. Lowest gap was observed in the sample X3 (2.30 eV). The photocatalytic test with dye RBBR showed the best results for the sample X3, obtaining the lowest half-life (11.9 min).

Keywords: phases mixtures, gap, photocatalysis

INTRODUÇÃO

A busca por processos e técnicas aplicáveis na reutilização de resíduos oriundos da indústria têxtil têm impactado na quantidade expressiva de estudos envolvendo a purificação de efluentes provenientes do manufaturamento de fibras têxteis. Os impactos ecológicos gerados no descarte incorreto de efluentes, comprometem os mananciais de superfície, flora, fauna e micro-organismos, como resposta ao alto nível de toxicidade apresentada (ROCHA et al., 2012).

O corante Remazol Brilhante Blue R (RBBR), também conhecido por azul reativo 19, é um dos corantes amplamente empregado pela indústria têxtil com a finalidade de colorir tecidos do tipo *Jeans*. A preferência por este composto se deve ao baixo custo, por apresentar cor azul intensa e percentual de fixação elevado ao

comparado com outros corantes utilizados para mesma finalidade. No entanto, os resíduos gerados a partir do uso do corante RBRR são considerados tóxicos, cancerígenos e apresentam elevada estabilidade a processos naturais de degradação (PELOSI et al., 2014).

Nas últimas décadas, surgiram diversas técnicas de purificação de efluentes, destacando-se o mecanismo de adsorção por carvão ativado (KUNZ et al., 2002), processos eletroquímicos (LUCAS et al., 2008), anaeróbicos combinados e ozônio (HARRELKAS et al., 2008), fotocatalises homogênea e heterogênea (SUBASH et al., 2013).

O emprego da fotocatalise heterogênea apresenta certas vantagens quando comparado com às demais técnicas, havendo, portanto, a possibilidade de: reutilização dos catalisadores em vários ciclos; degradação das moléculas orgânicas levando a total mineralização, apresentam pouca seletividade química (baixa capacidade de reações indesejadas) e formação de produtos de degradação não tóxicos.

Saquib (2008), investigou a fotodegradação do corante RBRR em solução aquosa, utilizando TiO_2 como catalisador na presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e radiação UV, em diferentes valores de pH's. Os resultados apresentados reportam da eficiência de 87% de descoloração da solução quando exposta durante 60 min quando com valor de $\text{pH} = 2,9$.

A fotocatalise em solução aquosa consiste na adição de um catalisador, geralmente semicondutores na forma de óxidos metálicos de: titânio, tungstênio, molibdênio, prata, ferro e zinco, na presença de uma solução do efluente a ser tratado. Ao ser irradiado artificialmente, atribuindo neste meio, energia de magnitude igual ou superior ao do *gap*, ou seja, intervalo de energia entre as bandas de valência (BV) e banda de condução (BC) do semicondutor, ocorre os processos de excitação/recombinação no interior da estrutura cristalina, resultando na formação dos pares: elétron (e^-)/buraco (h^+) (LI et al., 2013). Em solução aquosa, a interação das moléculas de água com a superfície dos catalisadores, especificamente os buracos presentes na BV, resultam na formação dos radicais hidroxílos ($\text{HO}^\bullet$) pela oxidação das moléculas de água (CAVALCANTE et al., 2012).

A instabilidade apresentada por radicais hidroxílos leva ao ataque das cadeias carbônicas das moléculas orgânicas, resultando na formação de gás carbônico (CO_2) e água (H_2O), ou seja, moléculas não tóxicas ao meio ambiente como produtos finais, também descrito em diversas literaturas como mecanismo de mineralização (ZHANG et al., 2015).

Devido às propriedades ópticas, eletrônicas, semicondutoras e de fácil obtenção, o trióxido de tungstênio (WO_3), têm sido reportado em um número expressivo de publicações e aplicações, destacando-se como sensores de gás e humidade (PANDEY et al., 2011), *lasers* e diodos (MACIEL et al., 2003). Estudos recentes relatam a eficiência do WO_3 na conversão de metano em metanol e tratamento de efluentes

contaminados, utilizando a fotocatalise heterogênea (NAIK et al., 2013).

A obtenção das estruturas cristalinas do WO_3 , envolve, dentre outros fatores, a elevação da temperatura de síntese, obedecendo a transição de fase na seguinte ordem: monoclinica (~~fase ϵ~~), triclínica (~~fase δ~~), monoclinica (fase γ), ortorrômbica (~~fase β~~), e tetragonal (fase α) (SHAPOVALOV et al., 2014).

Hameed (2014), estudando a performance da fase monoclinica (fase γ) impregnada com prata, descreve que o aumento da quantidade de prata impregnada, implicou na diminuição do *gap* e no aumento de atividade catalítica.

No presente estudo, buscou-se estudar a performance fotocatalítica das estruturas de m-WO_3 e $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ impregnadas com prata, obtidas por sonificação química seguida de tratamento térmico a 500 °C. Os materiais obtidos foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), método de Rietveld, Florescência de Raios X (FRX), espectroscopia RAMAN e na região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Reflectância Difusa. Nos ensaios fotocatalíticos foram utilizadas 0,2 g dos catalisadores em 400 mL de solução na concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L do corante RBBR.

