

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Programa de Pós- Graduação em Química



Tese de Doutorado

**FILMES FINOS DE ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO OBTIDOS POR
ANODIZAÇÃO: ESTRUTURA E PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES E
FOTOCATALÍTICAS**

Nadja Berenice Dias da Costa

Pelotas, 2015.

Nadja Berenice Dias da Costa

FILMES FINOS DE ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO OBTIDOS POR
ANODIZAÇÃO: ESTRUTURA E PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES E
FOTOCATALÍTICAS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Pelotas como
requisito parcial para à obtenção do título de
Doutor em Química.

Orientador: Prof^a Dr^a Irene Teresinha Santos Garcia

Pelotas, março de 2015.

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

C837f Costa, Nadja Berenice Dias da

Filmes finos de óxido de tungstênio obtidos por anodização : estrutura e propriedades fotoluminescentes e photocatalíticas / Nadja Berenice Dias da Costa ; Irene Teresinha Santos Garcia, orientadora. — Pelotas, 2015.

173 f. : il.

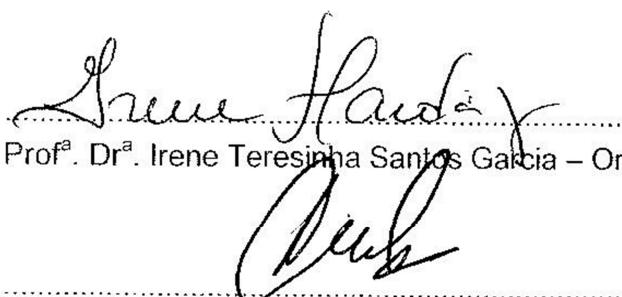
Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, 2015.

1. Filmes de óxido de tungstênio. 2. Anodização. 3. Fotoluminescência. 4. Photocatálise. I. Garcia, Irene Teresinha Santos, orient. II. Título.

CDD : 535.355

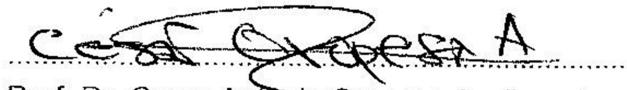
A banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado intitulada **"Filmes finos de óxido de tungstênio obtidos por anodização: estrutura e propriedades fotoluminescentes e photocatalíticas"**, de autoria de Nadja Berenice Dias da Costa.

Banca examinadora:

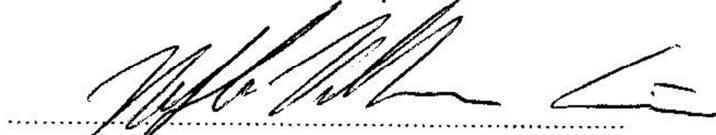


.....
Prof. Dr. Irene Teresinha Santos Garcia – Orientadora – IQ/UFRGS

.....
Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov – IF/UFRGS



.....
Prof. Dr. Cesar Antonio Oropesa Avellaneda – CDTEC / UFPel



.....
Prof. Dr. Neftali Lenin Villarreal Carreño – CDTEC / UFPEL



.....
Prof. Dr. Eliana Weber de Menezes – IQ/UFRGS

Dedico este trabalho ao meu marido Luiz Fernando que caminhou lado a lado comigo e minhas filhas Janaina e Luna que compreenderam meu esforço e dedicação para que fosse possível a conclusão deste trabalho.

Agradecimentos

Agradeço primeiro a DEUS, que me deu força nesta caminhada.

Agradeço ao Instituto Federal Sul – Rio – Grandense, à coordenadoria do curso de química e aos colegas, pelo apoio recebido para a realização deste trabalho.

Agradeço aos órgãos MCTI/CNPq/MEC/CAPES ([CNPq/552197/2011-4](#) — Casadinho/Procad) e PROPESQ/UFRGS ([2012-7314](#)) pelo suporte financeiro.

Agradeço a minha orientadora prof^a Dr^a Irene Teresinha Santos Garcia pela confiança, companheirismo, parceria, competência e responsabilidade que tornaram este trabalho possível.

Ao prof. Dr. André Gundel e ao prof. Dr. Eduardo Ceretta, do Laboratório de Física da UNIPAMPA, pelo suporte nas análises de microscopia de força atômica e espectroscopia Raman.

Ao prof. Dr. Henri Boudinov e ao aluno Guilherme Sombrio, do Instituto de Física da UFRGS, pela ajuda nos experimentos de fotoluminescência.

Ao prof. Dr. Marcelo Barbalho, do Instituto de Física da UFRGS, pelo suporte nas análises de reflectância difusa e elipsometria.

Ao prof. Dr. Claudio Radtke, do Instituto de Química da UFRGS, por disponibilizar equipamentos e auxiliar nas análises de difração de Raios-X.

Ao aluno do Instituto de Química da UFRGS, Gabriel Pires, pela ajuda nas análises de fotocatálise.

Aos meus colegas do Instituto de Química da UFRGS, Júlia Pazzinato, pelo carinho e pelo auxílio nas análises de microscopia eletrônica de varredura e ao Diego Moura, colega querido e atencioso. Sentirei falta dos nossos cafés.

Agradeço ao meu marido, Luiz Fernando, por ter se mantido firme ao meu lado me dando o suporte necessário e indispensável. Agradeço as minhas filhas Janaina, que sempre acreditou em mim e Luna, tão pequena e sabendo compreender esta fase de tantas renúncias.

Costa, Nadja Berenice Dias da. Filmes finos de óxido de tungstênio obtidos por anodização: estrutura e propriedades fotoluminescentes e photocatalíticas. 2015. 173p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas – RS.

RESUMO

Filmes finos de óxido de tungstênio foram obtidos através da técnica de anodização, conduzida sob tensão constante. Inicialmente foi investigada a redução da concentração do NaF; a hipótese que o NaCl em solução aquosa, que sob tensão apropriada produz Cl₂, H₂ e solução alcalina, levaria à formação óxidos porosos inspirou a investigação da substituição do NaF por NaCl. O fluoreto de sódio, mesmo em menores concentrações que as apresentadas na literatura, produziu filmes nanoestruturados, com elevada fotoluminescência (PL) entre 300 e 640 nm; o cloreto de sódio, mesmo em baixa concentração, promoveu a formação de filmes com excelente eficiência photocatalítica para degradação do corante alaranjado de metila, aumentando em até 168% a constante de velocidade em relação ao sistema não catalisado. Na segunda etapa, as condições de anodização em NaCl foram otimizadas através de uma matriz de planejamento fatorial 2⁴, tendo como variáveis: concentração de NaCl, presença de glicerol, tensão aplicada e tratamento térmico (300°C, 60 min). O parâmetro principal, que tem maior influência sobre a intensidade de PL, avaliada em 500 nm, é a concentração do eletrólito, sendo recomendada a menor concentração quando se deseja maximizar o rendimento de emissão. O tratamento térmico exerce a maior influência no tamanho de partícula, produzindo estruturas maiores, com texturas do tipo *noz*, predominantemente cristalinas. Os filmes não apresentaram desempenho photocatalítico satisfatório frente à degradação do azul de metileno. Os agentes modificadores Na₂HPO₄ e glicerol não apresentam efeito significativo na estruturação dos materiais. Os filmes não tratados termicamente apresentam estrutura granular, com diâmetros situados entre 46 e 120 nm, elevado conteúdo amorfo e, portanto, apresentam menores índices de refração que os tratados termicamente.

Palavras-chave: filmes de óxido de tungstênio, anodização, fotoluminescência, photocatálise

Costa, Nadja Berenice Dias da. Tungsten oxide thin films obtained by anodizing: structure, photoluminescent and photocatalytic properties. 2015. 173p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas – RS.

ABSTRACT

Tungsten oxide thin films were obtained by anodization, under constant voltage. Firstly, the reduction of the NaF concentration was investigated; the hypothesis that NaCl in aqueous solution, which under proper voltage produces gases H₂ and Cl₂ and alkaline solution, would lead to the formation of porous oxide, inspired the investigation of the NaF replacement by NaCl. Sodium fluoride, even in lower concentrations than that presented in literature, produced nanostructured films, with high photoluminescence (PL) intensity from 300 to 640 nm; sodium chloride, even in low concentration, promoted the formation of films with excellent photocatalytic efficiency for methyl orange dye degradation, increasing the rate constant up to 168% in relation to the uncatalysed system. In the second step, the anodization conditions in NaCl were optimized by a factorial design 2⁴ matrix, with variables: NaCl concentration, presence of glycerol, applied tension and thermal treatment (300°C, 60 min). The main parameter that influences the PL intensity, evaluated at 500 nm, is the electrolyte concentration and low concentration is recommended when the maximization of emission yielding is desired. Heat treatment exerts the greatest influence on the particle size, producing larger structures, with textures walnut type, predominantly crystalline. The films did not show satisfactory photocatalytic performance for methylene blue dye degradation. The modifying agents Na₂HPO₄ and glycerol do not present significant effects on structuring of these materials. Films not thermally treated presented granular structure with diameters between 46 and 120 nm, higher amorphous content and, therefore, present lower refractive indexes than those heat-treated.

Keywords: tungsten oxide films, anodization, photoluminescence, photocatalysis

Lista de figuras

Figura 1 - Absorção e emissão em um semicondutor de <i>gap</i> direto. Adaptado de [17]	26
Figura 2 - Estágios da recombinação indireta na transição não radiativa (E_F = energia do fônon). Adaptado de [17]	27
Figura 3- Correlações típicas entre as posições das bordas das bandas de energia do semicondutor e os potenciais de decomposição das espécies. a) estável; b) instável; c) estável contra a decomposição catódica; d) estável contra a decomposição anódica. Adaptado de [48]	32
Figura 4 - Banda de vários semicondutores em contato com eletrólito aquoso em pH = 1. Banda de condução (vermelho) e Banda de valência (verde). Adaptado de [49]	33
Figura 5- Diagrama de estrutura de bandas que apresenta um nível de doador, decorrente da configuração $5d^1$ de W^{V+} , entre a banda de valência (O^{2-}) e a banda de condução (W^{VI+} . Adaptado de [56]	37
Figura 6 – Representação genérica das etapas de reação em um eletrodo. Adaptado de [69]	40
Figura 7 – Esquematização do trabalho experimental	48
Figura 8 – Célula de anodização construída	51
Figura 9 - Esquema de anodização empregados nos estudos preliminares	52
Figura 10 - Esquema de anodização empregado no experimento	54
Figura 11 - Esquema da célula photocatalítica.....	60
Figura 12 - Micrografias dos filmes obtidos sob tensão de 60 V em: (a) $NaF\ 1,5 \times 10^{-1}\ mol\ L^{-1} + Na_2HPO_4\ 2,5 \times 10^{-1}\ mol\ L^{-1}$ / 45 minutos (6T1); (b) $NaF\ 1,5 \times 10^{-1}\ mol\ L^{-1}/\ 15\ minutos\ (9T1)$; (c) $NaF\ 1,5 \times 10^{-1}\ mol\ L^{-1} + Na_2HPO_4\ 2,5 \times 10^{-1}\ mol\ L^{-1} / 15\ minutos\ (10T1)$ em folha de W polida com lixa 400.....	63
Figura 13 - Imagem da distribuição superficial do filme obtido por anodização da folha de W em $NaF\ 1,5 \times 10^{-1}\ mol\ L^{-1} + Na_2HPO_4\ 2,5 \times 10^{-1}\ mol\ L^{-1}$ a 60 V e 45 minutos (6T1).	63
Figura 14 - Espectro XRD do WO_3 obtido por anodização para a amostra 6T1. (●) padrão WO_3 ortorrômbico; (*) padrão WO_3 triclínico	64
Figura 15 - Espectros de espalhamento Raman obtidos na região de alta energia dos filmes de óxido de tungstênio obtidos por anodização em: (a) $NaF\ 7 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}$	

(F1); (b) NaF 7×10^{-2} mol L $^{-1}$ (F2); (c) NaF 7×10^{-4} + Na ₂ HPO ₄ 1.5×10^{-1} mol L $^{-1}$ (F3); (d) NaF 7×10^{-2} + Na ₂ HPO ₄ 1.5×10^{-1} mol L $^{-1}$ (F4); (e) NaCl 7×10^{-4} mol L $^{-1}$ (F5). $\lambda = 632$ nm	66
Figura16 - Espectros de espalhamento dos filmes de óxido de tungstênio obtidos por anodização. (a) NaF 7×10^{-4} mol L $^{-1}$ (F1); (b) NaF 7×10^{-2} mol L $^{-1}$ (F2); (c) NaF 7×10^{-4} + Na ₂ HPO ₄ 1.5×10^{-1} mol L $^{-1}$ (F3); (d) NaF 7×10^{-2} + Na ₂ HPO ₄ 1.5×10^{-1} mol L $^{-1}$ (F4); (e) NaCl 7×10^{-4} mol L $^{-1}$ (F5)	67
Figura 17 - Micrografias dos filmes obtidos por anodização em NaF (a) 7×10^{-4} mol L $^{-1}$ (F1); (b) 7×10^{-2} mol L $^{-1}$ (F2).....	68
Figura 18 - Micrografias AFM e distribuições do tamanho das partículas dos filmes obtidos por anodização do tungstênio em NaF (a, b) 7×10^{-4} mol L $^{-1}$ (F1); (c, d) 7×10^{-2} mol L $^{-1}$ (F2)	69
Figura 19— Micrografias obtidas por MEV dos filmes obtidos por anodização na presença do agente modificador Na ₂ HPO ₄ $1,5 \times 10^{-1}$ mol L $^{-1}$ com NaF nas concentrações (a) 7×10^{-4} mol L $^{-1}$ (F3); (b) 7×10^{-2} mol L $^{-1}$ (F4).....	70
Figura 20 - Micrografia e distribuição do tamanho de particular dos filmes obtidos por anodização na presença de Na ₂ HPO ₄ $1,5 \times 10^{-1}$ mol L $^{-1}$ e NaF: (a, b) 7×10^{-4} mol L $^{-1}$ (F3); (c, d) 7×10^{-2} mol L $^{-1}$ (F4)	71
Figura 21 – MEV do filme obtido por anodização em NaCl a 7×10^{-4} mol L $^{-1}$ (F5)...	72
Figura 22 – Micrografia AFM (a) e distribuição do tamanho de partícula (b) para o filme obtido em NaCl 7×10^{-4} mol L $^{-1}$ (F5).....	72
Figura 23- Espectro de Reflectânciac Difusa em função do comprimento de onda (a) NaF 7×10^{-4} mol L $^{-1}$; (b) NaF 7×10^{-2} mol L $^{-1}$ (F2); (c) NaF 7×10^{-4} mol L $^{-1}$ + Na ₂ HPO ₄ $0,15$ mol L $^{-1}$ (F3); (d) NaF 7×10^{-2} + Na ₂ HPO ₄ $0,15 \times 10^{-1}$ mol L $^{-1}$ (F4); (e) NaCl e 7×10^{-4} mol L $^{-1}$ (F5).....	74
Figura 24 – Exemplo do cálculo do <i>band gap</i> para os filmes de óxido de tungstênio obtidos.....	75
Figura 25 - Espectro de fotoluminescência das amostras obtidas por anodização em: NaF 7×10^{-4} mol L $^{-1}$ (F1); NaF 7×10^{-2} mol L $^{-1}$ (F2); NaF 7×10^{-4} + Na ₂ HPO ₄ $1,5 \times 10^{-1}$ mol L $^{-1}$ (F3); NaF 7×10^{-2} + Na ₂ HPO ₄ $1,5 \times 10^{-1}$ mol L $^{-1}$ (F4); NaCl 7×10^{-4} mol L $^{-1}$ (F5).....	77

Figura 26 - Absorbância como função de comprimento de onda para o sistema corante AM / H ₂ O ₂ após irradiação na presença de filme fino WO ₃ (amostra 5). Temperatura de análise: 25 °C, do instante inicial a 20 minutos de irradiação	78
Figura 27- a) Gráfico concentração versus tempo de reação a 25 °C para os sistemas compostos por AM/iniciador, na presença de luz e os filmes de óxido de tungstênio F1 (□), F2 (□), F3 (+), F4 (*) e F5 (★). b) Gráfico ln (C/C ₀) versus tempo de reação a 25 °C para os sistemas compostos por AM/iniciador, na presença de luz (·) e na presença de luz e os filmes de óxido de tungstênio F1 (□), F2 (·), F3 (+), F4 (*) and F5 (★).....	80
Figura 28– Estruturas tipo noz mostrando a dimensão axial (a) e longitudinal (b)	84
Figura 29 - AFM das amostras obtidas com NaCl 5 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ a 15 V: a) 1E4 (sem glicerol); b) 3E4 (com glicerol); c) 1E4TT (sem glicerol e tratamento térmico);d) 3E4TT (com glicerol e tratamento térmico).	86
Figura 30 - AFM das amostras obtidas com NaCl 5 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ a 30 V: a) 5E4 (sem glicerol); b) 7E4 (com glicerol); c) 5E4TT (sem glicerol e tratamento térmico);d) 7E4TT (com glicerol e tratamento térmico).	87
Figura 31 - AFM das amostras obtidas com NaCl 5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ a 15 V: a) 2E4 (sem glicerol); b) 4E4 (com glicerol); c) 2E4TT (sem glicerol e tratamento térmico);d) 4E4TT (com glicerol e tratamento térmico).	88
Figura 32 - AFM das amostras obtidas com NaCl 5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ a 30 V: a) 6E4 (sem glicerol); b) 8E4 (com glicerol); c) 6E4TT (sem glicerol e tratamento térmico); d) 8E4TT (com glicerol e tratamento térmico).	89
Figura 33 – Difratograma da folha de W (a) e do filme obtido por anodização em NaCl 5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ a 15 V (2E4) (b).....	93
Figura 34 – Difratograma dos filmes obtido por anodização e XRD padrão para: (a) NaCl 5 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ a 15 V(1E4) ; (b) NaCl 5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ / Glicerol a 15 V(4E4); (c) NaCl 5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ a 30 V(6E4). (*) padrão da Fase ortorrômbica (PDF 81-0558).94	
Figura 35 – Difratograma do filme obtido por anodização e XRD padrão para: (a) NaCl 5 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ / Glicerol, 15 V (3E4); (b) NaCl 5 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , 3 V (5E4); (c) NaCl 5 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ / Glicerol, 30V (7E4); (d) NaCl 5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ / Glicerol, 30 V (8E4). (*)padrão da fase monoclinica (PDF 88-0545	95
Figura 36- Difratograma dos filmes obtidos por anodização e XRD padrão para: (a) NaCl 5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ ,15 V (1E4TT); (b) NaCl 5 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ /glicerol (3E4TT), 15 V;	

(c) NaCl 5×10^{-3} mol L ⁻¹ / Glicerol (4E4TT?); (d) 5×10^{-4} mol L ⁻¹ , 30 V (5E4TT); (e) NaCl 5×10^{-3} mol L ⁻¹ / glicerol, 30 V (8E4TT?). (*) Fase monoclinica (PDF 73 – 2182); (•) Fase hidratada (PDF 89 – 0758)	96
Figura 37- Difratograma dos filmes obtidos por anodização para: (a) Folha de W; (b) NaCl 5×10^{-3} mol L ⁻¹ , 30 V (6E4TT); (c) NaCl 7×10^{-4} mol L ⁻¹ / Glicerol, 30 V (7E4TT). (*) Padrão da fase monoclinica (PDF 88 – 0550).....	97
Figura 38- Espectro Raman para as amostras obtidas por anodização em: (a) NaCl 5×10^{-4} mol L ⁻¹ , 15 V(1E4); (b)NaCl 5×10^{-3} , 15 V (2E4); (c) 5×10^{-4} mol L ⁻¹ / Glicerol, 15 V (3E4); (d) NaCl 5×10^{-3} mol L ⁻¹ /Glicerol, 15 V (4E4); (e) NaCl 5×10^{-4} mol L ⁻¹ , 30 V (5E4); (f) NaCl 5×10^{-3} mol L ⁻¹ , 30 V (6E4); (g) NaCl 5×10^{-4} mol L ⁻¹ /Glicerol, 30 V (7E4); (h) NaCl 5×10^{-3} mol L ⁻¹ /Glicerol, 30 V (8E4)	100
Figura 39- Espectro Raman para as amostras obtidas por anodização em: (a) NaCl 5×10^{-4} mol L ⁻¹ , 15 V(1E4TT); (b)NaCl 5×10^{-3} , 15 V (2E4TT); (c) 5×10^{-4} mol L ⁻¹ / Glicerol, 15 V (3E4TT); (d) NaCl 5×10^{-3} mol L ⁻¹ /Glicerol, 15 V (4E4TT); (e) NaCl 5×10^{-4} mol L ⁻¹ , 30 V (5E4TT); (f) NaCl 5×10^{-3} mol L ⁻¹ , 30 V (6E4TT); (g) NaCl 5×10^{-4} mol L ⁻¹ /Glicerol, 30 V (7E4TT); (h) NaCl 5×10^{-3} mol L ⁻¹ /Glicerol, 30 V (8E4TT)	102
Figura 40 - Espectro de fotoluminescência das amostras obtidas por anodização em: NaCl 5×10^{-4} mol L ⁻¹ , 15 V(1E4); NaCl 5×10^{-3} , 15 V (2E4); 5×10^{-4} mol L ⁻¹ / Glicerol, 15 V (3E4); NaCl 5×10^{-3} mol L ⁻¹ /Glicerol, 15 V (4E4); NaCl 5×10^{-4} mol L ⁻¹ , 30 V (5E4); NaCl 5×10^{-3} mol L ⁻¹ , 30 V (6E4); NaCl 5×10^{-4} mol L ⁻¹ /Glicerol, 30 V (7E4); NaCl 5×10^{-3} mol L ⁻¹ /Gicerol, 30 V (8E4)	107
Figura 41– Fit do espectro de PL da amostra obtida por anodização em NaCl 5×10^{-4} mol L ⁻¹ , a 15 V (1E4) (os parâmetros de ajuste estão no Anexo B).	108
Figura 42 - Espectro de fotoluminescência das amostras obtidas por anodização após tratamento térmico a 300 °C em: NaCl 5×10^{-4} mol L ⁻¹ , 15 V(1E4TT); NaCl 5×10^{-3} , 15 V (2E4TT); 5×10^{-4} mol L ⁻¹ / Glicerol, 15 V (3E4TT); NaCl 5×10^{-3} mol L ⁻¹ /Gicerol, 15 V (4E4TT); NaCl 5×10^{-4} mol L ⁻¹ , 30 V (5E4TT); NaCl 5×10^{-3} mol L ⁻¹ , 30 V (6E4TT); NaCl 5×10^{-4} mol L ⁻¹ /Gicerol, 30 V (7E4TT); NaCl 5×10^{-3} mol L ⁻¹ /Gicerol, 30 V (8E4TT).	110
Figura 43 - Absorbância como função do comprimento de onda, após irradiação, a 25 °C, para: a) sistema composto pelo corante AZMET/H ₂ O ₂ ; b) sistema composto pelo corante AZMET/ H ₂ O ₂ na presença de filme fino de óxido de tungstênio (1E4TT)	113

Figura 44- Fit de primeira ordem a 25 °C para os sistemas compostos por AZMET/iniciador (●), AZMET/iniciador na presença de luz (○) e na presença de luz e os filmes de óxido de tungstênio 1E4TT (▲), 2E4TT (Δ), 3E4TT (+), 4E4TT (×), 5E4TT (■), 6E4TT (□), 7E4TT (★) e 8E4TT (▲).....	114
Figura 45 – Processo redox para o óxido de tungstênio. (a) rota alternativa de elétrons do nível doador. Adaptado de [56].....	116

Lista de tabelas

Tabela 1 - Informações relativas à posição aproximada das bandas de energia para alguns semicondutores empregados como fotocatalisadores em solução aquosa com pH igual a 1. Adaptado de [50]	33
Tabela 2- Condições experimentais de eletrossíntese do óxido de tungstênio	44
Tabela 3 - Band gap óptico de diferentes filmes de óxido de tungstênio obtidos sob diferentes condições. Adaptada de [36]	46
Tabela 4 - Condições de anodização dos estudos preliminares (T1).....	53
Tabela 5 - Parâmetros das soluções da anodização do óxido de tungstênio a 60 V durante 30 minutos.....	55
Tabela 6- Fatores e níveis de controle do planejamento 2^4	56
Tabela 7 - Parâmetros utilizados na anodização da folha de tungstênio	57
Tabela 8 - Atribuições dos espectros	65
Tabela 9- Parâmetros AFM obtidos através do software GWYDDION para os filmes de óxido de tungstênio	73
Tabela 10 - Energia de para os filmes finos	76
Tabela 11- Degradação do AM a temperatura de 25 0C, na presença de H ₂ O ₂ e radiação UV (250 nm) com e sem filme fino de óxido de tungstênio; constante de ordem zero (KZ, calculada nos primeiros 5 minutos), constante de velocidade aparente de primeira o rdem (K _{ap} , calculado após 5 minutos de reação) e eficiência de degradação do AM nos primeiros 10 minutos (E ₁₀).....	81
Tabela 12 - Características morfológicas e estruturais referentes à rugosidade, diâmetro de grão e espessura dos filmes em NaCl.....	83
Tabela 13 – Características morfológicas e estruturais referentes à rugosidade, tamanho das estruturas formadas pelo arranjo dos grãos e espessura dos filmes após o tratamento térmico.....	85
Tabela 14 – Análise do planejamento fatorial 2^4 tendo como parâmetro de resposta o tamanho de partícula (TP).....	91
Tabela 15 – Tamanho do cristalito, coeficiente de textura, ângulo de difração e planos de orientação preferencial para os filmes obtidos por anodização em NaCl .99	99
Tabela 16- Atribuições para as bandas verificadas no espectro Raman para os filmes obtidos por anodização sem tratamento térmico.....	101

Tabela 17– Atribuições para as bandas verificadas no espectro Raman para os filmes submetidos ao tratamento térmico	103
Tabela 18– Dados relativos ao índice de refração (η) em 300 nm, 550 nm e 800 nm, coeficiente de extinção (k_e) e <i>band gap</i> para os filmes obtidos em NaCl	105
Tabela 19– Dados relativos ao índice de refração (η) em 300 nm, 550 nm e 800 nm e coeficiente de extinção (k_e) para os filmes obtidos em NaCl submetidos ao tratamento térmico	105
Tabela 20 - Planejamento fatorial 2^4 tendo como resposta a intensidade de fotoluminescência.....	112
Tabela 21 - Degradação do AZMET a temperatura de 25 °C, na presença de H ₂ O ₂ e radiação UV (250 nm) com e sem filme fino de óxido de tungstênio; constante de velocidade aparente de primeira ordem (K _{ap} , calculado após 40 minutos de reação) e eficiência de degradação do AZMET no tempo de 40 minutos (E ₄₀) (pH 8,0).....	115

Abreviaturas

UV/vis = radiação ultravioleta/visível

BV = banda de valência

BC = banda de condução

XPS = espectroscopia de fotoelétrons

E_g = band gap

EPH = eletrodo padrão do hidrogênio

NHE = eletrodo normal de hidrogênio

MO = matéria orgânica

SC = semicondutor

K = constante de equilíbrio

k = constante de velocidade

O = espécie reduzida

R = espécie oxidada

$n e^-$ = número de elétrons

E^0 = potencial de redução

MEV = microscopia eletrônica de varredura

XRD = difração de raios X

AFM = microscopia de força atômica

PA = para análise

AM = alaranjado de metila

AZMET = azul de metileno

PL = fotoluminescência

k_{ap} = constante de velocidade aparente

C_0 = concentração inicial do corante

C_t = concentração do corante em função do tempo

CT = coeficiente de texturização

N = número de picos de difração analisados

$I_{(hkl)}$ = intensidade do pico de difração na amostra

$I_{o(hkl)}$ = intensidade do pico de difração do padrão

B (FWHM) = largura a meia altura do pico mais intenso do difratograma

K = coeficiente de extinção

α = coeficiente de absorção

η = índice de refração

E_α = efeito primário e secundário das varáveis no planejamento fatorial

Filmes finos de óxido de tungstênio obtidos por anodização: estrutura e propriedades fotoluminescentes e photocatalíticas

Sumário

Lista de figuras	9
1–INTRODUÇÃO.....	21
2- OBJETIVOS	23
2.1. OBJETIVO PRINCIPAL.....	23
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3 – REVISÃO DA LITERATURA: ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO.....	25
3.1. Propriedades do óxido de tungstênio	29
3.1.1. Propriedades fotoluminescentes	29
3.1.2. Propriedades photocatalíticas do óxido de tungstênio	30
3.2. Obtenção do óxido de tungstênio por anodização.....	38
3.2.1. Crescimento de filmes	41
3.2.3. Estado da arte da obtenção de WO_3 por anodização	43
4 - METODOLOGIA	48
4.1. Materiais utilizados	50
4. 2. Estudos preliminares	50
4.2.1. Preparo do substrato	51
4.2.2. Preparação dos filmes.....	52
4.3. OBTENÇÃO DE FILMES EM MENORES CONCENTRAÇÕES DE ELETRÓLITO (NaF E NaCl)	53
4.3.1. Preparo do substrato	54
4.3.2. Preparação dos filmes de óxido de tungstênio.....	54
4.4. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OBTENÇÃO DOS FILMES EM NaCl ATRAVÉS DE PLANEJAMENTO FATORIAL	55
4.4.1. Preparo do substrato	55

4.4.2. Preparação dos filmes de óxido de tungstênio	56
4.5. Caracterização dos filmes obtidos	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1. Resultados e discussão dos estudos preliminares	62
5.2. Resultados e discussão do experimento da seção 4.3.....	65
5.2.1. Espectroscopia Raman	65
5.2.2. Caracterização da morfologia dos filmes.....	67
5.2.2.1. Filmes sintetizados em NaF sem a presença do agente de modificação Na ₂ HPO ₄	67
5.2.2.2. Efeito da adição do agente modificador Na ₂ HPO ₄ sobre a morfologia dos filmes.....	69
5.2.2.3. Morfologia dos filmes obtidos em NaCl.....	71
5.2.3. Características ópticas dos filmes	73
5.2.4. A caracterização do comportamento de fotoluminescência	76
5.2.5. Atividade photocatalítica.....	78
5.3. Resultados e discussão do experimento relativo à otimização das condições de obtenção dos filmes em NaCl	82
5.3.1 Caracterização morfológica.....	82
a) Efeito da presença do glicerol na morfologia dos filmes em amostras com menor concentração do eletrólito.....	85
b) Efeito da presença do glicerol na morfologia dos filmes obtidos em maior concentração do eletrólito	87
5.3.2. Caracterização da estrutura cristalina por difração de raios X para amostras obtidas em NaCl	92
5.3.3. Espectroscopia Raman	99
5.3.4 Caracterização óptica dos filmes.....	103
5.3.5 Comportamento fotoluminescente dos filmes obtidos	106

5.3.6 Atividade fotocatalítica dos filmes submetidos ao tratamento térmico.....	113
6 - CONCLUSÕES	117
REFERÊNCIAS	120
ANEXOS.....	131

1–INTRODUÇÃO

Óxidos de metais de transição têm sido amplamente investigados principalmente por sua aplicação em processos catalíticos que envolvem a absorção de radiação na faixa do ultravioleta/visível (UV/vis) do espectro eletromagnético. Esse processo envolve a interface entre o semicondutor e o material a ser transformado. Esses semicondutores, também atuam como fotocatalisadores e têm sido amplamente investigados, sendo que os principais focos de investigação são a esterilização de ambientes [1], degradação de poluentes orgânicos [2] e produção de hidrogênio a partir da decomposição da água.

Semicondutores como sulfeto de cádmio (CdS), óxido de estanho (SnO_2), óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO_2) são utilizados como fotocatalisadores[1]. Os sistemas fotocatalíticos formados por dióxido de titânio (TiO_2) estão entre os sistemas mais estudados e são bem conhecidos [3-6] .

Recentemente os óxidos de tungstênio tem recebido muita atenção devido ao seu pequeno *band gap* (~2,5 - 3,1 eV) o que possibilita que sua atividade fotocatalítica ocorra também com absorção da radiação na região visível do espectro [7]. Além disso, as lacunas fotogeradas apresentam um elevado poder de oxidação.

Estudos com os óxidos de tungstênio de diferentes estequiometrias, WO_x (onde x varia de 2 a 3) são recentes e visam, principalmente, a sua aplicação em janelas eletrocrônicas e fotocrônicas e em sistemas fotocatalíticos [8, 9].

A modificação do WO_x , por metais, como Pt, produz melhora significativa na eficiência fotocatalítica sob irradiação de luz visível [10]. A dopagem química com disprósio melhora o desempenho do semicondutor na absorção de luz e na atividade fotocatalítica. A dopagem desse óxido com zinco [11] abaixo de 2% (em mol) aumenta sua capacidade de absorção de radiação UV, porém acima dessa concentração de dopante é verificada uma diminuição na absorção de luz.

A obtenção de filmes de óxido de tungstênio por eletrodeposição e investigação da sua ação na degradação fotocatalítica do pentaclorofenol foi estudada por Guo e colaboradores [12]. O rendimento de fotocatálise produzido por

estas estruturas, que apresentaram a forma de nanobastões, foi de 17,2%, e mostraram maior eficiência quando comparadas com arranjos de nanotubos de TiO_2 , que apresentaram um rendimento de 12,3%. Este dado mostra a importância da realização de estudos que busquem aprimorar o desempenho desses sistemas photocatalíticos.

A degradação do azul de metileno com o uso de WO_3 na forma de nanoplacas e nanobastões, obtidos pelo método hidrotérmico convencional e por reação hidrotérmica em microondas, respectivamente mostrou que a área superficial específica dos filmes e a porosidade das estruturas, exerce influência sobre a eficiência de degradação do photocatalisador [13].

O trabalho desenvolvido nesta tese tem como objetivo a obtenção de nanoestruturas auto-organizadas de WO_3 através do aperfeiçoamento da produção desses pela técnica de anodização com o uso de menores quantidades de eletrólitos que os apresentados na literatura.

No Capítulo 2 serão explicitados os objetivos do trabalho; no Capítulo 3 será apresentada uma revisão da literatura com foco nas propriedades de semicondutor do óxido de tungstênio; no Capítulo 4 será apresentada a metodologia desenvolvida; no Capítulo 5 serão abordados os resultados e discussões e o Capítulo 6 apresenta as conclusões.

2- OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO PRINCIPAL

Este estudo visa à obtenção de filmes finos de óxido de tungstênio através da técnica de anodização de folhas desse metal utilizando um eletrólito economicamente mais viável, menos agressivo e em concentração menor que os valores relatados na literatura. O uso do cloreto de sódio como eletrólito em água, sob tensão apropriada, produz por eletrólise cloro e hidrogênio e uma solução básica. A hipótese é que estes fatores levem à formação de filmes porosos de óxido de tungstênio com melhores propriedades fotocatalíticas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Construir e testar uma célula eletroquímica para utilização na anodização do tungstênio;
- Aperfeiçoar e adaptar os parâmetros de anodização (concentração do eletrólito, diferença de potencial (ddp), aplicada entre os eletrodos e tempo), ao substrato utilizado;
- Comparar o desempenho do cloreto de sódio como eletrólito frente ao fluoreto de sódio, relatado amplamente na literatura, na anodização do tungstênio;
- Investigar a influência de agentes modificadores que aumentam (Na_2HPO_4) e diminuem (glicerol) a condutividade elétrica do meio na obtenção de estruturas com menor tamanho de grão;
- Desenvolver uma matriz de planejamento fatorial para um experimento considerando quatro fatores de controle com dois níveis, concentração do eletrólito de trabalho, presença do agente modificador, ddp aplicada e tratamento térmico;
- Realizar a caracterização estrutural dos filmes obtidos;

- Determinar as propriedades ópticas desses filmes.
- Caracterizar o desempenho dos filmes sintetizados como fotocatalisadores na degradação do alaranjado de metila e azul de metileno e o comportamento fotoluminescente dos mesmos.

3 – REVISÃO DA LITERATURA: ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO

Um semicondutor é caracterizado por apresentar a banda de menor energia (totalmente preenchida) chamada de banda de valência (BV) e a banda de maior energia (desocupada) chamada de banda de condução (BC) sendo a diferença de energia entre elas chamada de *band gap* [14]. Esses apresentam a diferenças de energia entre banda de valência e banda de condução menores materiais isolantes e maiores que os condutores. Esta característica ocasiona uma maior mobilidade de elétrons e, consequentemente, resulta em maior condutividade elétrica [15].

Quando um semicondutor absorve energia superior à sua energia de band gap, um elétron migra da banda de valência para a banda de condução gerando um par elétron-lacuna (e^-/ h^+) ou exciton. Os elétrons podem retornar da banda de condução para a banda de valência através de dois tipos de transição: transição direta ou transição indireta. Para que ocorra recombinação deve haver conservação de energia e momentum.

No semicondutor de *gap* direto, a região de menor energia da banda de condução e a de maior energia da banda de valência ocorrem no mesmo ponto do espaço recíproco com mesmo valor de vetor de onda, havendo conservação do momentum. Nele, as transições eletrônicas só envolvem fótons (transições radiativas), por este motivo, os portadores possuem uma probabilidade de transição muito maior.

Quando o elétron recombina-se com um buraco da banda de valência (Figura 1), perde seu excesso de energia pela emissão de um fóton de freqüência ν , com energia igual à energia de *gap* do semicondutor (recombinação radiativa) [16], que pode ser calculada pela seguinte equação:

$$E_g = h\nu \quad (1)$$

E_g = energia de *gap* do semicondutor;

$h = 6,626 \times 10^{-34}$ J. s;

ν = freqüência do fóton emitido.

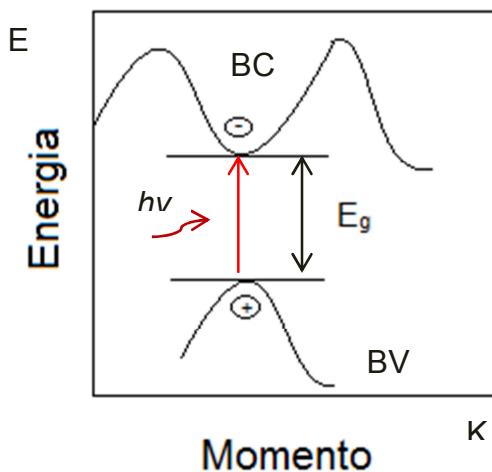


Figura 1 - Absorção e emissão em um semicondutor de *gap* direto. Adaptado de [17]

Assim, semicondutores de *gap* direto podem ser utilizados como dispositivos emissores de luz.

No semicondutor de *gap* indireto, a transição de elétrons entre a energia mais alta da banda de valência e o e a mais baixa da banda de condução, ocorre num vetor de onda $k \neq 0$, ou seja, em diferentes pontos da zona de Brillouin (Figura 2). Isso envolve uma mudança de momento do portador e, portanto, a transição só ocorrerá, se envolver um fóton de energia[18] $h\nu$ e $k \approx 0$ e um fônon com energia $h\nu Q \ll h\nu$ que contribui com pouca energia, mas com muita transferência de momento [19].

$$E_g = h\nu + h\nu Q \quad (6)$$

E_g = energia de *gap* do semicondutor;

$h = 6,626 \times 10^{-34}$ J. s;

ν = freqüência do fóton emitido.

Q = vetor de onda do fônon emitido correspondente à diferença de k entre o topo da banda de valência e a parte inferior da banda de condução

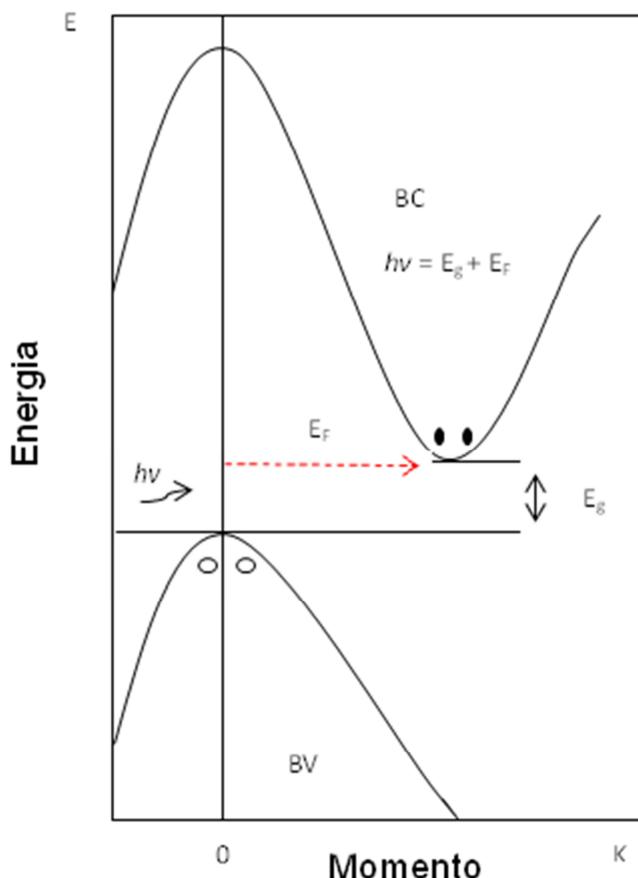


Figura 2 - Estágios da recombinação indireta na transição não radiativa (E_F = energia do fônon). Adaptado de [17]

O óxido de tungstênio é um semicondutor do tipo n, possui um *band gap* (E_g) indireto, e tem uma energia de *band gap* que varia, dependendo da estrutura, de 2,6 a 3,4 eV. Possui banda de valência formada por orbitais O $2p^4$ e banda de condução formada por orbitais W $5d^0$ [20]. Neste caso, a blindagem do núcleo não é favorecida devido à ausência de elétrons de valência 5d e a energia de ligação do nível W (4f) é maior no WO₃ do que no tungstênio metálico. Se existir uma vacância de oxigênio, aumenta a densidade eletrônica de átomos adjacentes de tungstênio, aumentando a blindagem de seu núcleo e, o nível de energia 4f terá uma energia de ligação menor [21, 22].

O tungstênio apresenta vários estados de oxidação, de -II ao mais estável, +VI. Na forma de óxido, os estados de oxidação do tungstênio variam de +IV (WO₂)

a +VI (WO_3)[23]. No estado totalmente oxidado ($\text{W}^{\text{VI}+}$), existe a predominância do modo de coordenação octaédrica (WO_6), em que o átomo de tungstênio encontra-se situado no centro do octaedro rodeado por seis átomos de oxigênio dispostos nos cantos. A estrutura de WO_3 ideal teria simetria, tipo ReO_3 , cúbica, mas na estrutura real, os átomos de tungstênio são deslocados do centro do octaedro, resultando na ocorrência de pequenas distorções que dão origem a diferentes fases cristalinas. Estas distorções são dependentes da temperatura e da quantidade de impurezas [24].

O óxido de tungstênio pode facilmente se tornar deficiente em oxigênio (WO_{3-x}). Quando a proporção entre o oxigênio e o tungstênio diminui, existe a tendência à formação de vários óxidos com diferentes estequiometrias, como o $\text{WO}_2(\text{W}_4\text{O}_8)$, $\text{WO}_{2,72}(\text{W}_{18}\text{O}_{49})$, $\text{WO}_{2,90}(\text{W}_{20}\text{O}_{58})$, $\text{WO}_{2,96}(\text{W}_{25}\text{O}_{74}$ e $\text{W}_{50}\text{O}_{148}$), $\text{WO}_{2,95}(\text{W}_{40}\text{O}_{118})$ [25, 26].

Também é possível a obtenção de óxidos de tungstênio hidratados que possuem ligações W – O organizadas de tal forma que origina uma espécie $[\text{W} - \text{O}_6]$ octaédrica, com moléculas de água ligadas ao átomo central de W [27].

Tal como outros óxidos metálicos, transições de fase de cristal WO_3 podem ter lugar durante um tratamento térmico. Para o óxido de tungstênio, na forma de *bulk*, a estabilidade de fase ocorre nas seguintes faixas de temperatura: [28] monoclinica II ($\varepsilon\text{-WO}_3$) < - 43 ° C, triclinico ($\delta\text{-WO}_3$) de - 43°C a 17°C, monoclinica I ($\gamma\text{-WO}_3$) de 17°C a 330°C, ortorrômbica ($\beta\text{-WO}_3$) de 330°C a 740°C, tetragonal ($\alpha\text{-WO}_3$) > 740°C.

Estas transições de fase têm sido relatadas como sendo parcialmente reversíveis. Quando submetidos à alta temperatura, o óxido de tungstênio transforma-se em outras fases cristalinas (geralmente tetragonal e ortorrômbica), porém geralmente é incapaz de reter estas fases alternadas quando retorna para a temperatura ambiente [29].

A sequência de transição de fase de cristais de WO_3 , em princípio, é acompanhada por uma mudança na Eg, como nos níveis ocupados dos estados alterados W5d. O WO_3 amorfó, com a estrutura mais distorcida, normalmente possui um Eg da ordem de aproximadamente 3,25 eV, enquanto que o WO_3 monoclinico, em forma de *bulk*, tem sido relatado por mostrar um Eg típico de ≈ 2,62 eV à temperatura ambiente[30]. Em WO_3 nanoestruturados, o *band gap* aumenta com a

redução do tamanho do grão [31]. Essas observações estão em conformidade com o que já havia sido relatado, com valores de *band gap* para filmes de WO_3 amorfos na faixa de 3,25 – 3,41 eV e para fimes policristalinos, 2,6 – 2,9 eV [32].