MÉTODO OU FORMALIMO

1.1 Método de síntese dos catalisadores

O método de síntese empregado na obtenção dos catalisadores foi realizado modificando os parâmetros descritos por MATAI et al. (2014). Inicialmente foram preparadas soluções nas concentrações de 0,1 mol/L de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, 99 %) e 0,2 mol/L de AgNO_3 (Dinâmica, 97 %), adicionadas em um copo béquer com capacidade de 100 mL, utilizando para cada amostra, 50 mL da solução 0,1 mol/L de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Para as amostras X1, X2 e X3, foram utilizados os volumes de 0,0; 0,25 e 2,5 mL de solução 0,2 mol/L de AgNO_3 , respectivamente.

Em cada solução foi adicionado 3,0 mL de ácido nítrico (HNO_3) concentrado (Químis), sob agitação magnética, verificando após a adição, que houve a formação de uma suspensão de coloração amarela.

Posterior ao intervalo de tempo reacional determinado, as amostras foram submetidas à sonificação química, utilizando uma lavadora ultrassônica da marca SCHUSTER, modelo L-110, com frequência de 42 MHz por 0,5 h em banho térmico a 60 °C. Em seguida foram centrifugadas e lavadas por três vezes, mediante rotação de 3500 rpm, sendo duas destas lavagens, realizadas utilizando água destilada e a última com álcool etílico absoluto, seguida de filtração e secagem em estufa por 24 h em uma temperatura de 100 °C.

O precipitado de cor amarela foi submetido a tratamento térmico a 500 °C por 2 h, utilizando taxa de aquecimento de 10 °C/min, obtendo os catalisadores na forma de pó que foram armazenados para caracterização e atividade fotocatalítica.

1.2 Caracterização dos catalisadores

1.2.1. Caracterização vibracional por espectroscopia RAMAN: As medidas realizadas foram obtidas operando um equipamento da marca Bruker, modelo SENTERRA, utilizando linha de laser com comprimento de onda em 785 nm, potência de 10 mW, sob varreduras de 10 coadições, abrangendo intervalo espectral de 85 cm^{-1} à 1100 cm^{-1} .

1.2.2. Caracterização vibracional por espectroscopia FTIR: As medidas realizadas foram obtidas por meio de um espectrômetro da marca Bruker, modelo Vertex FTIR 70V. A instrumentalização operou em vácuo com varredura de 32 scanners, utilizando o método da pastilha de brometo de potássio (KBr) na proporção mássica de 1:100 em relação de amostra para KBr. A resolução configurada foi de 4 cm^{-1} , realizando varreduras no intervalo entre 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , sob módulo de transmitância.

1.2.3. Caracterização por Difração de Raios X (XRD) e Florescência de Raios X (FRX): Os difratogramas das amostras foram obtidos empregando o método do pó, utilizando um equipamento da marca PANalytical, modelo X'Pert Pro MPD X-ray Diffractometer. As medidas compreenderam intervalo 2θ de 20° à 75° (graus), utilizando como ânodo, um tubo de cobre ($K\alpha = 1,5405\text{ \AA}$), sob tensão de 40 kV, corrente de 40 mA e velocidade do passe do goniômetro de $0.02^\circ\text{ min}^{-1}$. Nas medidas semiquantitativas por FRX, operou-se o equipamento da marca PANalytical modelo EPSILON 3, utilizando o método de pastilhas prensadas.

1.2.4. Atividade fotocatalítica e Reflectância Difusa: Os ensaios fotocatalíticos foram realizados utilizando uma lâmpada vapor de mercúrio com potência de 125 W, inserida junto de um tubo de quartzo em 400 mL de solução $1,0 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ do corante Azul Brilhante de Remazol R (RBBR = 50%, Dystar), adicionando 200 mg do catalisador, que permaneceram durante 10 minutos sob agitação constante na ausência de radiação. Durante a fotocatalise, alíquotas de 6 mL foram coletadas, centrifugadas e analisadas na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis), verificando o máximo de absorbância no comprimento de onda em 593 nm, operando o espectrofotômetro da marca SHIMADZU, modelo UV-3600. Nas medidas de Reflectância Difusa, utilizou-se de pastilhas de sulfato de bário (BaSO_4), como branco, com a finalidade de homogeneizar 5 mg da amostra a ser analisada, coletando os espectros na região do UV-Vis, operando o mesmo equipamento utilizado nos ensaios fotocatalíticos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O mecanismo de formação das estruturas envolve a hidrólise do sal de tungstato ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), nitrato de prata (AgNO_3) e diluição do ácido nítrico, seguido da formação dos polimorfos com a redução do pH (CAVALCANTE et al., 2012; HA-

MEED et al., 2014)

A difração de raios X (XRD) realizada com as amostras X1, X2 e X3, confirmaram a presença da mistura de fases, com planos de difração característicos das fases de WO_3 e $Na_2W_4O_{13}$.

O estudo mais detalhado das estruturas cristalinas foi realizado pelo método de Rietveld (KUMAR et al., 2015), utilizando o software ReX 0.7.2, verificando o perfil de qualidade do refinamento por meio da concordância nos valores de R (R_{wnb} , R_{exp} , R_{wp} e σ), refinando os parâmetros referente as coordenadas atômicas (x , y e z); espaciais (a , b e c) e ângulos (α , β e γ), como também, as frações das fases presentes.

Os parâmetros adicionais, definidos pelo fator de escala, background, microestrutura e funções de largura de linha - *half-widht* (u , v e w), assim como os descritos no parágrafo anterior, foram computados pelo algoritmo tendo como base a função Pseudo-Voigt (CAVALCANTE et al., 2012)

Na Figura 1, encontra-se disposto o resultado da análise para a amostra X1, resultando na presença de 75,6% da fase cristalina de trióxido de tungstênio (WO_3), de sistema monoclinico, pertencente ao grupo espacial $P121/n1$, com parâmetros de rede a , b e c , de valores 7.3000 Å, 7.5300 Å e 7.6800 Å, respectivamente, correspondente ao cartão ICSD de número 014332. A segunda fase presente, representou 24,4%, e correspondeu à fase de tetratungstato de sódio ($Na_2W_4O_{13}$), sistema triclinico, de grupo espacial $P1$, com parâmetros de rede a , b e c , iguais a 11.163 Å, 3.894 Å e 8.255 Å, respectivamente, concordando com os dados contidos no ICSD de número 06141.

A análise dos picos de difração da amostra X2 (Figura 1), resultaram nas mesmas fases cristalinas observadas na amostra X1, no entanto, a composição das fases presentes, revelou ser de 72% de WO_3 e 28% de $Na_2W_4O_{13}$, ambos de mesmo números ICSD da fase X1.

A análise pelo método de Rietveld para a amostra X3, resultou nas mesmas fases das amostras anteriores, 77,4% destes, referente à fase de WO_3 e os 22,6% restantes, composto pela fase de $Na_2W_4O_{13}$.

Hammed (2014), reporta a formação de óxido de prata (Ag_2O), com sistema hexagonal, verificando o surgimento de picos de difração nos ângulos 2θ , no intervalo entre 25° a 32°, analisando amostra com razão Ag/W de 10%, mas não se verificou alteração nos difratogramas na proporção de 1%. Frente a esta observação, sugere-se que a pequena quantidade de prata na superfície dos polimorfos, não tenha sido suficiente para ocasionar modificações perceptível na caracterização por DRX.

A análise realizada por Florescência de Raios X (FRX), apresentada na Tabela 1, confirma a presença de átomos de prata em pequenas percentagens nas amostras X1 (Ag = 0%), X2 (Ag = 0,62 %) e X3 (Ag = 1,15%).