Alterações na composição da camada superficial do óxido podem ser provocadas pela remoção do oxigênio a partir da superfície, sob iluminação e formação de planos cristalográficos de cisalhamento.

O *band gap* dos materiais depende das condições de preparação: filmes cristalizados depositados por *sputtering* tiveram E_g de 2,9 eV [33]; filmes obtidos por pulverização catódica (*sputtering*), apresentaram um *band gap* que variou $3,0 < E_g < 3,4$ eV; os filmes produzidos por deposição química de vapor revelaram um *band gap* de 3,0 - 3,2 eV, para filmes com menor espessura, e de 2,5 – 2,9 eV para filmes mais espessos [34]; Para os filmes de óxido de tungstênio obtidos por anodização, foram relatados E_g s que variaram entre 3,05 e 3,73 eV [35]. Filmes com E_g elevados apresentaram uma estrutura hexagonal. Filmes anódicos cristalinos com estrutura monoclinica, triclinica, e ortorrômbica com diferentes graus de hidratação, exibiram valores de E_g que variaram entre 2,55 e 2,79 eV [36, 37].

3.1. Propriedades do óxido de tungstênio

O óxido de tungstênio se caracteriza por apresentar propriedades eletrocrônicas e fotocrônicas. Filmes de WO_3 formam uma camada funcional e o óxido é conhecido como material inteligente. A capacidade de mudar de coloração com a incidência de luz ou de um campo elétrico são algumas das propriedades mais estudadas [38, 39].

Neste trabalho serão enfocadas duas outras propriedades desse material, as propriedades fotoluminescentes e photocatalíticas.

3.1.1. Propriedades fotoluminescentes

A fotoluminescência ocorre quando um par elétron - lacuna libera um fóton ao se recombinar[40]. É uma emissão radiativa e, desta forma, a fotoluminescência é um fenômeno típico de semicondutores de *gap* direto. Apesar do óxido de tungstênio ser um semicondutor de *gap* indireto, estudos mostram que a emissão nesses semicondutores pode ser aumentada quando se trabalha com sistemas nanoestruturados. Assim os excitons são confinados espacialmente nas

nanoestruturas, favorecendo o processo de recombinação radiativa. A presença de nanoestruturas tem sido reportada como responsável pelo confinamento quântico. Esse fenômeno parte do princípio da incerteza de Heisenberg, (impossibilidade de se conhecer precisamente momentum e posição de uma partícula). Assim, se com o confinamento o par e^-/h^+ tem diminuída sua incerteza na posição e aumentada no momentum. Isso faz com que a transição radiativa possa acontecer. Outro mecanismo de recombinação radiativa em semicondutores de gap indireto é atribuído à recombinação entre estados de interface, ou seja, entre um par e^-/h^+ de uma nanoestrutura com matriz em que está imbebido [41].

3.1.2. Propriedades fotocatalíticas do óxido de tungstênio

A primeira referência, incluindo o termo "fotocatálise" como título foi publicado em 1964 [42, 43], em um estudo sobre a oxidação do monóxido de carbono em superfícies iluminadas de óxido de zinco.

A fotocatálise pertence ao grupo dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) [44]. Esses processos oxidativos avançados envolvem a formação de espécies reativas capazes de oxidar a matéria orgânica, são formados com ou sem presença de radiação e ocorrem em sistemas homogêneos ou heterogêneos.

A fotocatálise difere da catálise convencional quanto ao modo de ativação do catalisador que ocorre através da absorção de um fóton [45] e se baseia na separação de cargas na superfície do semicondutor induzida pela irradiação. O processo se inicia com a incidência de um fóton com energia $h\nu$ igual ou superior à energia do band gap do semicondutor [44, 46].

O par elétron-lacuna pode sofrer recombinação, dissipando energia como calor, ou reagir com espécies em solução. Um fotocatalisador é um semicondutor que pode estar na forma de pó ou filme e os reagentes em fase gasosa, fase líquida ou solução aquosa [44, 47].

Os pares elétron - lacuna originam sítios redutores e oxidantes capazes, respectivamente, de catalisar reações químicas, podendo oxidar compostos orgânicos a CO_2 e H_2O e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes. O radical hidroxila é um forte agente oxidante ($E^\circ = +2,8$ V vs eletrodo padrão de hidrogênio (EPH)) capaz de promover a mineralização de diversos

compostos orgânicos e podem ser formados a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador [29].

Nos últimos anos, o interesse científico na aplicação da fotocatálise de semicondutores em áreas ambientais, tem crescido exponencialmente. A vantagem da utilização de um semicondutor num processo photocatalítico reside no fato de que a diferença de potencial necessário para a degradação dos grupos orgânicos presentes, provém do próprio catalisador heterogêneo ao ser irradiado. Os semicondutores também possuem, geralmente, baixo custo, são atóxicos, podem ser utilizados por longos períodos sem perder substancialmente sua atividade photocatalítica e, após o uso, suas partículas podem ser recuperadas por filtração, centrifugação ou por imobilização em leito fluidizado, podendo ser utilizadas por ciclos catalíticos repetidos[46]. No caso de filmes finos suportados, a simples remoção do substrato do meio elimina estas etapas.

A figura 3 compara o potencial da banda de valência e de condução do semicondutor com o potencial das reações de oxidação e redução das espécies adsorvidas em pH 1.

Na situação demonstrada na Figura 3a, o potencial da reação de decomposição redutiva (decomposição catódica por elétrons) e o potencial de decomposição oxidativa (decomposição anódica) encontram-se no interior da banda de condução e da banda de valência, respectivamente. Sob estas condições, o semicondutor não pode fornecer elétrons ou lacunas com energia suficiente para conduzir as reações de decomposição. Para que isso ocorra, o material semicondutor deve ser polarizado por uma tensão aplicada externamente, que acumula os portadores majoritários. A situação mais encontrada é a da Figura 3c, na qual o nível de Fermi, para a decomposição anódica por lacunas, localiza - se no interior da abertura do *band gap*, enquanto o nível de Fermi para a decomposição catódica situa-se no interior da banda de condução. Nesta condição, o material é estável contra a decomposição catódica, sendo necessário a aplicação de tensão externa ou iluminação. A situação da Fig.3d é equivalente a Fig.3c para um semicondutor do tipo p que é estável contra fotodecomposição anódica porque a energia de Fermi para decomposição anódica se localiza dentro da faixa de energia da banda de valência [48].

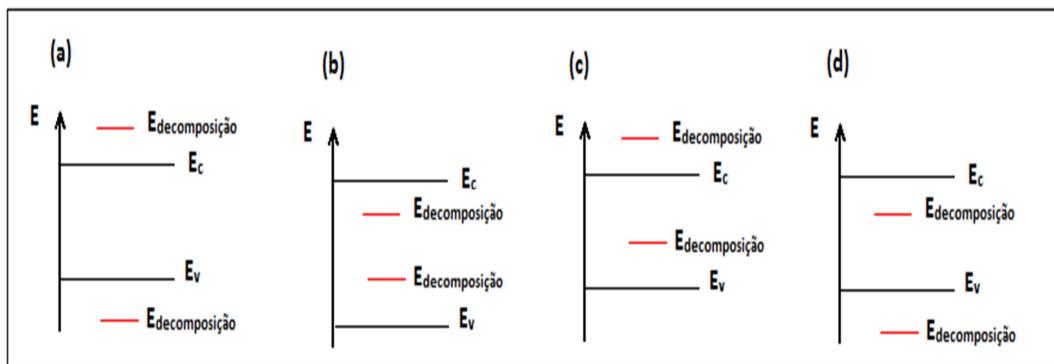


Figura 3- Correlações típicas entre as posições das bordas das bandas de energia do semicondutor e os potenciais de decomposição das espécies. a) estável; b) instável; c) estável contra a decomposição catódica; d) estável contra a decomposição anódica. Adaptado de [48]

As propriedades photocatalíticas de semicondutores inorgânicos dependem fortemente da estrutura de banda eletrônica. Por exemplo, (Figura 4), o potencial da banda de condução do WO_3 é maior que o potencial de redução do par redox $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ (eletrodo normal de hidrogênio - NHE), possuindo maior ação oxidante, não sendo adequado para promover reações de redução da água a H_2 . A banda de valência do WO_3 tem potencial maior que o potencial de redução do par $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ (Figura 4), fazendo com que esse material photocatalítico, seja capaz de fotooxidar a água [29]. Além disso, o elevado potencial da banda de valência faz com que esse semicondutor seja capaz de oxidar uma vasta gama de compostos orgânicos.

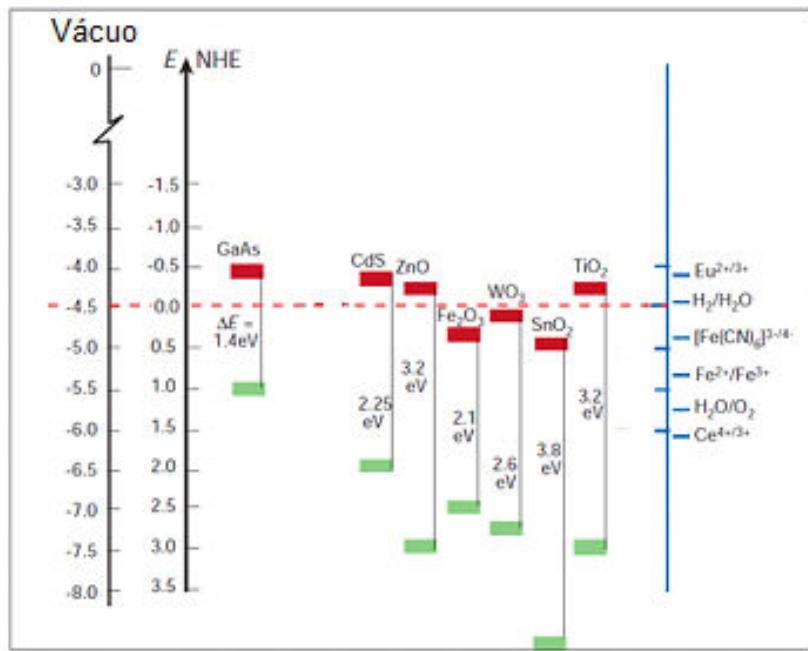


Figura 4 - Banda de vários semicondutores em contato com eletrólito aquoso em pH = 1. Banda de condução (vermelho) e Banda de valência (verde). Adaptado de [49]

Informações semelhantes às da Figura 4, relativas às posições de banda para alguns semicondutores encontram-se na Tabela 1. A Tabela 1 mostra, por exemplo, que o TiO₂, devido ao seu grande *band gap*, absorve apenas na parte ultravioleta do espectro solar.

Tabela 1 - Informações relativas à posição aproximada das bandas de energia para alguns semicondutores empregados como photocatalisadores em solução aquosa com pH igual a 1. Adaptado de [50]

Semicondutor	Potencial de redução BV (V)	Potencial de redução BC (V)	Bandgap (eV)	E Bandgap λ (nm)
TiO ₂	+ 3,1	- 0,1	3,2	387
SnO ₂	+ 4,1	+ 0,3	3,9	318
ZnO	+ 3,0	- 0,2	3,2	387
WO ₃	+ 3,0	+ 0,2	2,8	443

Em comparação com o TiO₂, material photocatalítico mais estudado, o WO₃ possui a vantagem de permitir que radiações até a região azul do espectro visível

possam ser aproveitadas [29] e sua energia de *band gap* pode ser alterada com variações na cristalinidade na faixa de aproximadamente 2,6 a 3,4 eV. Também possui notável estabilidade em ambientes ácidos, o que o torna um candidato em potencial para o tratamento de água contaminada por ácidos orgânicos [51].

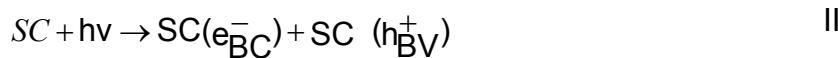
A atuação de um semicondutor na degradação de contaminantes orgânicos pode ocorrer por duas rotas distintas, denominadas fotocatálise direta ou fotocatálise indireta (ou assistida) [52]:

a) Fotocatálise direta: ocorre quando a molécula orgânica a ser degradada é oxidada diretamente na superfície do photocatalisador. O modelo mais aceito é o modelo de *Langmuir – Hinshelwood* que postula que a lacuna do semicondutor é aprisionada por uma molécula orgânica (MO) adsorvida na superfície desta, formando um estado de radical reativo (MO^+_{ads}). Esta poderá ser neutralizada por recombinação com um elétron da banda de valência ou ser degradada em moléculas menores, conforme representações a seguir:

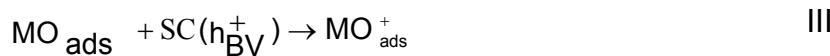
- Adsorção/dessorção de molécula orgânica (MO) ao semicondutor (SC) de equilíbrio de Langmuir:



- Fotoexcitação do photocatalisador:



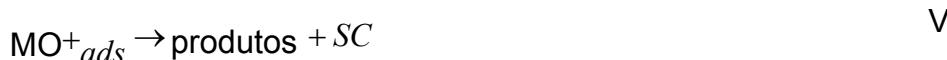
- Aprisionamento da lacuna pela molécula adsorvida:



- Decaimento do estado reativo:



- Reação química:



Neste modelo, a velocidade das reações fotocatalíticas pode ser expressa como:

$$v = \frac{kKC}{(1+KC)} \quad (3)$$

Em que v é a velocidade da reação;

K é a constante de equilíbrio do processo adsorção - dessorção;

C é a concentração da espécie a ser degradada (no meio reacional);

k é a constante de velocidade da reação.

Para fornecer elevada eficiência fotocatalítica, fotocatalisadores devem manter elevados valores de K e valores de k. A constante de velocidade de reação, k, pode estar estreitamente relacionada com a densidade de separação espacial de carga dos pares elétron - lacuna gerados na superfície. K é correlacionado com a eficiência de ligação, ou o número de sítios ativos e está estreitamente relacionada com a microestrutura da superfície do fotocatalisador [53].

A fotocatálise é baseada na dupla aptidão do fotocatalisador para adsorver os reagentes simultaneamente, e para absorver os fótons com energia maior que a energia de *band gap*, sendo que os principais parâmetros que regulam essas cinéticas são: a massa do catalisador, o comprimento de onda da radiação, a concentração inicial (ou pressão) do reagente, o fluxo radiante e a temperatura [54].

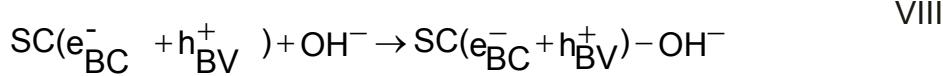
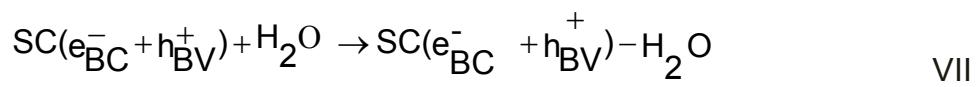
b) Fotocatálise indireta ou assistida: A degradação ocorre através da formação de espécies intermediárias na superfície do semicondutor pode ainda ter as etapas descritas pelas reações a seguir [55]:

- Excitação do semicondutor

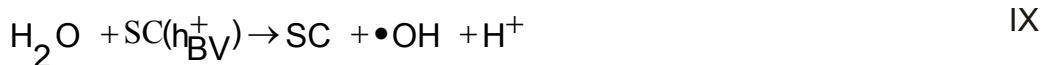


VI

- Adsorção na do auxiliar da degradação no catalisador



- Reação entre a lacuna da BV e as espécies adsorvidas



O óxido de tungstênio apresenta um mecanismo para a degradação de poluentes, onde o tungstênio se apresenta em estados de oxidação mistos. O $\text{W}^{\text{VI}+}$ é um forte oxidante e é facilmente reduzido a $\text{W}^{\text{V}+}$, considerando a estrutura de banda do WO_3 como parcialmente reduzido (Figura 5). Um nível de doadores surge a partir da configuração de 5d^1 de $\text{W}^{\text{V}+}$, entre a banda de valência (O^{2-}), e a banda de condução ($\text{W}^{\text{VI}+}$) o que torna o semicondutor WO_3 , um agente oxidante. A redução do $\text{W}^{\text{VI}+}$ para $\text{W}^{\text{V}+}$ preenche o nível dos doadores e faz com que o óxido apresente cor amarela, devido à absorção de luz com energias na faixa de 2,8 - 3,0 eV. As transições do nível doador para a banda de condução (1,8 - 1,9 eV) correspondem à cor azul [56].

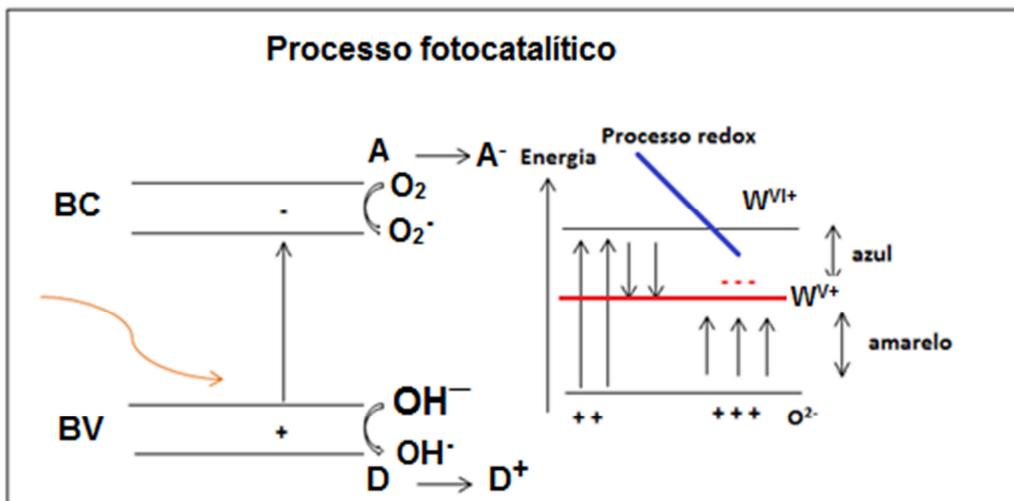


Figura 5- Diagrama de estrutura de bandas que apresenta um nível de doador, decorrente da configuração $5d^1$ de W^{V+} , entre a banda de valência (O^{2-}) e a banda de condução (W^{VI+}). Adaptado de [56]

Alguns desafios devem ser enfrentados para maximizar o rendimento photocatalítico. A recombinação e^-/h^+ limita o rendimento quântico que poderia ser atingido neste processo. Este problema pode ser minimizado pela utilização de estratégias que incluem a da utilização de aceitores de elétrons na solução contendo o poluente, modificação do óxido com íons [57].

Para que a eficiência no processo photocatalítico seja aumentada, os pesquisadores estão atuando em modificações na estrutura do óxido de tungstênio para minimizar a recombinação e aumentar o aproveitamento da radiação visível, bem como adição de doadores de elétrons à solução e aplicação de potencial ao semicondutor (neste caso o photocatalisador é um eletrodo). A inserção de metais de transição nos óxidos de semicondutores diminui a probabilidade de recombinação do par e^-/h^+ , favorecendo processos photocatalíticos.

Outro aspecto que favorece um maior rendimento photocatalítico é o uso de um espectro maior de radiação. Se considerarmos que a radiação solar tem uma ampla gama de comprimentos de onda, quando se diminui o *band gap*, obtém-se um aproveitamento de uma faixa maior do espectro eletromagnético. Nesse sentido, um estudo sobre os efeitos da dopagem com átomos de Ni, Fe, V e Cr no dióxido de titânio, mostrou que os materiais implantados com íons metálicos modificaram seus valores de *band gap* para as regiões de menores energias, correspondendo ao comprimento de onda de luz visível, dependendo da quantidade e tipo dos íons metálicos implantados. Também foi observado que quanto maior o número de

elétrons presentes na última camada eletrônica do metal, menor é o comprimento de onda necessário para excitar um elétron da banda de valência [58].

Ainda visando diminuir o processo de recombinação de cargas na superfície de óxido, podem ser adicionadas espécies capazes de capturar os elétrons fotogerados e promovidos à banda de condução, tais como O₂ e H₂O₂ [59].

Outra alternativa para minimizar a recombinação de cargas consiste em aplicar um potencial externo ao semicondutor (que passa a se chamar fotoeletrodo). O potencial aplicado provoca um gradiente de potencial para o interior do filme do óxido, originando uma força que conduz elétrons e buracos fotogerados em direções opostas, inibindo sua recombinação [60].

3.2. Obtenção do óxido de tungstênio por anodização

Filmes de óxido de tungstênio podem ser obtidos por meio de várias técnicas que incluem processos químicos, tais como método sol-gel, síntese solvotérmica [61] e deposição química de vapor [59, 62-64], processos eletroquímicos tais como a anodização e a eletrossíntese [64] ou, ainda, processos físicos, como pulverização catódica e evaporação térmica [59, 65-67]. Nesta revisão será abordado o processo de anodização, que foi utilizado neste trabalho.

A produção anódica de filmes de óxido de tungstênio porosos com elevada área superficial e estabilidade em diferentes ambientes é considerada um método simples, eficiente e de baixo custo [62]. Além disso, a anodização de um metal como o W também permite o crescimento de nanoestruturas de óxidos cristalinos diretamente ligados ao metal, constituindo uma eficiente fonte de recolhimento de carga [63, 64]. As condições de anodização resultam em óxidos morfologicamente e estruturalmente modificados, o que influencia a resposta fotoeletroquímica dos filmes [68].

A anodização envolve uma interface sólido/solução que, em muitos casos, leva à transferência de cargas na superfície de um eletrodo até que os potenciais se igualem. Esta transferência pode ser catódica, em que uma espécie é reduzida pela transferência de elétrons do eletrodo, ou pode ser anódica em que uma espécie, em solução, é oxidada pela remoção de elétrons para o eletrodo, geralmente um metal ou semicondutor [69].

A corrente que flui através da solução eletrolítica depende do potencial aplicado e da condutividade da solução. O fluxo de cargas pode ser aumentado:

- adicionando-se ao banho, sais ou ácidos, pois melhoram a condutividade pelo aumento do número de transportadores de carga;
- aumentando - se a área dos eletrodos;
- diminuindo - se a distância entre os eletrodos e/ou aumentando - se a temperatura o que aumentará a mobilidade dos íons ocasionado um aumento da condutividade.

Em uma reação que ocorre no eletrodo do tipo $O + ne^- \rightarrow R$, O é a espécie que é reduzida para R e R é a espécie que é oxidada para O (Figura 6). As reações mais simples envolvem apenas a transferência de massa de um reagente para o eletrodo, a transferência de elétrons envolvendo espécies não adsorvidas e a transferência de massa do produto para o seio da solução.

A taxa da reação será controlada pela etapa que for mais lenta e a reação estará controlada ou por ativação (transferência de elétrons) ou por transporte (transporte de massa).

Os processos de transporte de massa, na ausência de agitação, ocorrem por difusão e estão envolvidos na reação global. A difusão é a etapa determinante se for o processo mais lento entre os processos parciais envolvidos na reação global do eletrodo. As substâncias consumidas ou formadas durante a reação no eletrodo são transportadas a partir da solução para a superfície do eletrodo e desta para a solução [70].

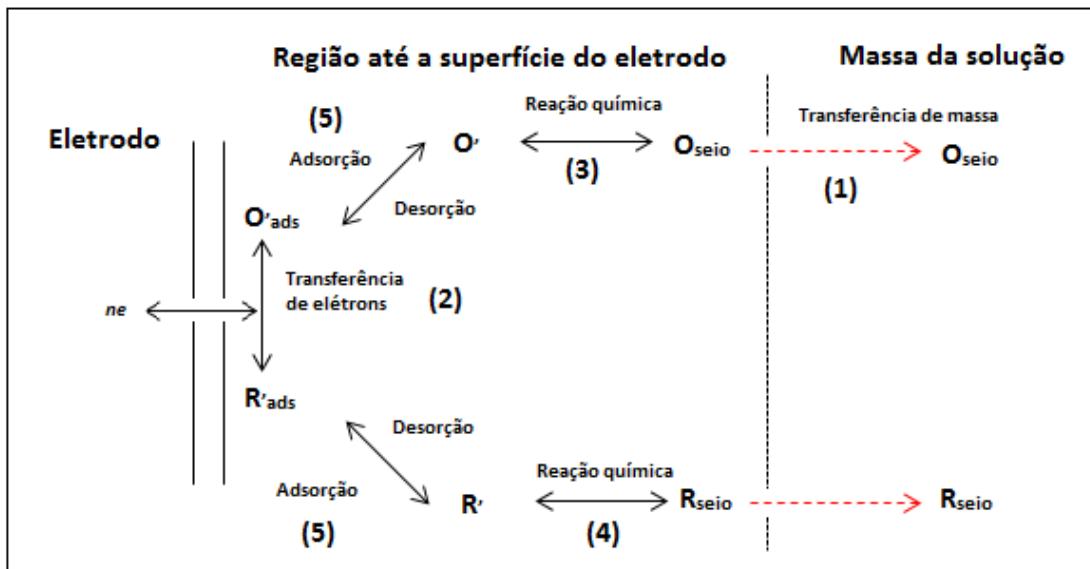


Figura 6 – Representação genérica das etapas de reação em um eletrodo. Adaptado de [69]

A anodização potenciostática é um processo que transforma, de forma controlada, por meio de aplicação de uma diferença de potencial entre o metal e um eletrodo de referência, a superfície do metal em óxido, aumentando a espessura da camada de óxido natural na superfície do metal, alterando a textura microscópica da superfície e alterando a estrutura cristalina do metal [29].

Para que a anodização possa ocorrer é necessário uma área anódica (local onde ocorrem as reações de oxidação), área catódica (local onde ocorrem as reações de redução), eletrólito (solução condutora ou condutor iônico que envolve simultaneamente o cátodo e o ânodo) e ligações elétricas entre o cátodo e o ânodo [71].

A célula de anodização pode conter os seguintes eletrodos:

- Eletrodo auxiliar (contra eletrodo): tem como função principal minimizar os erros causados pela resistência da célula no controle do potencial do eletrodo de trabalho. Para isto, ele deve ficar o mais próximo possível do eletrodo de trabalho. Geralmente utiliza-se platina (Pt), para que não ocorra deposição no contra-eletrodo.
- Eletrodo de trabalho: eletrodo em que os íons presentes na solução são oxidados ou reduzidos.

A fim de minimizar o fenômeno de migração dos íons eletroativos provocado pelo campo elétrico, torna - se necessário a adição de uma solução contendo uma alta concentração de eletrólito eletroquimicamente inerte, chamado eletrólito suporte que contribui para a formação de uma dupla camada compacta, o que limita a diferença de potencial na interface, reduzindo a resistência entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar. Esta solução, geralmente, tem concentração que varia de 0,01 a 1 mol L⁻¹ e deve ser no mínimo, cem vezes mais concentrada do que as espécies eletroativas, uma vez que este eletrólito é a principal fonte de espécies iônicas eletricamente condutoras [72].

c) Eletrodo de referência: tem como função fornecer ao sistema eletroquímico um potencial fixo e definido [73] e serve para controle do potencial da célula.

3.2.1. Crescimento de filmes

As condições ambientais a que os metais estão expostos podem tanto favorecer a dissolução do cátion metálico oxidado quanto a formação de um filme de uma segunda fase – geralmente um filme de óxido superficial, tridimensional e insolúvel (passivação). Estas duas reações são competitivas.

A reação envolvida na passivação pode ser dividida em etapas classificadas como faixa ativa, faixa de transição, faixa de pré - passivação e formação da camada passiva. Os mecanismos envolvidos, responsáveis por essa transição, incluem a adsorção química de oxigênio na interface, a coalescência de ilhas de óxido na superfície para formar um filme contínuo ou ainda a desidratação de um precursor óxido - hidróxido fino [74].

A reação de passivação pode ser favorecida quando o eletrólito é fortemente oxidante ou a densidade de corrente anódica é suficientemente alta.

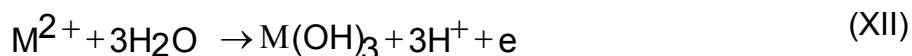
O conjunto das principais teorias de passivação existentes atualmente pode ser dividido em teorias de formação indireta e direta do filme.

a) Teoria de formação indireta do filme: tem como mecanismo fundamental a teoria clássica de dissolução – precipitação que considera que a nucleação do filme acontece em solução e após, o núcleo é depositado sobre o metal para formar o filme.

Segundo este modelo, inicialmente o mecanismo cinético é descrito pela dissolução metálica originando íons metálicos em solução. Em seguida, forma

hidróxido com água. A concentração desses íons metálicos, próxima ao eletrodo, aumenta na medida em que se aumenta a polarização anódica ou o tempo de polarização, de maneira que, atingindo-se a concentração de saturação, ocorre a precipitação de uma nova fase (hidróxido ou óxido) sobre a superfície do eletrodo. Essa nova fase impossibilita (filme sem poros) ou dificulta (filme com poros) o processo posterior de dissolução metálica. Finalmente esta reação é seguida pelo processo de crescimento do filme que consiste na desidratação do hidróxido.

A fase inicial de passivação, a reação no eletrodo é assumida como sendo de ativação controlada. Depois de certo tempo em passivação, controlada por difusão. Este modelo é eficaz para a passivação de metais em meios neutro ou básico. Esses processos podem ser geralmente simplificados de acordo com as seguintes equações para um metal que perde dois elétrons em meio aquoso, embora seja conhecido que os ânions em solução, especialmente os contendo espécie oxigênio, tomam parte na reação de passivação: [75]



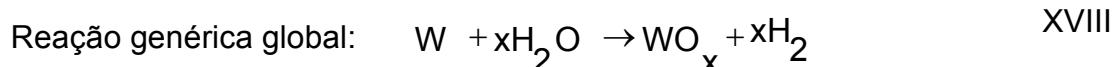
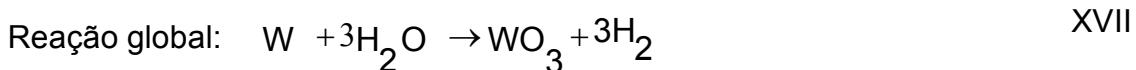
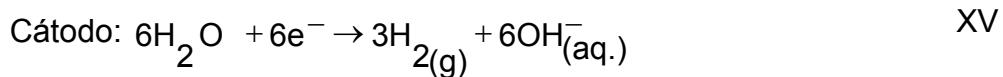
b) Teoria de formação direta do filme: considera que a nucleação do filme acontece diretamente na superfície do sólido metálico. A passivação acontece a partir de um mecanismo de reação em fase adsorvida à superfície do eletrodo, sem a passagem de espécies metálicas à solução [76]. Nessa situação, podem ser analisados dois casos extremos: teorias de formação de filmes não contínuos e teorias de formação de filmes contínuos [77].

As teorias de formação de filmes descontínuos são relacionadas à nucleação e ao crescimento dos filmes passivantes quando eles não cobriram completamente a superfície metálica e se caracterizam por, geralmente, considerar que o filme possui uma espessura constante.

As Teorias de formação de filmes contínuos estão relacionadas com a região de passividade, que é a região na qual a presença de um óxido superficial bloqueia as reações de corrosão [78]. Consideram que o filme de óxido cobre totalmente a superfície do metal.

3.2.3. Estado da arte da obtenção de WO_3 por anodização

As possíveis reações de oxidação e redução que ocorrem no processo de anodização em meio desaerado para o tungstênio são [79]:



Os principais trabalhos relatados na literatura mostram as condições de anodização com diferença de potencial constante, empregadas e as morfologias dos filmes de óxido de tungstênio obtidas são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2- Condições experimentais de eletrossíntese do óxido de tungstênio

Morfologia do filme	Eletrólito/Concentração	Voltagem aplicada (V)	Referência
Nanoporos	NaF 0,2%/ HF 0,3% (1: 1)	40 – 60	[12]
	NH ₄ F 0,5% / etilenoglicol	20 – 60	[80]
	(NH ₄) ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ + NH ₄ F 0,5 wt %	50	[81]
	Na ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ / 0,7 g NH ₄ F	20 – 60	[82]
	NaF 0,15 mol L ⁻¹	60	[83]
	NH ₄ F 1% em etilenoglicol e 2% H ₂ O	10	[84]
Nanoburacos e nanoporos	NH ₄ F 0,15 mol L ⁻¹ / glicerol	20 – 35	[68]
	NaF 0,15 mol L ⁻¹ / HF 5 x 10 ⁻² mol L ⁻¹	60	[68]
	NaF 0,15 mol L ⁻¹ / PEG 200: H ₂ O (40:60)	20	[85]
Agregados	NaF 0,15 mol L ⁻¹ / EG: H ₂ O(40:60)		
Nanotubos	Na ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ / NH ₄ F 0,5 wt%	40	[86]

Continuação da tabela 2 - Condições experimentais de eletrossíntese do óxido de tungstênio

Morfologia do filme	Eletrólito/Concentração	Voltagem aplicada (V)	Referência
	NaF 0,1 – 1,0 wt. %	20 – 60	[87]
Poros	H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ / NaF 0,5 % _{v/v}	40	[88, 89]
	NaF 2 x 10 ⁻² – 0,24 mol L ⁻¹	60	
Poros compactos	H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹	50	[90, 91]
Nanoporos compactos	NaF 0,15 mol L ⁻¹ Ácido oxálico 0,3 mol L ⁻¹	20 – 80 20 – 80	[89]
Nanoporos	H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ / HF 0 – 0,25 mol L ⁻¹	-	[92]
Nanoporos	HClO ₄ 10 ⁻² mol L ⁻¹ HClO ₄ 5 x 10 ⁻² mol L ⁻¹ NaClO ₄ 0,1 e 1 mol L ⁻¹	10 – 100	[93]
	Na ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ / 0,7 g NH ₄ F	20 – 60	[94]
Nanobolhas	NaOH 2-3 mol L ⁻¹	30-40	[95]

Estudos mostraram que a espessura do filme, a porosidade e a morfologia bem como o band gap podem ser otimizados por meio de controle correto dos parâmetros de anodização (Tabela 3) [96].

Tabela 3 - Band gap óptico de diferentes filmes de óxido de tungstênio obtidos sob diferentes condições. Adaptada de [36]

	Condições de oxidação anódica	<i>Band gap</i> óptico (eV)
Filmes tipo barreira	0,03mol L ⁻¹ NH ₃ PO ₄	3,05 ± 0,1
	0,03mol L ⁻¹ H ₃ PO ₄ TT= 350 °C/3h	2,75 ± 0,05
	0,03mol L ⁻¹ H ₃ PO ₄ TT= 350 °C/3 h	2,75 ± 0,05
	Fotoeletrólise/λ= 300 nm	
Camada porosa anidra	1mol L ⁻¹ HNO ₃ / 10 min	2,55 ± 0,05
	1 mol L ⁻¹ HNO ₃ / 10 min TT= 350 °C/3 h	2,55 ± 0,05
	1mol L ⁻¹ HNO ₃ / 10 min TT= 350 °C/3 h	2,55 ± 0,05
	Fotoeletrólise/λ= 380 nm	
	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ a 70°C/ 1h	
Camada porosa hidratada	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ a 70°C/ 1h TT= 350 °C/3 h	3,06 ± 0,1 2,6 ± 0,05
	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ a 70°C/ 1h TT= 350 °C/17 h	2,6 ± 0,05

A escolha do eletrólito desempenha um papel importante no comportamento fotoeletroquímico, na formação interfacial de duplas camadas e na condutividade

durante o processo de anodização [67]. O eletrólito suporte faz com que o efeito da migração de íons para a superfície do eletrodo seja minimizado desta forma, a alta condutividade é mantida, isso faz com que não ocorram mudanças bruscas na força iônica [65].

Durante a anodização, ocorre uma competição entre o crescimento contínuo e a dissolução química da camada de óxido formada. Se a anodização se dá sob um campo elétrico constante, a dissolução assistida ocorre devido ao crescimento de uma camada de óxido originada pela interação do metal com O^{2-} ou íons OH^- . O íon migra para a interface de metal / óxido e o campo elétrico da camada do óxido é gradualmente reduzido, aumentando a espessura do filme. À medida que o óxido tem sua espessura aumentada, as interações entre os íons e o metal diminuem dando lugar às interações na interface óxido/eletrólito, favorecendo a adsorção de espécies na forma de íons que se encontram em solução [66, 97].

Estudos mostraram que a utilização de eletrólito contendo o íon fluoreto originou filmes de óxidos de tungstênio nanoporosos que apresentaram bom desempenho fotoeletroquímico sendo que, o aumento da concentração destes íons em solução, levou à formação de uma estrutura em forma de rede, resultado do ataque às camadas de óxidos formadas [68, 84, 87, 98].

O pH do meio, também desempenha importante papel no controle das estruturas obtidas. Estudos realizados utilizando eletrólitos cujo pH do meio variou numa faixa de 0,3 - 13,5 mostraram que, em meio básico, a oxidação é seguida pela lenta dissolução do óxido [99]. Por outro lado, em meio ácido, a estabilidade do filme também está relacionada com a porosidade [64] e com a quantidade de água na camada de óxido (que pode promover a expansão da rede cristalina, a redução da estabilidade do filme e a rápida dissolução) [100].

A possibilidade de obtenção de óxido de tungstênio utilizando um eletrólito simples que produza um filme poroso foi investigada neste trabalho.

4 - METODOLOGIA

A metodologia empregada neste trabalho encontra-se resumida na Figura 7.

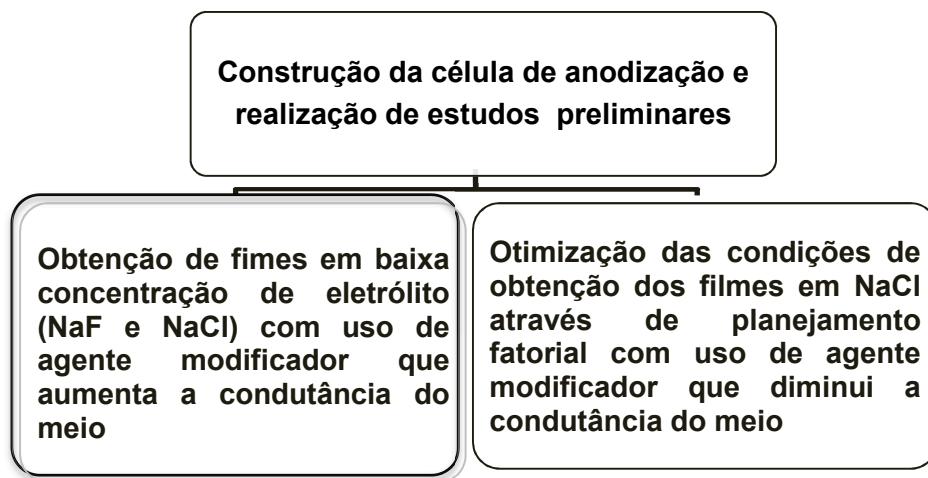


Figura 7 – Esquematização do trabalho experimental

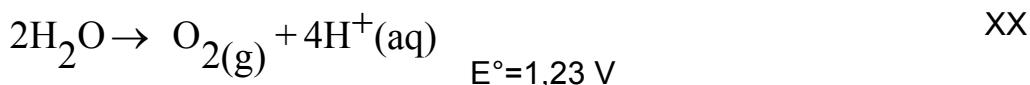
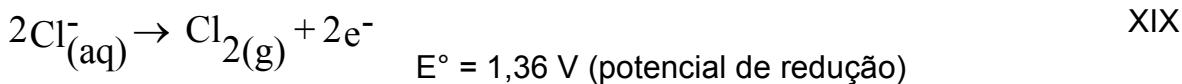
A primeira etapa do trabalho consistiu na construção de uma célula para anodização, seção 4.2, e na realização de estudos preliminares envolvendo diferentes condições de deposição tais como tempo, ddp, eletrólito, concentração com o objetivo de estabelecer condições experimentais mínimas que dessem origem a filmes finos e que não perfurassesem o substrato.

As duas etapas posteriores consistiram de dois conjuntos de experimentos descritos nas seções 4.3 e 4.4, sendo que na seção 4.3 comparou-se o desempenho do eletrólito NaCl frente ao NaF, amplamente reportado na literatura [12, 83, 87, 101] e investigou-se o uso do Na_2HPO_4 como agente modificador.

A seção 4.4 descreve um planejamento fatorial para aperfeiçoamento dos métodos de deposição utilizando como eletrólito o NaCl , como agente modificador, o glicerol e investigando o tratamento térmico.

O motivo para a escolha do NaCl como eletrólito é justificado a seguir. Numa solução aquosa de NaCl existem várias espécies presentes no meio possibilitando a ocorrência de diferentes reações anódicas e catódicas (assumindo eletrodo inerte):

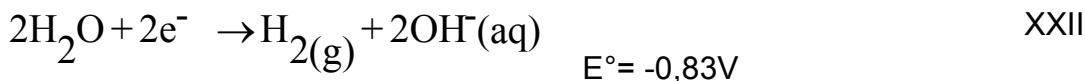
No ânodo são possíveis as seguintes reações:



Caso a reação XX ocorresse, haveria um aumento na concentração de íons H^+ no meio, o que faria com que o pH diminuisse após a anodização o que não foi verificado na prática. Portanto a reação que ocorreu no anodo é a reação XIX, já que se observou, juntamente com a anodização, a evolução de gás.

Quando um potencial suficientemente alto é aplicado, no ânodo, pode favorecer a oxidação do $\text{Cl}^-(\text{aq})$ produzindo $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ (reação XIX).

No cátodo as reações possíveis são:

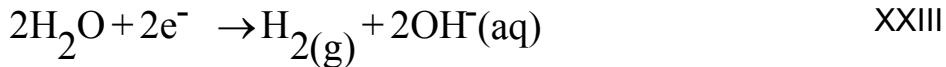


No catodo a reação XXI possui um potencial de redução muito baixo em relação as outras reações por este motivo, não é favorecida.

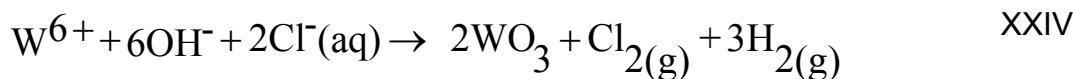
Durante a anodização observou-se intensa evolução gasosa com um leve aumento de pH levando a concluir que ocorreu a reação XXII.

Como a quantidade de moléculas de água presente no meio é maior que a concentração de íons H^+ , a reação catódica que ocorre é a de redução da H_2O (reação XXIII).

A reação global do processo pode ser descrita como:



Neste trabalho, a folha de tungstênio foi utilizada como ânodo que ao reagir com o produto da redução da água, resulta na formação de óxido de tungstênio com liberação gasosa.



A ocorrência desta reação faz com se obtenha óxido de tungstênio sobre a superfície da folha de tungstênio e nossa hipótese é que, devido à intensa evolução gasosa e o meio alcalino, seja favorecida a obtenção de um óxido com estrutura mais porosa.

4.1. Materiais utilizados

Todos os reagentes utilizados na preparação das soluções foram de grau analítico. Água deionizada pelo sistema Milli-Q (Millipore 18,2 MΩ cm⁻¹) na sua preparação.

Folha de tungstênio (*Sigma Aldrich*; 0,05mm de espessura, 99,95%) foi utilizada como substrato para a formação do filme de óxido. Antes de ser utilizada, a folha foi cortada (1 cm x 1cm).

Álcool isopropílico 99,7% ACS, álcool etílico ACS, acetona 99% ACS 99,5%, HNO₃ 65% Merck, Triton Sigma-Aldrich, Fluoreto de sódio (99,5% de pureza), fosfato dissódico anidro (99,99%, Suprapur), corante alaranjado de metila (Merck), peróxido de hidrogênio a 30% (*Sigma – Aldrich*), cloreto de sódio PA Merck 99,5% de pureza, glicerol PA Merck 99,5%, azul de metileno PA Merck.

4. 2. Estudos preliminares

A célula para anodização permite a produção de óxido com áreas de 0,19 cm².

A célula consiste em uma cuba de vidro com orifício para exposição do filme de W, de dois eletrodos utilizando uma placa de Pt como contra-eletrodo e folha de W como eletrodo de trabalho e uma fonte de alimentação dupla (*Instrutherm DC Power Supply FA - 3030*) conforme mostra a Figura 8.

As folhas de W são prensadas entre um anel definido na célula eletroquímica, deixando a área a ser oxidada exposta ao eletrólito e o contato elétrico foi localizado na parte de trás da amostra sobre uma placa de cobre.

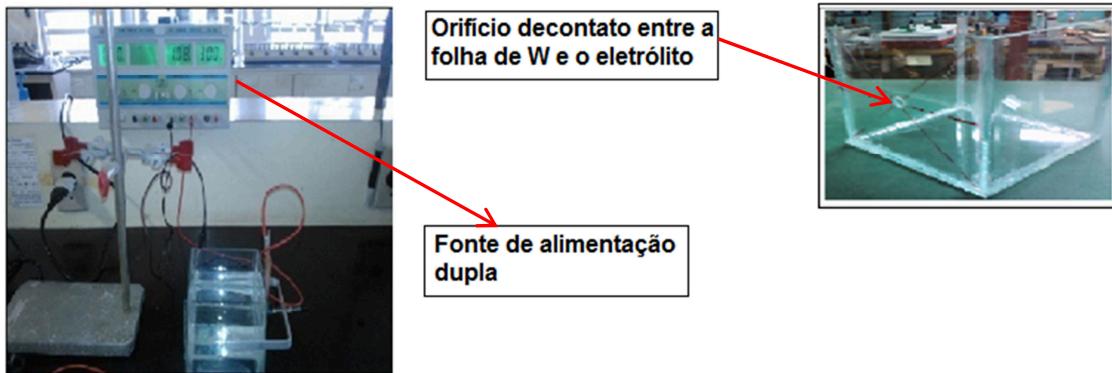


Figura 8 – Célula de anodização construída

Alguns ajustes necessitaram ser feitos, uma vez que existia um vazamento de solução para a parte não exposta do filme o que resultou na obtenção de filmes com áreas pouco definidas e bordas bastante irregulares.

A escolha do NaF como eletrólito e baseou-se em metodologia já consagrada que aponta este, como um eletrólito pouco agressivo ao meio e que, por anodização, forma estruturas nanoporosas, quando parâmetros adequados são utilizados[87].

O objetivo deste experimento foi encontrar os parâmetros de concentração do eletrólito, voltagem aplicada na anodização e tempo de anodização que produzissem filmes homogêneos, ou seja, que recobrissem toda a superfície do substrato e que, além disso, produzissem uma morfologia típica com estruturas nanométricas, requisito para uma maior área superficial.

4.2.1. Preparo do substrato

A folha de W foi limpa por imersão em três etapas de 15 minutos em acetona, em álcool isopropílico, em etanol e água deionizada. Após, as folhas foram secas sob um fluxo de N₂. Com o objetivo de observar a influência do preparo diferente do substrato no resultado final da anodização, apenas uma amostra foi lixada com lixa 400.

4.2.2. Preparação dos filmes

Neste experimento, exceto na amostra 9T1, mantiveram-se todos os parâmetros constantes durante o emprego da técnica, variando apenas o tempo de anodização, conforme esquema da Figura 9.

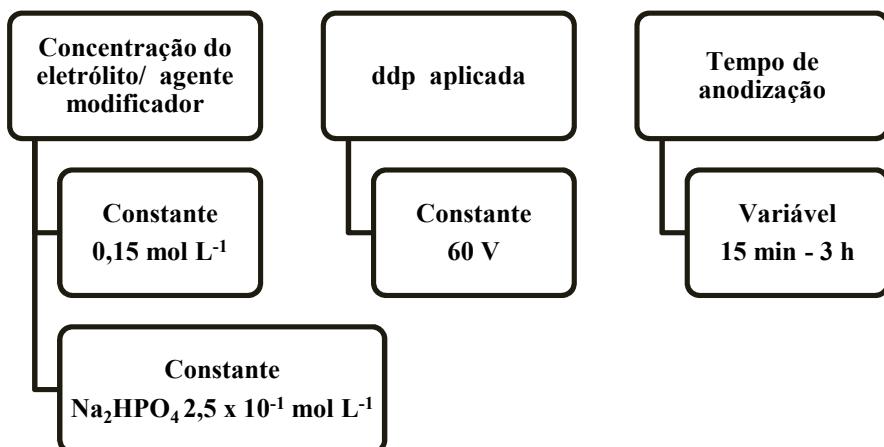


Figura 9 - Esquema de anodização empregados nos estudos preliminares

Os filmes foram preparados colocando-se a solução na cuba de anodização e fixando-se o substrato no orifício lateral da célula.

As condições de pregar dos filmes estão mostradas na tabela 4.

Tabela 4 - Condições de anodização dos estudos preliminares (T1)

Filme*	Eletrólito, agente modificador Conc. expressa em mol L ⁻¹	ddp (V)	Tempo de anodização
5T1	NaF 1,5 x 10 ⁻¹ + Na ₂ HPO ₄ 2,5 x 10 ⁻¹	60	1h
6T1	NaF 1,5 x 10 ⁻¹ + Na ₂ HPO ₄ 2,5 x 10 ⁻¹	60	45 min
7T1	NaF 1,5 x 10 ⁻¹ + Na ₂ HPO ₄ 2,5 x 10 ⁻¹	60	30 min
8T1	NaF 1,5 x 10 ⁻¹ + Na ₂ HPO ₄ 0,25	60	15 min
9T1	NaF 1,5 x 10 ⁻¹	60	15 min
10T1	NaF 1,5 x 10 ⁻¹ + Na ₂ HPO ₄ 2,5 x 10 ⁻¹	60	15 min

*As amostras 1T1, 2T1, 3T1 e 4T1 cujas condições não constam na tabela foram retiradas, pois em tempos maiores que 1 h ocorreu a perfuração do substrato.

4.3. OBTENÇÃO DE FILMES EM MENORES CONCENTRAÇÕES DE ELETRÓLITO (NaF e NaCl)

Na concepção deste experimento foram levados em conta os resultados preliminares e foram feitos adequações nos parâmetros utilizados no processo de anodização anteriormente utilizado, otimizando a produção de filmes visando sua estruturação. Neste experimento parâmetros como tempo e ddp aplicada foram mantidos constantes. Os parâmetros variáveis foram tipo e concentração do eletrólito e ação do agente modificador. Podem ser sintetizados na Figura 10.

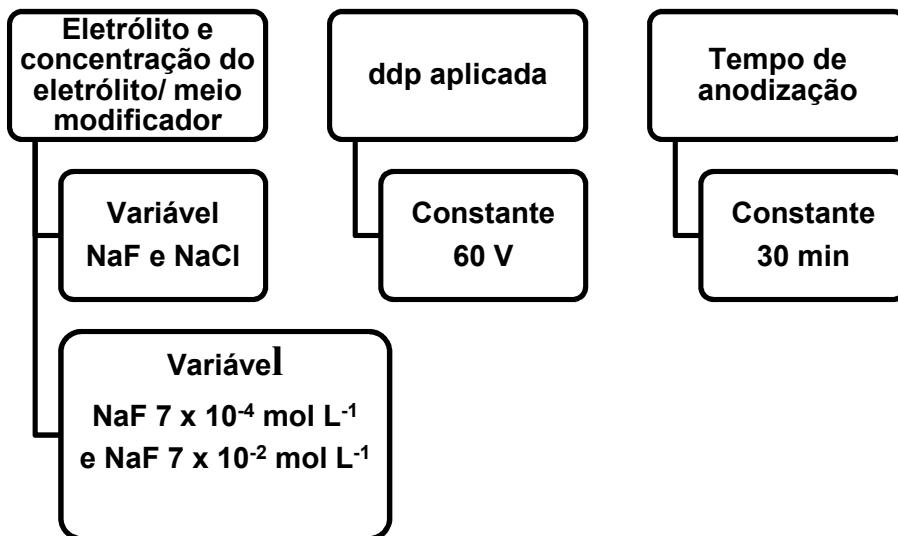


Figura 10 - Esquema de anodização empregado no experimento

Filmes finos de óxido de tungsténio foram produzidos por anodização das folhas de tungstênio, usando solução aquosa de fluoreto de sódio, na presença e na ausência de fosfato dissódico (agente modificador que aumenta a condutividade elétrica do meio). Investigamos concentrações próximas e menores do que o descrito na literatura [87]. Também foram obtidos filmes finos em solução aquosa de cloreto de sódio diluído.

4.3.1. Preparo do substrato

O substrato de W foi limpo por imersão em duas etapas de 15 minutos em acetona e água deionizada. Após, as folhas foram secas sob um fluxo de N₂.

4.3.2. Preparação dos filmes de óxido de tungstênio

As condições experimentais para a preparação de filmes de óxido de tungstênio foi baseada nos trabalhos de Tsuchiya et al. [87]. Estes autores observaram que, conforme aumenta a concentração do NaF, a taxa de dissolução do óxido aumenta como resultado do aumento da corrente. Observaram, também, que uma ddp de 60 V permite a obtenção de filmes porosos. As condições de anodização estudadas neste trabalho são mostradas na Tabela 5. A folha de tungstênio (eletrodo de trabalho) e a Pt (eletrodo de referência) foram mergulhadas na solução do eletrólito.

A anodização foi realizada em uma célula de vidro com uma fonte dupla de alimentação DC Power Supply FA - 3030 Instrutherm. A tensão de 60 V foi aplicada durante 30 minutos. Depois da anodização, os filmes foram lavados com água destilada e secos numa corrente de nitrogênio.

Tabela 5 - Parâmetros das soluções da anodização do óxido de tungstênio a 60 V durante 30 minutos

Identificação do filme	Concentração do eletrólito (mol L ⁻¹)
F1	NaF 7 x 10 ⁻⁴
F2	NaF 7 x 10 ⁻²
F3	NaF 7 x 10 ⁻⁴ / Na ₂ HPO ₄ 1,5 x 10 ⁻¹
F4	NaF 7 x 10 ⁻² / Na ₂ HPO ₄ 1,5 x 10 ⁻¹
F5	NaCl 7 x 10 ⁻⁴

4.4. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OBTENÇÃO DOS FILMES EM NaCl ATRAVÉS DE PLANEJAMENTO FATORIAL

Na concepção desta etapa levou-se em conta os resultados obtidos no experimento (seção 4.3) e a anodização foi conduzida utilizando como eletrólito solução aquosa de NaCl através da utilização de um planejamento fatorial 2⁴. Os parâmetros estudados foram: a concentração do eletrólito, condições do meio, ddp aplicada e tratamento térmico. Neste experimento o tempo de anodização e o tipo de eletrólito foram mantidos constantes.

Nesta etapa, filmes finos de óxido de tungstênio foram produzidos por anodização das folhas de tungstênio, usando solução aquosa de cloreto de sódio, na presença e na ausência de glicerol. O glicerol atua diminuindo a condutividade elétrica do meio fazendo com que o processo ocorra mais suavemente.

4.4.1. Preparo do substrato

Antes de ser utilizada, a folha de tungstênio foi cortada (1 cm x 1,7cm) e lavada em quatro etapas sucessivas de 15 minutos com Triton, água destilada, acetona e água destilada e uma quinta etapa onde a folha de W foi mergulhada

durante 15 segundos em HNO_3 concentrado e, lavada, novamente, em água destilada e, secas num fluxo de N_2 . Acetona ACS 99,5% foi utilizada na limpeza do substrato.

4.4.2. Preparação dos filmes de óxido de tungstênio

Foram estudados os efeitos dos parâmetros da concentração de NaCl , influência do agente modificador (Glicerol 1mL / 100 mL H_2O), ddp e tratamento térmico, na formação de filmes de óxido de tungstênio. Para este experimento, foi construída uma matriz de planejamento fatorial considerando quatro fatores de controle, V_1 (variável 1 - concentração do eletrólito de trabalho), V_2 (variável 2 - presença do agente modificador), V_3 (ddp aplicada) e V_4 (variável 4 – tratamento térmico) cada um deles com dois níveis, resultando em 16 combinações (tabela 6).

Tabela 6- Fatores e níveis de controle do planejamento 2^4

	Variável (V)	Límite inferior (-)	Límite superior (+)
V_1	Concentração do NaCl (mol L^{-1})	5×10^{-4}	5×10^{-3}
V_2	Presença do agente modificador (Glicerol 1mL / 100 mL H_2O)	Não	Sim
V_3	Ddp (V)	15	30
V_4	Tratamento térmico	Não	Sim

Os filmes de WO_x foram crescidos em uma célula eletroquímica, que consiste em uma cuba de vidro, de dois eletrodos utilizando uma placa de Pt como contra - eletrodo e folha de W como eletrodo de trabalho e uma fonte de alimentação dupla (*Instrutherm DC Power Supply FA - 3030*).

Uma área de $1,3 \text{ cm}^2$ da folha de W foi exposta ao eletrólito e o contato elétrico se deu através de um fio de cobre. As condições envolvendo concentração, ddp, agente modificador e tratamento térmico estão expressas na Tabela 7.

Os filmes que foram submetidos a um tratamento térmico, foram aquecidos em ar, de 25 a 300⁰ C (5°C/min). As amostras foram deixadas a 300°C por 60 min e depois foram resfriadas lentamente (< 5°C/min) até atingir a temperatura ambiente.

Para todas as amostras foi mantido constante o tempo de anodização (30 minutos). Após o crescimento dos filmes, a folha de W anodizada foi lavada em água destilada e seca num fluxo de N₂.

Tabela 7 - Parâmetros utilizados na anodização da folha de tungstênio

Amostra	[NaCl]	Presença do glicerol	ddp(v)	Tratamento térmico
1	5 x 10 ⁻⁴	Não	15	Não
2	5 x 10 ⁻³	Não	15	Não
3	5 x 10 ⁻⁴	Sim	15	Não
4	5 x 10 ⁻³	Sim	15	Não
5	5 x 10 ⁻⁴	Não	30	Não
6	5 x 10 ⁻³	Não	30	Não
7	5 x 10 ⁻⁴	Sim	30	Não
8	5 x 10 ⁻³	Sim	30	Não
9	5 x 10 ⁻⁴	Não	15	Sim
10	5 x 10 ⁻³	Não	15	Sim
11	5 x 10 ⁻⁴	Sim	15	Sim
12	5 x 10 ⁻³	Sim	15	Sim
13	5 x 10 ⁻⁴	Não	30	Sim
14	5 x 10 ⁻³	Não	30	Sim
15	5 x 10 ⁻⁴	Sim	30	Sim
16	5 x 10 ⁻³	Sim	30	Sim

4.5. Caracterização dos filmes obtidos

Os filmes obtidos nos estudos preliminares (Seção 4.2) foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). A difração de raios X foi feita em um equipamento Siemens D5000 com radiação K_{α} - Cu (1,541 Å) de 5 a 70°, com passo 0,05° e 1s por passo. Os filmes obtidos na seção 4.4 foram caracterizados através de um difratômetro de Raios X modelo Bruker Advanced 8-XRD com $\lambda = 1,50406$ Å de 10 a 60° com passo de 0,2° e 2s por passo.

Os filmes obtidos na seção 4.3 foram analisados por MEV, AFM e Raman a 532 e 632 nm, espectroscopia por reflectância difusa e espectroscopia de fotoluminescência. A atividade photocatalítica foi avaliada pelo monitoramento da degradação de alaranjado de metila.

Os filmes obtidos na seção 4.4 foram caracterizados estruturalmente por AFM e espectroscopia Raman. As propriedades ópticas foram caracterizadas por espectroscopia por reflectância difusa, elipsometria e espectroscopia de fotoluminescência. A atividade photocatalítica foi avaliada frente ao azul de metileno.

Análises MEV foram realizadas com um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM - 6060 no Centro de Microscopia Eletrônica / UFRGS com tensão de 30 kV . Uma camada de ouro de 50 nm de espessura foi depositada sobre a superfície de filmes por pulverização catódica para melhorar a condutividade eléctrica.

AFM foi realizada com um equipamento Agilent Technologies 5500 microscopia de força atômica na UNIPAMPA / RS no modo não contato. As áreas scaneadas foram $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ e $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. O tratamento da imagem AFM se deu através de software GWYDDION^R.

Os espectros de Raman de 632 nm, com feixe de laser foram obtidos por incidência de um laser de He - Ne de 10 mW , com incidência normal, tal como relacionado para a amostra . Um monocromador Jobin-Yvon HR 320 foi utilizado para a coleta da radiação espalhada e um dispositivo EGG Princeton Application Research 1530-C-1024S foi empregado como um detector criogênico.

Os espectros de Raman, com o feixe de laser de excitação de 532 nm foram obtidos à temperatura ambiente, utilizando um sistema de micro - posicionamento B & WTek e um monocromador de Andor Shamrock 303i.A thermo-electrically charge-cooled back illuminated deep depletion device was used for signal detection, enabling negligible dark current. Um microscópio equipado com uma objetiva x20 foi

utilizado para focar o feixe na amostra e para recolher o sinal Raman na direção retroespalhada. Todos os espectros foram registrados em cinco etapas de 100s. A energia de excitação foi mantida a $0.20 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, a fim de evitar quaisquer efeitos térmicos.

O *gap* foi determinado a partir de gráficos TAUC obtidos a partir de espectros de reflectância difusa dos filmes. Medidas de reflectância difusa foram realizados no intervalo entre 200 e 800 nm utilizando um espectrómetro de CARY 5000 com acessório de reflectância difusa.

A espectroscopia de fotoluminescência foi feita em um espetrômetro *Acton Spectra Pro 2300i* do Laboratório de Implantação Iônica/Instituto de Física/UFRGS, tendo como fonte de excitação um laser de 266 nm com diâmetro de feixe de 0,55 mm (área de $0,475 \text{ mm}^2$), potência de 1 mW que corresponde a uma irradiância de $2,1 \text{ mW mm}^{-2}$, equipado com grades de difração com resolução de 1200 ranhuras por mm (para medir a faixa entre 280 – 600 nm) e de 300 ranhuras por mm (para medir a faixa entre 600 – 900 nm). Foram utilizados dois filtros que bloqueiam os comprimentos de onda abaixo de 290 nm para a primeira medida e abaixo de 540 nm para segunda medida. O detector CDD PIXIS 256BRUV. Todas as amostras foram corrigidas para a eficiência do detector e pela eficiência da grade de difração. O tempo de aquisição foi de 30 segundos.

A elipsometria foi obtida em um elipsômetro SOPRA GES-5E na UFRGS / RS com um ângulo de incidência de 75° , na faixa de comprimento de onda de 0,25 a 0,8 μm .

A avaliação da atividade photocatalítica foi feita utilizando-se o corante alarajado de metila para os filmes produzidos na seção 4.3 e azul de metileno para os obtidos na seção 4.4.

A atividade photocatalítica foi avaliada através do monitoramento da degradação dos corantes. Uma luz UVC PHILIPSPL - S (250 nm, 11 W) foi usado como fonte de radiação.

O esquema da célula photocatalítica utilizado na degradação do AM é mostrado na Figura 11.

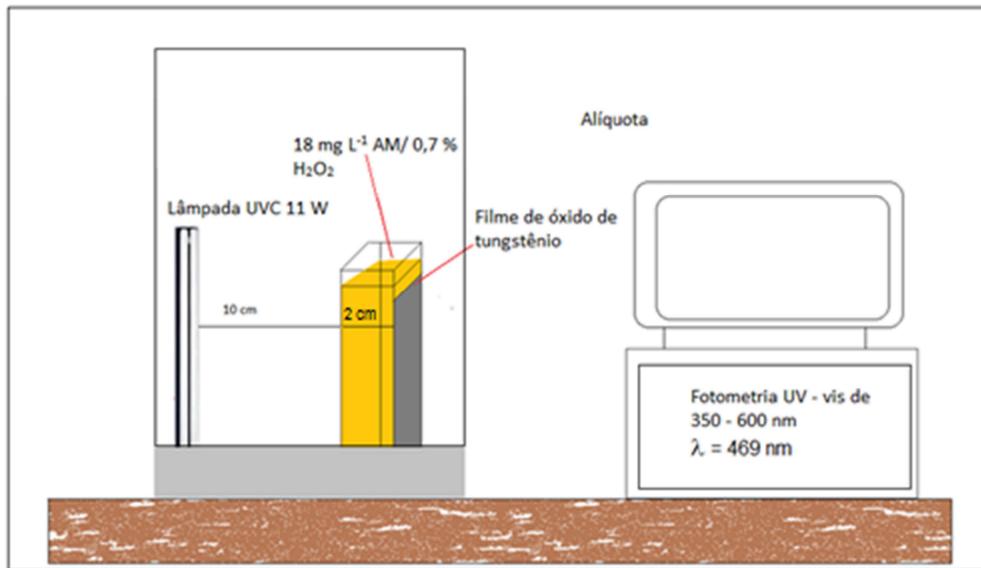


Figura 11 - Esquema da célula fotocatalítica

O sistema composto de 18 mg L^{-1} de corante AM e 0,7 % v / v de H_2O_2 , foi utilizado como iniciador nas experiências de fotodegradação. Testes anteriores foram realizados pelo monitoramento da degradação deste sistema no escuro e sob radiação, sem filmes de óxido de tungstênio, e comparado com a fotodegradação na presença de filmes de óxido de tungstênio . A temperatura de exposição das amostras foi de 25 ° C. Alíquotas das misturas de reação foram analisadas por fotometria UV - vis de 350-600 nm. A intensidade do pico de maior absorvidade molar, a $\lambda = 469 \text{ nm}$, do espectro do corante foi usada como referência para avaliar a concentração de corante residual em função do tempo.

Atividade fotocatalítica avaliada pela degradação de corante azul de metileno (AZMET) foi realizada em sistema semelhante ao utilizado para o AM. A diferença foi que a célula fotocatalítica foi bloqueada para entrada da luz e em frente ao filme foi colocado um filtro com que permitiu a passagem de luz de 250 a 280 nm.

Os sistemas utilizados no ensaio consistiram de corante AZMET 3 mg L^{-1} e, como iniciador o $\text{H}_2\text{O}_2 10^{-2} \text{ % v / v}$.

Foram realizados experimentos de degradação deste sistema no escuro e sob radiação, sem filmes de óxido de tungstênio e na presença de filmes de óxido de tungstênio.

A reação foi iniciada por exposição à radiação dos sistemas numa temperatura de 25°C. Alíquotas das misturas de reação foram analisadas por fotometria UV - vis de 350 - 600 nm. A intensidade do pico de maior absorvidade

molar ($\lambda = 665$ nm) do espectro do corante foi usada como referência para avaliar a concentração de corante residual em função do tempo. Uma curva de calibração foi construída para realizar a conversão entre concentração e absorbância.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Resultados e discussão dos estudos preliminares

De acordo com a seção 4.1, os experimentos realizados estão nomeados com o sufixo T1.

A célula construída inicialmente com orifício lateral apresentou vazamento e a delimitação entre o filme e substrato não era nítida.

Para tempos de anodização elevados, acima de 45 minutos, observou-se que ocorreu perfuração do substrato, com intensa evolução gasosa no eletrodo de Pt. Também notou-se que o óxido formado não possuía boa aderência, o que foi observado pela deposição do mesmo no fundo da célula eletroquímica. Desta maneira, foram submetidas à análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), apenas as amostras que não tiveram o substrato perfurado.

As imagens obtidas por MEV dos filmes WO₃/W crescidos pelo processo de anodização eletroquímica mostram que as condições de deposição da amostra 6 T1, por um tempo de 45 minutos, sob voltagem de 60V em eletrólito de NaF $1,5 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹ + Na₂HPO₄ $2,5 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹, resultou na obtenção de estruturas porosas com tamanho em torno de 1µm (Figura 12 – a). A utilização de um tempo menor de anodização (15min) conduziu à obtenção de estruturas compactas, com forma indefinida, representada por uma estrutura aglomerada (Figura 12 - b). É possível que esta estrutura aglomerada seja induzida devido à maior rugosidade superficial do substrato (folha de W) resultante do polimento com lixa muito abrasiva. Somente nesta amostra o substrato foi lixado com o objetivo de aumentar a área do óxido formado. (Figura 12 - c).

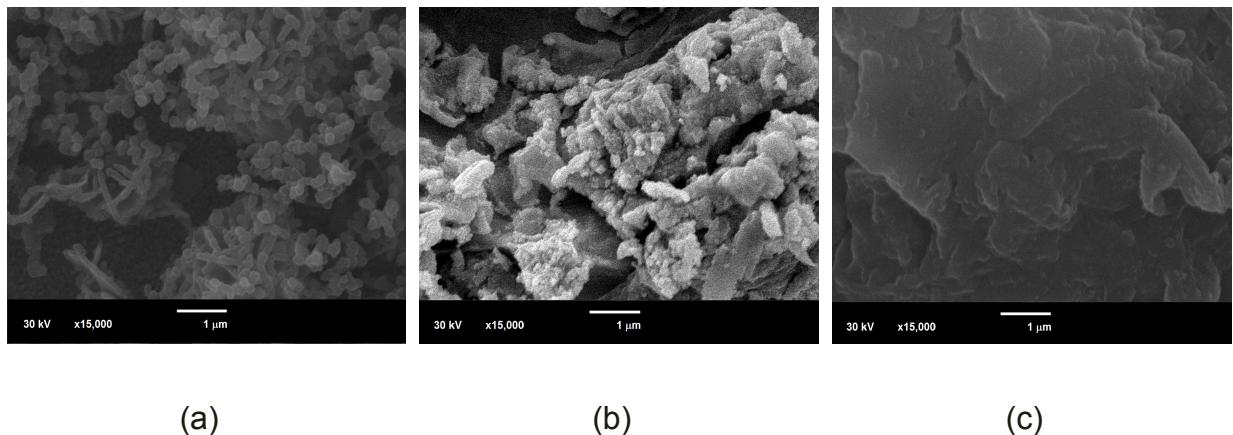


Figura 12 - Micrografias dos filmes obtidos sob tensão de 60 V em: (a) $\text{NaF } 1,5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 2,5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ / 45 minutos (6T1); (b) $\text{NaF } 1,5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ / 15 minutos (9T1); (c) $\text{NaF } 1,5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 2,5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ / 15 minutos (10T1) em folha de W polida com lixa 400

A Figura 13 mostra que não ocorreu crescimento uniforme deste filme em toda a superfície do substrato.

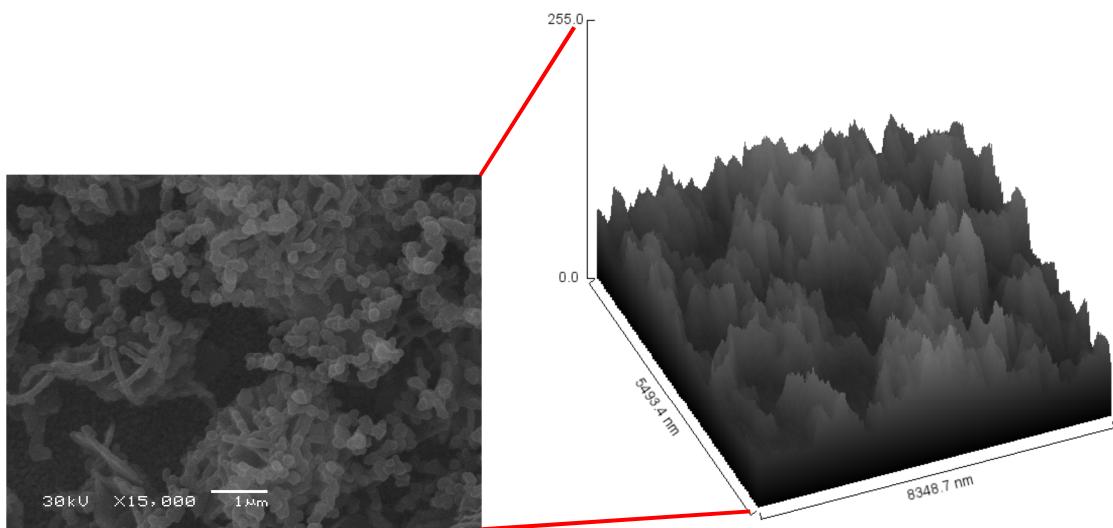


Figura 13 - Imagem da distribuição superficial do filme obtido por anodização da folha de W em $\text{NaF } 1,5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 2,5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ a 60 V e 45 minutos (6T1).

A análise de difração de raios X mostra que a estrutura predominante é WO_3 ortorrômbico ($\beta - \text{WO}_3$).

Uma vez constatada a fase majoritária, pela análise de Difração de raios X, o padrão de difração da amostra foi comparado ao padrão de difração para o WO_3 com simetria ortorrômbica (Figura 14a), e padrão de difração com simetria triclínica (Figura 14b).

A análise comparativa dos padrões de difração, entre a amostra obtida e amostras de padrões de difração para o WO_3 com simetria ortorrômbica, indica uma falta de coincidências e o deslocamento entre alguns picos. Observa-se que alguns picos, de baixa intensidade, não são coincidentes, o que pode ser decorrente da existência da segunda fase triclínica, como já observado. Entretanto, é perceptível a correspondência dos picos e a semelhança no perfil dos padrões de difração, o que leva à inferência de que a amostra de filme de WO_3 tenha simetria, predominantemente, ortorrômbica.

As intensidades dos picos de WO_3 sobre a amostra preparada pelo processo de anodização é visto em: $2\theta (\circ) = 23,13; 23,64; 24,29; 26,59; 28,75; 33,65; 35,68; 41,78; 49,87; 55,81$. Este comportamento é indicativo de estrutura cristalina ortorrômbica de WO_3 na superfície do substrato.

A interpretação do difratograma foi realizada com auxílio de fichas cristalográficas (JCPDS).

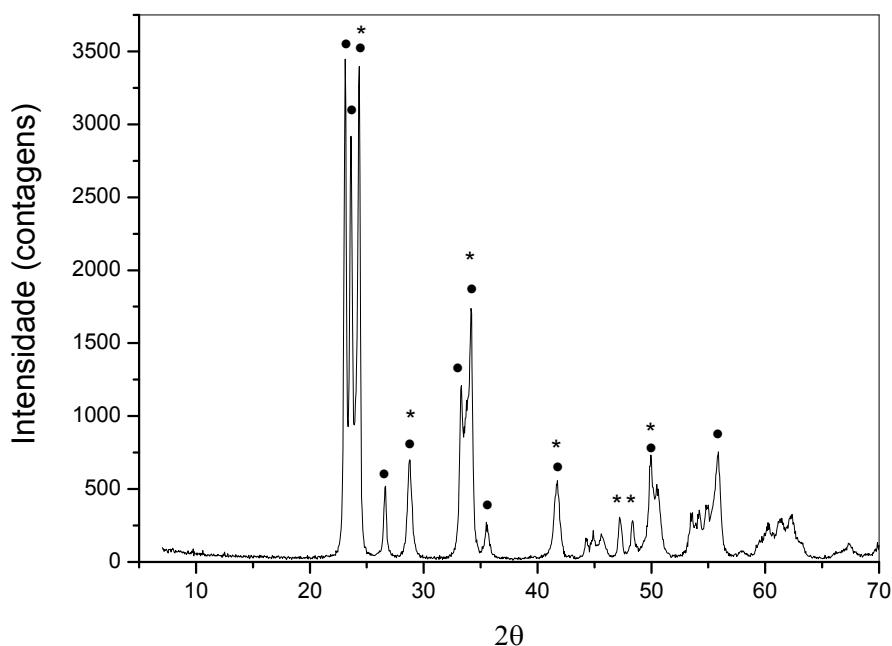


Figura 14 - Espectro XRD do WO_3 obtido por anodização para a amostra 6T1. (●) padrão WO_3 ortorrômbico; (*) padrão WO_3 triclínico

5.2. Resultados e discussão do experimento relativo à obtenção de filmes em menores concentrações de eletrólito

5.2.1. Espectroscopia Raman

A Figura 15 mostra os espectros Raman no intervalo de 115 – 210 cm⁻¹ e a Figura 16, no intervalo de 230 -1200 cm⁻¹. As bandas expostas por estes filmes encontram-se resumidos na Tabela 8.

Tabela 8 - Atribuições dos espectros

Banda	Região de número de onda (cm ⁻¹)	Assinatura	Referência
A	130	Modo de rede	[102]
B	177	Modo de rede	[102]
C	196	Modo de rede	[102]
D	370	<i>Estiramento V(W – OH₂)</i>	[102]
E	485	W ^(V) =O	[98, 103]
F	760	<i>Estiramento (W^(VI) – O)</i>	[104]
G, H	950	<i>Estiramento V (W^{VI} = O)</i>	[105]

Os filmes apresentaram características amorfas, no entanto bandas na região de maior energia do espectro de Raman mostram a presença de estrutura mista amorfa e cristalina (Figura 15).

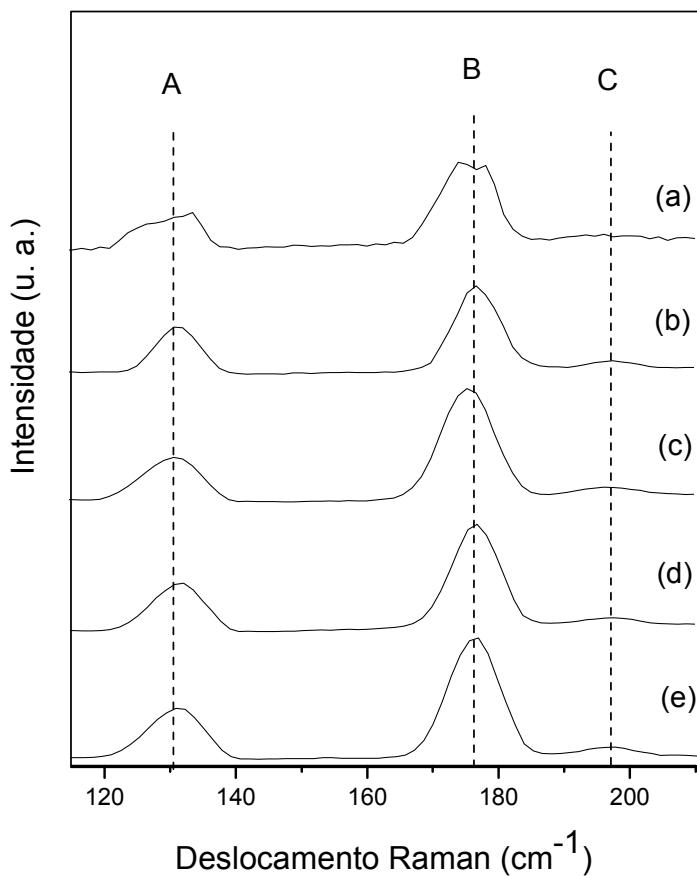


Figura 15 - Espectros de espalhamento Raman obtidos na região de alta energia dos filmes de óxido de tungstênio obtidos por anodização em: (a) $\text{NaF } 7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (F1); (b) $\text{NaF } 7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (F2); (c) $\text{NaF } 7 \times 10^{-4} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 1.5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ (F3); (d) $\text{NaF } 7 \times 10^{-2} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 1.5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ (F4); (e) $\text{NaCl } 7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (F5). $\lambda = 632 \text{ nm}$

Os filmes produzidos por anodização na $\text{NaF } 7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (F2, Figura 16 - b), $\text{NaF } 7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} / \text{Na}_2\text{HPO}_4 1.5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ (F4, figura 16 - d), e em NaCl a $7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (F5, Figura 16 - e) exibiram espectros semelhante apresentando bandas largas e intensas localizadas em 800 e 950 cm^{-1} . A banda localizada a 955 cm^{-1} indica a presença de óxido de tungstênio hidratado. Santato et al [106] demonstraram que estas bandas não podem ser relacionadas com qualquer espécie de óxido de tungstênio. Uma ampla faixa entre 600 e 955 cm^{-1} sugere que os filmes de óxido de tungstênio produzidos com a maior concentração de NaF e NaCl apresentam conteúdo pouco cristalino ou são amorfos [107]. Nos filmes produzidos por anodização em $\text{NaF } 7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{NaF } 7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}/\text{Na}_2\text{HPO}_4 1.5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ parece

apresentar maior conteúdo cristalino. Análises Raman também mostram que o óxido de tungstênio está presente como WO_3 com sinais característicos de W (VI) e ausência de formas W (V).

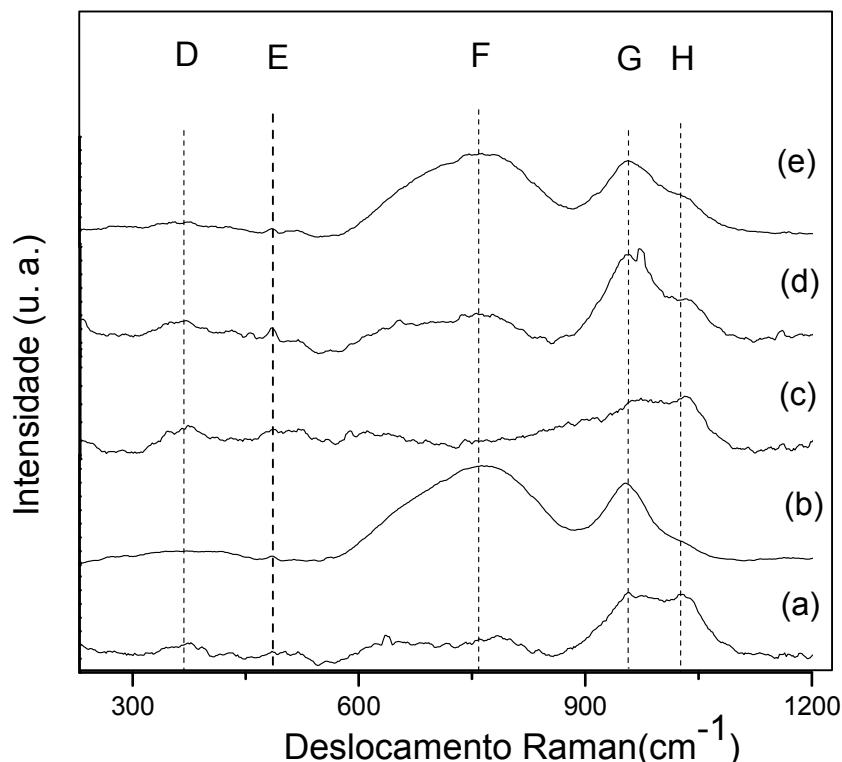


Figura 16 - Espectros de espalhamento dos filmes de óxido de tungstênio obtidos por anodização. (a) $\text{NaF } 7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (F1); (b) $\text{NaF } 7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (F2); (c) $\text{NaF } 7 \times 10^{-4} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 1.5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ (F3); (d) $\text{NaF } 7 \times 10^{-2} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 1.5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ (F4); (e) $\text{NaCl } 7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (F5)

5.2.2. Caracterização da morfologia dos filmes

5.2.2.1. Filmes sintetizados em NaF sem a presença do agente de modificação Na_2HPO_4

Filmes obtidos em NaF sem a presença do agente modificador a $7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (F1, Figura 17 - a) apresentaram estruturas esféricas crescidas irregularmente na superfície. Estas irregularidades de superfície sugerem que a pequena

concentração de eletrólito não era suficiente para a criação de centros de nucleação para cobrir completamente a superfície do substrato. O aumento da concentração de eletrólito (F2, Figura 17 - b) permitiu a obtenção de filmes com uma estrutura porosa que cobriu completamente a superfície do substrato.

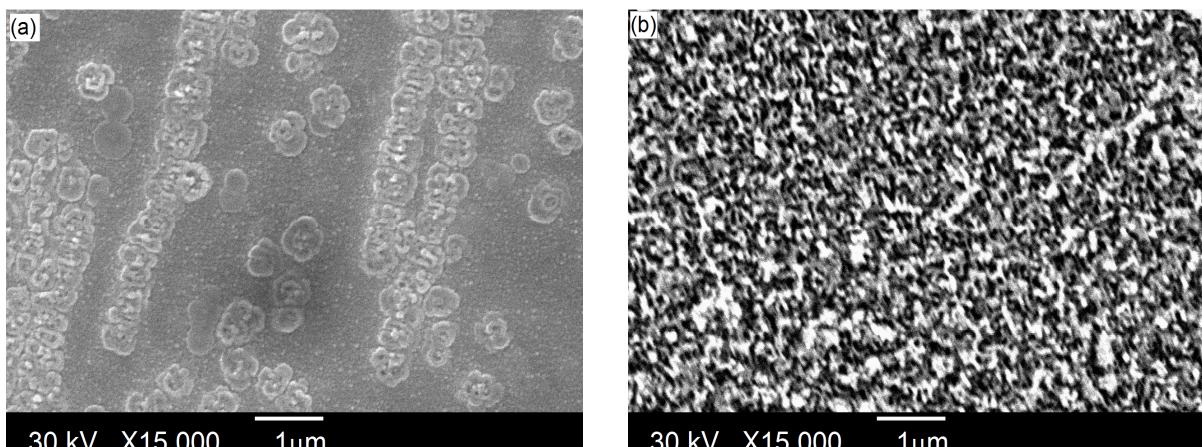


Figura 17 - Micrografias dos filmes obtidos por anodização em NaF (a) 7×10^{-4} mol L⁻¹ (F1); (b) 7×10^{-2} mol L⁻¹ (F2)

Nas micrografias AFM pode-se observar que os filmes obtidos com concentrações de eletrólitos menores apresentaram zonas de substrato exposto (F1, Figura 18- a). AFM também confirma a estrutura porosa dos filmes obtidos com a maior concentração de eletrólito (F2, Figura 18 - c). O tratamento da imagem AFM através de software GWYDDION^R permitiu a obtenção do perfil da distribuição do diâmetro das partículas, da altura e da rugosidade dos filmes. Os resultados, na Tabela 9, mostram que o filme obtido na concentração mais baixa de NaF apresentado distribuição de tamanho de grão monomodal (F1, Figura 18 - b). O filme anodizado em NaF 7×10^{-2} mol L⁻¹ (F 2, Figura 18 - d) apresenta distribuição de tamanho de partículas bimodal e alta rugosidade, o que confirma os resultados de MEV.

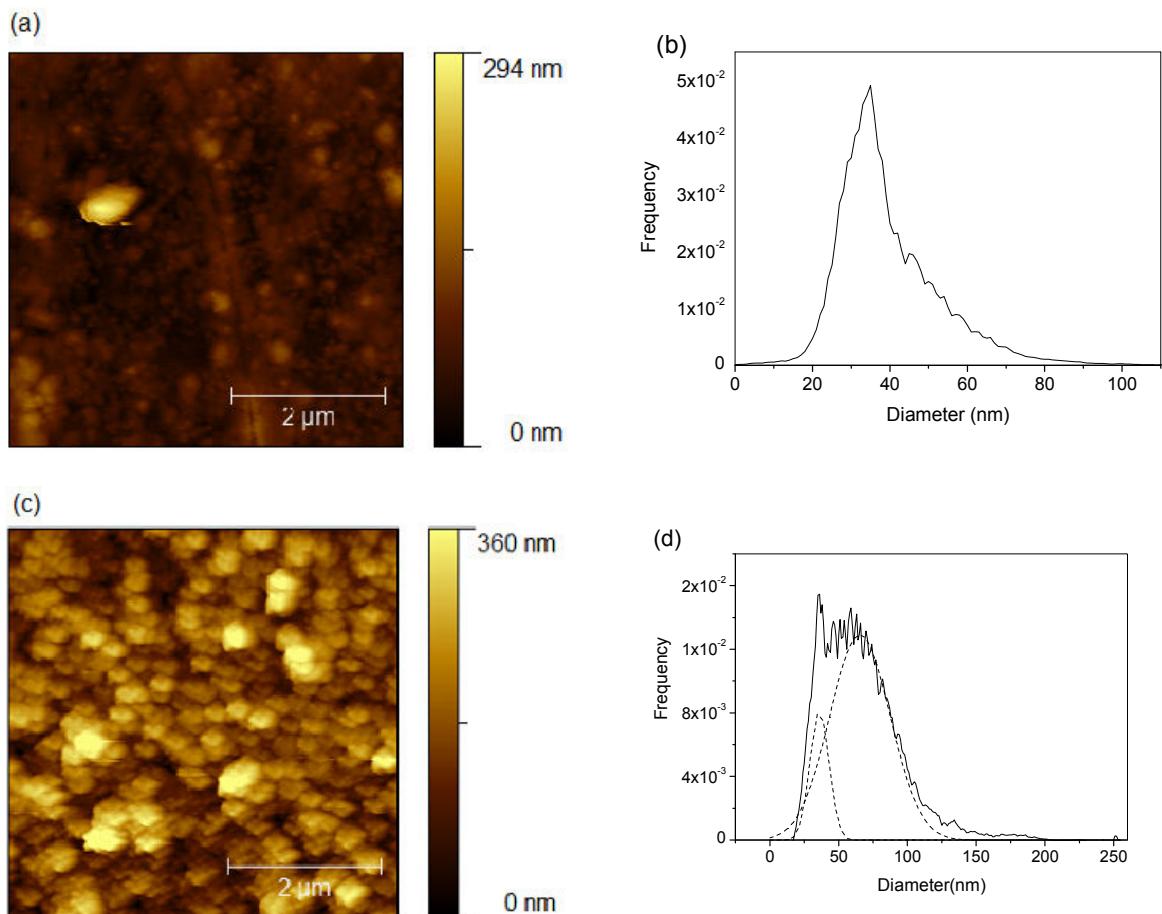


Figura 18 - Micrografias AFM e distribuições do tamanho das partículas dos filmes obtidos por anodização do tungstênio em NaF (a, b) 7×10^{-4} mol L⁻¹ (F1); (c, d) 7×10^{-2} mol L⁻¹ (F2)

5.2.2.2. Efeito da adição do agente modificador Na₂HPO₄ sobre a morfologia dos filmes

Filmes obtidos em NaF na presença do agente modificador Na₂HPO₄ (Figura 19) exibem diferentes morfologias dependendo da concentração inicial de eletrólito. Estruturas com aparência granular são obtidas em baixa concentração de NaF (F3, Figura 19 –a) e observa-se um aumento do tamanho das partículas em sistemas obtidos utilizando a concentração mais elevada de NaF, sendo que a presença do agente modificador produz filmes com grãos e estrutura porosa (F4, Figuras 19 c - d). Em menor concentração de NaF, a presença do agente modificador leva à formação de estruturas regulares, que cobrem a superfície do substrato. Em concentrações de NaF menores, o agente modificador contribui para o aumento do diâmetro do grão e da altura (Figuras 19- a, b e Tabela 9).