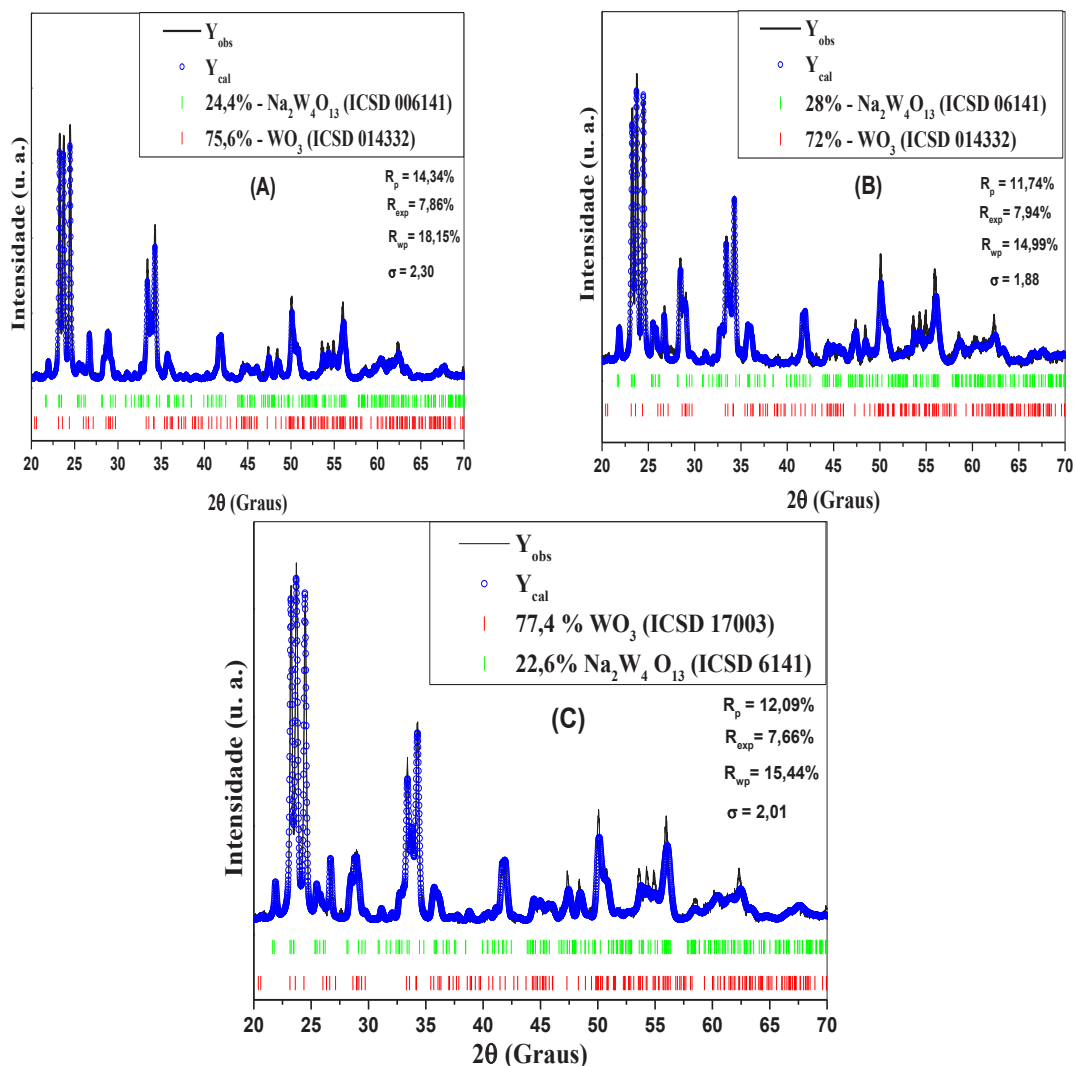


Figura 1: Refinamento Rietveld das amostras X1 (A), X2 (B) e X3 (C).

O modo vibracional presente em 773 cm^{-1} é o resultado dos estiramentos antissimétricos dos oxigênios ligados aos átomos de tungstênio que compõem os sítios octaédricos, podendo ser verificado, também, que este manteve-se ausente na amostra X1 e presente nas amostras X2 e X3, confirmando a diminuição da simetria dos clusters octaédricos, resultando no maior nível de distorção dos clusters, promovidos pelo método de síntese empregado (HORSLEY et al., 1987).

Utilizando a caracterização vibracional realizada por Espectroscopia RAMAN, disposta na Figura 2, buscou-se estudar os modos vibracionais inerentes ao tipo de simetria das estruturas propostas na caracterização por XRD. Em todas as amostras

os modos ativos característicos da fase monoclinica ($m\text{-WO}_3$) foram evidenciados nos números de onda 801 cm^{-1} , 712 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos simétrico W-O (ν), e deformações W-O (γ) nos clusters octaédricos, respectivamente (SHAPOVALOV et al., 2014).

O aumento de intensidade no número de onda 950 cm^{-1} confirma a presença de ligações do tipo W=O, favorecidos pelo número de vacâncias provocadas pelo método de ultrassonificação, devido ausência de átomos de oxigênio nos “corners” terminais dos clusters octaédricos [WO_6], havendo a formação de clusters do tipo [WO_5] (NAIK et al., 2013; ZHAI et al., 2004).

Tabela 1: percentagens dos elementos nas amostras X1, X2 e X3

Amostra	Composição (%)	Elementos
X1	98,40	W
	0,70	Ca
	0,54	P
	98,99	W
X2	0,62	Ag
	0,26	Ca
X3	98,20	W
	1,15	Ag
	0,34	Ca
	0,29	P

Legenda: W = tungstênio, Ca = Cálcio, P = Fósforo, Ag = prata.

Estudos realizados por Díaz-Reyes (2008) analisando filmes de WO_3 , reportam a presença de modos vibracionais nos números de onda 131 cm^{-1} , 256 cm^{-1} e 316 cm^{-1} , próximo dos valores encontrados no presente trabalho (132 cm^{-1} , 267 cm^{-1} e 326 cm^{-1}), sendo estes, atribuídos às vibrações do tipo δ W-O-W, provenientes da rede cristalina.

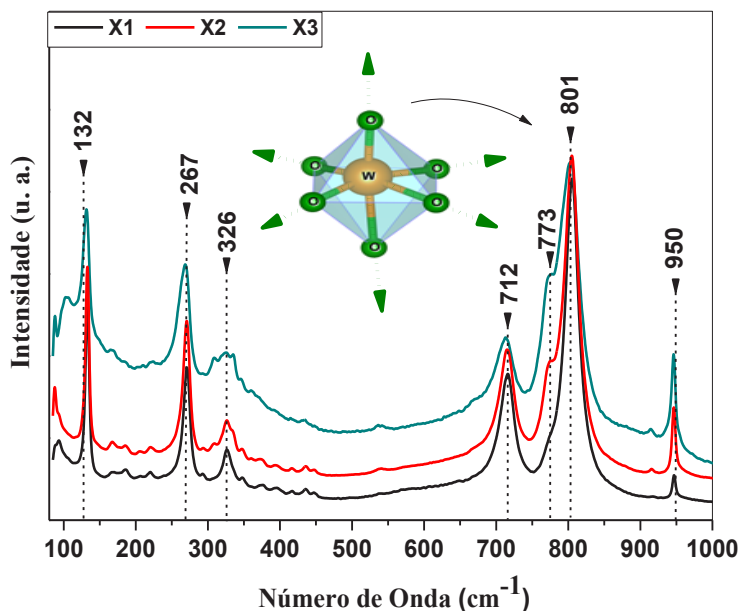


Figura 2: Espectro RAMAN das amostras X1, X2 e X3.

Com os valores dos parâmetros obtidos no refinamento Rietveld das amostras, modelou-se as moléculas e clusters das estruturas de WO_3 e $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, utilizando o software VESTA, versão 4.2.0, de disponibilidade gratuita. Visualizando a Figura 3, verifica-se a presença dos clusters octaédricos $[\text{WO}_6]$ e clusters tetraédricos $[\text{WO}_5]$, formados mediante ao processo de ultrassonificação das amostras, descrevendo que houve a presença de vacâncias principalmente nas amostras X2 e X3.

Figura 3: Clusters presentes nas estruturas cristalinas da célula unitária (a) do WO_3 e (b) do $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$.

Os espectros de vibração molecular na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), estão apresentados na Figura 4. Os principais picos referentes aos modos de vibrações das estruturas obtidas, corroboram com as informações obtidas na espectroscopia RAMAN, confirmando a presença nos números de onda 657 cm^{-1} , 670 cm^{-1} , 814 cm^{-1} , 1045 cm^{-1} e 1260 cm^{-1} , pertinentes aos modos de vibração dos grupos W-O-W , $\nu(\text{W-O-W})$, $\nu(\text{W}_3\text{O}_9)$, (W=O) e $(\text{W-O}\cdot\text{H}_2\text{O})$, respectivamente (SHAPOVALOV et al., 2014).

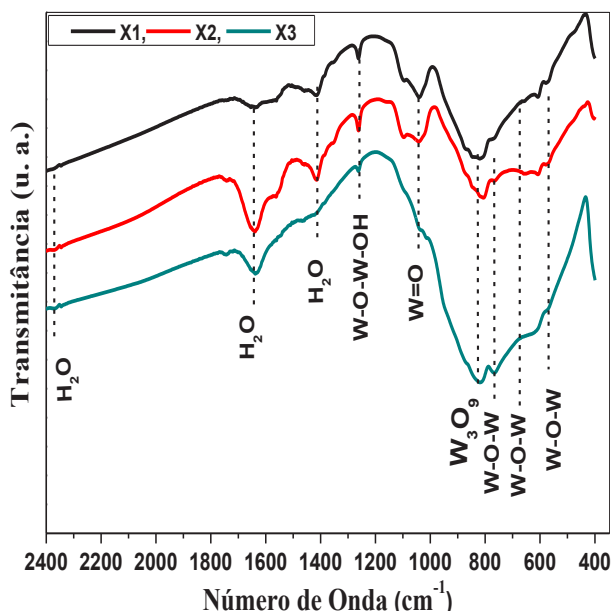


Figura 4: Espectro FTIR das amostras X1, X2 e X3.

Na Figura 5, encontra-se disposto o gráfico de Reflectância Difusa, juntamente com os valores de *band gap* óptico dos materiais, calculados a partir o modelo de Kubelka-Munk (CAVALCANTE et al., 2012).

Os valores de *gap* obtidos no presente trabalho confirmam, para a amostra X1, o menor dentre todos os catalisadores (2,57 eV), em concordância com as discussões já apresentadas nos parágrafos anteriores. As amostras X2 e X3 apresentaram valores de 2,53 eV e 2,30 eV, respectivamente, contribuição dos defeitos cristalinos e pela fotossensibilidade acrescentada pela presença de átomos de prata ancorados na superfície dos polimorfos (SILVA et al., 2013).

Nas Figuras 6, estão dispostos a evolução dos ensaios fotocatalíticos realizados com o corante RBBR, na presença dos pós sintetizados (amostras X1, X2 e X3. A análise do máximo de absorbância do grupo cromóforo do corante, foi realizada no comprimento de onda de 592 nm.