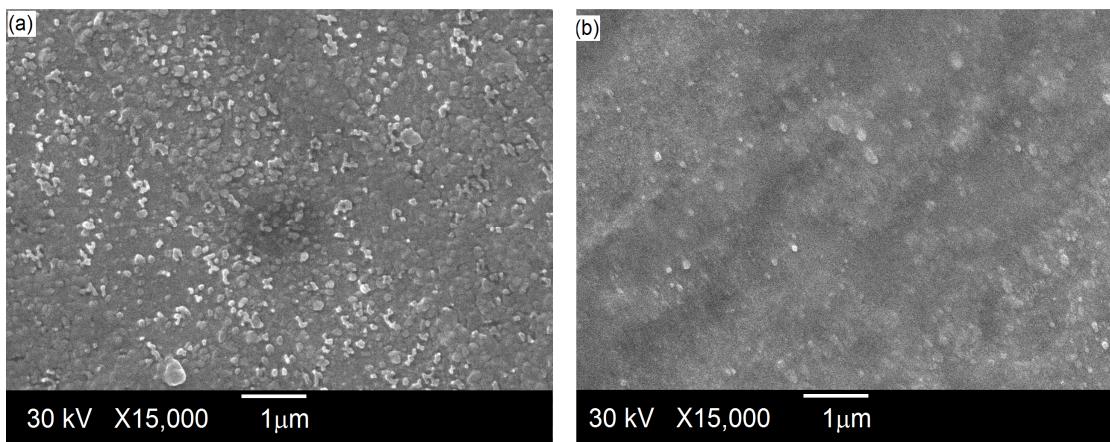


Figura 19— Micrografias obtidas por MEV dos filmes obtidos por anodização na presença do agente modificador Na_2HPO_4 $1,5 \times 10^{-1}$ mol L $^{-1}$ com NaF nas concentrações (a) 7×10^{-4} mol L $^{-1}$ (F3); (b) 7×10^{-2} mol L $^{-1}$ (F4)

As micrografias AFM mostram que a presença de Na_2HPO_4 foi responsável por uma diminuição da rugosidade na superfície do filme (F4, Figura 20 c - d). Os valores da altura média e rugosidade (Tabela 9) são cerca de metade dos valores observados para os filmes obtidos sem agente modificador. A adição do Na_2HPO_4 favorece a formação de óxido de tungstênio, independente da concentração de eletrólito. O Na_2HPO_4 aumenta a força iônica do meio, aumentando a concentração de cargas na interface substrato / eletrólito auxiliando a ocorrência da oxidação de tungstênio.

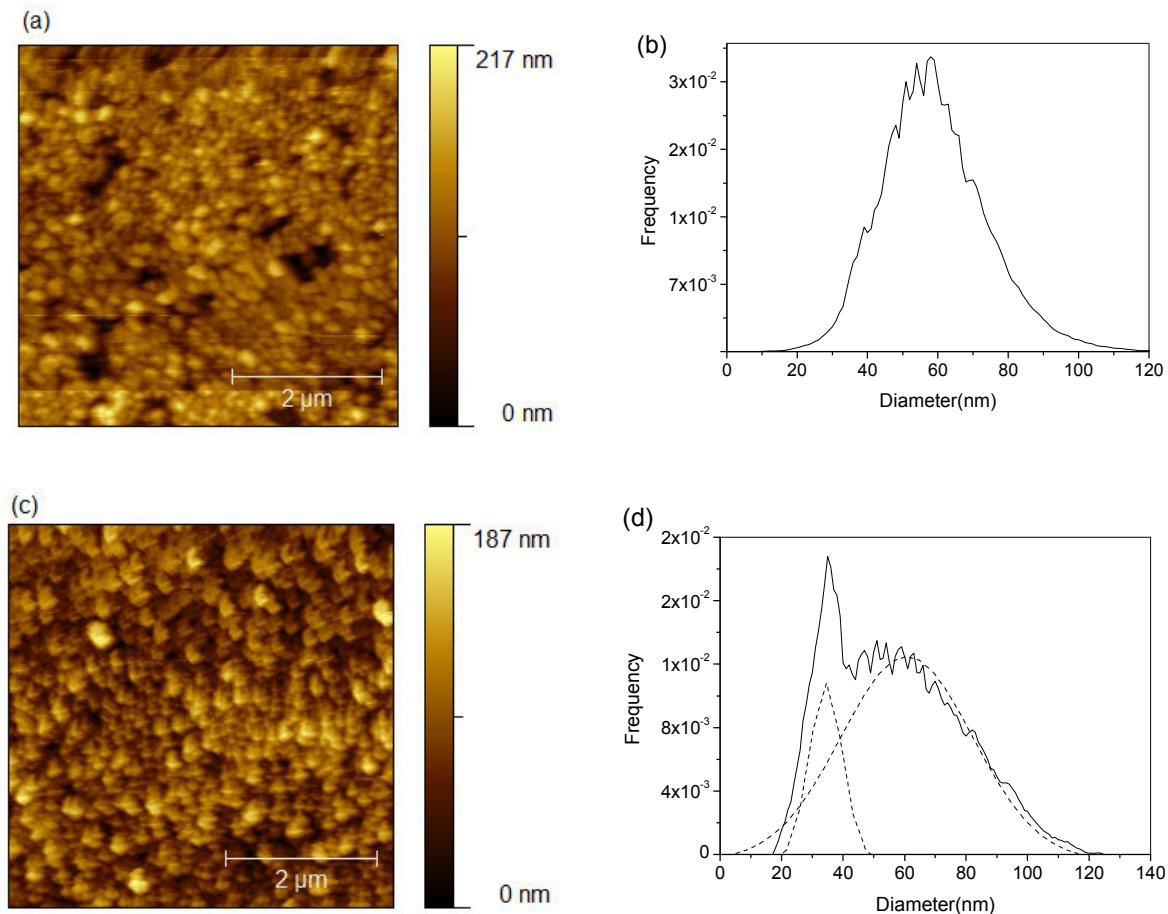


Figura 20 - Micrografia e distribuição do tamanho de particular dos filmes obtidos por anodização na presença de Na_2HPO_4 $1,5 \times 10^{-1}$ mol L $^{-1}$ e NaF: (a, b) 7×10^{-4} mol L $^{-1}$ (F3); (c, d) 7×10^{-2} mol L $^{-1}$ (F4)

5.2.2.3. Morfologia dos filmes obtidos em NaCl

A micrografia do filme obtido em NaCl a 7×10^{-4} mol L $^{-1}$ (F5, Figuras 21 – a, b) mostra que são, morfologicamente diferentes dos obtidos com a mesma concentração de NaF (F1). O cloreto de sódio é um eletrólito mais eficiente para a formação do óxido.

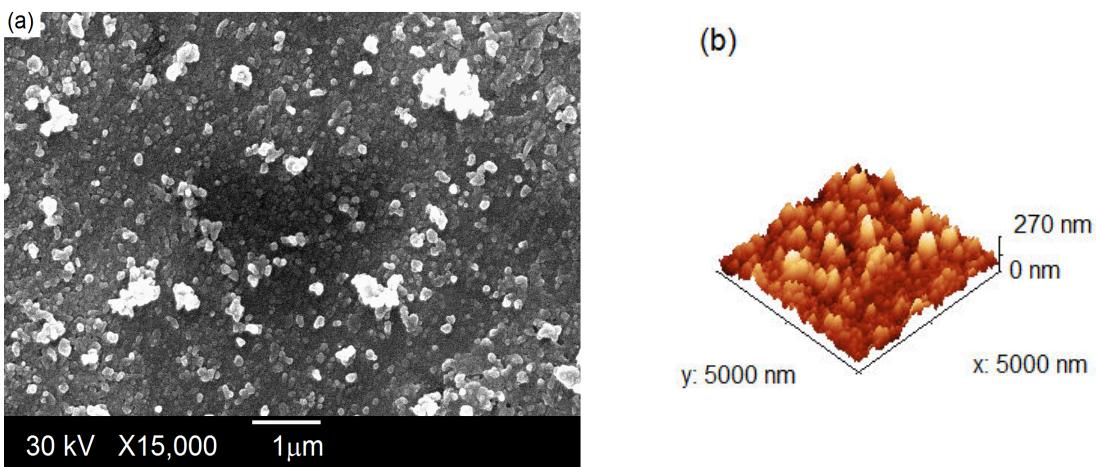


Figura 21 – MEV do filme obtido por anodização em NaCl a 7×10^{-4} mol L⁻¹ (F5)

Os filmes obtidos usando o NaCl como eletrólito apresentam estrutura porosa com diâmetros de partícula (F5, Figuras 22 a - b) muito semelhantes aos filmes obtidos numa concentração mais elevada de NaF em presença do agente modificador (F4). A formação de estruturas granuladas pode ser explicada com base no comportamento da solução aquosa de NaCl, quando submetida a uma tensão elevada. O cloreto apresenta maior coeficiente de difusão e mobilidade do que o ânion fluoreto (o mais hidratado), o que favorece o transporte de cargas e as reações para a formação de óxidos. Já no caso da solução de NaCl, há produção de hidróxido de sódio, cloro e hidrogênio. O hidróxido de sódio ataca a camada de óxido contribuindo para o desenvolvimento de estrutura porosa irregular. Esta afirmação é confirmada pela intensa evolução de gás que ocorre na superfície do eletrodo.

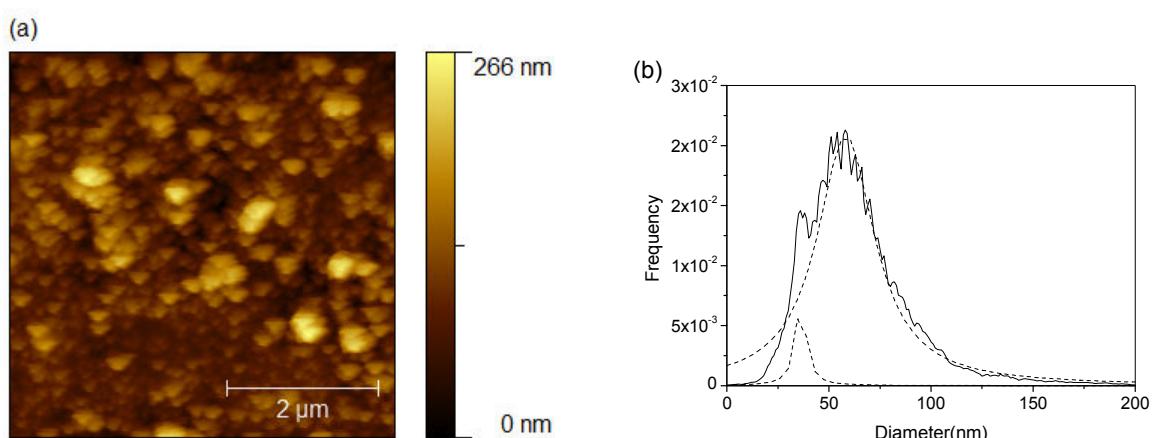


Figura 22 – Micrografia AFM (a) e distribuição do tamanho de partícula (b) para o filme obtido em NaCl 7×10^{-4} mol L⁻¹ (F5)

Tabela 9- Parâmetros AFM obtidos através do software GWYDDION para os filmes de óxido de tungstênio

Identificação do filme	Diâmetro da partícula (nm)	Altura (nm)	Rugosidade (nm)
F1	34,0 ± 2,2	58 ± 7	20,7 ± 5,2
F2	35,6 ± 3,3 / 65,3 ± 6,5	167 ± 16	51,3 ± 8,4
F3	60 ± 11	105 ± 6	20,7 ± 4,2
F4	34,3 ± 4,7 / 67,1 ± 2,7	81 ± 6	22,7 ± 2,5
F5	36,8 ± 6,4 / 66 ± 12	86 ± 6	27,0 ± 6,6

5.2.3. Características ópticas dos filmes

A Figura 23 mostra as curvas de reflectância difusa (% R) como uma função do comprimento de onda da luz. Estes espectros de reflectância podem ser relacionados com o coeficiente de absorção (k_a) e coeficiente de espalhamento (s) das amostras através da chamada função remissão (F_r) (Abordagem Kubelka- Munk)[108]:

$$F_R = (k/s)^{0.5} \frac{(1 - \%R/100)^2}{(2 \%R/100)} \quad (4)$$

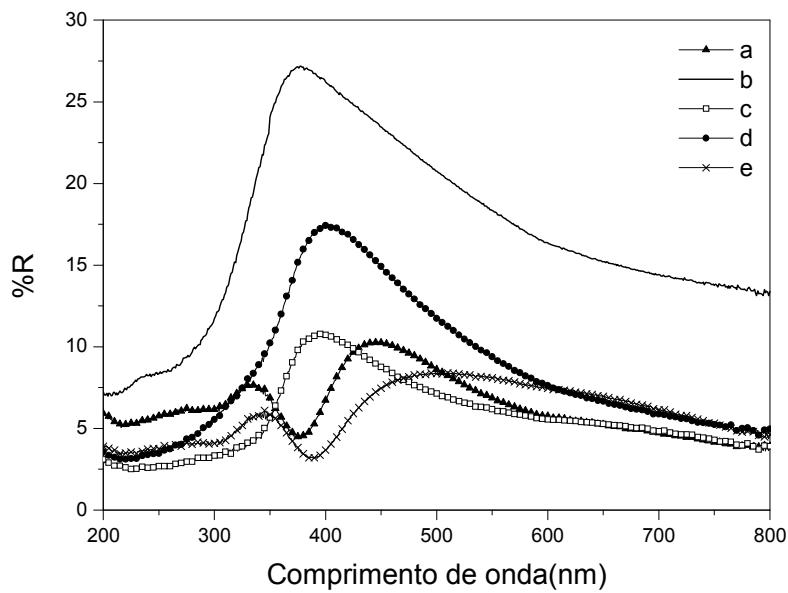


Figura 23- Espectro de Reflectância Difusa em função do comprimento de onda (a) $\text{NaF } 7 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $\text{NaF } 7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (F2); (c) $\text{NaF } 7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 0,15 \text{ mol L}^{-1}$ (F3); (d) $\text{NaF } 7 \times 10^{-2} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 0,15 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ (F4); (e) $\text{NaCl e } 7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (F5)

Assume-se na equação (4) que os coeficientes de espalhamento das amostras são constantes em toda a faixa de comprimentos de onda, de modo que os coeficientes de absorção correspondentes estão diretamente relacionados com espectros de reflectância difusa e é possível calcular o intervalo de banda dos filmes utilizando a expressão proposto por Tauc et al., como é mostrado na Eq. (5) [109]:

$$(hv F_R)^n = A (h\nu - Eg) \quad (5)$$

onde Eg é o *band gap*, ν é a frequência de vibração, F_R é a função de remissão que é proporcional ao coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, e A é uma constante. A natureza da transição fornece valor n (2 para a transição direta permitida, 2/3 para a transição direta proibida, 0,5 para a transição permitida indireta e 3 transição proibida). A parcela $(hvF_R)^{0.5}$ versus hv permite a obtenção do valor da energia de *band gap* através de ajuste da função linear e da extrapolação da região

linear dos espectros para o eixo das abscissas, como mostrado na Figura 24 para F5.

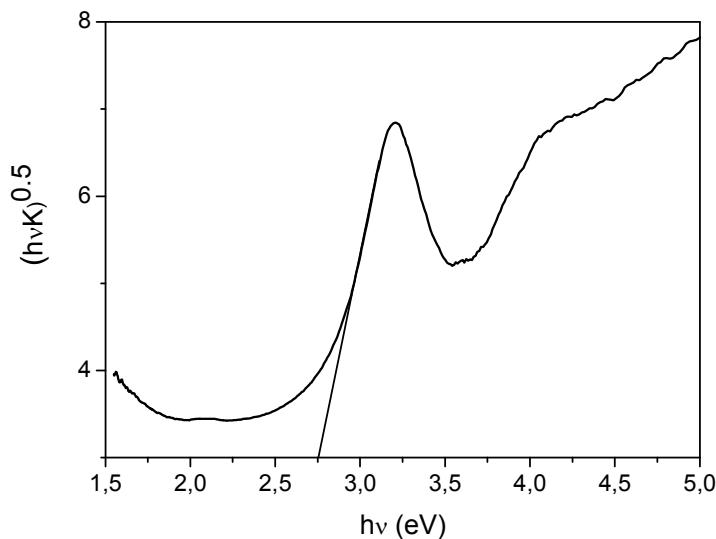


Figura 24 – Exemplo do cálculo do *band gap* para os filmes de óxido de tungstênio obtidos

Neste trabalho os filmes anodizados a 60 V por 30 minutos exibiram energia de *band gap* na faixa de 2,29 – 2,67 eV que variou de acordo com a espessura dos filmes estudados (Tabela 10). No que se refere aos filmes obtidos na mais alta concentração de NaF, 7×10^{-2} mol L⁻¹, o *band gap* diminuiu pela adição do agente modificador. O filme anodizado em NaCl exibiu baixo *band gap*, exceto no F1, cuja superfície não foi totalmente coberta.

O valor de *band gap* pode estar relacionado com alterações morfológicas causadas pelo mecanismo de crescimento ou defeitos na superfície das estruturas [110]. Filmes porosos podem apresentar *band gap* maior do que filmes mais densos [111]. O valor de *band gap* também é afetado pela espessura do filme. Filmes espessos potencializam efeitos em bulk predominando valores de *gap* menores [109, 112]. O mesmo resultado foi obtido por Lethy et al. Para filmes finos nanoestruturados que apresentaram *band gap* de 3,13 e 3,24 eV, com deslocamento da banda de absorção para as regiões de menor comprimento de onda para filmes finos que foi originado nas mudanças que ocorrem durante o crescimento dos filmes e na dependência do *band gap* com a espessura dos mesmos[113].

Um maior *band gap* pode ser atribuído à natureza amorfa dos filmes WO₃ [111]. Patel et al. encontraram valores mais elevados para a energia de *band gap*, 3,38 eV para filmes amorfos WO₃ depositados por evaporação térmica correlacionando a diminuição na energia de *band gap* com a cristalinidade dos filmes [114]. Um *band gap* de 3,27 eV e 3,05 eV para filmes WO₃ amorfos e cristalinos (m - WO₃), respectivamente, foi relatado por Hutchins et al[115].

Tabela 10 - Energia de para os filmes finos

Filme	<i>Band gap</i> (eV)
F1	2,32
F2	2,77
F3	2,67
F4	2,29
F5	2,31

Neste trabalho, os filmes obtidos não são muito espessos (58 - 167 nm) e, por esta razão, obtivemos *band gap* maior, o que provavelmente está relacionado aos efeitos sobre a superfície do filme e não no *bulk*.

5.2.4. A caracterização do comportamento de fotoluminescência

Medidas de PL a temperatura ambiente dos filmes são apresentados na Figura 25. Os filmes de óxido de tungstênio exibiram fotoluminescência no intervalo entre 330 e 630 nm (3,74 -1,94 eV) quando excitados a 266 nm.

O filme anodizado em NaF x 7x10⁻⁴ mol L⁻¹ apresenta quatro picos de PL em 3,6 eV; 3,5 eV; 3,21 eV e 2,52 eV com alta intensidade. Esse comportamento não se deve apenas à presença de óxido de tungstênio. Este filme, como suas micrografias mostram não está totalmente desenvolvido e a contribuição da folha do substrato de tungstênio não pode ser negligenciada.

As amostras obtidas em NaF 7 x 10⁻² mol L⁻¹ apresentaram uma estrutura porosa uniforme, fator que pode ser responsável pela intensidade PL observada para estas amostras (Figura 25).

A posição com máximos a 3,65; 3,28 e 2,43 eV e a intensidade das bandas de PL são semelhantes e podem ser observado para os filmes F3, F4 e F5. O perfil de fotoluminescência do óxido de tungstênio obtido em NaCl 7x10⁻⁴ mol L⁻¹ é semelhante ao observado para o filmes obtido com NaF em presença do agente

modificador. O filme obtido com $\text{NaF } 7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em Na_2HPO_4 (F4) e o obtido em NaCl (F5), apresentam morfologia semelhante (distribuição de diâmetro médio de grão, altura e rugosidade(2,31 e 2,29 nm, respectivamente) (ver tabela 10). O perfil de PL também é semelhante entre esses filmes.

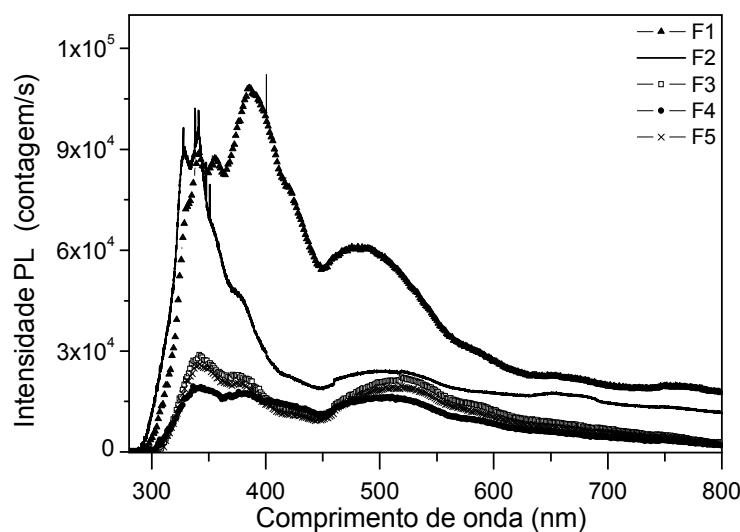


Figura 25 - Espectro de fotoluminescência das amostras obtidas por anodização em: $\text{NaF } 7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (F1); $\text{NaF } 7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (F2); $\text{NaF } 7 \times 10^{-4} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 1,5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ (F3); $\text{NaF } 7 \times 10^{-2} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 1,5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ (F4); $\text{NaCl } 7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (F5)

A diferença de rugosidade e espessura dos filmes resulta em níveis de energia que são deslocados e naqueles que a rugosidade é mais pronunciada, estados de energia mais baixos são criados. Em semicondutores amorfos, a presença de uma cauda no espectro PL na região de energia mais baixa, onde ocorre a recombinação de radiação, é atribuída à presença de tais estados eletrônicos deslocalizados próximo da banda de condução ou de valência caracterizando as propriedades ópticas dos filmes, como observado na seção anterior. Para materiais lisos e cristalinos esta cauda cai para zero [116].

As mudanças na composição química de um ponto a outro na superfície, devido à rugosidade do filme, também geram variações localizadas no *band gap* e induzem oscilações do potencial de confinamento quântico distribuídas ao longo da superfície [117].

A presença de alguns ombros no espectro PL pode ser interpretada como transições que ocorreram como resultado de defeitos e impurezas no material.

Filmes com diferentes morfologias estão sujeitos a defeitos superficiais, que se refletem na rugosidade, influenciando assim a emissão de PL [110, 118-120] como pode ser observado nestes filmes.

5.2.5. Atividade fotocatalítica

Na Figura 26, é apresentado um exemplo dos resultados experimentais observados durante a avaliação da atividade fotocatalítica para o sistema composto pelo corante alaranjado de metila / H_2O_2 / F5. A diminuição da banda situada no $\lambda_{\text{máx}} = 469$ nm de exposição à radiação UV foi observada e monitorada em função do tempo, do instante inicial a 20 minutos de irradiação.

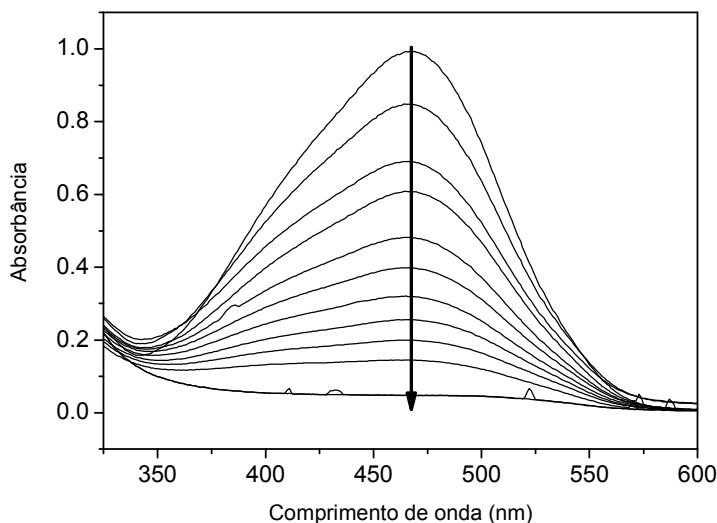


Figura 26 - Absorbância como função de comprimento de onda para o sistema corante AM / H_2O_2 após irradiação na presença de filme fino WO_3 (amostra 5). Temperatura de análise: 25 °C, do instante inicial a 20 minutos de irradiação

A eficiência de fotocatálise, nas condições de fluxo de fótons constante, concentração inicial de corante e área irradiada é avaliada pela cinética de degradação do corante. A degradação fotocatalítica do corante AM pelo semicondutor WO_3 baseia-se na excitação da luz do semicondutor para formar pares de elétron / lacuna que pode reagir de forma indireta com o iniciador ou diretamente com os produtos orgânicos. O modelo Langmuir-Hinshelwood (LH) pode ser usado para descrever a cinética da degradação fotocatalítica na interface filme/ AM / solução [54] e é descrita pela Equação 6.O segundo mecanismo é baseado na

excitação do corante e os elétrons são transferidos a partir do corante para os aceitadores de elétrons e um radical corante catiônico é formado e auto degrada. A degradação photocatalítica segue uma reação de pseudo - primeira ordem. Sua cinética pode ser expressa pela equação 6:

$$v = \frac{K_L K_r C_{MO}}{1 + K_L C_{MO}} \quad (6)$$

onde K_L é a constante de equilíbrio de adsorção-dessorção de Langmuir, K_r é a constante de velocidade de degradação, C_{AM} é a concentração instantânea do corante alaranjado de metila. Nos primeiros cinco minutos, nos sistemas compostos de photocatalisador/AM /iniciador, a concentração de AM é elevada ($K_L C_{AM} >> 1$) e os sistemas seguem uma cinética de ordem zero (Figura 27 - a). Após a diminuição da concentração do corante a degradação photocatalítica segue uma reação de pseudo-primeira-ordem (Figura 27 - b), que pode ser expressa através da equação 7:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -\kappa_{ap} t \quad (7)$$

onde k_{ap} é a constante de velocidade aparente ($K_p = K_r K_L$), C_0 é a concentração inicial do corante orgânico, t o tempo de reação e C_t é a concentração de corante em função do tempo.

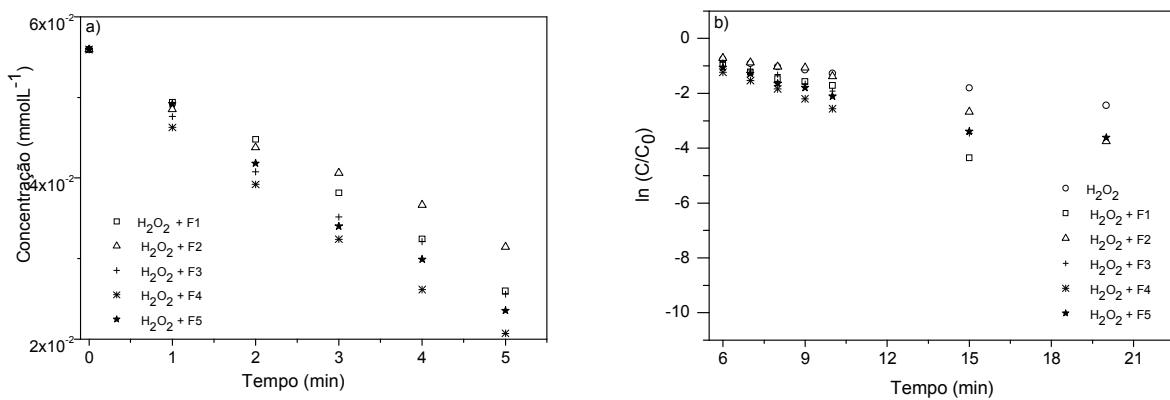


Figura 27- a) Gráfico concentração versus tempo de reação a 25 °C para os sistemas compostos por AM/iniciador, na presença de luz e os filmes de óxido de tungstênio F1 (◻), F2 (◻), F3 (+), F4 (*) e F5 (★). b) Gráfico $\ln(C/C_0)$ versus tempo de reação a 25 °C para os sistemas compostos por AM/iniciador, na presença de luz (·) e na presença de luz e os filmes de óxido de tungstênio F1 (◻), F2 (·), F3 (+), F4 (*) and F5 (★).

A tabela 11 exibe os valores calculados da constante de ordem zero, primeira ordem (k_{ap}) e a eficiência de degradação AM no décimo minuto (E_{10}). O k_{ap} calculado para AM/iniciador e AM/iniciador/fotocatalisador mostra claramente o aumento da velocidade de reação em sistemas contendo os filmes sintetizados neste trabalho. A capacidade de um semicondutor para ser usado como fotocatalisador é regulada pela posição da energia de banda do adsorbato (espécie a ser degradada que é adsorvida na superfície do fotocatalisador). O nível de potencial das espécies aceitadoras deve ser mais positivo que o potencial da banda de condução do semicondutor e o nível de potencial do doador tem de ser mais negativo que a posição da banda de valência do semicondutor. Os filmes produzidos na maior concentração de NaF e a presença do agente de modificação mostrou uma capacidade de degradação superior. $k_{ap} = 168\%$ vezes maior que o sistema sem o fotocatalisador, e são capazes de degradar 92,2% da AM presente em solução em 10 min. Estes resultados estão mais próximos aos valores obtidos para experimentos de degradação realizados na presença dos filmes sintetizados em solução de NaCl. O k_{ap} em filmes obtidos em solução de NaCl (F5) é 110% superior à reação, sem filmes e aos 10 min 87,9% de AM em solução é degradada. A atividade fotocatalítica destes filmes está de acordo com a baixa intensidade de PL observada e com as morfologias dos filmes. Essa tabela mostra que o mecanismo de Langmuir – Hinshelwood pode ser usado para descrever o comportamento

desses filmes, já que as curvas apresentam coeficiente de correlação $|R|$ próximo a 1.

Tabela 11- Degradação do AM a temperatura de 25 0C, na presença de H₂O₂ e radiação UV (250 nm) com e sem filme fino de óxido de tungstênio; constante de ordem zero (KZ, calculada nos primeiros 5 minutos), constante de velocidade aparente de primeira ordem (k_{ap}, calculado após 5 minutos de reação) e eficiência de degradação do AM nos primeiros 10 minutos (E₁₀)

Condição	K ₀ (mmol L ⁻¹ . min ⁻¹)	R	k _{ap} (min ⁻¹)	R	E ₁₀ (%)
Sem catalisador	-	-	0,124	0,99	72,2
F1	2,07	0,99	0,190	0,99	79,4
F2	1,65	0,99	0,225	0,99	74,0
F3	1,90	0,99	0,257	0,99	85,3
F4	2,24	0,99	0,332	1,0	92,2
F5	2,14	1,0	0,259	1,0	87,9

5.3. Resultados e discussão do experimento relativo à otimização das condições de obtenção dos filmes em NaCl

5.3.1 Caracterização morfológica

A caracterização morfológica foi feita por microscopia de força atômica e os resultados obtidos por AFM, após tratamento no software Gwyddion®, estão mostrados nas Tabelas 12 e 13.

O processo de anodização produziu filmes em duas faixas de espessuras distintas e estas estão ligadas à tensão aplicada (Tabela 12). Filmes submetidos a tensões de 30 V, independente dos demais parâmetros, apresentaram praticamente o dobro das espessuras dossubmetidos à tensão de 15 V. Esta observação está de acordo com estudos que mostram relação linear entre tensão e espessura para formação de óxidos [121].

Tabela 12 - Características morfológicas e estruturais referentes à rugosidade, diâmetro de grão e espessura dos filmes em NaCl

Amostra	Rugosidade (nm)	Diâmetro médio (nm)	Espessura (nm)
1E4	$3,1 \pm 0,7$	84 ± 20	$36,0 \pm 6 \times 10^{-4}$
2E4	$3,3 \pm 1,4$	100 ± 60	$30,0 \pm 2 \times 10^{-3}$
3E4	$3,0 \pm 0,7$	120 ± 50	$30,0 \pm 7 \times 10^{-4}$
4E4	$3,6 \pm 0,7$	90 ± 30	$32,0 \pm 9 \times 10^{-4}$
5E4	$6,3 \pm 3,5$	110 ± 40	$74,0 \pm 5 \times 10^{-3}$
6E4	$4,3 \pm 0,8$	46 ± 10	$55,0 \pm 8 \times 10^{-4}$
7E4	$5,1 \pm 1,2$	90 ± 50	$55,0 \pm 5 \times 10^{-4}$
8E4	$5,3 \pm 1,9$	100 ± 20	$57,0 \pm 2 \times 10^{-3}$

Os filmes obtidos por tratamento térmico a 300°C, durante 60 minutos em presença de ar, estão descritos com o sufixo E4TT, apresentaram estruturas alongadas. Nos filmes obtidos na menor concentração de eletrólito e sem o agente modificador, estas estruturas são menores. Essa texturização se revela com a aglomeração das partículas formadas em estruturas tipo noz, com dimensões axiais (a) e longitudinais (b) conforme assinalado na figura 28.

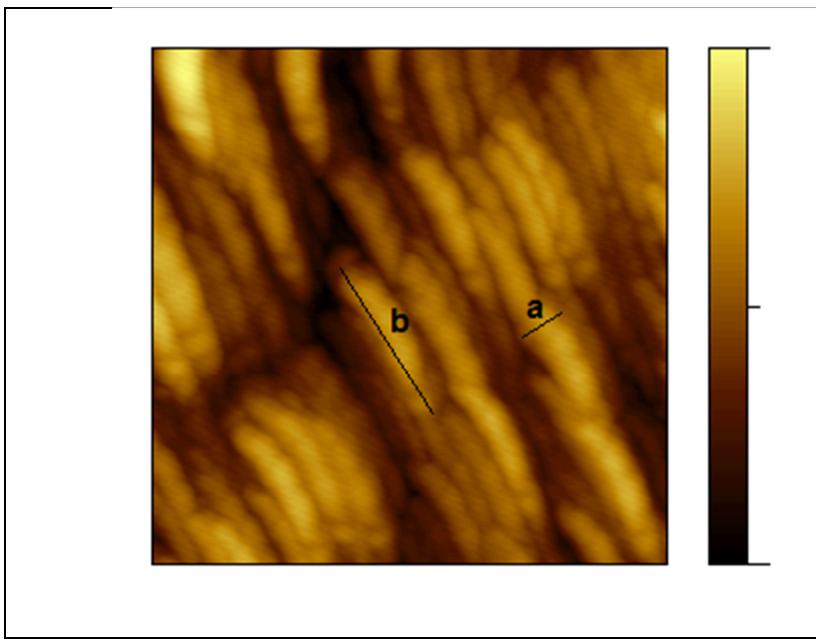


Figura 28– Estruturas tipo noz mostrando a dimensão axial (a) e longitudinal (b)

Na Tabela 13 estão mostrados rugosidade, espessura e tamanho de partícula, com as dimensões a, b para caracterizar o tamanho de partículas.

Os filmes obtidos neste trabalho sobre o substrato de tungstênio e submetidos ao tratamento térmico são nanométricos, pouco espessos e com baixa rugosidade. Surgimento de anisotropia de superfície ocorre se a relação área/volume for significativa. A anisotropia surge normalmente quando o substrato forma apresenta anisotropia no seu coeficiente de expansividade térmica, distorcendo mais em uma direção e forçando o filme a seguir essa orientação [122].

Tabela 13 – Características morfológicas e estruturais referentes à rugosidade, tamanho das estruturas formadas pelo arranjo dos grãos e espessura dos filmes após o tratamento térmico

Amostra com TT	Rugosidade (nm)	Tamanho das estruturas formadas pelo arranjo dos grãos (nm)		Espessura (nm)
		A	B	
1E4TT	$2,7 \pm 0,4$		$79,0 \pm 7,14$	$31,0 \pm 6 \times 10^{-4}$
2E4TT	$4,5 \pm 1,4$	124 ± 25	360 ± 40	$21,0 \pm 6 \times 10^{-4}$
3E4TT	$3,6 \pm 0,4$	72 ± 16	163 ± 30	$31,0 \pm 7 \times 10^{-4}$
4E4TT	$4,5 \pm 1,2$	73 ± 13	335 ± 40	$32,0 \pm 8 \times 10^{-4}$
5E4TT	$3,2 \pm 2,1$	36 ± 30	195 ± 20	$55,0 \pm 6 \times 10^{-4}$
6E4TT	$5,7 \pm 1,1$	92 ± 11	398 ± 20	$61,0 \pm 2 \times 10^{-3}$
7E4TT	$3,0 \pm 1,3$	56 ± 15	299 ± 40	$51,0 \pm 5 \times 10^{-4}$
8E4TT	$4,0 \pm 0,96$	76 ± 18	365 ± 50	$53,0 \pm 5 \times 10^{-4}$

a) Efeito da presença do glicerol na morfologia dos filmes em amostras com menor concentração do eletrólito

O filme obtido na menor concentração de NaCl em diferença de potencial (15V) aplicado, sem a presença de glicerol (1E4. Figura 29, a) apresentou espessura média e rugosidade semelhantes à do filme obtido nas mesmas concentração e ddp, porém com acréscimo de glicerol (3E4, Figura 29, b). O diâmetro de partícula da amostra obtida sem glicerol é menor (ver Tabela 13).

Observa-se, com o tratamento térmico do filme obtido na menor concentração de NaCl, a 15V e sem a presença de glicerol (1E4TT, Figura 29 –c) o início de um processo de organização. O filme anodizado na presença de glicerol, já é possível

perceber claramente a formação das estruturas resultantes da aglomeração com o tratamento térmico (3E4TT, Figura 29 – d).

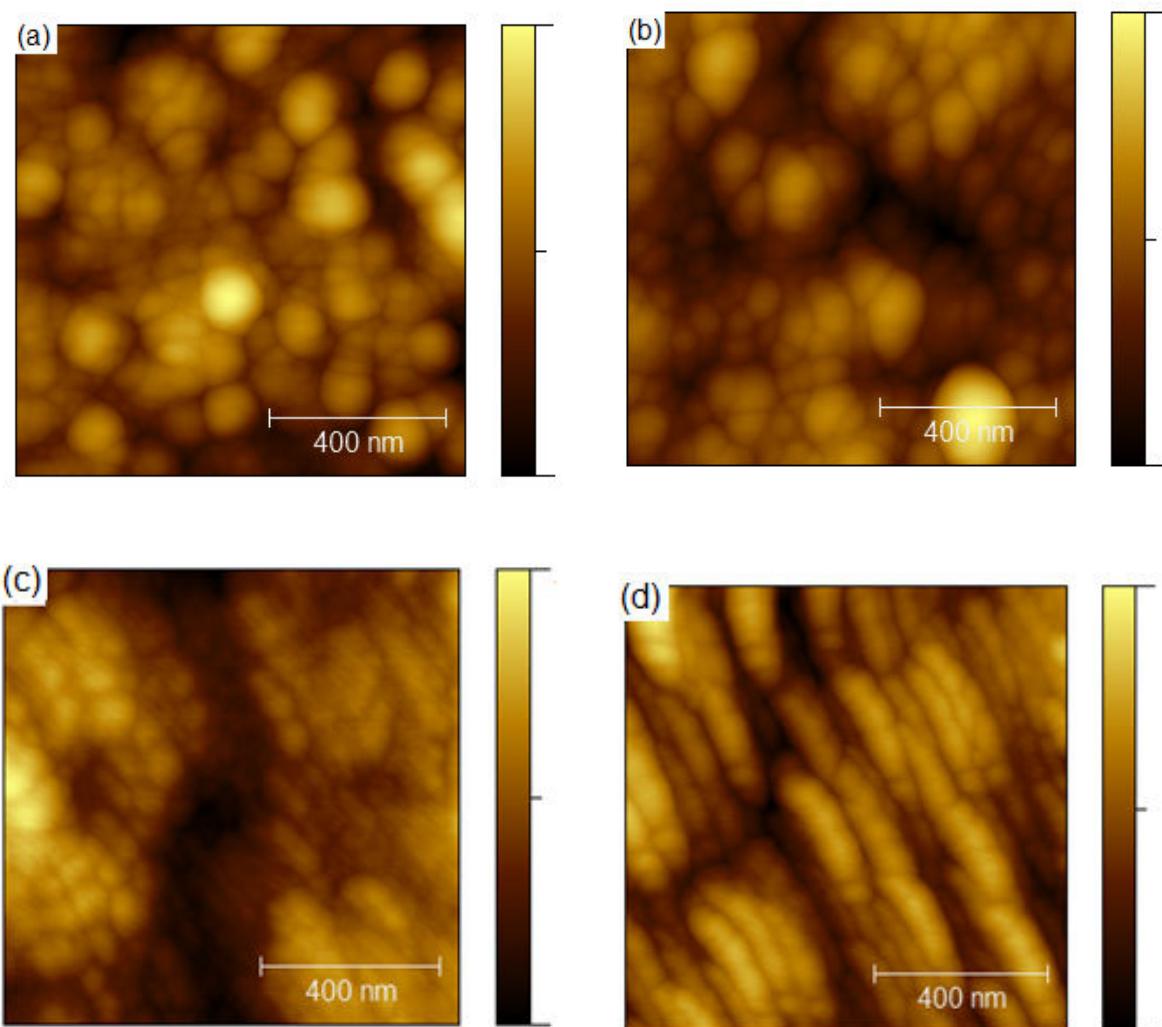


Figura 29 - AFM das amostras obtidas com $\text{NaCl} 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a 15 V: a) 1E4 (sem glicerol); b) 3E4 (com glicerol); c) 1E4TT (sem glicerol e tratamento térmico);d) 3E4TT (com glicerol e tratamento térmico).

Quando a anodização foi conduzida com aplicação de maior ddp (30 V), o filme obtido sem a presença do glicerol (5E4, Figura 30 - a) apresentou maior diâmetro médio de partículas com formação de aglomerados e uma maior rugosidade que o filme obtido com adição do agente modificador (7E4, Figura 30 - b).

O tratamento térmico provocou nesses filmes o aparecimento de estruturas maiores do tipo “noz” (Figuras 30 - c e 30 - d).

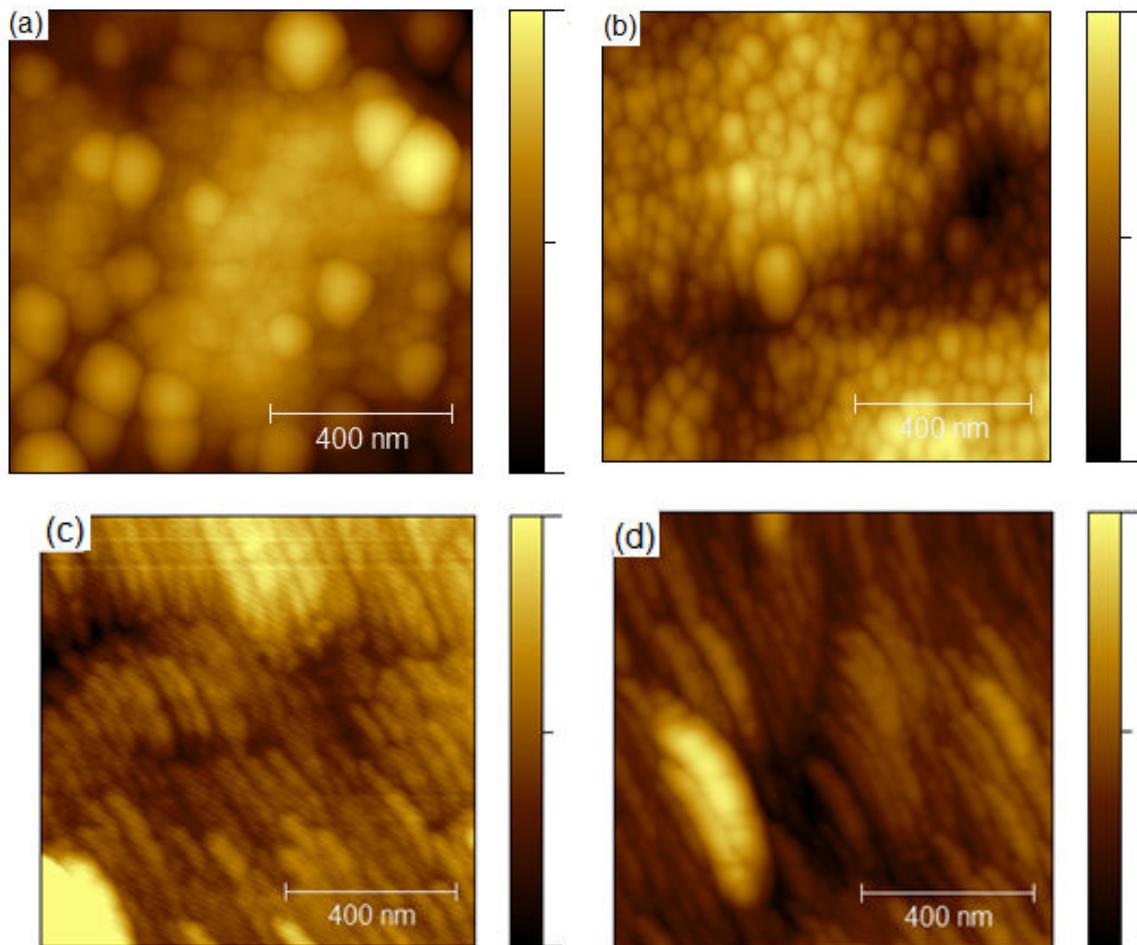


Figura 30 - AFM das amostras obtidas com $\text{NaCl } 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a 30 V: a) 5E4 (sem glicerol); b) 7E4 (com glicerol); c) 5E4TT (sem glicerol e tratamento térmico);d) 7E4TT (com glicerol e tratamento térmico).

b) Efeito da presença do glicerol na morfologia dos filmes obtidos em maior concentração do eletrólito

Nas amostras obtidas em maior concentração de eletrólito e menor tensão e, a adição de glicerol levou o sistema a produzir filmes com características de aglomerados (2E4 e 4E4, Figura 31- a. Figura 31- b).

O tratamento térmico (Figura 31 - c, d) apresentaram aumento da rugosidade em relação ao filme não tratado termicamente, além das estruturas alongadas mencionadas anteriormente.

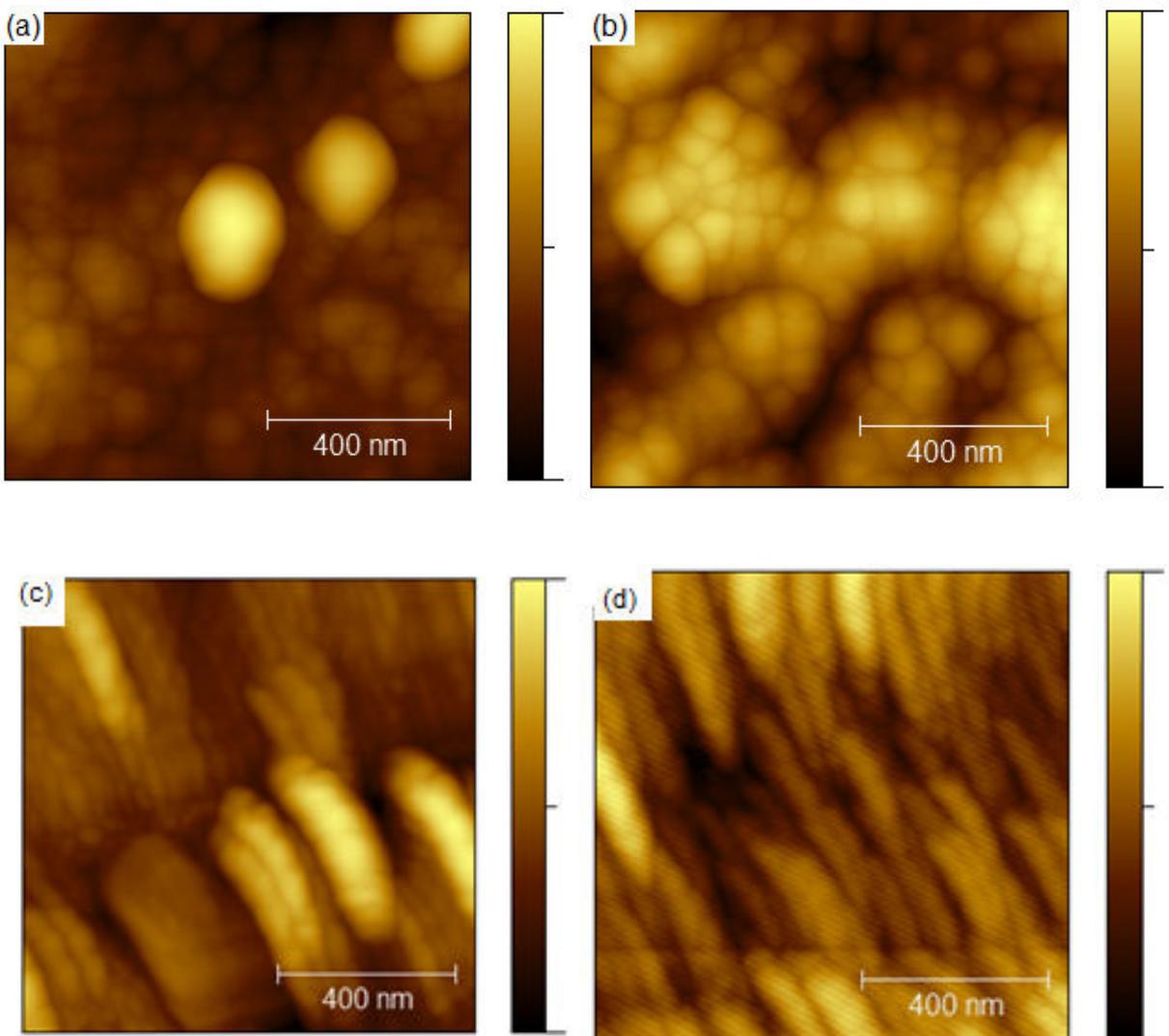


Figura 31 - AFM das amostras obtidas com $\text{NaCl } 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a 15 V: a) 2E4 (sem glicerol); b) 4E4 (com glicerol); c) 2E4TT (sem glicerol e tratamento térmico); d) 4E4TT (com glicerol e tratamento térmico).

Quando a concentração de eletrólito e a tensão são maiores, os filmes sem adição de glicerol apresentaram partículas uniformemente distribuídas na superfície do substrato com diâmetro médio de $46 \pm 10 \text{ nm}$ (6E4, Figura 32 - a). A adição do glicerol (8E4) levou a uma estrutura com maior tendência para a formação de aglomerado, maior tamanho de partícula e rugosidade (Figura 32 - b).

O tratamento térmico produziu filmes morfológicamente semelhantes (6E4TT, Figura 32 – c) e (8E4TT, Figura 32 – d).

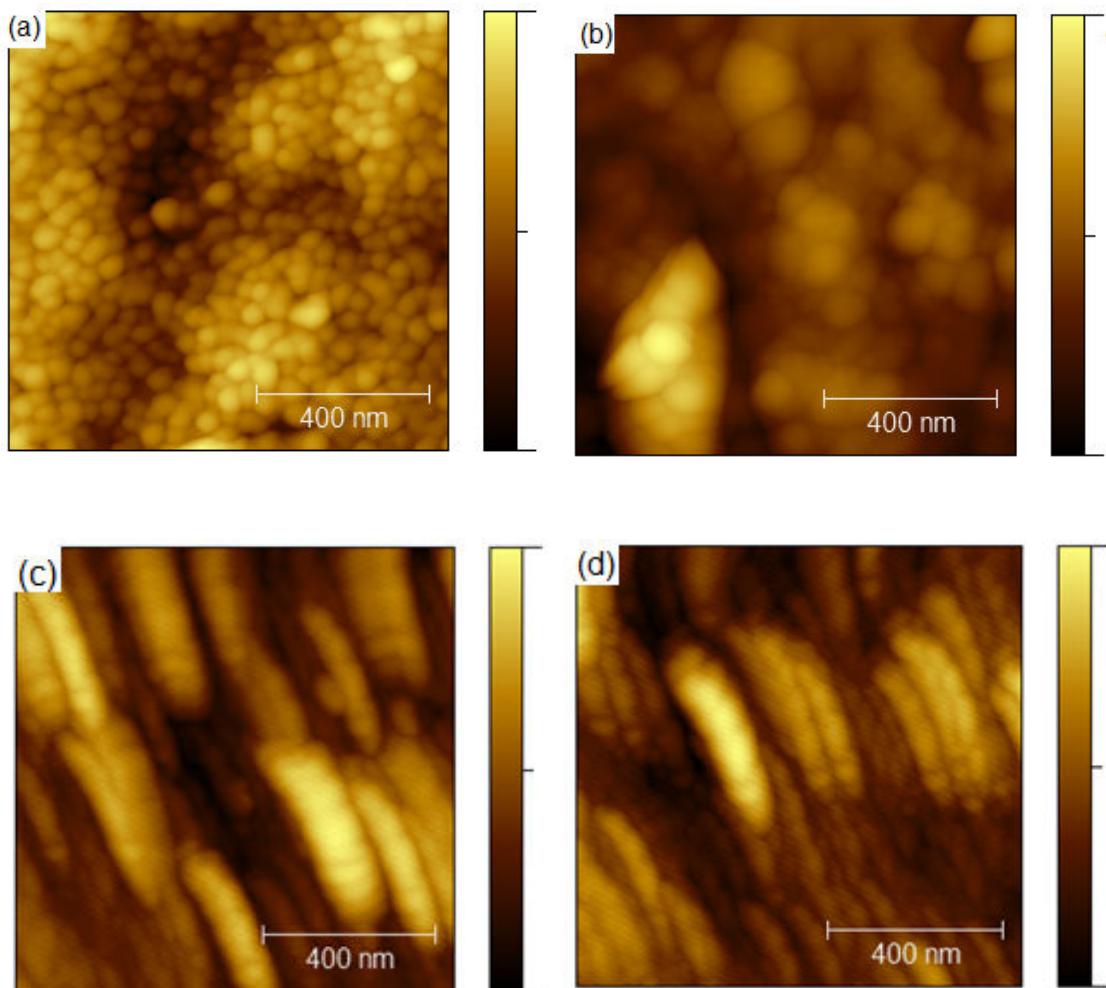


Figura 32 - AFM das amostras obtidas com $\text{NaCl } 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a 30 V: a) 6E4 (sem glicerol); b) 8E4 (com glicerol); c) 6E4TT (sem glicerol e tratamento térmico); d) 8E4TT (com glicerol e tratamento térmico).

O tratamento térmico produziu um aumento no tamanho dos grãos e diminuiu a porosidade dos filmes dando origem a filmes mais densos, o que pode ser confirmado pela elipsometria, como será discutido posteriormente, que apontou amostras com maior índice de refração.

A análise do planejamento fatorial, mostrada na Tabela 14, permite caracterizar os fatores relevantes que determinam o tamanho de partícula. Neste trabalho buscamos um filme que apresentasse menor diâmetro de grãos o que confere ao filme uma maior superfície de contato quanto usado como photocatalisador.

Um valor positivo do efeito das variáveis no diâmetro de partícula (E_α) indica que as condições - 1 são preferíveis para a anodização dos filmes, ou seja, menores concentrações e voltagens, bem como ausência de glicerol e de tratamento térmico.

Analizando-se os valores de E_α observa-se que o tratamento térmico exerce a maior influência no tamanho de partícula, mostrando que o tratamento térmico produz estruturas maiores. O efeito da variável isolada tratamento térmico é também superior aos das interações de segunda, terceira e quarta ordens. Como o objetivo é otimizar condições para obtenção de filmes cujas partículas tenham a maior área superficial, a ausência de tratamento térmico favorece a obtenção desses sistemas.

Tabela 14 – Análise do planejamento fatorial 2^4 tendo como parâmetro de resposta o tamanho de partícula (TP).
 V₁ concentração de NaCl; V₂ presença de glicerol; V₃ tensão aplicada e V₄ tratamento térmico.

Amostra	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₁ V ₂	V ₁ V ₃	V ₁ V ₄	V ₂ V ₃	V ₂ V ₄	V ₃ V ₄	V ₁ V ₂ V ₃	V ₁ V ₂ V ₄	V ₁ V ₃ V ₄	V ₂ V ₃ V ₄	V ₁ V ₂ V ₃ V ₄	TP (nm)
1E4	-1	-1	-1	-1	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	$84 \pm 20^{(1)}$
2E4	1	-1	-1	-1	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	$100 \pm 60^{(1)}$
3E4	-1	1	-1	-1	-	+	+	-	-	+	+	+	-	+	-	$120 \pm 50^{(1)}$
4E4	1	1	-1	-1	+	-	-	-	-	+	-	-	+	+	+	$90 \pm 30^{(1)}$
5E4	-1	-1	1	-1	+	-	+	-	+	-	+	-	+	+	-	$110 \pm 40^{(1)}$
6E4	1	-1	1	-1	-	+	-	-	+	-	-	+	-	+	+	$46 \pm 10^{(1)}$
7E4	-1	1	1	-1	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	+	$90 \pm 50^{(1)}$
8E4	1	1	1	-1	+	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-	$100 \pm 20^{(1)}$
1E4TT	-1	-1	-1	+1	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-	$80 \pm 7^{(1)}$
2E4TT	1	-1	-1	+1	-	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+	$360 \pm 40^{(2)}$
3E4TT	-1	1	-1	+1	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	$160 \pm 30^{(2)}$
4E4TT	1	1	-1	+1	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-	$330 \pm 40^{(2)}$
5E4TT	-1	-1	1	+1	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+	$190 \pm 20^{(2)}$
6E4TT	1	-1	1	+1	-	+	+	-	-	+	-	-	+	-	-	$400 \pm 20^{(2)}$
7E4TT	-1	1	1	+1	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	-	$300 \pm 40^{(2)}$
8E4TT	1	1	1	+1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	$365 \pm 50^{(2)}$
E _a	82	23	35	180	-28	-27	100	4	8	47	10	-35	-17	-43	-20	

⁽¹⁾ Diâmetro de partícula (esférica); ⁽²⁾ Dimensão longitudinal

5.3.2. Caracterização da estrutura cristalina por difração de raios X para amostras obtidas em NaCl

Os filmes de óxido de tungstênio obtidos pelo processo de anodização da folha de tungstênio apresentaram estrutura predominantemente amorfa, o que foi confirmado pelos resultados obtidos por espectroscopia Raman.

Os difratogramas das amostras obtidas por anodização do substrato de tungstênio em NaCl foram tratados utilizando-se o programa Match®. Os programas existentes para o tratamento dos difratogramas geralmente, se destinam ao tratamento de amostras na forma de pó, o que pode interferir na identificação das fases presentes na amostra.

O difratograma do substrato na região de 2θ de 20 a 60° (tungstênio, Figura 33 - a) apresenta um pico em $2\theta = 40,28^\circ$. Embora os filmes tenham apresentado um pico nesta região, fica claro que, não se deve apenas à interferência do substrato, uma vez que os picos nos filmes de óxido de tungstênio, apresentam maior intensidade e em posição ligeiramente deslocada. Todos os filmes apresentaram uma fase hidratada de WO_3 (PDF 89-0758).

O filme 2E4 apresentou difratograma semelhante ao do substrato (Figura 33 - b), confirmado posteriormente por espectroscopia Raman. A formação irregular de filme na superfície do substrato, deixando regiões deste expostas, explicam o difratograma.

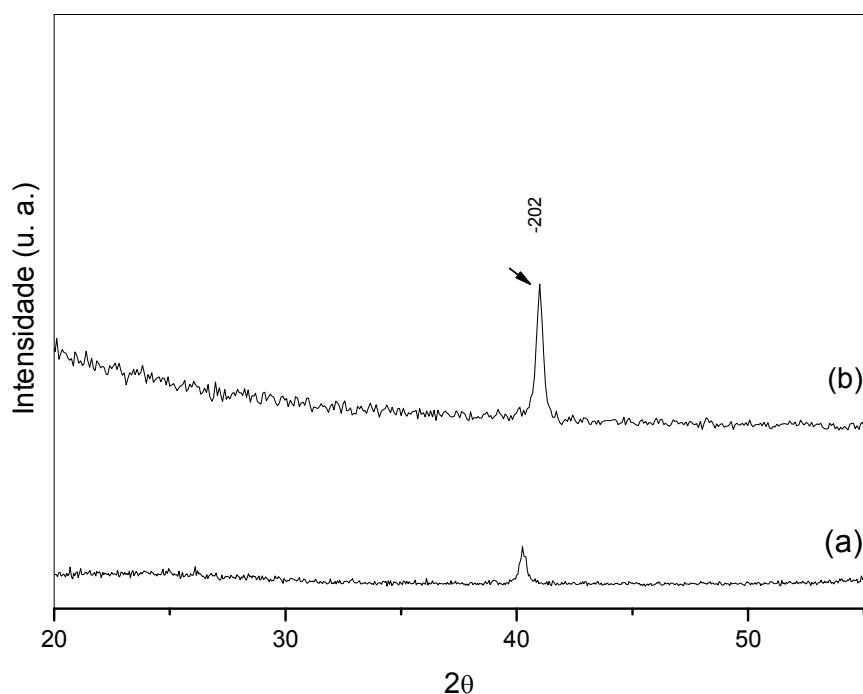


Figura 33 – Difratograma da folha de W (a) e do filme obtido por anodização em NaCl 5×10^{-3} mol L $^{-1}$ a 15 V (2E4) (b)

Os filmes 1E4 (Figura 34 – a), 4E4 (Figura 34 – b) e 6E4 (Figura 34 – c) apresentaram dois picos em torno de $2\theta = 39,50$ e $40,94^\circ$ que indicam a presença da fase ortorrômbica (PDF 81-0558) (Figura 34), sendo que a adição do agente modificador, em menor voltagem, aparentemente, conduz a uma estrutura com menor cristalinidade (Figura 34).

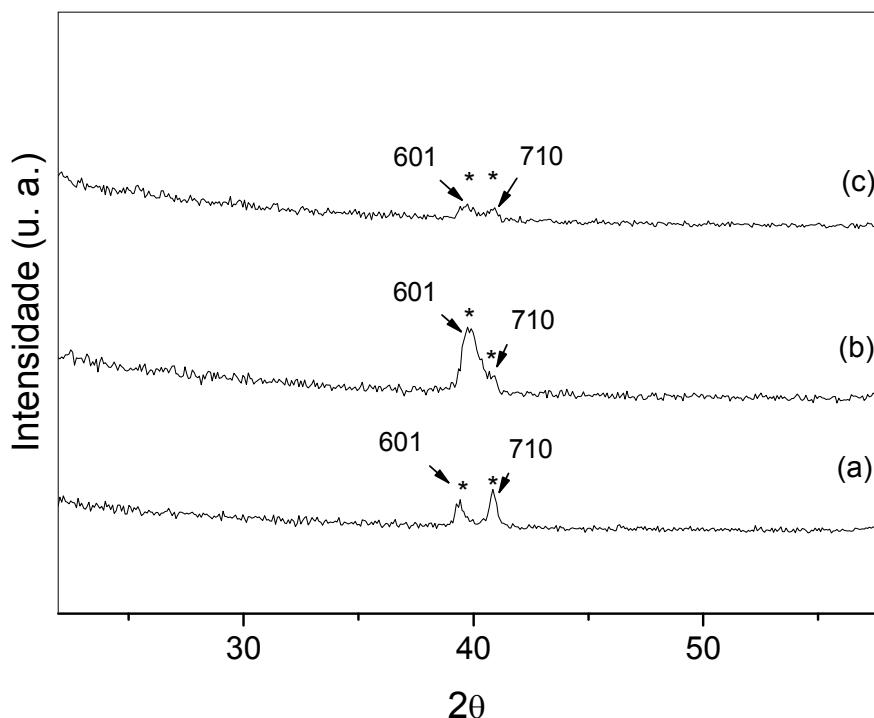


Figura 34 – Difratograma dos filmes obtido por anodização e XRD padrão para: (a) $\text{NaCl } 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a 15 V (1E4); (b) $\text{NaCl } 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ Glicerol a 15 V (4E4); (c) $\text{NaCl } 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a 30 V (6E4). (*) padrão da Fase ortorrômbica (PDF 81-0558).

Os espectros dos demais filmes apresentaram picos localizados entre $2\theta = 39,66$ e $58,77$ comuns à fase monoclinica do óxido de tungstênio (PDF 88 – 0545).

É possível observar uma diminuição na intensidade do pico majoritário quando se aumentou a concentração do eletrólito e a voltagem com que os filmes foram obtidos (3E4, 35-a e 8E4, 35-d) sugerindo que o aumento da concentração e da voltagem conduz a uma diminuição na cristalinidade das estruturas. Da mesma forma, ocorreu um ligeiro aumento na intensidade do pico majoritário no filme 5E4 (Figura 35 – b), o que nos leva a inferir que a presença do glicerol não favorece a obtenção de estruturas mais cristalinas (Figura 35).

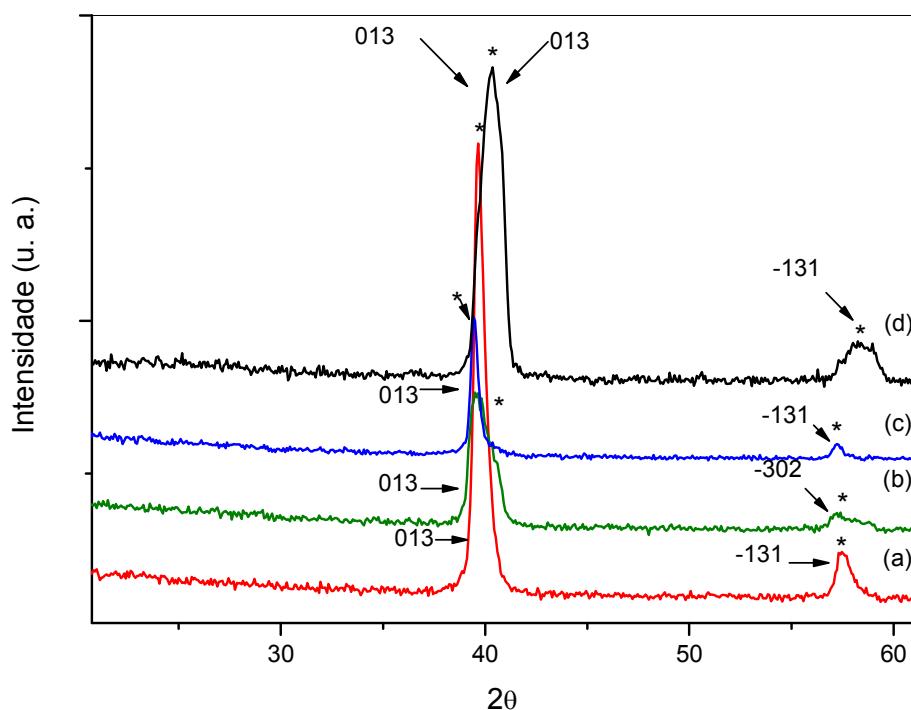


Figura 35 – Difratograma do filme obtido por anodização e XRD padrão para: (a) $\text{NaCl } 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ / Glicerol, 15 V (3E4); (b) $\text{NaCl } 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 3 V (5E4); (c) $\text{NaCl } 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ / Glicerol, 30V (7E4); (d) $\text{NaCl } 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ / Glicerol, 30 V (8E4). (*)padrão da fase monoclinica (PDF 88-0545)

Após o tratamento térmico os filmes apresentaram um aumento na cristalinidade, o que é evidenciado pela presença de um maior número de picos e uma diminuição da largura dos picos existentes.

No filme 2E4TT (ver Figura 33) foi possível observar que a contribuição do substrato de W é bastante significativa, devido ao fato de ser este um filme de pouca espessura, semelhante ao substrato. Não foi possível analisar a estrutura do óxido de maneira conclusiva.

Os difratogramas dos filmes 1E4TT, 3E4TT, 4E4TT, 5E4TT e 8E4TT indicaram a presença de fase monoclinica $\text{W}_{10}\text{O}_{29}$ (PDF 88 – 0550) e uma espécie de óxido de tungstênio hidratado (PDF 89- 0758) (Figura 36).

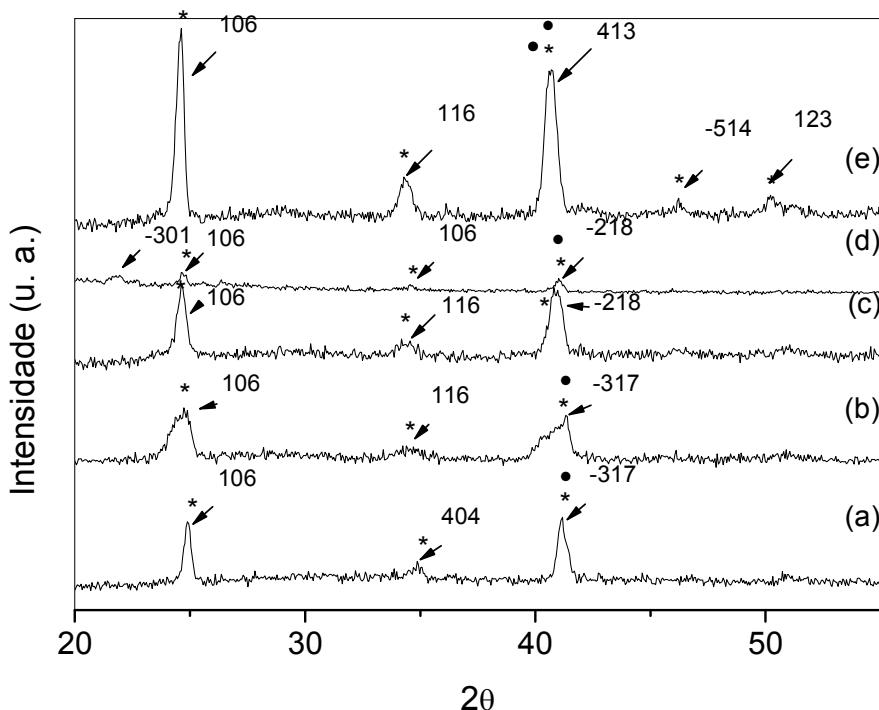


Figura 36- Difratograma dos filmes obtidos por anodização e XRD padrão para: (a) $\text{NaCl } 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 15 V (1E4TT); (b) $\text{NaCl } 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ /glicerol (3E4TT), 15 V; (c) $\text{NaCl } 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ / Glicerol (4E4TT?); (d) $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 30 V (5E4TT); (e) $\text{NaCl } 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ / glicerol, 30 V (8E4TT?). (*) Fase monoclinica (PDF 73 – 2182); (•) Fase hidratada (PDF 89 – 0758)

Os filmes 6E4TT e 7E4TT também apresentaram em sua estrutura alguns picos que puderam ser indexados à fase monoclinica WO_3 (PDF 88 -0550) (Figura 37).

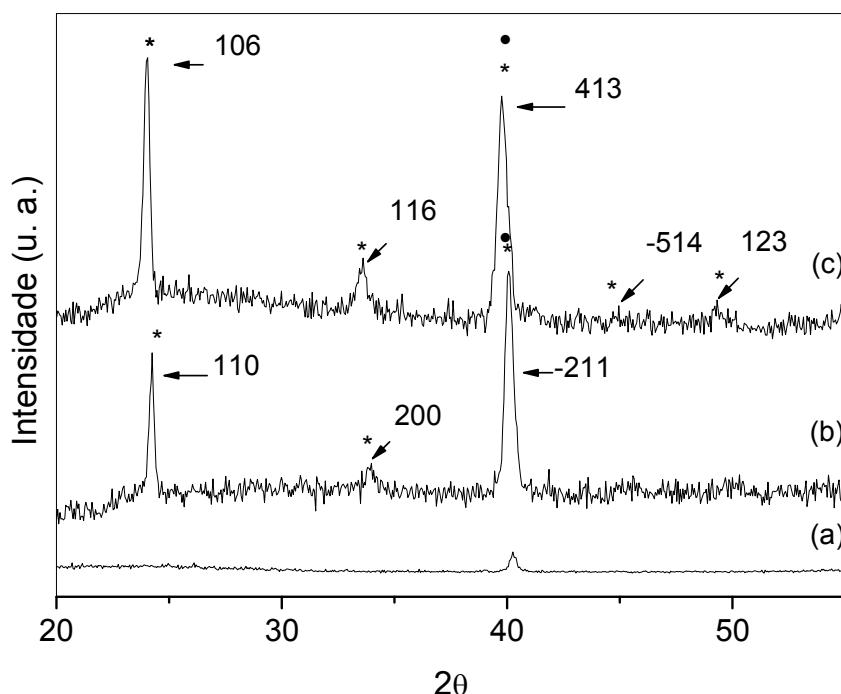


Figura 37- Difratograma dos filmes obtidos por anodização para: (a) Folha de W; (b) $\text{NaCl } 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 30 V (6E4TT); (c) $\text{NaCl } 7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ / Glicerol, 30 V (7E4TT). (*) Padrão da fase monoclinica (PDF 88 – 0550)

Foi efetuada a análise da textura dos filmes através do cálculo do coeficiente de texturização (CT). O CT fornece o crescimento preferencial dos planos cristalinos paralelos à superfície do filme, relacionando a intensidade dos picos de difração deste com a intensidade dos picos de difração de um padrão, através da equação [123].

$$CT(hkl) = \frac{\left(\frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \right)}{\left(\frac{1}{N} \right) \sum \left[\frac{(I_{(hkl)})}{I_{0(hkl)}} \right]} \quad (8)$$

onde $I_{(hkl)}$ é a intensidade do pico de difração na amostra, $I_{0(hkl)}$ é a intensidade do pico de difração do padrão (PDF 81- 0558, 88 – 0545 e 88 – 0550) e N é o número de picos analisados em cada filme. Quanto mais o valor de CT se aproxima de N, mais texturizada é a amostra.

As amostras obtidos por anodização da folha de tungstênio em NaCl, não submetidas a tratamento térmico, apresentaram coeficientes de texturização que variaram de 1,05 a 1,85 (Tabela 15), indicando a mostra 6E4 como a menos texturizada e a 1E4 como a mais texturizada o que está condizente com a análise de AFM.

Após o tratamento térmico, os filmes apresentaram aumento no CT mostrando orientação preferencial, como pode ser observado nas imagens AFM. Os coeficientes de texturização para esses filmes variaram de 1,96 a 3,10 (Tabela 15).

O tamanho médio do cristalito foi estimado através da equação de Scherrer [124]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (9)$$

onde λ é comprimento de onda de Cu - K_{α} (0,154059 nm), B é a largura a meia altura do pico mais intenso (FWHM), θ é o ângulo de difração de Bragg e 0,9 é uma constante de proporcionalidade relacionada ao tamanho da partícula.

Os filmes apresentaram tamanhos médios do cristalito que variaram de 5,34 nm a 18,93 nm, conforme tabela 15.

Tabela 15 – Tamanho do cristalito, coeficiente de textura, ângulo de difração e planos de orientação preferencial para os filmes obtidos por anodização em NaCl

AMOSTRA	Tamanho do cristalito (nm)	CT	2θ	hkl
1E4	5,34	1,61	40,85	-202
2E4	-	-	-	-
3E4	12,68	1,75	57,46	-131
4E4	8,46	1,51	57,85	601
5E4	10,18	1,83	57,16	-302
6E4	12,68	1,05	40,78	710
7E4	17,00	1,82	57,28	-131
8E4	5,65	1,85	58,77	131
1E4TT	5,82	2,69	41,10	-317
2E4TT	-	-	-	-
3E4TT	9,21	2,53	41,35	-317
4E4TT	12,62	2,05	40,90	116
5E4TT	18,93	1,96	34,51	404
6E4TT	8,72	3,03	40,05	-211
7E4TT	10,79	3,02	33,56	-112
8E4TT	18,93	3,10	50,24	123

5.3.3. Espectroscopia Raman

A figura 38 apresenta os resultados obtidos por espectroscopia Raman na faixa de 150 – 1200 cm⁻¹ dos filmes obtidos sem o tratamento térmico.

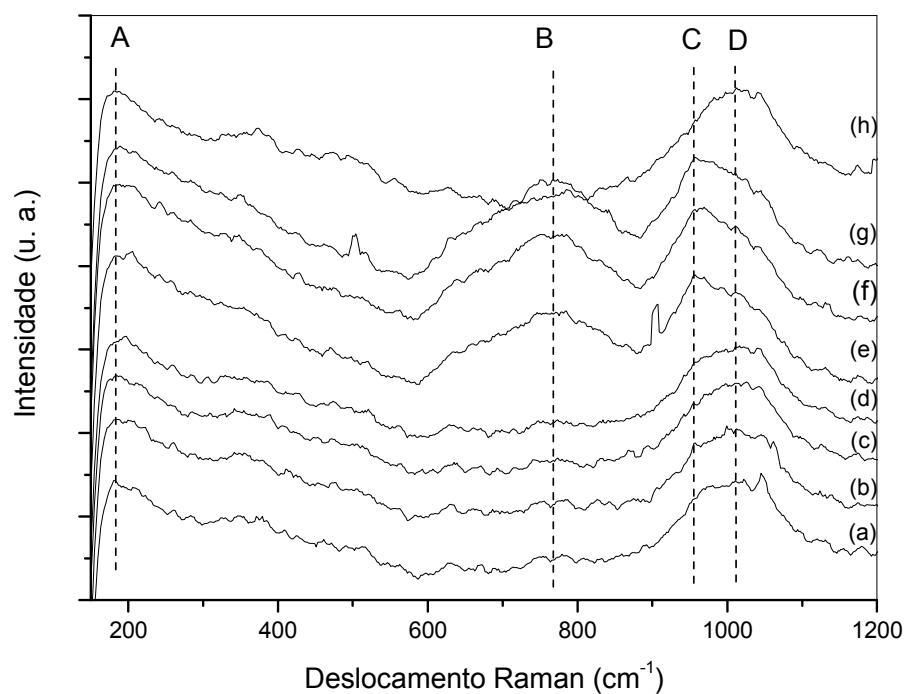


Figura 38- Espectro Raman para as amostras obtidas por anodização em: (a) $\text{NaCl } 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 15 V(1E4); (b) $\text{NaCl } 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 15 V (2E4); (c) $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ /Glicerol, 15 V (3E4); (d) $\text{NaCl } 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ /Glicerol, 15 V (4E4); (e) $\text{NaCl } 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 30 V (5E4); (f) $\text{NaCl } 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 30 V (6E4); (g) $\text{NaCl } 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ /Glicerol, 30 V (7E4); (h) $\text{NaCl } 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ /Glicerol, 30 V (8E4)

Os espectros mostram que os filmes são predominantemente amorfos com a presença de algumas bandas situadas entre $900 - 1200$, $600 - 800 \text{ cm}^{-1}$, 300 e 600 cm^{-1} , $150 - 300 \text{ cm}^{-1}$, que confirmam a formação do óxido na superfície do substrato, conforme atribuições na Tabela 16.

Tabela 16- Atribuições para as bandas verificadas no espectro Raman para os filmes obtidos por anodização sem tratamento térmico

Bandas	Posição nos filmes (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
A	178	Modos de rede	[102]
B	765	V (O – W – O)	[102]
C, D	957, 1012	V (W = O)	[125]

Todos os filmes apresentaram banda em torno de 178 cm⁻¹ (A, Figura 38) Os picos localizados abaixo de 300 cm⁻¹ podem ser atribuídos a modos de vibração reticulares [22].

Os filmes obtidos com maior tensão (5E4, 6E4 e 7E4), com exceção do filme 8E4, apresentaram uma banda localizada em 765 cm⁻¹ (B), relacionadas com vibrações de estiramento simétrico (O – W^{VI+} - O-) [126]. Esta banda é fraca nos filmes obtidos na menor voltagem (1E4, 2E4, 3E4 e 4E4) e no filme 8E4.

Bandas observadas nesta região (B) podem ser originadas por ligações W-O em WO₃ cristalino como já foi relatado em [127].

Bandas situadas em torno de 956 cm⁻¹ podem ser relacionadas ao modo estiramento da ligação W^{VI+} = O de átomo de oxigênio terminais [127]. Todos os filmes apresentaram uma banda localizada em torno de 957 cm⁻¹ (D, E). Quando se comparou somente as amostras obtidas na menor concentração, 1E4 com 3E4 e 5E4 com 7E4, foi possível observar que os filmes 1E4 e 7E4 apresentaram maior intensidade desta banda acompanhada de diminuição do diâmetro dos grãos. Para as amostras obtidas na maior concentração de eletrólito, 2E4, 4E4, 6E4 e 8E4, as amostras 4E4 e 6E4, exibiram maior intensidade da banda localizada em 957 cm⁻¹. Este mesmo comportamento foi observado em Kuzmin[128], que observou que um aumento do tempo de moagem de pó de WO₃ levava a um aumento da banda situada em 940 cm⁻¹, indicando a formação de espécies hidratadas. O aumento na intensidade de uma banda em 960 cm⁻¹ também é relacionado com a diminuição no tamanho do cristalito, sendo que comportamento seria provocado pelo maior número de vibrações de estiramento das ligações W=O da superfície, que se tornam equivalentes às vibrações dos átomos pertencentes ao volume [122].

Segundo Shigesato e colaboradores [127], quanto menor for a relação de intensidade entre os picos localizados em 956 e 465 cm⁻¹ (modo estiramento W = O/W – O), maior pode ser a cristalinidade do filme. Os filmes 5E4, 6E4 e 7E4 apresentaram claramente uma forte banda nesta região, sugerindo que estes podem ser os filmes com alguma cristalinidade.

A figura 39 apresenta os espectros Raman das amostras após o tratamento térmico na faixa de 150 – 1200 cm⁻¹. Os filmes apresentaram bandas localizadas em 269 cm⁻¹, 325 cm⁻¹, 716 cm⁻¹ e 807 cm⁻¹ (Tabela 17).

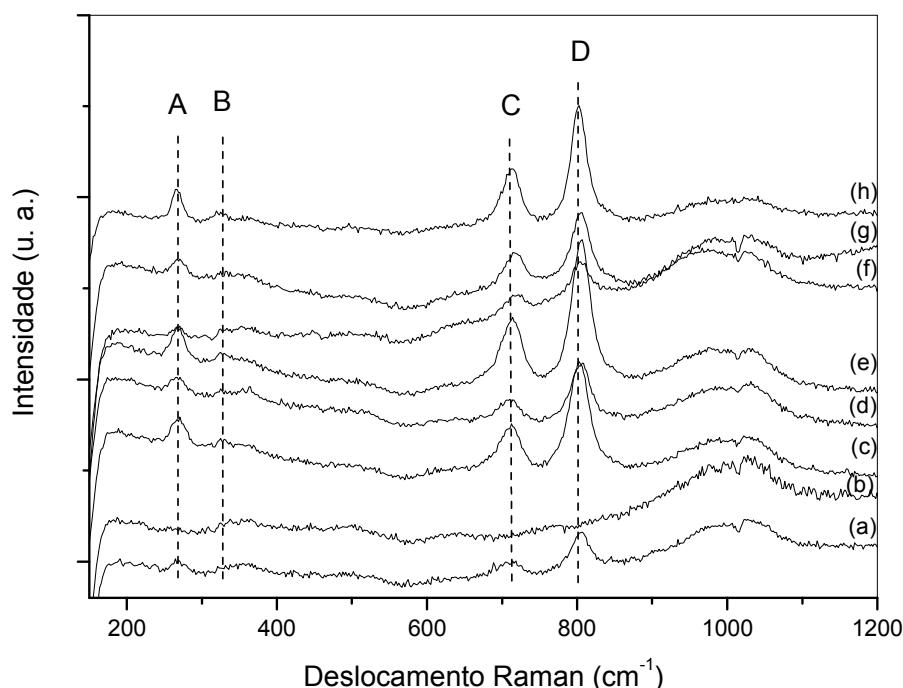


Figura 39- Espectro Raman para as amostras obtidas por anodização em: (a) NaCl 5×10^{-4} mol L⁻¹, 15 V(1E4TT); (b)NaCl 5×10^{-3} , 15 V (2E4TT); (c) 5×10^{-4} mol L⁻¹/Glicerol, 15 V (3E4TT); (d) NaCl 5×10^{-3} mol L⁻¹/Glicerol, 15 V (4E4TT); (e) NaCl 5×10^{-4} mol L⁻¹, 30 V (5E4TT); (f) NaCl 5×10^{-3} mol L⁻¹, 30 V (6E4TT); (g) NaCl 5×10^{-4} mol L⁻¹/Glicerol, 30 V (7E4TT); (h) NaCl 5×10^{-3} mol L⁻¹/Glicerol, 30 V (8E4TT)

As amostras apresentaram aumento na cristalinidade, o que pode ser observado pelo estreitamento das bandas desses espectros.

Conforme havia sido observado para as amostras anteriormente ao tratamento térmico, a larga banda situada em 770 cm⁻¹ deu lugar a duas bandas localizadas em 716 cm⁻¹ e 807 cm⁻¹ (C, D, Figura 39). Segundo Santato e

colaboradores [106]. Essas bandas são devidas à presença de WO_3 na fase monoclinica.

Em outro estudo, bandas semelhantes às encontradas neste trabalho foram atribuídas também à fase monoclinica do óxido de tungstênio, obtida após calcinação a 950 °C do paratungstato de amônio hidratado. Naquele trabalho, a diferença entre a fase monoclinica e a ortorrômbica (obtida após calcinação do paratungstato de amônio hidratado a 600 °C) foi atribuída, principalmente, à intensidade das bandas situadas em 716 e 808 cm^{-1} . Essas bandas diminuem quando a fase é ortorrômbica [125] e o método de preparação pode interferir na forma, intensidade e posição das bandas observadas. Segundo Cazzanelli e seus colaboradores [129] a diminuição na intensidade de bandas em modos de baixa frequência Raman, provavelmente, seria resultado de efeitos de vibração causados por gradual aumento da temperatura acima de 300 K.

A presença de fase hidratada pode ser reforçada pela larga banda localizada entre 900 e 1100 cm^{-1} .

Tabela 17– Atribuições para as bandas verificadas no espectro Raman para os filmes submetidos ao tratamento térmico

Banda	Região nos filmes (cm^{-1})	Atribuição	Referência
A	269	V (W – O –W)	[102]
B	325	O - W^{5+} - O	[98]
C	716	V (O – W - O)	[102]
D	807	V (O – W - O)	[102]

5.3.4 Caracterização óptica dos filmes

Quando uma onda eletromagnética atravessa um meio, elétrons pertencentes aos átomos desse meio passam a oscilar na mesma frequência da onda. Como consequência, a velocidade de propagação da onda diminui em relação a sua velocidade de propagação no vácuo, sendo a medida desta diferença na

velocidade conhecida como índice de refração [130]. Se a onda em questão for de alta frequência, estes elétrons poderão ser promovidos a estados de maior energia o que leva a uma absorção da radiação. A medida desta absorção dá origem a uma grandeza conhecida como coeficiente de absorção do meio [131].

O coeficiente de extinção (k_e) pode ser calculado através da equação 10: [132]

$$k_e = \frac{\alpha \lambda}{4\pi\eta} \quad (10)$$

k_e = coeficiente de extinção; α = coeficiente de absorção; λ = comprimento de onda e η = índice de refração.

Neste trabalho foram obtidos índice de refração e coeficientes de extinção em 300 nm, 550 nm e 800 nm. Os filmes obtidos neste trabalho, antes de serem submetidos ao tratamento térmico, apresentam índice de refração (η) em 300 nm, que variaram de 2,01 a 3,17 e diminuiram com o aumento do comprimento de onda (Tabela 18). Estes valores foram obtidos por elipsometria e os dados fornecidos pelo equipamento podem ser encontrados no anexo C.

Observa-se que o comportamento óptico das amostras obtidas por anodização em NaCl são distintos para os filmes obtidos na menor e na maior voltagem.

Os filmes obtidos sob tensão de 15V apresentaram maiores coeficientes de extinção e menores valores de índice de refração e valores de band gap que os obtidos sob tensão de 30 V. Observamos que filmes mais espessos apresentam maiores *band gaps*, embora não possamos traçar um perfil claro de comportamento entre *band gap* e variação de espessura, pela variação dos demais parâmetros morfológicos e cristalinos.

Dos filmes obtidos sob maior tensão, o filme 6E4 apresentou maior coeficiente de absorção e, como vai ser mostrado posteriormente, foi o que apresentou maior intensidade de PL quando irradiado a 266 nm. Este filme também detém menor índice de refração o que pode indicar se tratar de um filme com maior porosidade e, em consequência disso, apresentar *band gap* na ordem de 3,17. A 30 V, o maior valor do índice de refração foi para o filme 7E4, podendo indicar ser o filme mais denso, nestas condições.

Dos filmes obtidos a 15 V, o maior valor de η foi observado no filme 1E4 e este filme, também exibiu menor valor de *band gap* (2,05 eV)

Não foi caracterizada nos filmes obtidos neste trabalho a ocorrência de confinamento quântico por tamanho uma vez que não se verificou um padrão comportamental do *band gap* em função do diâmetro dos grãos dos filmes. Além disso, a variação de alguns diâmetros de grãos é tão grande que não se pode fazer relação direta.

Tabela 18– Dados relativos ao índice de refração (η) em 300 nm, 550 nm e 800 nm, coeficiente de extinção (k_e) e *band gap* para os filmes obtidos em NaCl

Amostra	η^1			k_e^1		<i>Band gap</i> ²	
	$\lambda \rightarrow$	300	550	800	300	550	800
1E4	2,14	1,91	1,80	0,98	$4,5 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{-2}$	2,05
2E4	2,05	1,37	1,26	0,32	$1,6 \times 10^{-1}$	$1,1 \times 10^{-1}$	2,51
3E4	2,01	1,75	1,60	0,82	$4,7 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$	2,46
4E4	2,08	1,57	1,40	0,80	$6,2 \times 10^{-2}$	$3,4 \times 10^{-2}$	2,29
5E4	2,49	1,91	1,77	0,17	$1,7 \times 10^{-2}$	$9,3 \times 10^{-3}$	3,36
6E4	2,93	1,78	1,63	0,14	$2,6 \times 10^{-1}$	$1,8 \times 10^{-1}$	3,17
7E4	3,17	2,15	2,09	0,20	$4,6 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{-2}$	3,06
8E4	3,12	2,10	2,01	0,23	$6,1 \times 10^{-2}$	$3,5 \times 10^{-2}$	3,03

¹ Valores obtidos por elipsometria

² Valores obtidos por reflectância difusa

Filmes submetidos ao tratamento térmico, obtidos em baixa voltagem, apresentaram os maiores coeficientes de extinção, menores espessuras e menores índices de refração (o que pode sugerir se tratar de filmes mais porosos) (Tabela 19), o que está de acordo com o que tem sido reportado [111, 113].