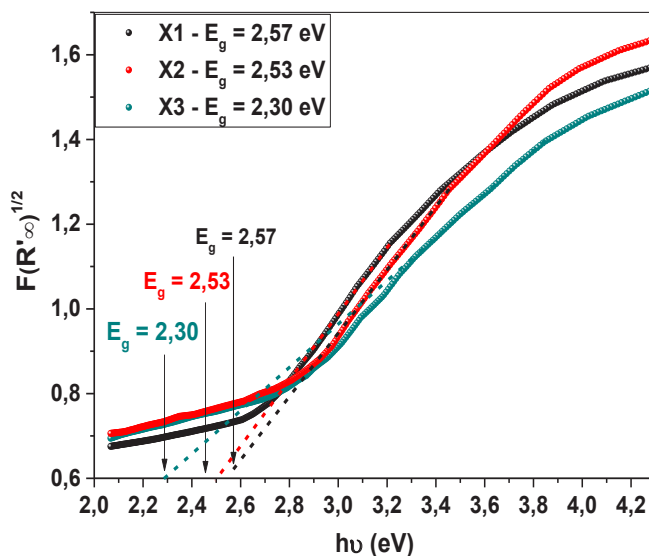
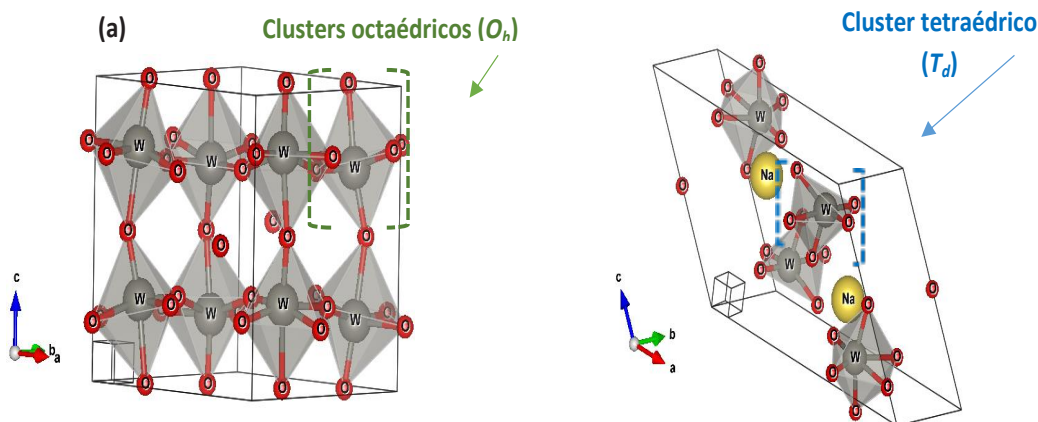


Figura 5: Espectros de Reflectância Difusa das amostras X1, X2 e X3.

A interação da radiação eletromagnética com os polimorfos, em solução aquosa, ocasionou o mecanismo de absorção do fóton de energia ($h\nu$), resultando, portanto, na formação de buracos (h^+) na BV, como também, na excitação de elétrons (e^-) para a Banda de Condução (BC). Este processo permite que o oxigênio diluído na solução capture os elétrons dispostos na BC, e as moléculas de água, sejam oxidadas pelos buracos gerados na BC, gerando radicais hidroxilos ($OH^\bullet$) na solução e impedindo a recombinação (MAIA et al., 2014).

Os defeitos promovidos no interior dos cristais, seja pela existência de vacâncias dos oxigênios nos clusters ou pelo efeito dopante promovido pelos átomos



de prata ancorados na superfície dos cristais, levou ao aumento da eficiência catalítica, acrescido nas amostras, na seguinte relação: $X1 < X2 < X3$. Concordando com o

aumento da percentagem de prata nas amostras e diminuição do *gap*.

A eficiência catalítica da amostra X1 diminuiu a performance no tempo próximo de 90 minutos de reação, observando mediante análise, que o máximo de absorção da banda de absorção, tornou-se praticamente constante após os 80 minutos de atividade.

O valor do *band gap* da amostra X1 (2,57 eV), auxilia na interpretação do comportamento fotocatalítico, sugerindo, portanto, que a ausência de átomos de prata e menor nível de desordem no cristal, seja substancialmente menor ao comparado com os demais catalisadores, implicando na dificuldade de realizar o processo de recombinação na estrutura interna do cristal.

As amostras X2 e X3, denotaram perfil fotocatalítico diferenciado, com diminuição maior do máximo de absorção da banda do cromóforo quando comparados com a amostra X1, verificando para a amostra X3, que no tempo de 50 minutos houve o total desaparecimento do máximo de absorção, destacando-se como um catalisador de alta eficiência.

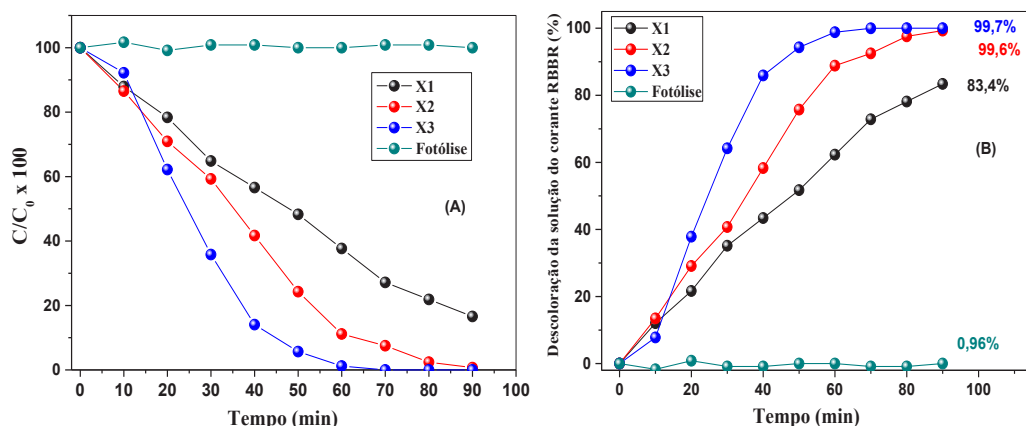


Figura 6: Evolução do perfil de fotodegradação do corante RBBR em função do tempo (A) e (B), catalisados pelas amostras X1, X2 e X3.

Os valores de *gap* das amostras X2 (2,53 eV) e X3 (2,30 eV) corroboram com as informações provenientes da performance na atividade catalítica, devido à facilidade de realizar o processo de excitação dos elétrons da BV para a BC proporcionado pela presença de defeitos nos clusters octaédricos $[WO_8]$ e tetraédricos $[WO_4]$ (FELTRIN et al., 2013).

A eficiência na fotodegradação do corante foi estudada tomando como modelo cinético as reações de pseudo-primeira ordem, descritas pelo modelo Lagmuir-Hishelwoold (LH) (QAMAR et al., 2009). Analisando o gráfico, observa-se que a linearidade obtida entre os pontos sugere a maior aproximação de reações do tipo pseudo primeira ordem com reações de primeira ordem propriamente ditas.

(CAVALCANTE et al., 2012)

O tempo de meia vida ($t_{1/2}$) das reações estudadas foram calculadas a partir do emprego da Equação 1, plotando-se um gráfico $-\ln C/C_0$ versus tempo, obtendo o coeficiente angular do *fitlinear* que melhor ajusta os pontos, onde este, corresponde à constante de velocidade aparente (k_{ap}) da reação.

$$-\ln(C/C_0) = -k_{ap} t_{1/2} \quad [1]$$

Onde, C_0 correspondem a concentração inicial do corante RBBR ($t = 0$ min), C a concentração do corante RBBR em diferentes tempos (10, 20, 30, 40, 50...90, min). Os valores de constante de velocidade aparente e tempos de meia vida para as reações catalisadas encontram-se dispostos na Tabela 2.

Tabela 2: Valores de K_{ap} , $t_{1/2}$ para as reações catalisadas pelas amostras X1, X2 e X3.

Amostra	$k_{ap} \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$
X1	6,2	110,9
X2	35,0	19,8
X3	58,0	11,9

Os resultados, dispostos na Tabela 2, tornam possível verificar que o valor de k_{ap} para a amostra X1 é a menor dentre todas as amostras, obtendo, portanto, a menor taxa de eficiência catalítica. O maior valor da constante k_{ap} foi verificado para a amostra X3. Os resultados contribuem consequentemente no maior $t_{1/2}$ para a amostra X1 e o menor para a amostra X3.

O valor de k_{ap} e $t_{1/2}$ para a amostra X2 foram próximos dos valores obtidos para a amostra X3, justificados pela proporção das fases cristalinas e percentagem de incremento de átomos de prata na superfície dos catalisadores, serem muito próximos nas duas amostras, resultando, portanto, na pouca diferença quanto à atividade catalítica.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em vista aos resultados apresentados, pode-se inferir na eficiência da síntese proposta, que mediante as caracterizações, estrutural e elemental por DRX e FRX, respectivamente, identificou-se as fases de WO_3 , com sistema monoclinico e $Na_2W_4O_{13}$ com estrutura triclinica. As caracterizações vibracionais por FTIR e RAMAN, confirmaram a presença dos principais modos ativos das estruturas.

O estudo óptico por Reflectância Difusa foi de grande importância para compreensão dos mecanismos de excitação e recombinação nos clusters dos materiais estudados.

A atividade catalítica das amostras revelou que o aumento da quantidade de prata na superfície das estruturas e a presença de defeitos promovidos pela síntese realizada por ultrassom, contribuíram na performance de degradação do RBBR, obtendo o melhor resultado para a amostra X3, com tempo de meia vida de 11,9 min.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) da Universidade Federal do Piauí, pelo suporte físico. Ao Laboratório de Raios X (LRX), da Universidade Federal do Ceará e todo o grupo coordenado pelo Professor Dr. José Marcos Sasaki, pelas medidas de DRX e FRX. Ao Laboratório de Materiais do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais (LABMAT) do IFPI, pelo suporte físico. Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas pela contribuição no interesse na pesquisa, extensão e aperfeiçoamento profissional do quadro docente.

REFERÊNCIAS

CAVALCANTE, L.S.; LONGO, V.M.; SCZANCOSKI, J.C.; ALMEIDA, M.A.P.; BATISTA, A.A.; VARELA, J.A.; ORLANDI, M.O.; SIU LI, M. Eletronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO_4 crystals. **CrysEngComm**, v. 14, p. 853-868, 2012.

DÍAZ-REYES, J.; DORANTES-GARCÍA, V.; PÉREZ-BENITEZ, A.; BALDERAS-LÔPES, J.A. Obtaining of films of tungsten trioxide (WO_3) by resistive heating of a tungsten filament. **Superficies y Vacío**, v. 21, n. 2, p. 12-17, 2008.

FELTRIN, J.; SARTOR, M.N.; NONI JUNIOR, A.; BERNARDI, A.M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J.A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmicas**, v. 59, p.620-632, 2013.

HAMEED, A.; ISMAIL, I.M.I.; ASLAM, M.; GONDAL, M.A. Photocatalytic conversion of methane into methanol: Performance of silver impregnated WO_3 . **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 327-335, 2014.