Tabela 19– Dados relativos ao índice de refração (η) em 300 nm, 550 nm e 800 nm e coeficiente de extinção (k_e) para os filmes obtidos em NaCl submetidos ao tratamento térmico

Amostra	η^1	k_e^1
---------	----------	---------

$\lambda \rightarrow$	300	550	800	300	550	800
1E4TT	2,80	2,18	2,00	1,03	$6,9 \times 10^{-2}$	$3,8 \times 10^{-2}$
2E4TT	2,51	2,18	1,92	1,20	$3,3 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-2}$
3E4TT	2,78	2,20	2,01	0,68	$8,8 \times 10^{-2}$	$5,1 \times 10^{-2}$
4E4TT	2,66	2,01	1,81	0,65	$9,3 \times 10^{-2}$	$5,6 \times 10^{-2}$
5E4TT	3,36	2,35	2,30	0,39	$5,7 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-2}$
6E4TT	3,30	2,24	2,16	0,24	$6,4 \times 10^{-2}$	$3,6 \times 10^{-2}$
7E4TT	3,33	2,26	2,20	0,499	$5,6 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-2}$
8E4TT	3,14	2,30	2,22	0,47	$7,3 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-2}$

¹Valores obtidos por elipsometria

Para os filmes obtidos após o tratamento térmico não foi possível a determinação precisa do *band gap*, devido ao fato do filme apresentar orientação preferencial e baixa reflectância difusa.

Os valores índices de refração dos filmes obtidos antes e após o tratamento térmico e são bastante coerentes com os resultados obtidos por DRX e Raman. Observa-se que antes do tratamento térmico os filmes são menos densos (apresentam maior conteúdo amorfo) e, portanto devem apresentar menores índices de refração.

5.3.5 Comportamento fotoluminescente dos filmes obtidos

As figuras 40 e 42 trazem os espectros de PL normalizados pela espessura dos filmes, antes e após o tratamento térmico, respectivamente.

Os filmes não submetidos a tratamento térmico, em geral apresentaram perfis de emissão semelhantes na região analisada, compreendida entre 280 nm e 1000 nm com baixa intensidade.

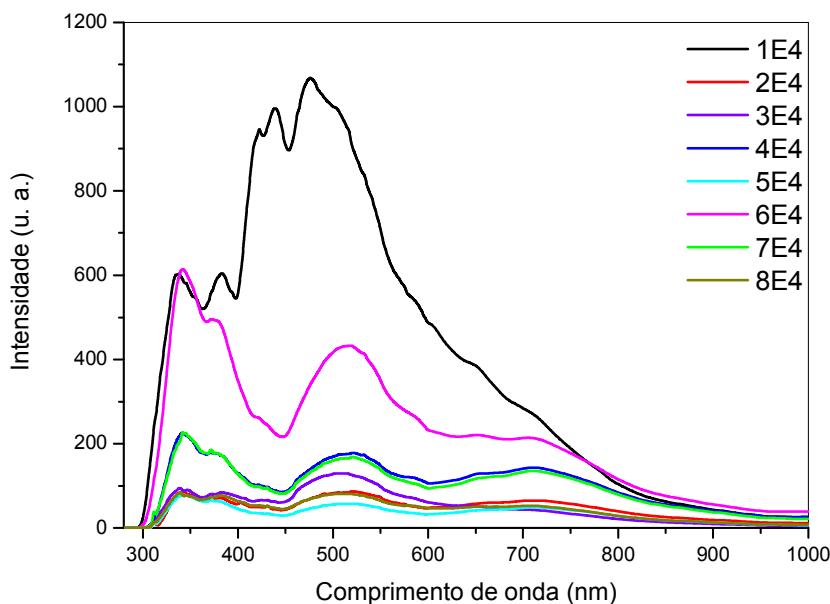


Figura 40 - Espectro de fotoluminescência das amostras obtidas por anodização em: NaCl 5×10^{-4} mol L $^{-1}$, 15 V(1E4); NaCl 5×10^{-3} , 15 V (2E4); 5×10^{-4} mol L $^{-1}$ /Glicerol, 15 V (3E4); NaCl 5×10^{-3} mol L $^{-1}$ /Glicerol, 15 V (4E4); NaCl 5×10^{-4} mol L $^{-1}$, 30 V (5E4); NaCl 5×10^{-3} mol L $^{-1}$, 30 V (6E4); NaCl 5×10^{-4} mol L $^{-1}$ /Glicerol, 30 V (7E4); NaCl 5×10^{-3} mol L $^{-1}$ /Glicerol, 30 V (8E4)

A deconvolução dos espectros de PL que mostrou que os filmes apresentam 5 picos centralizados em regiões situadas entre 337 e 715 nm (Figura 41 e Anexo B.1). Esses filmes apresentam uma banda mais intensa na região de maior energia entre 300 e 450 nm seguido por outras duas bandas de menor intensidade, entre 450 e 600 nm e, ainda, uma banda situada entre 600 e 850 nm.

Diferentes bandas representam diferentes transições eletrônicas que estão relacionadas a defeitos na estrutura ou com arranjos localizados na superfície dos mesmos [133].

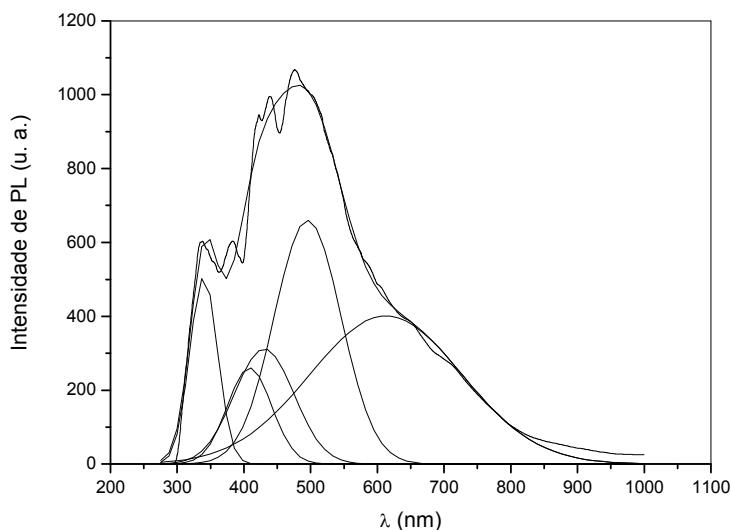


Figura 41– Fit do espectro de PL da amostra obtida por anodização em $\text{NaCl } 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, a 15 V (1E4) (os parâmetros de ajuste estão no Anexo B).

Os filmes 1E4, 3E4 e 8E4 apresentaram o pico mais intenso na região visível do espectro (verde) entre 495 e 509 nm. Estes filmes foram obtidos a 15 V na menor concentração do eletrólito, sem glicerol (1E4) e com glicerol a 15 V (3E4) e, também, na maior concentração do eletrólito, com glicerol a 30 V (8E4). A amostra 8E4 apresentou intensidade de PL maior que a amostra 5E4, sendo observado o mesmo comportamento para o coeficiente de extinção.

É interessante observar que, embora o filme 3E4 apresentasse resultados de rugosidade, coeficiente de absorção e *band gap* semelhantes aos do filme 4E4, o mesmo não ocorreu quanto intensidade de PL.

Os filmes 2E4 e 5E4 foram os que apresentaram menores intensidades de PL, sendo que o primeiro apresentou o pico mais intenso centralizado em 495 nm.

Os demais filmes 4E4, 5E4, 6E4 e 7E4 apresentaram o pico mais intenso centralizado em regiões de menores comprimentos de onda (375 – 376 nm).

Em baixa tensão, filmes com maior intensidade de PL são obtidos na menor concentração de eletrólito e sem a presença de Glicerol (1E4). A adição do glicerol provoca efeitos contraditórios: leva a uma diminuição na intensidade de PL na amostra obtida na menor concentração de eletrólito e a um aumento da intensidade de PL para os filmes obtidos na maior concentração de eletrólito. Não encontramos uma razão para esse fenômeno.

Em 30 V, observando-se maior intensidade de PL nos filmes obtidos sem a presença do Glicerol, na maior concentração de eletrólito (6E4).

Não se observou nenhuma correlação entre a intensidade de PL, espessura e tamanho do cristalito.

Analizando o comportamento da PL frente ao tamanho das partículas, embora não fosse possível verificar correlação entre ambas, o desvio padrão das medidas de diâmetro é elevado nas medidas para os filmes 2E4, 3E4, 4E4, 5E4, 7E4 e 8E4. Dessa forma pode-se dizer que esses filmes apresentam tamanho semelhante sendo o mesmo comportamento verificado para a intensidade de PL.

Nos filmes apresentam baixa rugosidade, o que implicaria numa intensidade de PL elevada devido ao fato de se esperar um baixo espalhamento da luz pelos filmes. A amostra 5E4 apresenta maior rugosidade, o que pode explicar a menor intensidade de PL. A amostra 6E4 tem a menor rugosidade dentre os filmes obtidos em alta voltagem, (também apresenta menor tamanho de partículas) e apresentou elevada intensidade de PL.

A amostra 1E4 combina baixa rugosidade com pequeno tamanho de partícula e, apresentou mesmo comportamento de PL verificado para a amostra 6E4.

A figura 42 traz o espectro de fotoluminescência dos filmes após serem submetidos ao tratamento térmico.

Os filmes submetidos ao tratamento térmico apresentaram picos situados entre 325 e 380 nm, 380 e 489 nm, 489 e 584 nm, 584 e 697 nm. A deconvolução dos espectros de PL mostrou que esses filmes também apresentam cinco bandas de emissão na região analisada (os espectros deconvoluidos encontram-se no Anexo B.2).

O tratamento térmico a 300 °C provocou um aumento na intensidade de PL para os filmes 3E4TT e 7E4TT, ambos obtidos em NaCl 5×10^{-4} mol L⁻¹, na presença de glicerol, a 15 V e a 30 V, respectivamente. Para os demais filmes ocorreu diminuição na intensidade de PL.

Nos filmes 1E4TT e 5E4TT o tratamento térmico provoca um deslocamento na PL para a região de baixa energia do espectro visível de 495 para 502 nm e de 375 para 501 nm, respectivamente (verde). Esse comportamento também foi observado nos filmes obtidos a 15 V na presença do glicerol, tanto na menor (3E4TT), quanto na maior concentração do NaCl (4E4TT), sendo que o deslocamento da intensidade de PL ocorreu de 327 para 504 nm. Nos filmes 2E4TT

e 8E4TT, as bandas mais intensas permaneceram centralizadas na região verde do espectro.

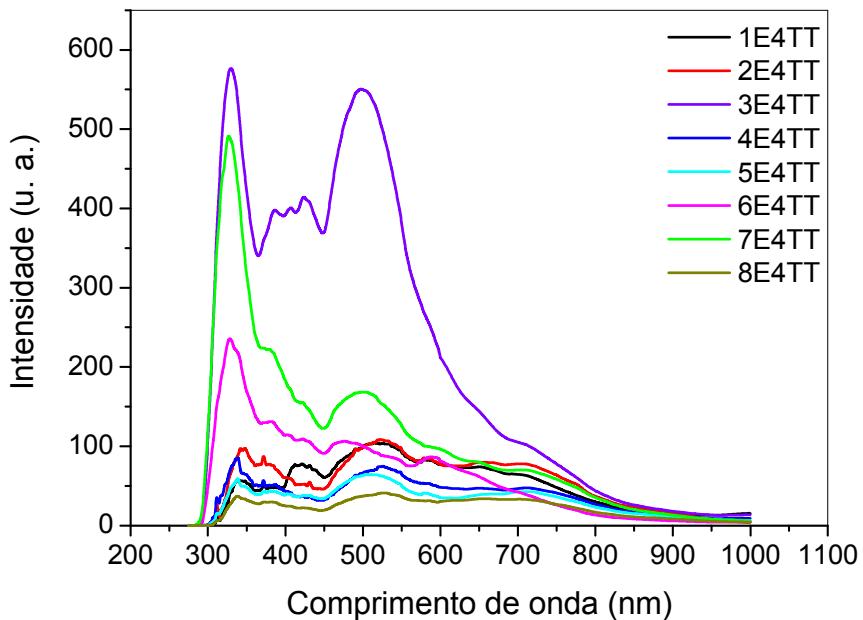


Figura 42 - Espectro de fotoluminescência das amostras obtidas por anodização após tratamento térmico a 300 °C em: NaCl 5×10^{-4} mol L $^{-1}$, 15 V (1E4TT); NaCl 5×10^{-3} , 15 V (2E4TT); 5×10^{-4} mol L $^{-1}$ /Glicerol, 15 V (3E4TT); NaCl 5×10^{-3} mol L $^{-1}$ /Glicerol, 15 V (4E4TT); NaCl 5×10^{-4} mol L $^{-1}$, 30 V (5E4TT); NaCl 5×10^{-3} mol L $^{-1}$, 30 V (6E4TT); NaCl 5×10^{-4} mol L $^{-1}$ /Glicerol, 30 V (7E4TT); NaCl 5×10^{-3} mol L $^{-1}$ /Glicerol, 30 V (8E4TT).

Quanto à mudança na intensidade de PL, o tratamento térmico provocou um aumento para os filmes 3E4TT e 7E4TT, ambos obtidos em NaCl 5×10^{-4} mol L $^{-1}$, na presença de glicerol, a 15 V e a 30 V, respectivamente. Para os demais filmes ocorreu diminuição na intensidade de PL.

Todos os filmes obtidos nas menores concentrações do cloreto de sódio (1E4TT, 3E4TT, 5E4TT e 7E4TT) e o filme obtido a 30 V, sem adição de glicerol na maior concentração do NaCl (6E4TT), o tratamento térmico levou a um leve deslocamento das bandas PL para a região do vermelho.

Como foi mostrado através das medidas de AFM, as amostras submetidas ao tratamento térmico apresentam estrutura formada por aglomerados resultantes do processo de coalescência dos grãos, resultando num aumento da rugosidade.

A amostra 6E4, que tinha o menor tamanho de grãos, quando submetida ao tratamento térmico (6E4TT), apresentou aumento no tamanho de partícula e na rugosidade. Isso explica a diminuição na intensidade de PL observada após o tratamento térmico.

A amostra 2E4TT é constituída por um filme pouco espesso e, para este filme a intensidade de PL não se alterou. Quando o tamanho das partículas aumentou, seguido de aumento da rugosidade, foi possível verificar uma diminuição da PL (4E4TT). O aumento do tamanho das partículas acompanhado de diminuição da rugosidade não mudou a intensidade de PL para os filmes 5E4TT, 7E4TT e 8E4TT. Este comportamento leva a acreditar que a diminuição da rugosidade é compensada pelo aumento do tamanho das partículas.

Quando se avalia o desempenho da PL na região de 500 nm, o planejamento factorial mostra que o parâmetro principal, que tem maior influência negativa sobre a intensidade de PL, é a concentração do eletrólito (E_{α} -104), não sendo recomendado o seu uso quando se deseja maximizar o rendimento de emissão (Tabela 20). Contudo o maior valor de E_{α} (150) observado ocorre entre as interações de quarta ordem, ou seja, V_1 , V_2 , V_3 e V_4 . As condições que favorecem a maior intensidade de PL incluem todos os parâmetros em seu maior nível ou todos no menor nível, ou ainda, dois desses parâmetros no nível inferior (Tabela 20).

Tabela 20 - Planejamento factorial 2^4 tendo como resposta a intensidade de fotoluminescência

Amostra	V_1	V_2	V_3	V_4	V_1V_2	V_1V_3	V_1V_4	V_2V_3	V_2V_4	V_3V_4	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_4$	$V_1V_3V_4$	$V_2V_3V_4$	$V_1V_2V_3V_4$	Intensidade de PL
Interação entre efeitos																
1E4	-1	-1	-1	-1	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	660
2E4	1	-1	-1	-1	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	80
3E4	-1	1	-1	-1	-	+	+	-	-	+	+	+	-	+	-	100
4E4	1	1	-1	-1	+	-	-	-	-	+	-	-	+	+	+	120
5E4	-1	-1	1	-1	+	-	+	-	+	-	+	-	+	+	-	40
6E4	1	-1	1	-1	-	+	-	-	+	-	-	+	-	+	+	360
7E4	-1	1	1	-1	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	+	160
8E4	1	1	1	-1	+	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-	70
1E4TT	-1	-1	-1	+1	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-	90
2E4TT	1	-1	-1	+1	-	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+	70
3E4TT	-1	1	-1	+1	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	460
4E4TT	1	1	-1	+1	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-	50
5E4TT	-1	-1	1	+1	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+	40
6E4TT	1	-1	1	+1	-	+	+	-	-	+	-	-	+	-	-	80
7E4TT	-1	1	1	+1	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	-	140
8E4TT	1	1	1	+1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	30
E_α	-104	-36	-90	-80	-40	140	-20	6	130	-6	-96	-90	-50	-80	150	

5.3.6 Atividade photocatalítica dos filmes submetidos ao tratamento térmico

A atividade photocatalítica foi determinada apenas para os filmes submetidos ao tratamento térmico e consistiu no monitoramento da concentração de uma solução com 3 mg.L^{-1} de azul de metileno, tendo o peróxido de hidrogênio como agente iniciador (10^{-2} v/v), em função do tempo de irradiação. Na Figura 43, é apresentado um exemplo dos resultados experimentais de absorbância versus comprimento de onda, observados em diferentes tempos. Na Figura 43 - a estão representadas as curvas de absorbância apenas do da solução de corante e iniciador e na Figura 43 - b os resultados obtidos a partir da irradiação da solução em presença de um filme 1E4TT submetido ao tratamento térmico (corante / $\text{H}_2\text{O}_2/1\text{E}4\text{TT}$). A diminuição da banda situada no $\lambda_{\text{máx}} = 665 \text{ nm}$ com o aumento do tempo de exposição à radiação UV foi observada e monitorada em função do tempo.

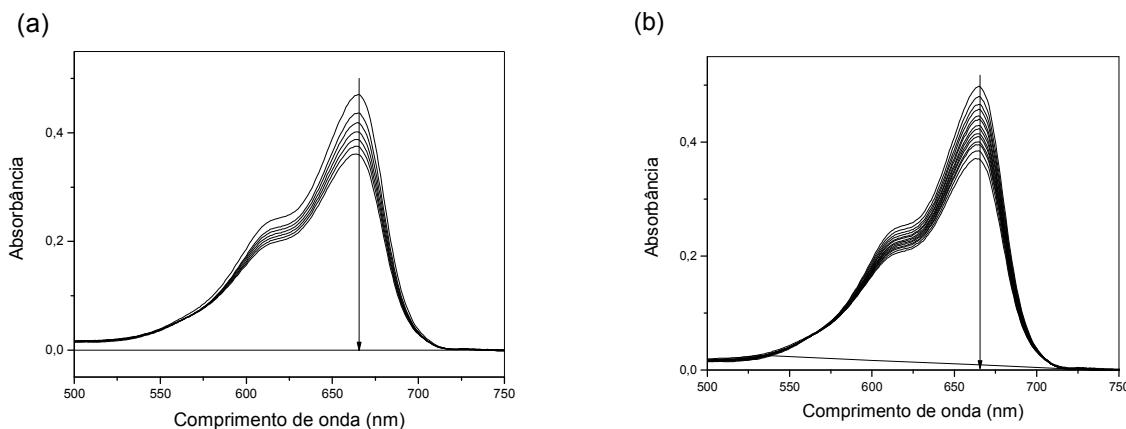


Figura 43 - Absorbância como função do comprimento de onda, após irradiação, a 25°C , para: a) sistema composto pelo corante AZMET/ H_2O_2 ; b) sistema composto pelo corante AZMET/ H_2O_2 na presença de filme fino de óxido de tungstênio (1E4TT)

A lâmpada utilizada no experimento apresentou emissão na região de 250 a 280 nm. A incidência de fôtons na célula photocatalítica foi monitorada por actinometria química com ferricianeto de potásio e forneceu o seguinte resultado $5,65 \times 10^{-10} \pm 5,07 \times 10^{-11}$ Einstein/s. Como todas as análises foram feitas na mesma condição de incidência, distância e volume de solução empregada, a eficiência de fotocatálise, nas condições de fluxo de fôtons constante, concentração inicial de corante e área irradiada foi avaliada diretamente pela cinética de degradação do corante em função do tempo de irradiação.

Visto que foi verificado anteriormente (ver item 5.2) que a degradação segue modelo de Langmuir-Hinshelwood (LH), as amostras foram deixadas em contato com o corante no escuro inicialmente por 3 minutos para que fosse estabelecido o equilíbrio de adsorção-dessorção. Após esse período foi iniciado o teste photocatalítico.

Foi verificado que a degradação segue uma cinética de pseudo-primeira-ordem para todas as amostras analisadas (Figura 44), que pode ser expressa através da equação 11:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -\kappa_{ap} t \quad (11)$$

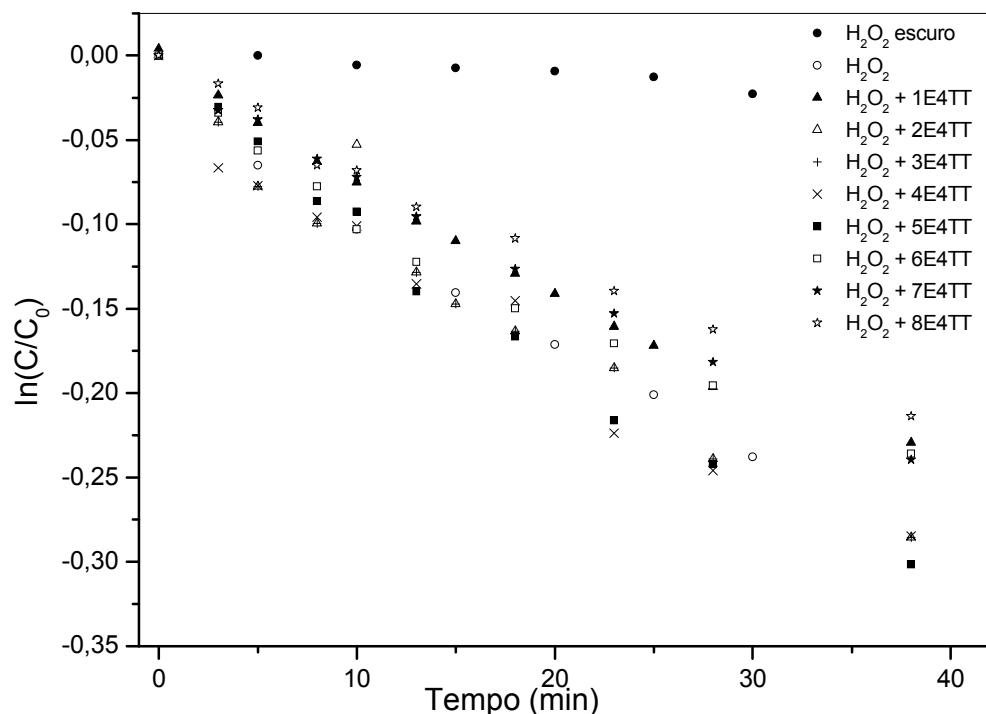


Figura 44- Fit de primeira ordem a 25 °C para os sistemas compostos por AZMET/iniciador (●), AZMET/iniciador na presença de luz (○) e na presença de luz e os filmes de óxido de tungstênio 1E4TT (▲), 2E4TT (Δ), 3E4TT (+), 4E4TT (×), 5E4TT (■), 6E4TT (□), 7E4TT (★) e 8E4TT (▲)

A tabela 21 exibe os valores calculados da constante de velocidade de primeira ordem (k_{ap}) e a eficiência de degradação AZMET no quadragésimo minuto (E_{40}). A k_{ap} calculada para AZMET/iniciador e AZMET/iniciador/fotocatalisador mostra claramente que a velocidade de reação não sofre aumento considerável.

O filme produzido na maior concentração de NaCl, sem a presença do agente de modificação (2E4TT) mostrou uma maior capacidade de degradação perante os outros filmes, mas nada que possa ser considerado significativo ($K_{ap} = 14,67\%$ maior que o sistema sem o fotocatalisador), se mostrando capaz de degradar apenas 33% do AZMET presente em solução em 40 min.

Tabela 21 - Degradação do AZMET a temperatura de 25 °C, na presença de H₂O₂ e radiação UV (250 nm) com e sem filme fino de óxido de tungstênio; constante de velocidade aparente de primeira ordem (K_{ap} , calculado após 40 minutos de reação) e eficiência de degradação do AZMET no tempo de 40 minutos (E_{40}) (pH 8,0)

Amostra	$K_{ap}(\text{min}^{-1})$	R	$E_{40\%}$
Sem catalisador escuro	$7,8 \times 10^{-4}$	0,95	-
Sem catalisador	$7,5 \times 10^{-3}$	0,99	21,17
1E4TT	$6,4 \times 10^{-3}$	0,99	23,45
2E4TT	$8,6 \times 10^{-3}$	0,96	33,30
3E4TT	$7,0 \times 10^{-3}$	0,98	28,17
4E4TT	$7,2 \times 10^{-3}$	0,98	27,21
5E4TT	$8,1 \times 10^{-3}$	0,99	27,71
6E4TT	$6,1 \times 10^{-3}$	0,95	26,57
7E4TT	$6,2 \times 10^{-3}$	0,99	2432
8E4TT	$5,6 \times 10^{-3}$	0,98	23,35

Os filmes obtidos neste trabalho apresentaram baixa intensidade de PL e, mesmo assim, não mostraram boa atividade fotocatalítica. Como a recombinação do par e⁻/h⁺ emitindo fluorescência compete com a fotocatálise, esperava-se, a princípio, comportamentos inversos.

Macphee e colaboradores [56] relataram que, se o tungstênio estiver presente em estados de oxidação misto (W^{V+} e W^{VI+}) a transição dos elétrons entre a banda de valência e a banda de condução, devido à absorção de luz poderia se dar em duas etapas. Na primeira o W^{VI+} seria reduzido a W^{V+} preenchendo o nível de doadores que, em seguida, seriam promovidos para a banda de condução. No entanto, se existir um nível doador (rota indicada em vermelho, Figura 45), e com o aumento da densidade do mesmo, a capacidade oxidante do material pode ser diminuída.

Outro fator que parece ter contribuído para a pequena atividade photocatalítica é o corante azul de metileno e o pH da mistura. Esse corante degrada melhor em pH próximos a 4. Também a elevada absorbância deste no interior da célula photocatalítica pode impedir que os fôtons chegassem à superfície do catalisador. Isso explicaria o comportamento quase igual de degradação dos sistemas com e sem filme. A degradação do corante, nesta situação ocorreria apenas na superfície da célula e, portanto, da mesma forma para ambos os sistemas.

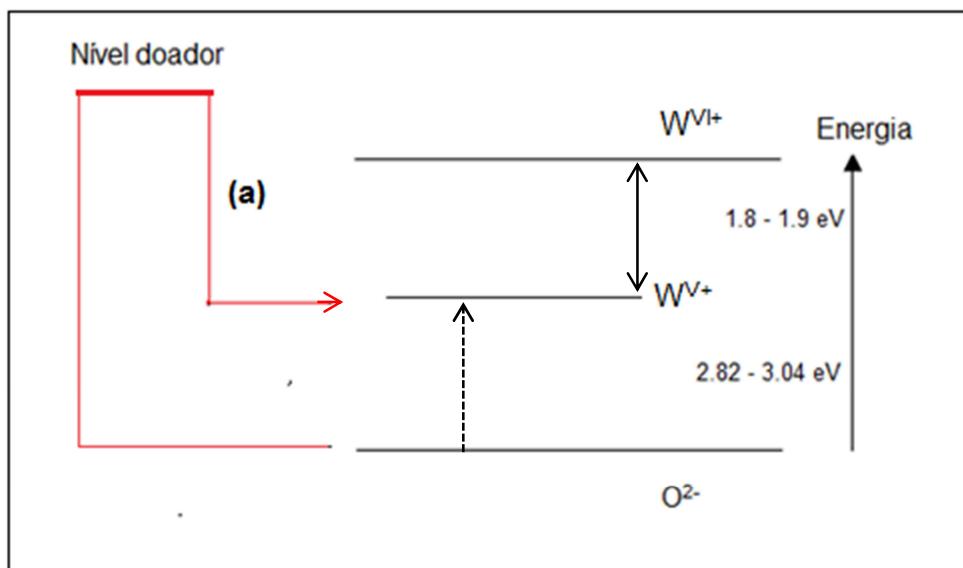


Figura 45 – Processo redox para o óxido de tungstênio. (a) rota alternativa de elétrons do nível doador. Adaptado de [56]

6 - CONCLUSÕES

Neste trabalho, filmes de óxido de tungstênio foram obtidos através da anodização de folhas de tungstênio, conduzida sob tensão constante.

Na primeira parte do trabalho foram propostas a redução da quantidade de NaF e a substituição de NaF por NaCl.O fluoreto de sódio, mesmo em menores concentrações que as apresentadas na literatura, produziu filmes nanoestruturados que apresentaram elevada emissão na região entre 300 e 640 nm; em NaF, quando se utilizou maior concentração (7×10^{-2} mol L⁻¹), estruturas bem definidas, altamente porosas e com pequena granulometria foram obtidas. Esses filmes apresentaram elevadas intensidades de PL. O uso de Na₂HPO₄, um gente modificador que aumenta a condutividade elétrica do meio, produziu estruturas que apresentaram menores intensidades de PL.

Os filmes de óxido de tungstênio apresentaram excelente eficiência fotocatalítica na degradação do corante alaranjado de metila. A maior eficiência fotocatalítica foi observada em filmes produzidos com NaCl a 7×10^{-4} mol L⁻¹ e NaF 7×10^{-2} mol L⁻¹/Na₂HPO₄, com o aumento da constante de velocidade de degradação em 110% e 168%, respectivamente, em relação ao sistema não catalisado. Este comportamento está relacionado com os valores de *band gap* dos filmes, de 2,29 a 2,67 eV.

O Cloreto de sódio, mesmo em pequena concentração, foi eficaz para promover a formação de filmes com distribuição bimodal de tamanho de partícula e com eficiências fotocatalítica e fotoluminescente que permitiram que se procedesse à investigação mais detalhada sobre seu efeito no processo de anodização. Esse comportamento foi atribuído à forma de produção de filmes, em ambiente alcalino e com simultânea evolução de gases nos eletrodos, um deles o de trabalho, gerador do óxido de tungstênio.

Na segunda etapa do trabalho, as condições de obtenção dos filmes de óxido de tungstênio na presença de cloreto de sódio foram otimizadas através de um planejamento fatorial 2⁴, cujas variáveis foram concentração de NaCl, presença de agente modificador capaz de reduzir a condutividade elétrica do meio (glicerol), tensão aplicada e tratamento térmico.

Filmes obtidos na maior tensão apresentaram maiores valores de rugosidade, espessuras, índices de refração e de *band gaps* que os obtidos sob baixa tensão.

O parâmetro principal, que tem maior influência sobre a intensidade de PL, avaliada na região de 500 nm, é a concentração do eletrólito ($E_\alpha = -104$), sendo recomendada a menor concentração quando se deseja maximizar o rendimento de emissão.

Entre os filmes não tratados termicamente, o obtido com 5×10^{-3} mol L⁻¹ NaCl, sem glicerol e a 60V apresentou maior intensidade de PL. Este filme tem a menor rugosidade dentre os filmes obtidos em alta voltagem (e também apresenta menor tamanho de partículas). O filme obtido com 5×10^{-4} mol L⁻¹, sem glicerol e a 15 V, que também apresentou combinação de baixa rugosidade com pequeno tamanho de partícula, apresentou o mesmo comportamento quanto à intensidade de PL.

Os filmes não tratados termicamente, obtidos sob baixa tensão, ausência do agente modificador e maior concentração de eletrólito favorecem a formação de estrutura ortorrômbica. Na condição de tensão aplicada, é a presença do agente modificador, sob elevada concentração do eletrólito que conduz à formação deste tipo de estrutura.

Das variáveis avaliadas, tratamento térmico é a que exerce a maior influência no tamanho de partícula, produzindo estruturas maiores. Os filmes submetidos ao tratamento térmico são texturizados, com estrutura *tipo noz* e predominantemente cristalinos.

O tratamento térmico provocou um aumento da intensidade de PL nos filmes obtidos em NaCl 5×10^{-4} mol L⁻¹, na presença de glicerol, a 15 V e a 30 V. Nos demais filmes ocorreu diminuição na intensidade de PL após o tratamento térmico.

Os filmes tratados termicamente apresentaram atividade photocatalítica desprezível frente à degradação do corante azul de metíleno. Esse comportamento pode ser explicado pela existência de óxidos mistos (presença de W^{+V}) atuariam inibindo o processo fotooxidativo. Outra explicação plausível é que, a maior

absortividade molar do azul de metileno impediria os fótons que incidem na solução de atingirem a superfície do catalisador.

Filmes não tratados termicamente são menos densos, apresentam maior conteúdo amorfico e, portanto apresentam menores índices de refração que os tratados termicamente.

REFERÊNCIAS

1. HUANG, C. P.; DONG, Chengdi; TANG, Zhonghung. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5, p. 361-377, 1993.
2. KAWAI, T.; SAKATA, T. Photocatalytic decomposition of gaseous water over TiO₂ and TiO₂—RuO₂ surfaces. **Chemical Physics Letters**, v. 72, n. 1, p. 87-89, 1980.
3. O'REGAN, B.; GRAETZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, v. 353, p. 737-740, 1991.
4. VAN DE LAGEMAAT, J.; PARK, N.-G.; FRANK, A. J. Influence of electrical potential distribution, charge transport, and recombination on the photopotential and photocurrent conversion efficiency of dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells: a study by electrical impedance and optical modulation techniques. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 9, p. 2044-2052, 2000.
5. VIANNA, V. B.; TÔRRES, A. R.; AZEVEDO, E. B. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1353-1358, 2008.
6. BRITTO, J. M.; DO CARMO RANGEL, M. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 114-122, 2008.
7. MONTANARI, Bianca. **Filmes finos preparados a partir da matriz vítreia a base de WO₃. Propriedades e aplicações**. 2005. 110f. Dissertação (Mestrado em química) - Instituto de Química. Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.
8. GONDAL, M. A.; SAYEED, M. N.; ALARFAJ, A. Activity comparison of Fe₂O₃, NiO, WO₃, TiO₂ semiconductor catalysts in phenol degradation by laser enhanced photo-catalytic process. **Chemical physics letters**, v. 445, n. 4, p. 325-330, 2007.
9. ZHU, J. et al. Enhanced Electrical Switching and Electrochromic Properties of Poly (p-phenylenebenzobisthiazole) Thin Films Embedded with Nano-WO₃. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 18, p. 3076-3084, 2010.

10. SRINIVASAN, A.; MIYAUCHI, M. Chemically stable WO_3 based thin-film for visible-light induced oxidation and superhydrophilicity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 29, p. 15421-15426, 2012.
11. CHENG, X. F. et al. Enhanced photoelectrocatalytic performance of Zn-doped WO_3 photocatalysts for nitrite ions degradation under visible light. **Chemosphere**, v. 68, n. 10, p. 1976-1984, 2007.
12. GUO, Y. et al. High photocatalytic capability of self-assembled nanoporous WO_3 with preferential orientation of (002) planes. **Environmental science & technology**, v. 41, n. 12, p. 4422-4427, 2007.
13. SUNGPANICH, J.; THONGTEM, T.; THONGTEM, S. Photocatalysis of WO_3 Nanoplates Synthesized by Conventional-Hydrothermal and Microwave-Hydrothermal Methods and of Commercial WO_3 Nanorods. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, p. 1-8, 2014.
14. Boer, Karl W., **Survey of Semiconductor Physics: Barriers, Junctions, Surfaces, and Devices**. New York: Van Nostrand Reinhold. 1926. 1438p.
15. PADILHA, Angelo Fernando. **Materiais de engenharia: microestrutura, propriedades**. Curitiba: Hemus livraria, distribuidora e editora S.A, 2000. 343p.
16. SILVA, Tiago Gomes da, Caracterização óptica e morfológica de microestruturas auto-organizadas e filmes de óxido de zinco (ZnO) fabricados por pirólise com nebulizador ultrassônico. 2010. 118f. Dissertação (Mestrado em física): Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2010.
17. CUNHA, Juliana Bernardes Borges da., **Propriedades ópticas anômalas de poços e fios quânticos de InGaAs/InP vicinais**. 2007. 122f. Tese (Doutorado em física) : - Instituto de Física. Universidade de Brasília, Brasília, 2007
18. LONGEN, Fabio Rogério. **Semicondutores magnéticos diluídos do tipo (Zn, Co, Fe)O sintetizados por liofilização**. 2010. 123f. Dissertação (Mestrado em física). Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.
19. SIGRIST, MANFRED. **Solid State Theory**. Zürich: .Institut für Theoretische Physik HIT K23. 8. 2010. 134p.
20. PING, Y.; ROCCA, D.; GALLI, G. Optical properties of tungsten trioxide from first-principles calculations. **Physical Review B**, v. 87, n. 16, p. 165203, 2013.
21. GELLINGS, Paul J.; BOUWMEESTER, H. J. **Handbook of solid state electrochemistry**. CRC press, 1997.

22. FLORES-MENA, J. E.; DÍAZ-REYES, J.; BALDERAS-LÓPEZ, J. A. Structural properties of WO₃ dependent of the annealing temperature deposited by hot-filament metal oxide deposition. **Revista mexicana de física**, v. 58, n. 6, p. 504-509, 2012.
23. GILLET, M.; MAŠEK, K.; GILLET, E. Structure of tungsten oxide nanoclusters. **Surface science**, v. 566, p. 383-389, 2004.
24. LASSNER, Erik; SCHUBERT, Wolf-Dieter. **Tungsten: properties, chemistry, technology of the elements, alloys, and chemical compounds**. Springer Science & Business Media, 1999.
25. BERAK, J. M.; SIENKO, M. J. Effect of oxygen-deficiency on electrical transport properties of tungsten trioxide crystals. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 109-133, 1970.
26. KIM, S.; CHOI, J. Photoelectrochemical anodization for the preparation of a thick tungsten oxide film. **Electrochemistry Communications**, v. 17, p. 10-13, 2012.
27. IVAGE, J.; GUZMAN, G. Aqueous precursors for electrochromic tungsten oxide hydrates. **Solid State Ionics**, v. 84, n. 3, p. 205-211, 1996.
28. VOGT, T.; WOODWARD, P. M.; HUNTER, B. A. The high-temperature phases of WO₃. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 144, n. 1, p. 209-215, 1999.
29. ZHENG, H. et al. Nanostructured tungsten oxide—properties, synthesis, and applications. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 12, p. 2175-2196, 2011.
30. GILLET, M. et al. The structure and electrical conductivity of vacuum-annealed WO₃ thin films. **Thin Solid Films**, v. 467, n. 1, p. 239-246, 2004.
31. GULLAPALLI, S. K.; VEMURI, R. S.; RAMANA, C. V. Structural transformation induced changes in the optical properties of nanocrystalline tungsten oxide thin films. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 17, p. 171903-171903-3, 2010.
32. SHARON, M.; SHARAN, M. K.; JAWALEKAR, S. R. Preparation and characterisation of oxygen deficient WO₃ film-1. **Solar energy materials**, v. 10, n. 3, p. 329-334, 1984.
33. AKRAM, H. et al. Preparation and aging of sputtered tungstic oxide films. **Journal of applied physics**, v. 62, n. 5, p. 2039-2043, 1987.
34. DAVAZOGLOU, D.; LEVEQUE, G.; DONNADIEU, A. Study on the optical and electrochromic properties of polycrystalline WO₃ thin films prepared by CVD. **Solar energy materials**, v. 17, n. 5, p. 379-390, 1988.
35. GRANQVIST, Claes G. **Handbook of inorganic electrochromic materials**. Elsevier, 1995. 650p.

36. DI QUARTO, F. et al. Influence of thermal treatment on the photoelectrochemical behaviour of WO_3 photoanodes electrochemically grown. **Solar energy materials**, v. 11, n. 5, p. 419-433, 1985.
37. SVIRIDOV, D. V.; KULAK, A. I. Electrochemical and Rutherford backscattering study of thermally crystallized tungsten trioxide anodic films. **Thin solid films**, v. 198, n. 1, p. 191-198, 1991.
38. AVELLANEDA, C. O. et al. Electrochromic properties of lithium doped WO_3 films prepared by the sol-gel process. **Electrochimica acta**, v. 46, n. 13, p. 1977-1981, 2001.
39. AVELLANEDA, C. O.; BULHÕES, L. O. Electrochromic properties of WO_3 and WO_3 : P thin films. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 7, n. 3, p. 183-186, 2003.
40. YAMAMOTO, Natacha Ariane Diniz **Propriedades ópticas e elétricas de copolímeros Baseados em unidades de tiofeno, fluoreno e fenileno para aplicação em dispositivos fotovoltaicos**. 2010. 102f.Dissertação (Mestrado em física) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1010.
41. DA COSTA, N. B. D. et al. Tungsten oxide thin films obtained by anodisation in low electrolyte concentration. **Thin Solid Films**, v. 578, p. 124-132, 2015.
42. DOERFFLER, W.; HAUFFE, K. Heterogeneous photocatalysis II. The mechanism of the carbon monoxide oxidation at dark and illuminated zinc oxide surfaces. **Journal of Catalysis**, v. 3, n. 2, p. 171-178, 1964.
43. DOERFFLER, W.; HAUFFE, K. Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces. **Journal of Catalysis**, v. 3, n. 2, p. 156-170, 1964.
44. NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.
45. HERRMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis today**, v. 53, n. 1, p. 115-129, 1999.
46. FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical reviews**, v. 93, n. 1, p. 341-357, 1993.
47. ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO_2 . **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.

48. GERISCHER, H. On the stability of semiconductor electrodes against photodecomposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 82, n. 1, p. 133-143, 1977.
49. GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 338-344, 2001.
50. MORAIS, Josmaria Lopes. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. Tese (Doutorado emquímica). 2005. 229f. : - Setor de Ciências exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
51. AHN, K.-S. et al. The effect of thermal annealing on photoelectrochemical responses of WO_3 thin films. **Journal of applied physics**, v. 101, n. 9, p. 093524-093524-4, 2007.
52. PERA-TITUS, M. et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 4, p. 219-256, 2004.
53. ENESCA, A.; DUTA, A.; SCHOONMAN, J. Study of photoactivity of tungsten trioxide (WO_3) for water splitting. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 16, p. 6371-6374, 2007.
54. HERRMANN, Jean-Marie. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3, p. 461-468, 2010.
55. HOFFMANN, M. R. et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.
56. MACPHEE, D. E. et al. A tungsten oxide-based photoelectrocatalyst for degradation of environmental contaminants. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, n. 1, p. 99-103, 2011.
57. KONDO, Marcia M.; JARDIM, Wilson F. Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium dioxide as catalyst. **Water Research**, v. 25, n. 7, p. 823-827, 1991.
58. MATSUOKA, M. et al. Photocatalysis for new energy production: recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production. **Catalysis Today**, v. 122, n. 1, p. 51-61, 2007.
59. CORRÊA, D. S. et al. Tungsten oxide thin films grown by thermal evaporation with high resistance to leaching. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 5, p. 822-830, 2014.
60. ZHENG, Q.; LEE, C. Visible light photoelectrocatalytic degradation of methyl orange using anodized nanoporous WO_3 . **Electrochimica Acta**, v. 115, p. 140-145, 2014.

61. REN, Y.; GAO, Y.; ZHAO, G. Facile single-step fabrications of electrochromic WO_3 micro-patterned films using the novel photosensitive sol-gel method. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 403-408, 2015.
62. MUKHERJEE, N. et al. Fabrication of nanoporous tungsten oxide by galvanostatic anodization. **Journal of materials research**, v. 18, n. 10, p. 2296-2299, 2003.
63. VERGÉ, M. G.; OLSSON, C. OA; LANDOLT, D. Anodic oxide growth on tungsten studied by EQCM, EIS and AES. **Corrosion science**, v. 46, n. 10, p. 2583-2600, 2004.
64. BIGNOZZI, C. A. et al. Nanostructured photoelectrodes based on WO_3 : applications to photooxidation of aqueous electrolytes. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 6, p. 2228-2246, 2013.
65. SONE, B. T. et al. Synthesis and structural characterization of tungsten trioxide nanoplatelet-containing thin films prepared by Aqueous Chemical Growth. **Thin Solid Films**, v. 522, p. 164-170, 2012.
66. MOR, G. K. et al. A review on highly ordered, vertically oriented TiO_2 nanotube arrays: fabrication, material properties, and solar energy applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 14, p. 2011-2075, 2006.
67. LIU, K.-I. et al. Photoelectrochemical application of mesoporous TiO_2/WO_3 nanohoneycomb prepared by sol-gel method. **International journal of hydrogen energy**, v. 38, n. 19, p. 7750-7755, 2013.
68. DE TACCONI, N. R. et al. Nanoporous TiO_2 and WO_3 films by anodization of titanium and tungsten substrates: influence of process variables on morphology and photoelectrochemical response. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 50, p. 25347-25355, 2006.
69. BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: Wiley, 1980. 864p.
70. PAUNOVIC, Milan; SCHLESINGER, Mordechay. **Fundamentals of electrochemical deposition**. New Jersey: John Wiley & Sons:, 2006. 373p.
71. TIMÓTEO Junior, José Flávio. **Anodização para obtenção de membranas cerâmicas**., 2007, 68f. Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia, Natal, 2007.
72. BRETT, CHRISTOPHER M.A.; BRETT, ANA MARIA OLIVEIRA. **Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**. Oxford: Oxford University Press, Oxford; New York .1996. 427p.

73. DA SILVA, A. I.; ARAÚJO FILHO, H. C.; SILVA, Reinaldo Carvalho. Testes de desempenho de eletrodos: eletrodos de referência. **Quim. Nova**, v. 23, p. 512-517, 2000.
74. SCHMUKI, P. From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 6, n. 3, p. 145-164, 2002
75. OGURA, K. A dissolution—precipitation model for metal passivation. **Electrochimica Acta**, v. 25, n. 3, p. 335-339, 1980.
76. DUHIREL, Y. et al. Passivation du cadmium en milieu basique: étude mécanistique par voltammetrie cyclique. **Electrochimica acta**, v. 37, n. 4, p. 665-671, 1992.
77. AMARAL, S. T.; MARTINI, E. M. A.; MÜLLER, I. L. An attempt of experimental separation of the potentiodynamic anodic peaks of iron in alkaline solutions and application of the ohmic model for passive film growth. **Corrosion science**, v. 43, n. 5, p. 853-879, 2001.
78. TICIANELLI, Edson Antonio; GONZALEZ, Ernesto Rafael. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações Vol. 17**. Edusp, 1998.
79. LASSNER, Erik; SCHUBERT, Wolf-Dieter. **Tungsten Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds**. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers. 1999, 422p.
80. ZHENG, H. et al. Nanoporous WO₃ from anodized RF sputtered tungsten thin films. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 4, p. 768-771, 2009.
81. LIU, Y. et al. Photoelectrochemical properties and photocatalytic activity of nitrogen-doped nanoporous WO₃ photoelectrodes under visible light. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 12, p. 5038-5045, 2012.
82. LAI, C. W.; SREEKANTAN, S. Fabrication of WO₃ nanostructures by anodization method for visible-light driven water splitting and photodegradation of methyl orange. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 2, p. 303-310, 2013.
83. KUKKOLA, J. et al. Gas sensors based on anodic tungsten oxide. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 153, n. 2, p. 293-300, 2011.
84. OU, J. Z. et al. Anodic formation of a thick three-dimensional nanoporous WO₃ film and its photocatalytic property. **Electrochemistry Communications**, v. 27, p. 128-132, 2013.
85. WATCHARENWONG, Apichon et al. Anodic growth of nanoporous WO₃ films: Morphology, photoelectrochemical response and photocatalytic activity for methylene blue and hexavalent chrome conversion. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 612, n. 1, p. 112-120, 2008.

86. LAI, C. W.; SREEKANTAN, S. Incorporation of WO_3 species into TiO_2 nanotubes via wet impregnation and their water-splitting performance. **Electrochimica Acta**, v. 87, p. 294-302, 2013.
87. TSUCHIYA, H. et al. Self-organized porous WO_3 formed in NaF electrolytes. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 3, p. 295-298, 2005.
88. BERGER, S. et al. High photocurrent conversion efficiency in self-organized porous WO_3 . **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 20, p. 203119-203119-3, 2006.
89. GRANDCOLAS, Mathieu et al. Solar light-activated photocatalytic degradation of gas phase diethylsulfide on WO_3 -modified TiO_2 nanotubes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 138, p. 128-140, 2013.
90. SOUZA, Leandro Rodrigues de. **Fenômenos de Transporte em Superredes de InAs/GaAs contendo pontos quânticos**. 2005. 101f. Dissertação (Mestrado em ciência dos materiais para engenharia) - Instituto de Ciências, Universidade Federal de Itajubá, 2005.
91. REYES-GIL, K. R. et al. Comparison between the quantum yields of compact and porous WO_3 photoanodes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 29, p. 14947-14957, 2013.
92. KARASTOYANOV, V.; BOJINOV, M. Anodic oxidation of tungsten in sulphuric acid solution—Influence of hydrofluoric acid addition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, n. 2, p. 702-710, 2008.
93. HAHN, R.; MACAK, J. M.; SCHMUKI, P. Rapid anodic growth of TiO_2 and WO_3 nanotubes in fluoride free electrolytes. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 5, p. 947-952, 2007.
94. Pinto, R. Disponível em: <http://www.wikienergia.pt/Semicondutores>. Acesso em: 17 jan. 2013.
95. CHEN, Wei-Hsun et al. Spontaneous formation of ordered nanobubbles in anodic tungsten oxide during anodization. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 38, p. 18406-18411, 2011.
96. HUANG, Ye et al. Effects of Calcination Temperature on Morphologies and Photoelectrochemical Properties of Anodized WO_3 Nanoporous Films. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 28, n. 4, p. 865-870, 2012.
97. MACAK, J. M. et al. TiO_2 nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 11, n. 1, p. 3-18, 2007.
98. LEE, S.-H. et al. Raman spectroscopic studies of gasochromic a- WO_3 thin films. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 13, p. 1995-1999, 2001.

99. SUBASH, B. et al. Highly active WO_3 –Ag–ZnO photocatalyst driven by day light illumination. **Superlattices and Microstructures**, v. 54, p. 155-171, 2013.
100. REICHMAN, B.; BARD, A. J. The electrochromic process at WO_3 electrodes prepared by vacuum evaporation and anodic oxidation of W. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 126, n. 4, p. 583-591, 1979.
101. YANG, T. et al. Effect of processing parameters on anodic nanoporous tungsten oxide film structure and porosity for hydrogen detection. **Journal of Materials Research**, v. 29, n. 01, p. 166-174, 2014.
102. DANIEL, M. F. et al. Infrared and Raman study of WO_3 tungsten trioxides and $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tungsten trioxide tydrates. **Journal of solid state chemistry**, v. 67, n. 2, p. 235-247, 1987.
103. LEE, S.-H. et al. Raman spectroscopic studies of electrochromic a- WO_3 . **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 18, p. 3111-3115, 1999.
104. SEIFOLLAHI BAZARJANI, M. et al. Visible Light Photocatalysis with c- WO_3 – $x\text{WO}_{3x}$ H_2O Nanoheterostructures In Situ Formed in Mesoporous Polycarbosilane-Siloxane Polymer. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 11, p. 4467-4475, 2013.
105. WACHS, I. E.; KIM, T.; ROSS, E. I. Catalysis science of the solid acidity of model supported tungsten oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 116, n. 2, p. 162-168, 2006.
106. SANTATO, C. et al. Crystallographically oriented mesoporous WO_3 films: synthesis, characterization, and applications. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 43, p. 10639-10649, 2001.
107. LU, H.-H. Effects of oxygen contents on the electrochromic properties of tungsten oxide films prepared by reactive magnetron sputtering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 465, n. 1, p. 429-435, 2008.
108. WENDLANDT, W.W. and H.G. Hecht, *Reflectance spectroscopy*. New York: Interscience (J. Wiley) v. 110, 1966. 198p.
109. KWONG, W. L.; SAVVIDES, N.; SORRELL, C. C. Electrodeposited nanostructured WO_3 thin films for photoelectrochemical applications. **Electrochimica Acta**, v. 75, p. 371-380, 2012.
110. SCZANCOSKI, J. C. et al. Synthesis, growth process and photoluminescence properties of SrWO_4 powders. **Journal of colloid and interface science**, v. 330, n. 1, p. 227-236, 2009.

111. SUBRAHMANYAM, A.; KARUPPASAMY, A. Optical and electrochromic properties of oxygen sputtered tungsten oxide (WO_3) thin films. **Solar energy materials and solar cells**, v. 91, n. 4, p. 266-274, 2007.
112. WEINHARDT, L. et al. Electronic surface level positions of WO_3 thin films for photoelectrochemical hydrogen production. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 8, p. 3078-3082, 2008.
113. LETHY, K. J. et al. Structural, optical and morphological studies on laser ablated nanostructured WO_3 thin films. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 8, p. 2369-2376, 2008.
114. PATEL, K. J. et al. Growth, structural, electrical and optical properties of the thermally evaporated tungsten trioxide (WO_3) thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, n. 1, p. 475-478, 2009.
115. HUTCHINS, M. G. et al. Structural and optical characterisation of thermally evaporated tungsten trioxide (WO_3) thin films. **Materials chemistry and physics**, v. 98, n. 2, p. 401-405, 2006.
116. DE LUCENA, P. R. et al. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, v. 50, n. 314, p. 138-144, 2004.
117. LAURETO, E. et al. A técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 26, n. 1, p. 23-38, 2005.
118. THONGTEM, T.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S. Preparation and characterization of nanocrystalline SrWO_4 using cyclic microwave radiation. **Current Applied Physics**, v. 8, n. 2, p. 189-197, 2008.
119. THONGTEM, T.; KAOWPHONG, S.; THONGTEM, S. Influence of cetyltrimethylammonium bromide on the morphology of AWO_4 (A= Ca, Sr) prepared by cyclic microwave irradiation. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 23, p. 7765-7769, 2008.
120. SUN, L. et al. Synthesis and photoluminescent properties of strontium tungstate nanostructures. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 2, p. 532-537, 2007.
121. VRUBLEVSKY, I.; PARKOUN, V.; SCHRECKENBACH, J. Analysis of porous oxide film growth on aluminum in phosphoric acid using re-anodizing technique. **Applied Surface Science**, v. 242, n. 3, p. 333-338, 2005.
122. GÜNDEL, A. et al. In-situ magnetic measurements of electrodeposited ultrathin Co, Ni and Fe/Au (111) layers. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 16, p. 3330-3335, 2001.

123. GRACIA, F.; HOLGADO, J. P.; GONZÁLEZ-ELIPE, A. R. Photoefficiency and optical, microstructural, and structural properties of TiO₂ thin films used as photoanodes. **Langmuir**, v. 20, n. 5, p. 1688-1697, 2004.
124. CULLITY, B. D.; SMOLUCHOWSKI, R. Elements of X-Ray Diffraction. **Physics Today**, v. 10, p. 50, 1957.
125. KUSTOVA, G. N. et al. Vibrational spectra of WO₃·nH₂O and WO₃ polymorphs. **Vibrational Spectroscopy**, v. 55, n. 2, p. 235-240, 2011.
126. HUANG, Yin-Song et al. Study on Raman spectra of electrochromic c-WO₃ films and their infrared emittance modulation characteristics. **Applied surface science**, v. 202, n. 1, p. 104-109, 2002.
127. SHIGESATO, Y. et al. Characterization of evaporated amorphous WO₃ films by Raman and FTIR spectroscopies. **Applied Surface Science**, v. 33, p. 804-811, 1988.
128. KUZMIN, A. et al. X-ray diffraction, extended x-ray absorption fine structure and Raman spectroscopy studies of WO₃ powders and (1-x) WO_{3-y}·xReO₂ mixtures. **Journal of applied physics**, v. 84, n. 10, p. 5515-5524, 1998.
129. CAZZANELLI, E. et al. Raman study of the phase transitions sequence in pure WO₃ at high temperature and in H_xWO₃ with variable hydrogen content. **Solid State Ionics**, v. 123, n. 1, p. 67-74, 1999.
130. JENKINS, F. A.; WHITE, H. E.; BRUKHARD, D. G. Fundamentals of Optics. **American Journal of Physics**, v. 26, n. 4, p. 272-272, 1958.
131. HO, J. H. et al. Ellipsometry measurement of the complex refractive index and thickness of polysilicon thin films. **JOSA A**, v. 7, n. 2, p. 196-205, 1990.
132. Askeland, D.R., P.P. Fulay, and W.J. Wright, *The Science and Engineering of Materials, SI Edition*: CL-Engineering. 2011, p.944.
133. SCZANCOSKI, J. C. et al. SrMoO₄ powders processed in microwave-hydrothermal: synthesis, characterization and optical properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, n. 1, p. 632-637, 2008.
134. LANGFORD, J. I.; LOUER, D. Powder diffraction. **Reports on Progress in Physics**, v. 59, n. 2, p. 131, 1996.
135. BEXIGA, L.M.B. *Reciclagem mecânica de placas de circuitos electrónicos*. 2009. 134f. Dissertação (Mestrado em engenharia de materiais), - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2009.

ANEXOS

TRABALHOS PRODUZIDOS COM ESTA TESE

ARTIGO

COSTA, N. B. D. ; PAZINATO, J. C. O. ; SOMBARIO, G. ; BOUDINOV, H. I. ; PEREIRA, M. B.; GUNDEL, A. ; GARCIA, I. T. S.. Tungsten oxide thin films obtained by anodisation in low electrolyte concentration. *Thin Solid Films*, v. 578, p. 124-132, 2015.

TRABALHOS EM CONGRESSOS

1. GARCIA, I. T. S.; COSTA, N. D. ; SOMBARIO, G. ; BOUDINOV, H. I. ; GUNDEL, A.; Moreira, E.C. Thin films obtained by anodization of tungsten in NaCl: influence of glycerol as modifying agent. In: XIII ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MATERIAIS, 2014, João Pessoa/PB. Anais do XIII ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MATERIAIS, 2014.
2. GARCIA, I. T. S.; SOMBARIO, G.; PAZINATO, J. C. O. ; BOUDINOV, H. I. ; COSTA, N. B. D. . Anodizing tungsten: influence of the modifier agent Na₂HPO₄. In: XII Encontro da SBPMat, 2013, Campos do Jordão. Anais do XII Encontro da SBPMat, 2013. v. xii.
3. COSTA, N. B. D. ; CASTAGNO, K. R. L.; GARCIA, I. T. S.. Anodização na obtenção de óxido de metal de transição nanoestruturado. In: XIV ENCONTRO DA

POS-GRADUAÇÃO DA UFPEL, 2012, Pelotas. Anais do XIV ENCONTRO DA
DPOS-GRADUAÇÃO DA UFPEL, 2012.

ANEXO A

ANEXO A - PRINCIPIO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS

A.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Das técnicas disponíveis para a observação e análise microestruturais, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma das mais versáteis, principalmente, devido à alta resolução que pode ser obtida. Os microscópios eletrônicos de varredura são capazes de alcançar uma resolução maior que 1 nm. Além disso, possui grande profundidade de foco, da ordem de 300 vezes, o que origina imagens de aparência tridimensional¹.

Um MEV utiliza um feixe de elétrons de pequeno diâmetro e alta energia, para explorar a superfície da amostra ponto a ponto. A maioria dos instrumentos utiliza como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido e opera numa faixa de tensão de aceleração de 1 a 50 kV. Após o feixe de elétrons ser acelerado ele é focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um *spot* menor que 4 nm.

Os elétrons que saem da superfície da amostra são coletados e amplificados e enviados a um sistema de detecção. Um sinal elétrico pode ser utilizado para modular a intensidade do feixe de elétrons em um tubo de raios catódicos que percorre uma trajetória geometricamente similar, porém maior que o feixe de elétrons incidente (responsável pelo aumento) ou o sinal elétrico pode ser tratado por um sistema eletrônico para gerar uma imagem em um computador.

Os elétrons gerados podem ser divididos em:

- ✓ Retroespalhados: possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário;
- ✓ Elétrons secundários - baixa energia (< 50 eV): formarão imagens com alta resolução(3 -5 nm);
- ✓ Elétrons Auger: possuem energia máxima de cerca de 2 keV. São elétrons cuja energia é característica do elemento que a emite e do tipo de ligação

¹ Nagatani, T.-c. and S. Saito, *Development or an ultra high resolution scanning electron microscope by means or a field emission sconce and in—lens srsram*. Scanning Microscopy, 1987. 1(3): p. 901-909.

química, possibilitando, desta forma, sua utilização para a análise elementar (principalmente óxidos e filmes muito finos)².

As imagens foram tratadas no programa de domínio público ImageJ 1,45s^{®3} que possibilita a coleta de dados referentes à morfologia do material como: espessura, rugosidade, diâmetro de grãos, análise de superfície.

A.2. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) é utilizada se obter informações relacionadas com a estrutura cristalina, cristalinidade, e presença de defeitos[134], e possibilita, também, a obtenção de informações quantitativas da composição de um material multifásico a partir da análise das áreas das intensidades contidas no padrão de difração⁴.

Os raios X são produzidos por elétrons de alta energia, emitidos por um filamento de tungstênio aquecido e acelerados por uma diferença de potencial que colidem com um alvo metálico[15]. Quando os elétrons atingem o alvo, um elétron da camada K de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron. Para ocupar o espaço deixado pela saída desse elétron, outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K, liberando energia na forma de um fóton com energia da ordem do comprimento de onda dos raios X, (energia correspondente à diferença de energia entre as duas camadas)⁵.

Quando um feixe de raios X com um determinado comprimento de onda (frequência) incidir sobre um átomo isolado fará com que elétrons deste átomo sejam excitados e vibrem com a mesma frequência do feixe incidente, espalhando o feixe de raios X em todas as direções. Em um retículo cristalino, se os átomos estão espaçados de modo regular a radiação incidente possui comprimento de onda da ordem deste espaçamento, haverá a ocorrência tanto de interferência construtiva, como de interferência destrutiva. Se a distância extra (PO + OQ) percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de λ , por exemplo, para o segundo plano de átomos

2 Dedavid, B.A.e.a., *Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico]* - Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

3 Wayne Rasband National Institutes Helth, USA

4 Langford, J.I. and L. Daniel, *Powder diffraction*. Reports on Progress in Physics, 1996. **59**(2):p. 131.

5 Bleicher, L.; SASAKI, J.M. **Introdução à difração de raios-X em cristais:** Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2000. 20 p. Apostila de curso.

(Figura A.1), a condição para que ocorra interferência construtiva será $PO + OQ = n\lambda = 2d\sin\theta$, onde $n = 1, 2, 3..^6$.

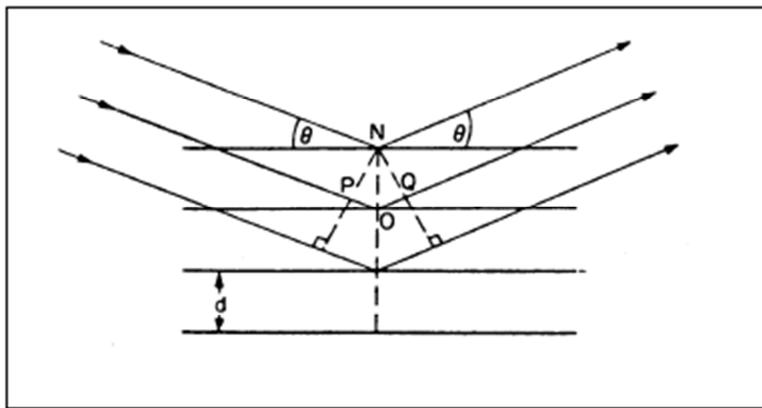


Figura A.1- Representação de um feixe monocromático de raios X, com comprimento de onda λ incidindo com um ângulo θ em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento d .

Como PO e OQ são iguais a $d_{hkl}\sin\theta$, sendo d_{hkl} a distância interplanar dos planos de índices $(h k l)$, então, haverá interferência construtiva, ou seja, será produzido um pico de radiação intensa se, $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$ (Lei de Bragg). A Lei de Bragg é assim representada para $n=1$:⁷

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{A.1})$$

Sempre que a condição imposta pela Lei de Bragg (restrições sobre o comprimento de onda e ângulo) for atendida, ocorre difração. Para isto, torna-se necessário a variação do comprimento de onda e do ângulo durante um experimento (tabela 3).

⁶ Padilha, A.F.C., Hemus livraria, distribuidora e editora S.A, 2000, 343p., *Materiais de engenharia: microestrutura, propriedades*.

⁷ Cullity, B.D.I., *Elements of X-Ray Diffraction* 1956.

Tabela A.1 - Principais métodos da técnica de difração de Raios X⁷.

	λ	θ
Método de <i>Laue</i>	Variável	Fixo
Método de rotação do cristal	Fixo	Variável
Método do pó	Fixo	Variável

O método de *Laue* é utilizado, principalmente, na determinação de orientação de monocristais. No método de *Debye – Scherrer*, a radiação incidente é monocromática e o ângulo de incidência é fixo⁸[15].

No método do cristal rotativo, a amostra é colocada para girar, enquanto o ângulo de incidência nos diversos planos atômicos vai variando. Sobre a amostra, incide um feixe de raios X monocromático. A observação da posição e da intensidade dos pontos registrados torna possível determinar a estrutura e as dimensões da célula unitária [135].

No método de pó (análise de policristais) o ângulo de incidência de uma radiação monocromática, varia durante a análise. Aplica-se à análise de materiais estejam eles na forma de pó ou não.

Os dados foram tratados através de uma busca visando identificar e quantificar as estruturas obtidas utilizando para isso os softwares *Match*[®] versão2.3.3 (licença pessoal), *X'Pert HighScorePlus*[®] e *Cristallographica Search-Match*[®].

6 Padilha, A.F.C., Hemus livraria, distribuidora e editora S.A, 2000, 343p., *Materiais de engenharia: microestrutura, propriedades*.

A.3. Especroscopia Raman

A Espectroscopia Raman permite a análise quantitativa e qualitativa de diversos compostos. Utiliza a luz dispersa para obter informações sobre as vibrações moleculares, estrutura, simetria e tipos de ligações químicas⁹.

A incidência de luz monocromática em uma amostra resulta em dois tipos de dispersão de luz, elástica e não elástica. Na dispersão elástica, não ocorre nenhuma mudança na frequência de fótons ou qualquer alteração no seu comprimento de onda e energia. O espalhamento inelástico é acompanhado pelo deslocamento de frequência de fótons devido à excitação ou desativação de vibrações moleculares. Podem ocorrer três tipos de processos¹⁰ (Figura A.2):

Processo de espalhamento Rayleigh: o fóton incidente (hv_0) interage com a molécula levando a um estado vibracional de energia vibracional e_v , que decai para o mesmo estado inicial, sendo a troca líquida de energia (E) é igual a zero. Deste modo, a frequência da luz dispersa é a mesma que a da luz incidente;

Processo de espalhamento Stokes: após a interação do fóton incidente com a molécula, ela retorna a um estado vibracional superior ao inicial e o fóton espalhado terá frequência $hv_0 - ev$, portanto menor do que a do incidente. Onde: $\hbar = h / 2\pi$ e h é a constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34}$)

Processo de radiação anti-Stokes: neste, caso o fóton incidente hv_0 encontra a molécula num estado vibracionalmente excitado e após a interação há decaimento para o estado vibracional fundamental, sendo a frequência do fóton espalhado, $hv_0 + e_v$, maior do que a do fóton incidente.

9 C.V. Raman, R.S.K., *A new type of secondary radiation*. Nature, 1928. **121**(): p. 501.

10 D.E. Bugay, P.A.M.S., in: S. Jickells, A. Negrusz (Eds.), *Clarke's Analytical Forensic Toxicology, third ed.*, Pharmaceutical Press2008, London. 455-468.

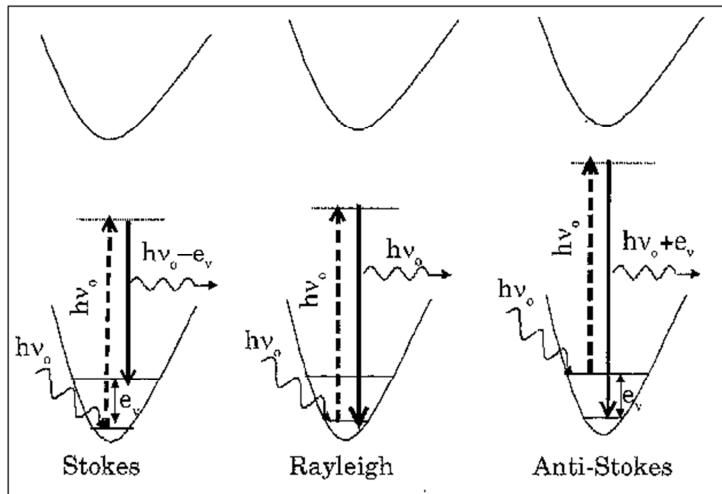


Figura A.2 – Mecanismos de espalhamento

A intensidade das linhas STOKES e ANTI-STOKES estão relacionadas entre si através da expressão:

$$e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \quad \text{A.2}$$

Esta variação com a temperatura é observada experimentalmente, sendo usada normalmente a linha STOKES por ser mais intensa à temperatura ambiente.

Utilizando um modelo clássico para interpretar os espectros, as freqüências em que ocorre espalhamento correspondem aos modos normais de vibração localizados em um determinado grupo químico são características destes. Estas freqüências dependem das massas atômicas, da geometria molecular e das forças interatônicas presentes na molécula¹¹, eq. A.3.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{A.3}$$

Onde:

11 Oswaldo, S., *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no infravermelho*. 2^a ed 2008: São Paulo.

V = frequência do oscilador;

K = constante de força;

μ = massa reduzida

A.4. Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (AFM). A AFM permite fazer medições de propriedades magnéticas, elétricas ou mecânicas com resolução atômica.

O princípio básico de funcionamento dos microscópios de varredura por força - AFM são esquematizados na Figura A.3.

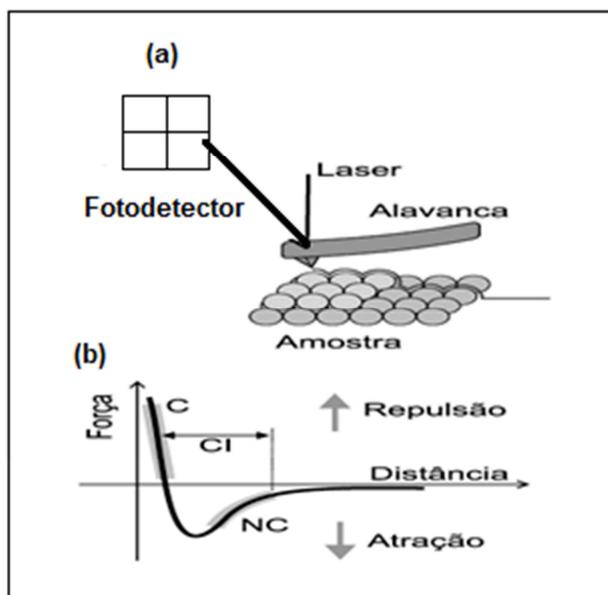


Figura A.3 - (a) Desenho esquemático do princípio de funcionamento do microscópio de força atômica. (b) Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda - amostra em função da separação entre elas. Adaptada de¹²

Neste tipo de microscópio as imagens são geradas através da medida das deflexões de um suporte, uma mola do tipo plana (cantilever), causadas pelas forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma sonda ou agulha bem fina apoiada neste suporte que varre a amostra (Figura A.3). Os valores da constante de deformação da mola estão situados tipicamente na faixa de 0, 001 - 100 N/m e os movimentos da ordem de 0,1 Å são detectados.

Na Figura A.3 (b) é mostrado o comportamento da força de van der Waals em função da distância ponta-superfície. A medida que a ponta aproxima-se da

12 Neves, B.R.A., J.M.C. Vilela, and M.S. Andrade, *Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução*. Cerâmica, 1998. 44: p. 212-219.

amostra, forças de longo alcance passam a atuar e a força de interação torna-se atrativa¹³.

A força atômica deflete o cantilever, alterando o ângulo de reflexão do feixe de laser. Esta varredura é feita, por intermédio de um sistema piezoelétrico, com deslocamento, nas posições x, y e z com precisão de décimo de Angstron, o que se dá através da variação da tensão aplicada no mesmo. O deslocamento é controlado por um circuito de realimentação cuja função é manter a força e/ou altura constante.

O AFM pode operar em três modos dependendo da força que atua entre a ponta e a amostra:

Modo contato: quando a força que atua é repulsiva; com um a faixa de medida que vai de 10^{-6} N a 10^{-10} N.

Modo não contato: quando a força que atua é atrativa e; chega a medir forças na ordem de 10^{-13} N.

Modo intermitente (tapping): quando a força que atua ora é atrativa, ora é repulsiva.

Os tipos de pontas mais empregados são óxido de silício, nitreto de silício e fios metálicos.

O modo mais usado de medidas da deflexão do cantilever é detecção ótica.

As imagens obtidas por AFM foram tratadas através do programa Gwyddion 2.19[®] que forneceu dados referentes à rugosidade e tamanho dos grãos.

A.5. Determinação da fotoluminescência dos filmes

A fotoluminescência é a emissão de radiação eletromagnética de um material, após este ter sido submetido a uma excitação luminosa.

O processo de emissão espontânea em um semicondutor ocorre em quatro etapas: excitação, relaxação, termalização e recombinação. Na etapa da excitação, o par elétron – lacuna é fotogerado e, em seguida, ocorre a relaxação, na qual o excesso de energia adquirido pelos portadores é cedido à rede cristalina por emissão de fôons. Na fase de termalização, o par elétron - lacuna tende a ocupar os estados de mais baixa energia possível nos fundos das bandas. Depois de um

13 Park Scientific Instruments, A practical guide to scanning probe microscopy, p. 74 (1996).

intervalo de tempo extremamente pequeno, o elétron se recombina com a lacuna, retornando para seu nível fundamental, gerando um fóton (luz). A técnica de fotoluminescência (PL) se baseia nesse processo¹⁴.

A técnica de fotoluminescência permite obter informações sobre a estrutura cristalina do material em estudo, a qualidade das interfaces, as impurezas presentes, e informações sobre confinamento quântico dos portadores¹⁵.

Um esquema de um equipamento para medida de PL pode ser visto na Figura A.4. O feixe de um LASER é desviado por espelhos, passa por um recortador de luz (“chopper”) que fornece uma referência para o sistema de detecção e é focalizado sobre a superfície da amostra. A luminescência da amostra (linha pontilhada na Figura A.4) é coletada por uma lente e focalizada na fenda de entrada de um monocromador. O sinal é detectado por um fotodetector (ou fotomultiplicadora) instalado na fenda de saída do monocromador. Este sinal elétrico é então enviado a um amplificador síncrono “lock-in” e enviado ao sistema de aquisição de dados. O resultado final é um gráfico de intensidade de luminescência em função do comprimento de onda (Figura A.4)¹⁵.

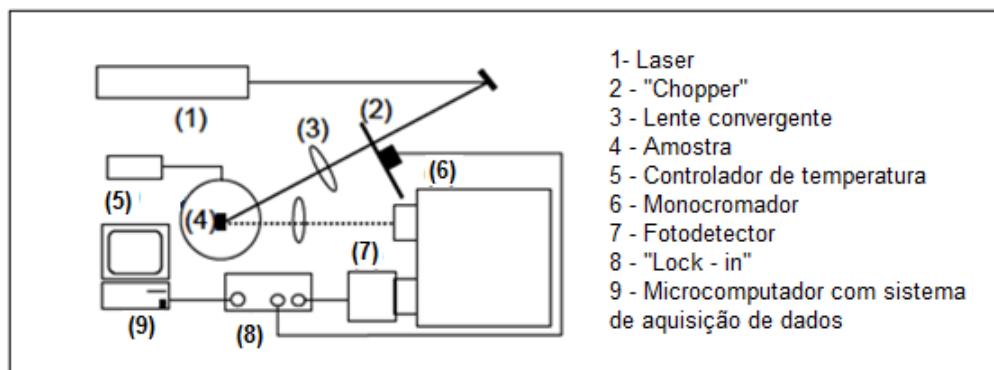


Figura A.4 - Esquema de análise de fotoluminescência. Adaptado de¹⁴

A.6. Elipsometria

Elipsometria é uma técnica que permite a medida da espessura e as propriedades ópticas de filmes extremamente finos. As propriedades mensuráveis

14 Laureto, E., et al., *A técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores*. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, 2005. **26**(1): p. 23-38.

15 Petroff, P.M., et al., *Impurity trapping, interface structure, and luminescence of GaAs quantum wells grown by molecular beam epitaxy*. Applied Physics Letters, 1984. **44**(2): p. 217-219.

são o índice de refração e a magnitude da absorção de luz, ou seja, do chamado coeficiente de absorção. O equipamento para a realização destas medidas é o elipsômetro. O princípio de funcionamento de um elipsômetro está baseado na irradiação de um material com um feixe de luz e a posterior captura de sua reflexão.

O feixe de luz passa primeiramente através de um polarizador, de modo que somente a luz polarizada (orientada numa direção bem conhecida) atravessa o polarizador. A luz polarizada passa através de um compensador, cuja finalidade é polarizar elipticamente o feixe de luz. Só então a luz remanescente atinge o material sob estudo.

A análise é feita considerando a Lei de Snell: “quando um feixe de luz interage com um material, parte dele será refletido imediatamente e parte atravessará o material antes de refletir”. Através da medida da diferença entre duas reflexões, a espessura do material poderá ser determinada. A luz refletida também sofre uma mudança na polarização, de modo que essa mudança é usada para calcular o índice de refração e o coeficiente de absorção.

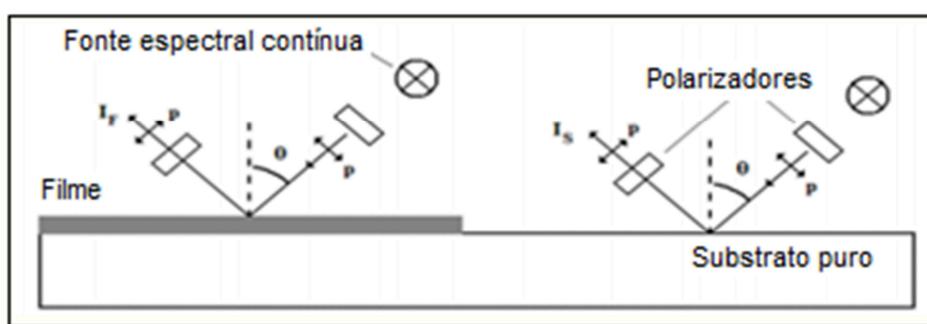


Figura A.5 - Esquema usado nas medidas Polarimétricas. Luz de uma fonte de espectro contínuo (polarização p) incide no filme ou o substrato puro (\angle de incidência θ). As intensidades de luz refletidas pelo filme (I_F) e pelo substrato (I_S) são comparadas para diversos comprimentos de onda¹⁶

Para que as medidas possam ser confiáveis, o material sob exame precisa satisfazer certas propriedades físicas:

¹⁶ Barreto, B. J. (2010). Medidas de Índice de Refração via Técnica de Abelès, em complementação a medidas elipsométricas. *Salão de Iniciação Científica* (22.: 2010 out. 18-22: Porto Alegre, RS). Livro de resumos. Porto Alegre: UFRGS, 2010.

- quando se tratar de multicamadas, a amostra precisa ser composta de um número pequeno de camadas bem definidas.
- os filmes devem ser opticamente homogêneos;
- ter estrutura molecular idêntica em todas as direções;
- refletir quantidades significativas de luz.

Se algum destes requisitos não for atendido, os procedimentos-padrão não funcionarão.

O elipsômetro utilizado neste trabalho (SOPRA) está representado na Fig. A.6.

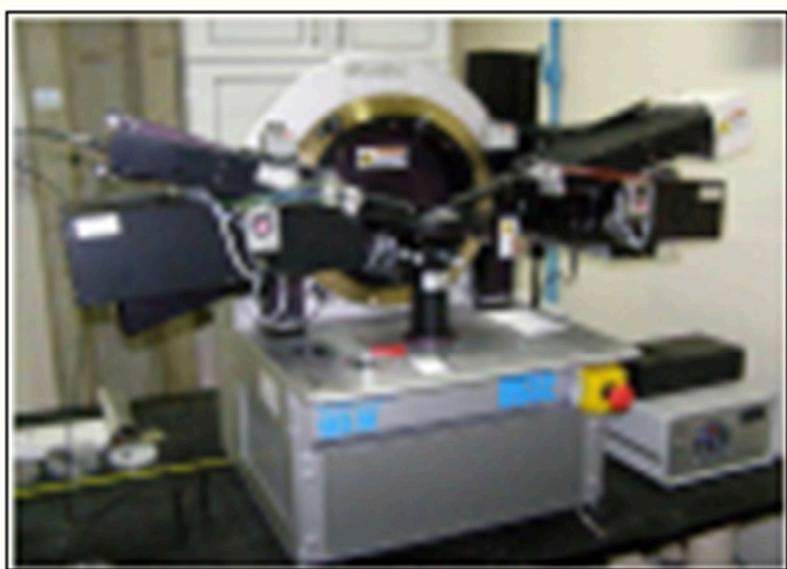


Figura A.6 - Elipsômetro SOPRA

A.7. Espectroscopia por reflectância difusa Difusa

Uma reflexão difusa da luz a partir de uma superfície de tal modo que um raio incidente é refletido em vários ângulos, ao invés de ser refletido em apenas um ângulo, como no caso da reflexão especular. É importante na reflectância difusa que a superfície seja um refletor difuso ideal, ou seja, que espalhe luz igualmente em todas as direções. Refletância difusa é, então, o fluxo de radiação eletromagnética que sofre reflexão difusa em relação ao fluxo de radiação eletromagnética incidente. Um instrumento utilizado em espectrofotômetros para medidas de refletância total e difusa é chamado esfera integradora.

Modelo de Kubelka Munk

A técnica de medição de refletância difusa é muito utilizada para obter a estrutura das bandas (níveis de energia) nos materiais, o band gap sendo o modelo de Kubelka Munk muito utilizado no tratamento dos dados. A partir desse modelo, é possível obter a função de remissão de Kubelka Munk (F_R), dada pela expressão da equação A.4: [108]:

$$F_R = (k/s)^{0.5} \frac{(1 - \%R/100)^2}{(2\%R/100)} \quad A.4$$

k o coeficiente de absorção, s é o coeficiente de espalhamento e R é a reflectância difusa do filme.

O valor de band gap pode ser estimado, então, fazendo um gráfico da raiz quadrada da função remissão pela energia. Ao traçar uma reta no gráfico $F_R \times h\nu$, o valor que intercepta o eixo das ordenadas é o valor estimado de band gap.

ANEXO B

ANEXO B.1- Fit das curvas de PL para os filmes obtidos em cloreto de sódio

$$\text{Equação de ajuste: } y = y_0 + (A / (w * \sqrt{\pi/2})) * \exp(-2 * ((x - xc) / w)^2)$$

$$R^2 = 0.98821$$

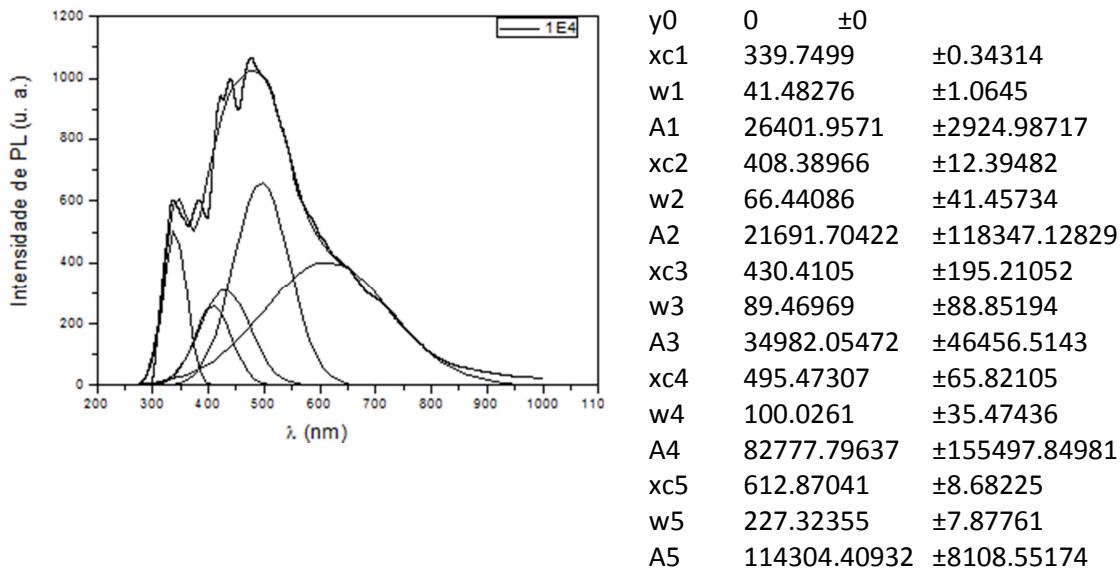
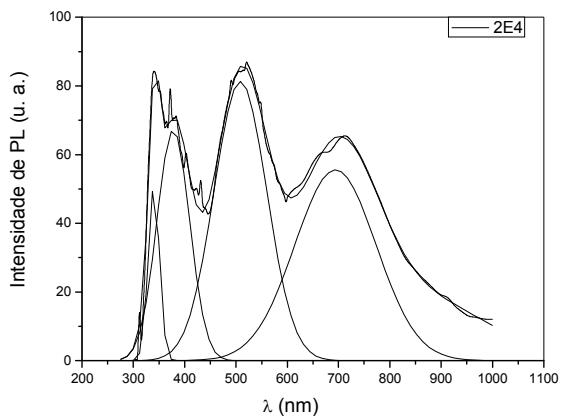


Figura B1. Ajuste do espectro de PL para o filme 1E4.