HARRELKAS, F.; PAULO, A.; ALVES, M.M.; EL KHADIR, L.; ZAHARRA, O.; PONS, M.N.; VAN DER ZEE, F.P. Photocatalytic and combined anaerobic-photocatalytic treatment of

textile dyes. **Chemosphere**, v. 72, p. 1816-1822, 2008.

HORSLEY, J.A.; WACHS, I.E.; BROWN, J.M.; VIA, G.H.; HARDCASTLE, F.D. Structure of surface Tungsten Oxide species in the WO₃/Al₂O₃ supported oxide system from x-ray absorption Near-edge Spectroscopy and Raman spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry**, v. 91, p. 4014-4020, 1987.

KUMAR, V.; KUMARI, S.; KUMAR, P.; KAR, M.; KUMAR, L. Structural analysis by rietveld method and its correlation with optical properties of nanocrystalline zinc oxide. **Advance Materials Letters**, v. 6, n. 2, p. 139-147, 2015.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES S.G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, 78-82, 2002.

LI, J.; LIU, J.; ZHU, Z.; ZHANG, G.; ZOU, T.; ZOU, Z.; ZHANG, S.; ZENG, D.; XIE, C. A full-sunlight-driven photocatalyst with super long-persistent energy storage ability. **Scientific Reports**, v. 3, p. 1-6, 2013.

LUCAS, M.; JEREMIAS, P.F.P.T.; ANDREAUS, J.; BARCELLOS, I.O.; PERALTA-ZAMORA, P. Reutilização de efluente de tingimentos de fibras acrílicas pós-tratamento fotoeletroquímico. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1362-1366, 2008.

MACIEL, A.P.; LONGO, E.; LEITE, E.R. Dióxido de estanho nanoestruturado: Síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 855-862, 2003.

MAIA, C.G.; OLIVEIRA, A.S.; SAGGIORO, A.M.; MOREIRA, J.C. Optimization of the photocatalytic degradation of commercial azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. **Ract Kinet Mech Cat**, v. 113, p. 305-320, 2014.

MATAI, I.; SACHDEV, A.; DUBEY, P.; KUMAR, S.U.; BHUSHAN, B.; GOPINATH. Antibacterial activity and mechanism of Ag-ZnO nanocomposite on *S. aureus* and GFP-expressing antibiotic resistant *E. coli*. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 115, p. 359-367, 2014. v. 113, p.

NAIK, A.J.T.; WARWICK, M.E.A.; MONIZ, S.J.A.; BLACKMAN, C.S.; PARKIN, I.P.; BINIONS R. Nanostructured tungsten oxide gas sensors prepared by electric field assisted aerosol assisted chemical vapour deposition. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 1827-1833, 2013.

PANDEY, N.K.; TIWARI, K.; ROY, A.; Ag Doped WO₃ Nanomaterials as Relative Humidi-

ty Sensor. **IEEE Sensors Journal**, v. 11, n. 11, p. 1-4, 2011.

PELOSI, B.T.; LIMA, L.K.S.; VIEIRA, M.G.A. Removal of the synthetic dye Remazol Brilliant Blue R from textile industry wastewaters by biosorption on the macrophyte *Salvinia natans*. **Brazilian Journal of chemical Engineering**, v. 31, n.4, p. 1035-1045, 2014.

QAMAR, M.; GONDAL, M.A.; YAMANI, Z.H. Synthesis of highly active nanocrystalline WO₃ and its application in laser-induced photocatalytic removal of a dye from water. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 1980-1984, 2009.

ROCHA, O.R.S.; NASCIMENTO, G.E.; CAMPOS, N.F.; SILVA, V.L.; DUARTE, M.M.M.B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

SAQUIB, M.; TARIQ, M.A.; HAQUE, M.M.; MUNEEB, M. Photocatalytic degradation of disperse blue 1 using UV/TiO₂/H₂O₂ process. **Journal of Environmental Management**, v. 88, p. 300-3006, 2008.

SHAPOVALOV, V.I.; LAPSHIN, A.E.; GARGARIN, A.G.; EFIMENKO, L.P. Chemical composition and crystal structure of tungsten oxide films. **Glass Physic and Chemistry**, v. 40, n. 5, p. 553-569, 2014.

SILVA, W.L.; LANSARIN, M.A.; MORO, C.C. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 382-386, 2013.

SUBASH, B.; SENTHILRAJA, A.; DHATSHANAMURTHI, P.; SWAMINATHAN, M.; SHANTHI, M. Solar active photocatalyst for effective degradation of RR 120 with dye sensitized mechanism. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 115, p. 175-182, 2013.

ZHAI, H.J.; KIRAN, B.; CUI, L.F.; LI, X.; DIXON, D.A.; WANG, L.S. Electronic Structure and Chemical Bonding in MOn- and MOn Clusters (M = Mo, W; n = 3-5): A Photoelectron Spectroscopy and ab Initio Study. **Journal American Chemistry Society**, v. 126, p. 14134-14141, 2004.

ZHANG, L.; WANG, W.; SUN, S.; JIANG, D. Near-Infrared light photocatalysis with metallic/semiconducting HxWO₃/WO₃ nanoheterostructure in situ formed in mesoporous template. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 168, p. 9-13, 2015.