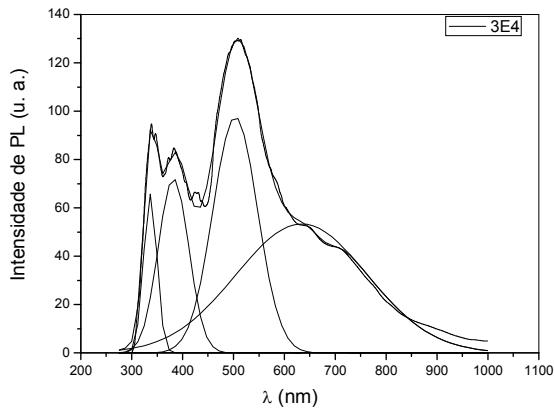
$R^2 = 0.98951$



y0	0	± 0
xc1	377.74417	± 0.15589
w1	63.70402	± 0.2814
A1	5377.34497	± 32.02622
xc2	339.8351	± 0.05087
w2	21.87004	± 0.15798
A2	1404.68145	± 17.51612
xc3	508.60399	± 0.16376
w3	103.04154	± 0.38951
A3	10490.68676	± 117.99861
xc4	852.50504	± 45.22024
w4	276.50285	± 59.47094
A4	6265.88192	± 2156.22138
xc5	693.91138	± 0.8969
w5	158.81776	± 6.0333
A5	11062.6066	± 1868.64271

Figura B2. Ajuste do espectro de PL para o filme 2E4

$R^2 = 0.9946$



y0	0	± 0
xc1	336.61791	± 0.06275
w1	26.34055	± 0.16875
A1	2167.9528	± 28.71704
xc2	382.15767	± 0.182
w2	59.64159	± 0.43381
A2	5401.93746	± 53.354
xc3	503.47306	± 0.08705
w3	87.80766	± 0.32852
A3	10737.93484	± 93.89987
xc4	633.91178	± 1.29801
w4	258.29414	± 1.88245
A4	17263.6514	± 137.27764
xc5	680.1556	± 1.77279
w5	42.7445	± 4.23878
A5	-233.33497	± 28.77491

Figura B3. Ajuste do espectro de PL para o filme 3E4

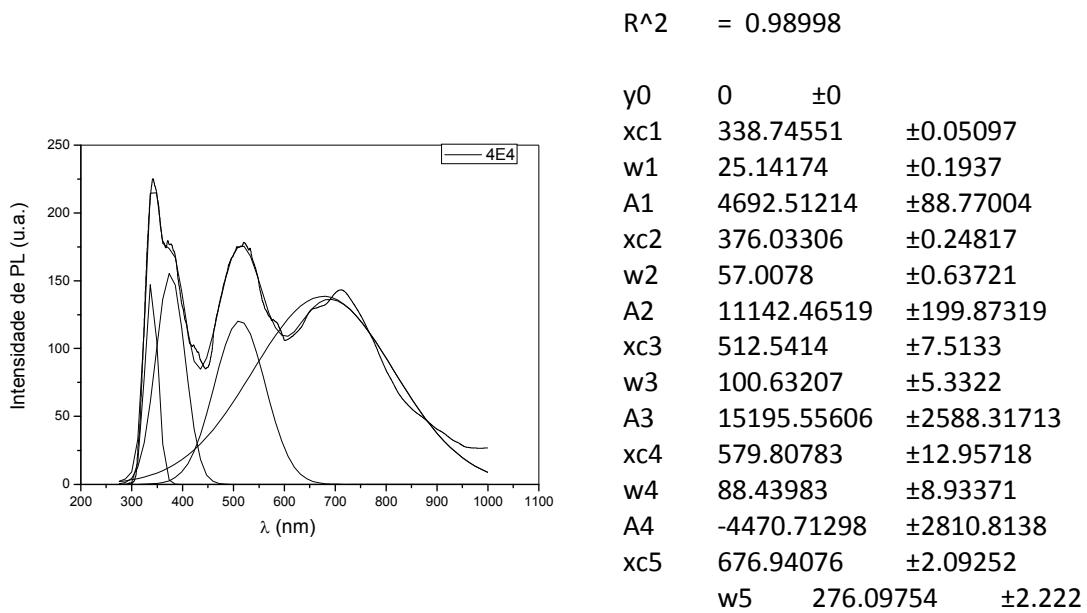


Figura B4. Ajuste do espectro de PL para o filme 4E4

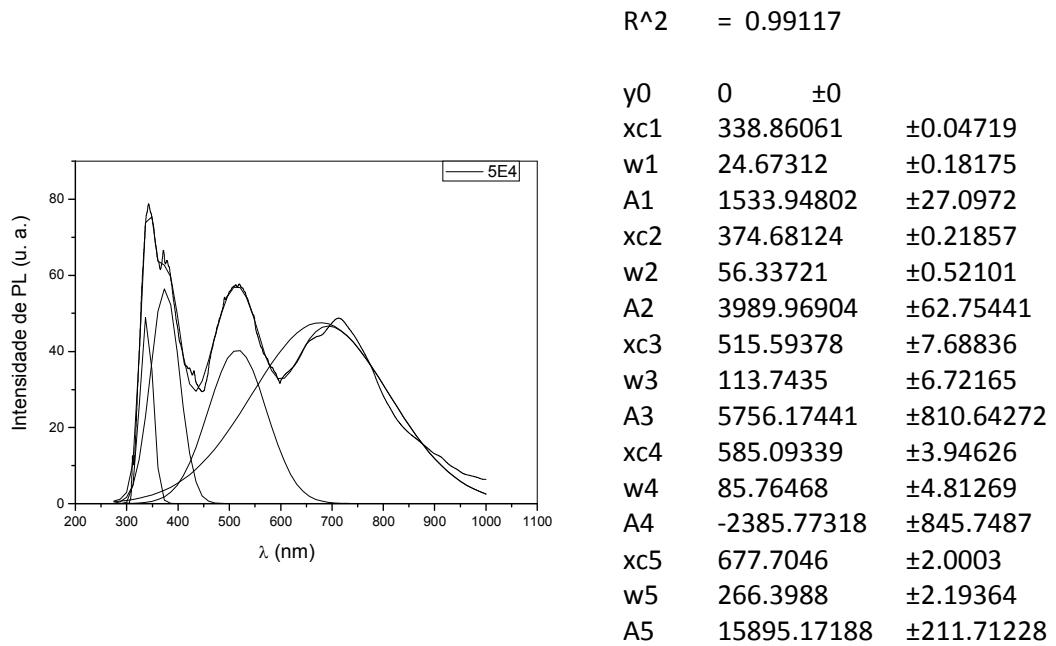


Figura B5. Ajuste do espectro de PL para o filme 5E4

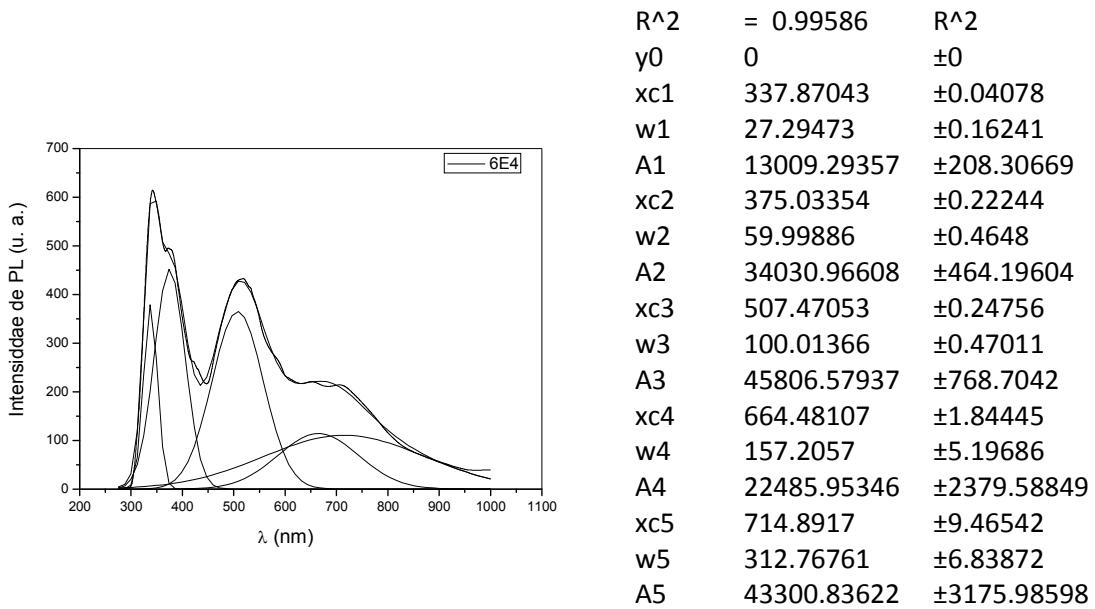


Figura B6. Ajuste do espectro de PL para o filme 6E4

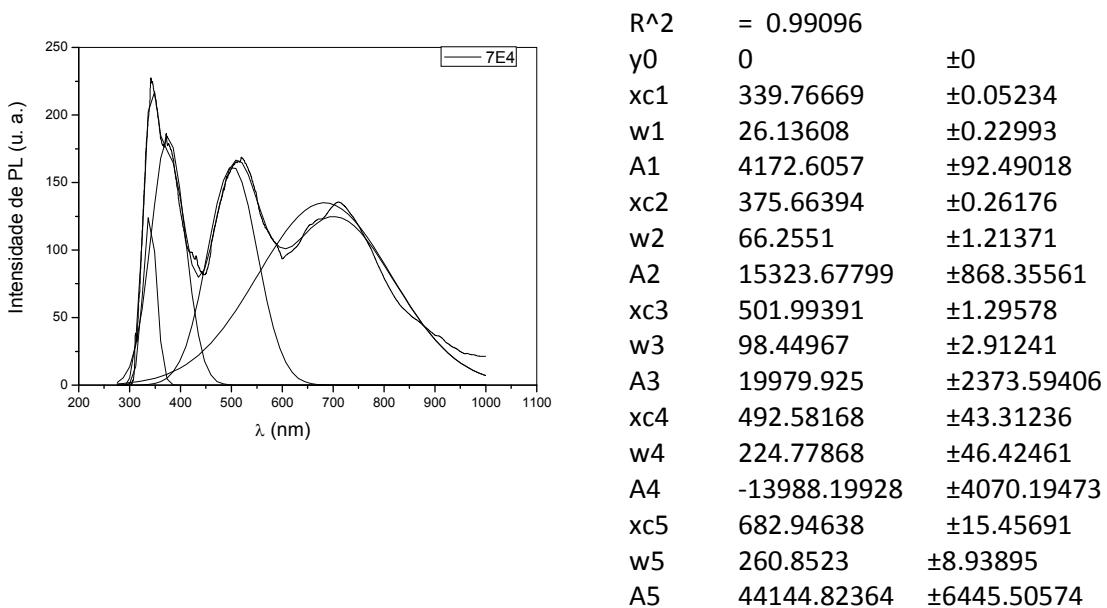
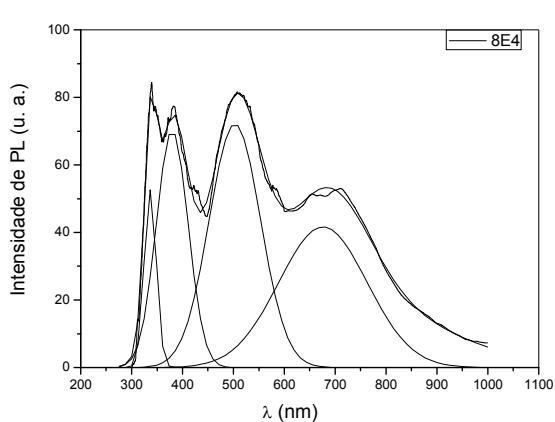


Figura B7. Ajuste do espectro de PL para o filme 7E4



R^2	= 0.99438	
y0	0	±0
xc1	336.69962	±0.0435
w1	23.95857	±0.13566
A1	1578.05056	±18.3735
xc2	379.79123	±0.12837
w2	62.13913	±0.38815
A2	5478.96721	±58.12375
xc3	502.91055	±0.17917
w3	101.20865	±0.42812
A3	9148.31335	±132.51635
xc4	675.98661	±1.17005
w4	174.08717	±3.78294
A4	9086.48537	±796.60797
xc5	788.45455	±25.20881
w5	316.98271	±20.84935
A5	5805.95394	±962.67559

Figura B8. Ajuste do espectro de PL para o filme 8E4

ANEXO B.2 – Fit das curvas de PL para os filmes obtidos em cloreto de sódio após o tratamento térmico

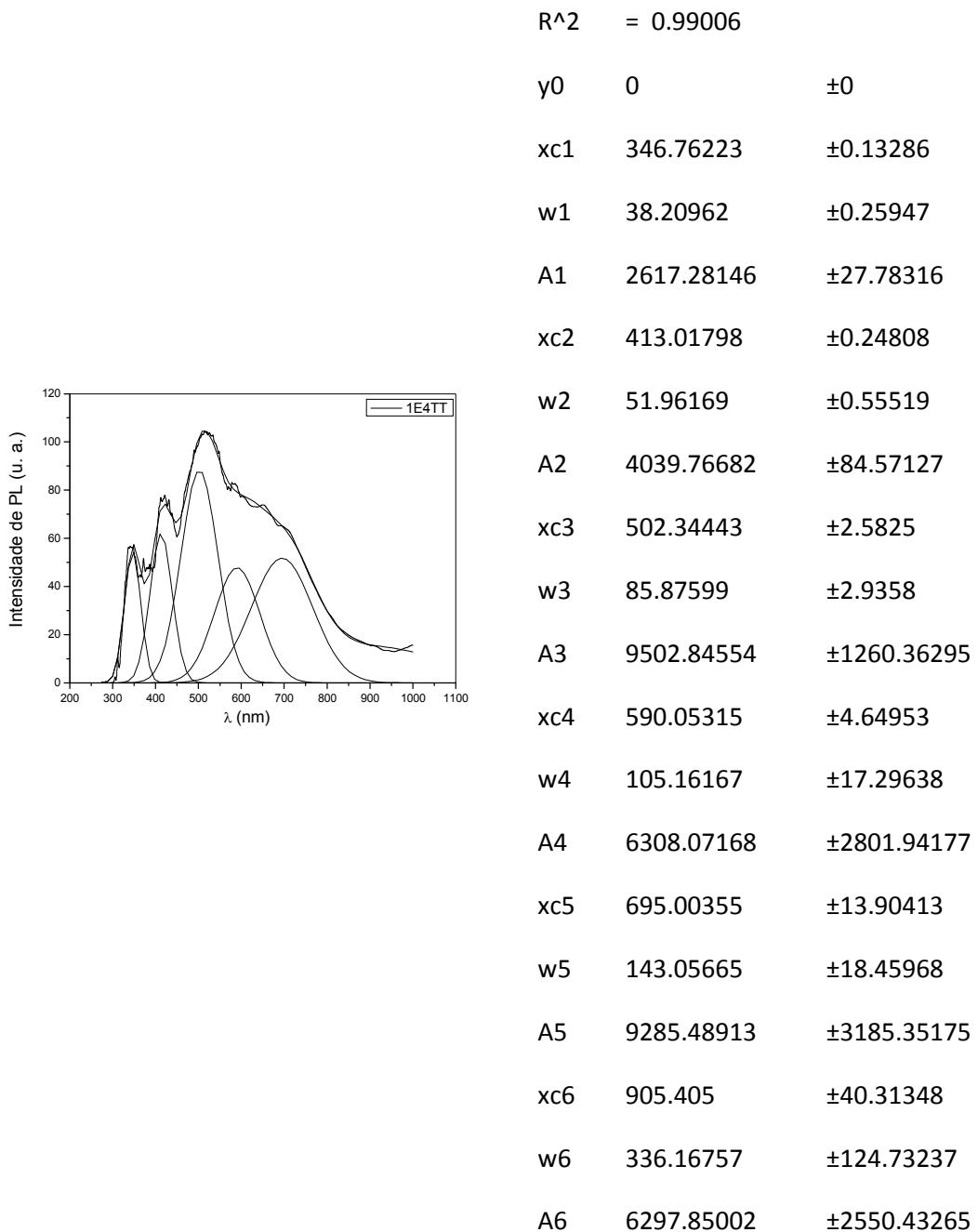


Figura B9. Ajuste do espectro de PL para o filme 1E4TT

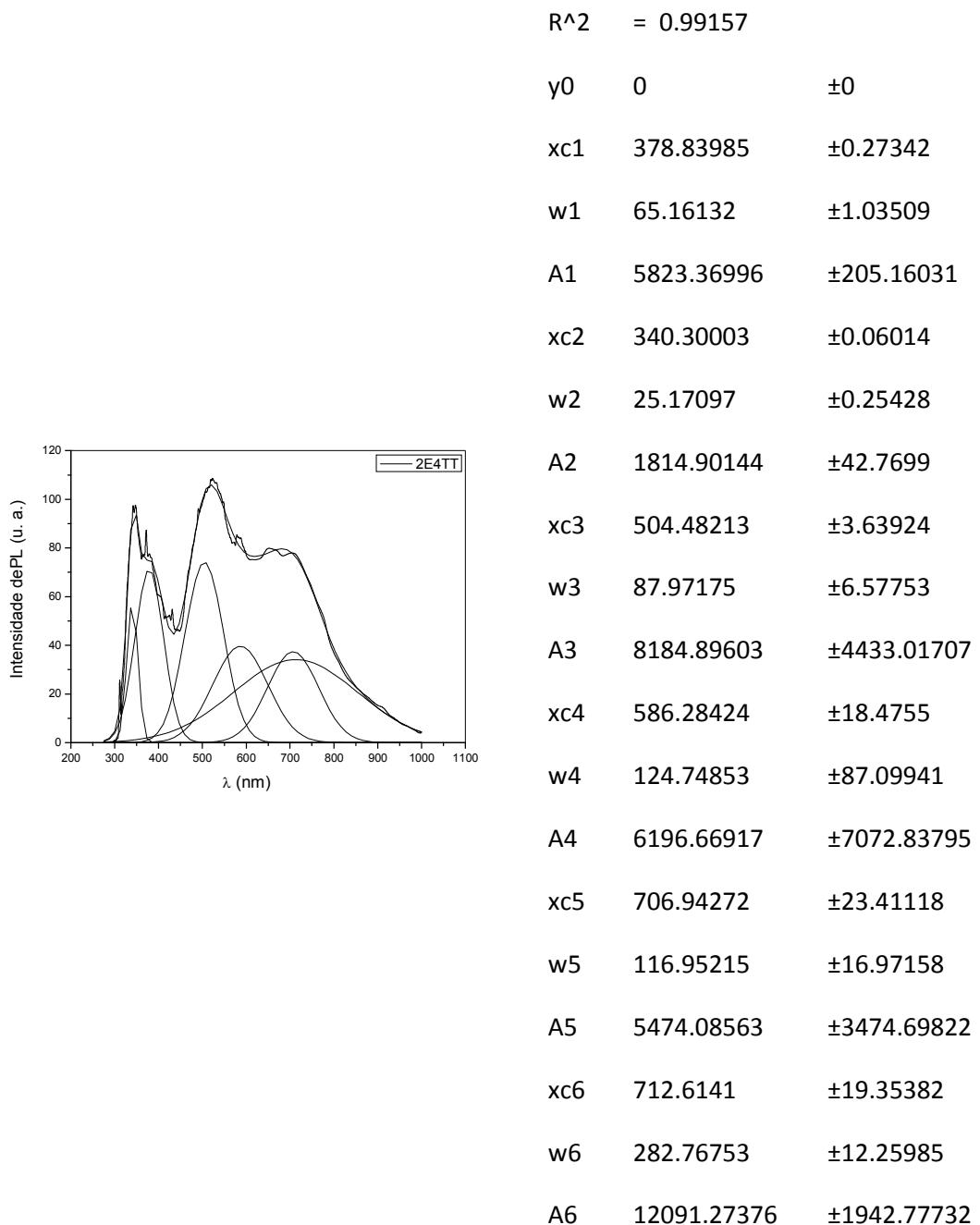


Figura B10. Ajuste do espectro de PL para o filme 2E4TT

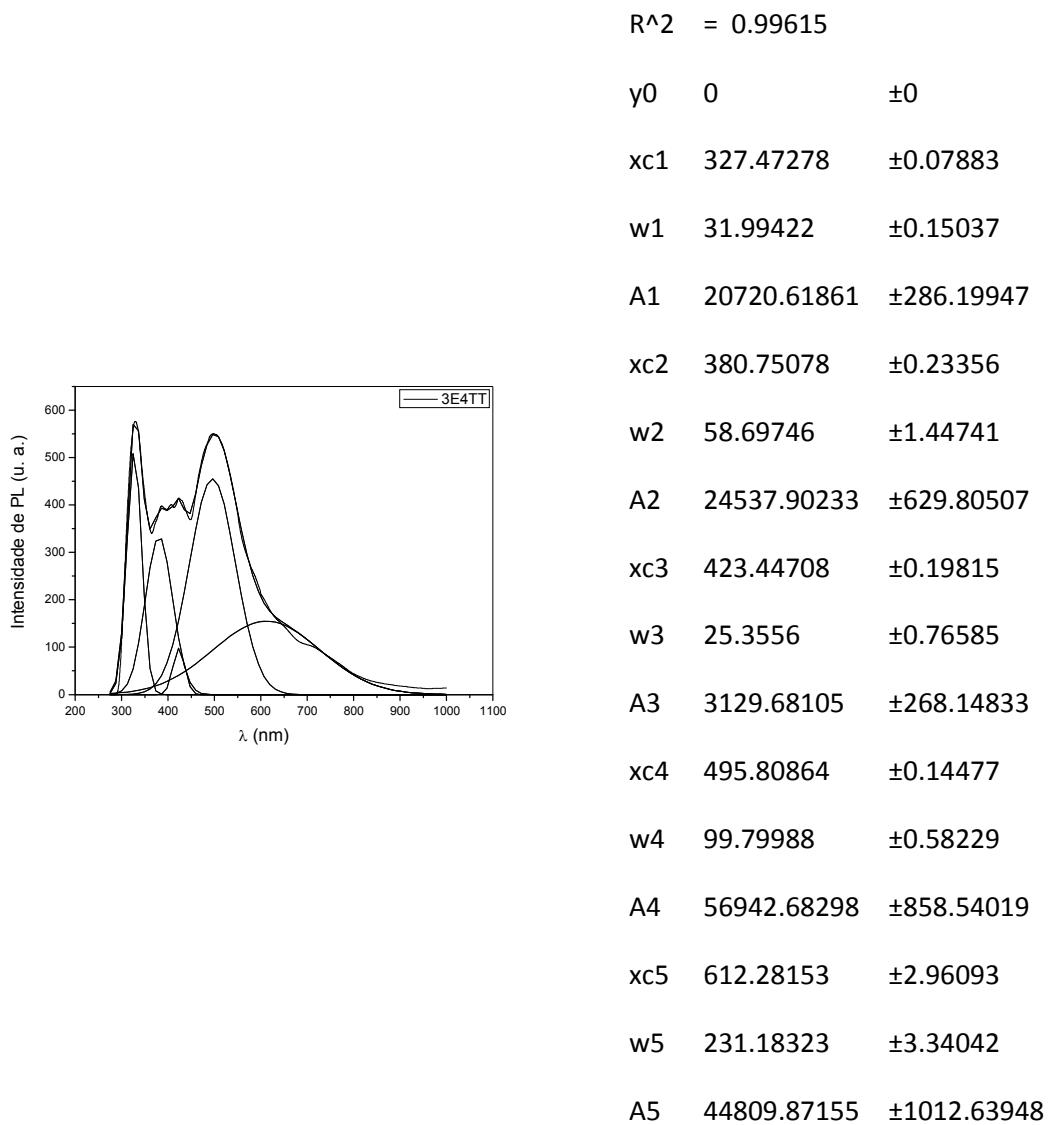


Figura B11. Ajuste do espectro de PL para o filme 3E4TT

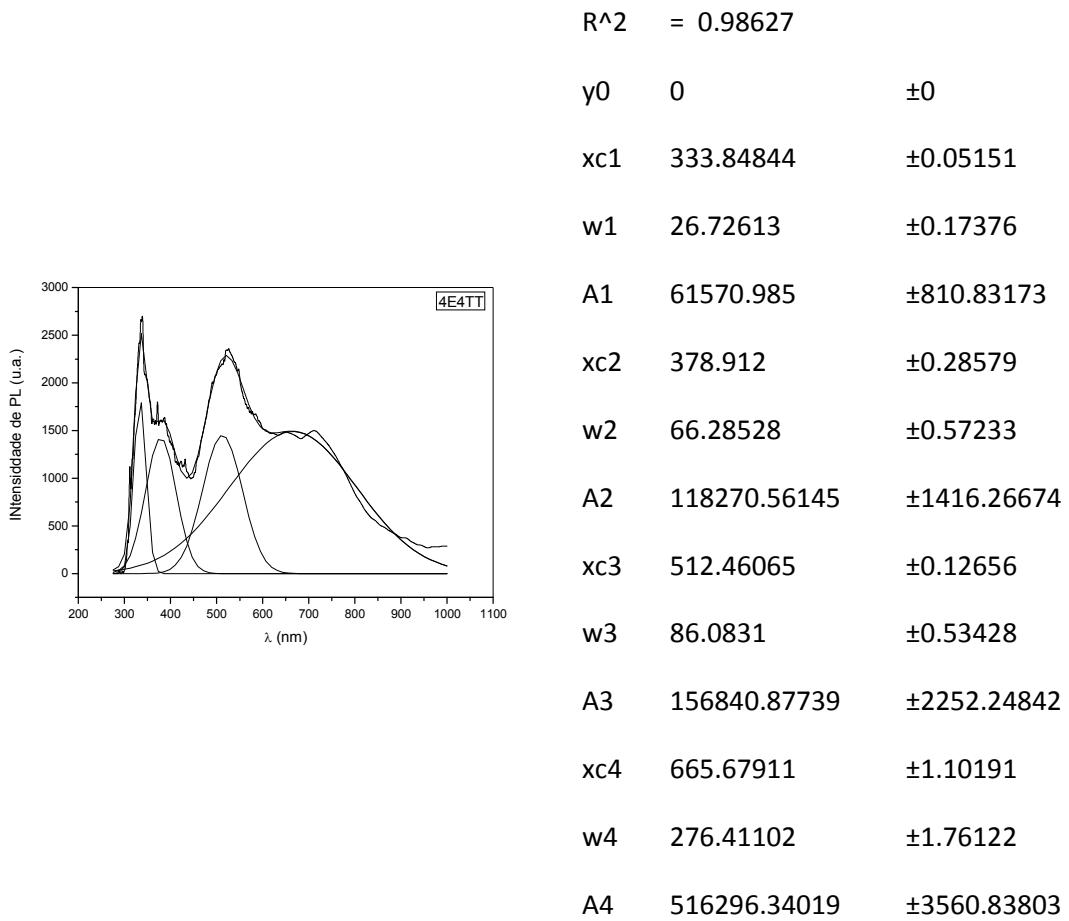


Figura B12. Ajuste do espectro de PL para o filme 4E4TT

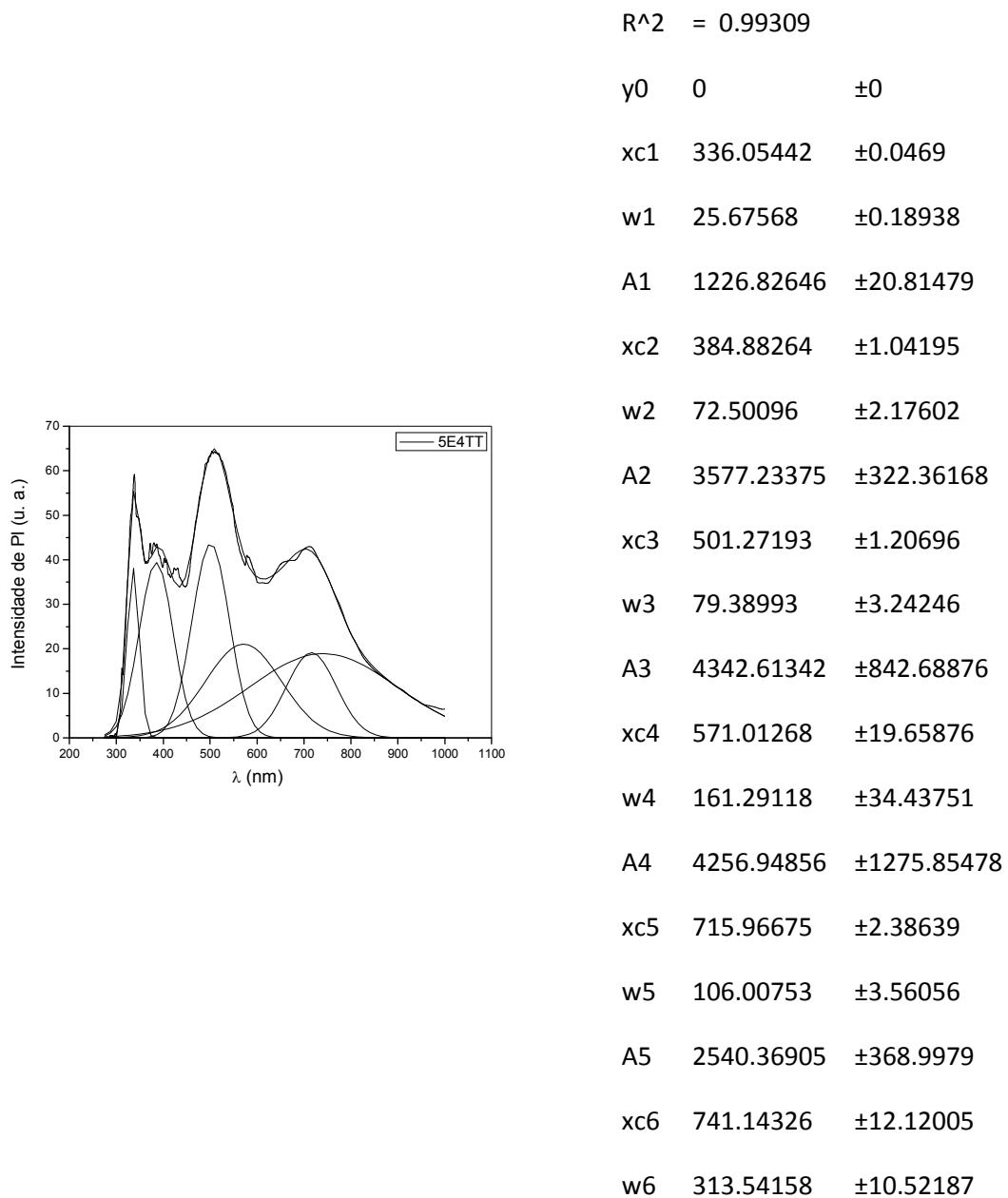


Figura B13. Ajuste do espectro de PL para o filme 5E4TT

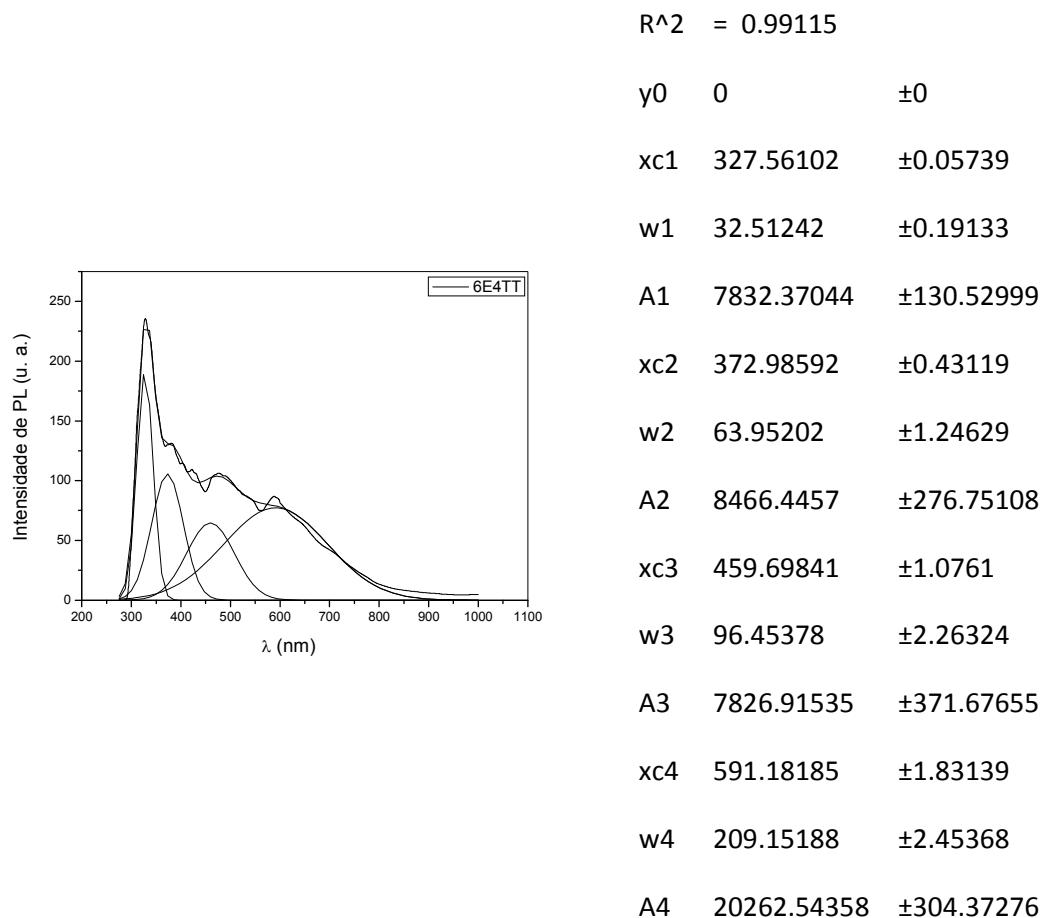


Figura B14. Ajuste do espectro de PL para o filme 6E4TT

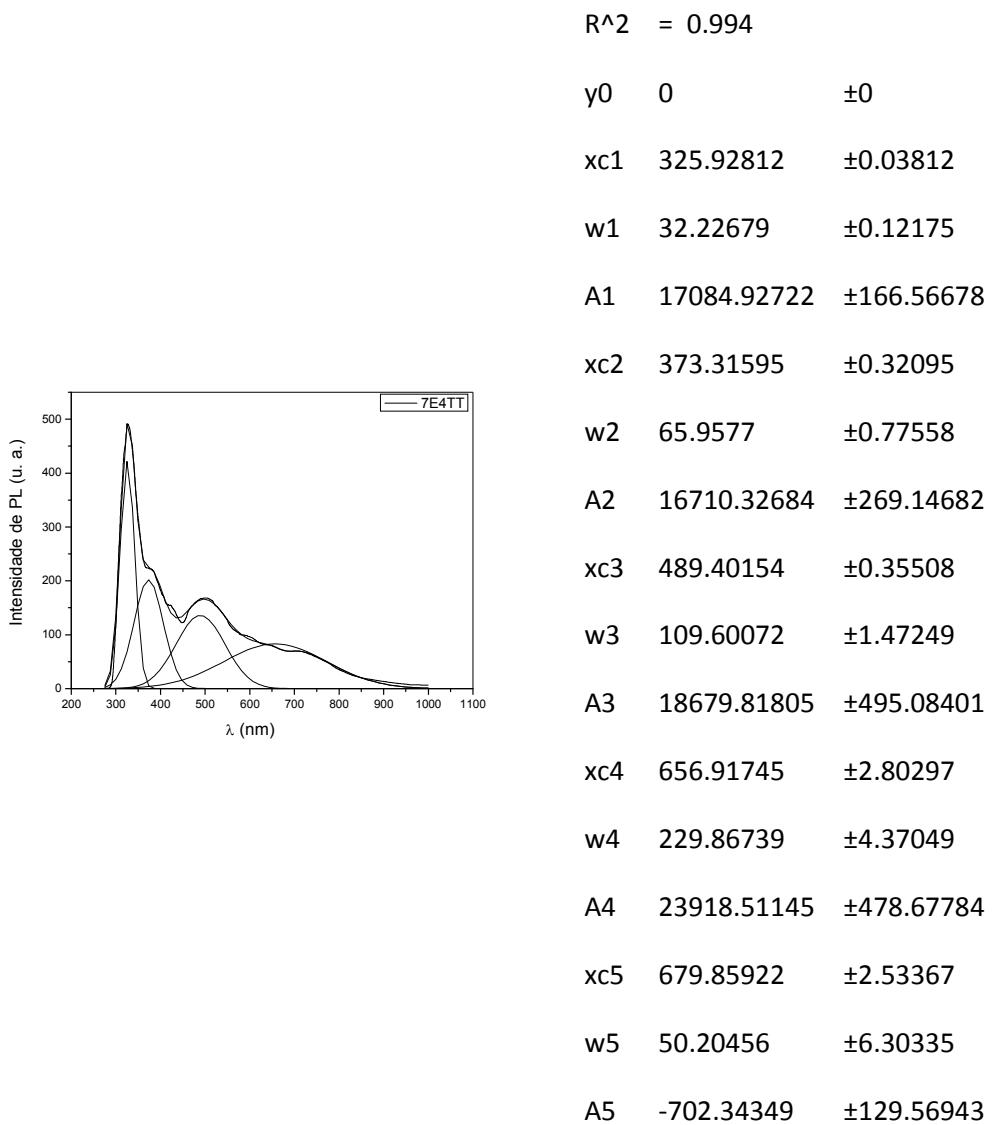


Figura B15. Ajuste do espectro de PL para o filme 7E4TT

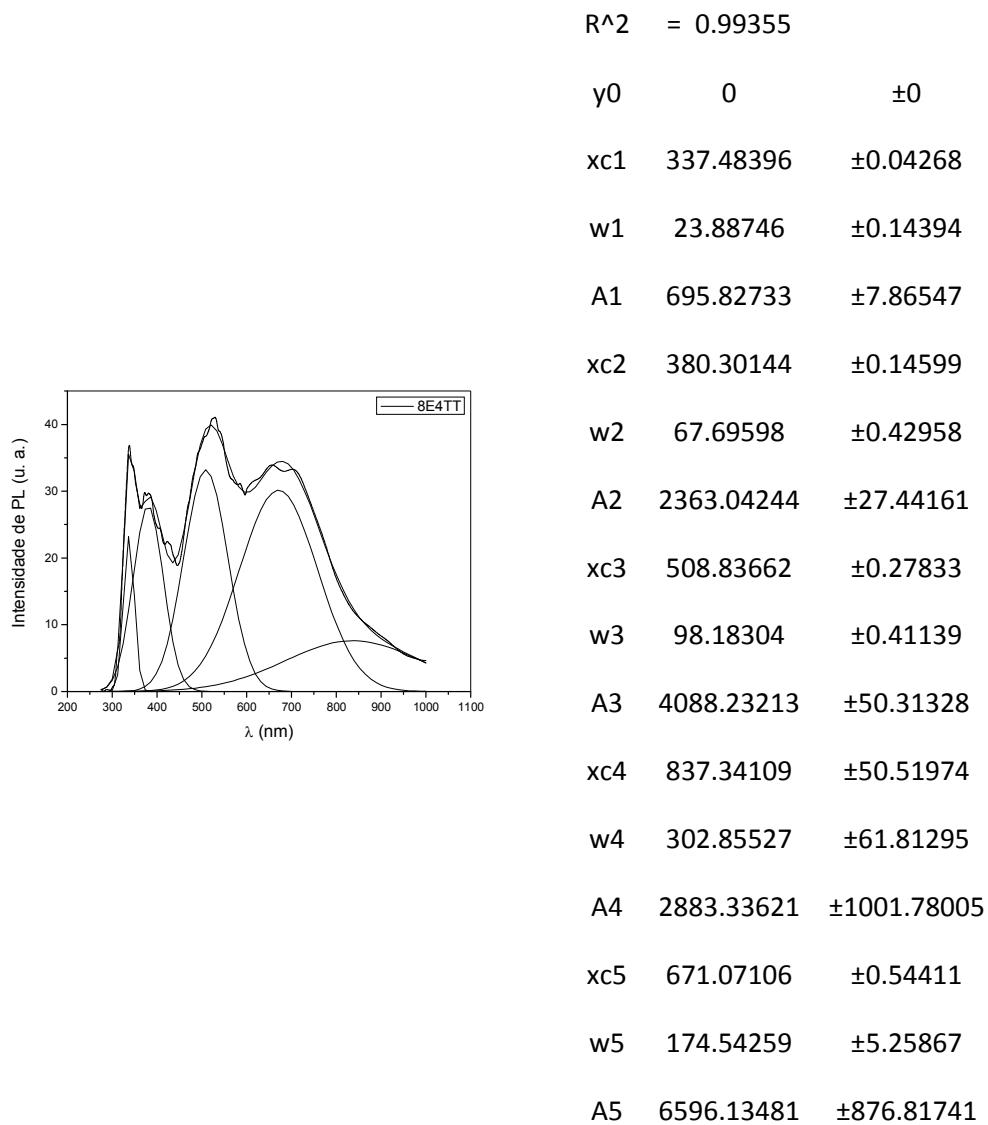


Figura B16. Ajuste do espectro de PL para o filme 8E4TT

ANEXO C

ANEXO C.1 – Dados de espessura, índice de refração (η) e coeficiente de refração (K) obtidos por elipsometria para as amostras anodizada em NaCl

Amostra 1E4**WINELLI_II 2.2.0.6****SOPRA****RESULTS PAGE**

Date : 12/22/2014

Time : 14:03

page: 1

Sites results

Measurement File n°1 : Marcelo_Irene_Site001_X_21_43mm_Y_50_00mm_Angle75_30-00 - Ellipsometr

RESULTS :

Regression Spectral Range (μm) : From 0.3000 To 0.8000

Microspot Aperture = 3

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 1.7368E-03 Number of iterations : 8 R² : 0.996593

Angle of Incidence= 75.300

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (um) = 3.5831E-02 ± 5.9835E-04

Parameter 2 : UV Param A = 1.4341 ± 4.4829E-02

Parameter 3 : UV Param B = 5.0952E-02 ± 1.3162E-02

Parameter 4 : UV Param C = -2.6220E-03 ± 1.4224E-03

Parameter 5 : Peak 1 Param A = 0.848502 ± 3.4943E-02

Parameter 6 : Peak 1 Param E0 (um) = 0.294141 ± 1.8309E-03

Parameter 7 : Peak 1 Param Gamma = 5.8471E-02 ± 2.5919E-03

N, K Values :

For Lambda= 0.3000 (um) N= 2.144 K= 0.9768

For Lambda= 0.5500 (um) N= 1.908 K= 4.5357E-02

For Lambda= 0.8000 (um) N= 1.802 K= 2.2846E-02

Amostra 2E4

WINELLI_II 2.2.0.6

SOPRA

RESULTS PAGE

Date : 12/22/2014

Time : 13:43

page: 1

Sites results

Measurement File n°1 : MARCELO_IRENE_Site001_X_21_43mm_Y_50_00mm_Angle75_30.00 - Ellipsoid

RESULTS :

Regression Spectral Range (μm) : From 0.3000 To 0.8000

Microspot Aperture = 3

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 2.8274E-03 Number of iterations : 13 R²: 0.990527

Angle of Incidence= 75.300

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (μm) = 2.0936E-02 \pm 5.7405E-04

Parameter 2 : UV Param A = 1.3574 \pm 9.1063E-02

Parameter 3 : UV Param B = 0.190362 \pm 2.9401E-02

Parameter 4 : UV Param C = -1.0406E-02 \pm 2.8047E-03

Parameter 5 : Peak 1 Param A = 0.892224 \pm 4.9850E-02

Parameter 6 : Peak 1 Param E0 (μm) = 0.299723 \pm 1.8791E-03

Parameter 7 : Peak 1 Param Gamma = 4.4296E-02 \pm 2.8074E-03

N, K Values :

For Lambda= 0.3000 (μm) N= 2.512 K= 1.203

For Lambda= 0.5500 (μm) N= 2.182 K= 3.2881E-02

For Lambda= 0.8000 (μm) N= 1.921 K= 1.7332E-02

Amostra 3E4

WINELLI_II 2.2.0.6

SOPRA

RESULTS PAGE

Date : 12/22/2014

Time : 14:09

page: 1

Sites results

Measurement File n°1 : MARCELO_IRENE_Site001_X_21_43mm_Y_50_00mm_Angle75_30-00 - Ellipsor

RESULTS :

Regression Spectral Range (μm) : From 0.3000 To 0.7000

Microspot Aperture = 3

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 1.5320E-03 Number of iterations : 9 R² : 0.997227

Angle of Incidence= 75.300

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (μm) = 3.1700E-02 \pm 7.2401E-04

Parameter 2 : UV Param A = 1.1814 \pm 4.8614E-02

Parameter 3 : UV Param B = 8.9813E-02 \pm 1.4712E-02

Parameter 4 : UV Param C = -4.0772E-03 \pm 1.4678E-03

Parameter 5 : Peak 1 Param A = 0.731120 \pm 2.9239E-02

Parameter 6 : Peak 1 Param E0 (μm) = 0.294543 \pm 1.9213E-03

Parameter 7 : Peak 1 Param Gamma = 6.4677E-02 \pm 2.6948E-03

N, K Values :

For Lambda= 0.3000 (μm) N= 2.009 K= 0.8212

For Lambda= 0.5500 (μm) N= 1.748 K= 4.7065E-02

For Lambda= 0.8000 (μm) N= 1.600 K= 2.4505E-02

Amostra 4E4**WINELLI_II 2.2.0.6****SOPRA****RESULTS PAGE**

Date : 12/22/2014

Time : 14:12

page: 1

Sites results

Measurement File n°1 : MARCELO_IRENE_Site001_X_21_43mm_Y_50_00mm_Angle75_30-00 - Ellipsor

RESULTS :Regression Spectral Range (μm) : From 0.3000 To 0.7000

Microspot Aperture = 3

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 1.0770E-03 Number of iterations : 14 R² : 0.998497

Angle of Incidence= 75.300

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (μm) = 3.1918E-02 ± 9.2563E-04

Parameter 2 : UV Param A = 0.835954 ± 4.5783E-02

Parameter 3 : UV Param B = 0.104928 ± 1.3380E-02

Parameter 4 : UV Param C = -3.6370E-03 ± 1.4012E-03

Parameter 5 : Peak 1 Param A = 0.860433 ± 3.6845E-02

Parameter 6 : Peak 1 Param E0 (μm) = 0.286981 ± 2.3241E-03

Parameter 7 : Peak 1 Param Gamma = 6.7631E-02 ± 2.6012E-03

N, K Values :

For Lambda= 0.3000 (μm) N= 2.078 K= 0.8044For Lambda= 0.5500 (μm) N= 1.568 K= 6.1919E-02For Lambda= 0.8000 (μm) N= 1.401 K= 3.3886E-02

Amostra 5E4**WINELLI_II 2.2.0.6****SOPRA****RESULTS PAGE**

Date : 2/13/2015

Time : 14:48

page: 1

Sites results

Measurement File n°1 : MARCELO_IRENE_Site001_X_21_43mm_Y_50_00mm_Angle75_30-00 - Ellipsor

RESULTS :Regression Spectral Range (μm) : From 0.2500 To 0.8000

Microspot Aperture = 3

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 8.0744E-03 Number of iterations : 15 R^2 : 0.966495

Angle of Incidence= 75.300

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (μm) = 7.3867E-02 \pm 1.3170E-03Parameter 2 : UV Param A = 1.5403 \pm 3.8603E-02Parameter 3 : UV Param B = 8.4117E-02 \pm 1.0697E-02Parameter 4 : UV Param C = -9.3396E-04 \pm 6.8902E-04Parameter 5 : Peak 1 Param A = 0.294601 \pm 3.9783E-02Parameter 6 : Peak 1 Param E0 (μm) = 0.275409 \pm 6.2765E-03Parameter 7 : Peak 1 Param Gamma = 7.0146E-02 \pm 1.2505E-02

N, K Values :

For Lambda= 0.3000 (μm) N= 2.486 K= 0.1745For Lambda= 0.5500 (μm) N= 1.911 K= 1.7018E-02For Lambda= 0.8000 (μm) N= 1.766 K= 9.3208E-03

Amostra 6E4

WINELLI_II 2.2.0.6

SOPRA

RESULTS PAGE

Date : 8/20/2014

Time : 11:12

page: 1

Sites results

Measurement File n°1 : MARCELO_IRENE_Site001_X_21_43mm_Y_50_00mm_Angle75_30.00 - Ellipsoid

RESULTS :

Regression Spectral Range (μm) : From 0.3000 To 0.7000

Microspot Aperture = 3

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 4.4704E-03 Number of iterations : 11 R^2 : 0.993623

Angle of Incidence= 75.300

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (μm) = 5.5017E-02 \pm 1.3401E-03

Parameter 2 : UV Param A = 1.3262 \pm 0.119145

Parameter 3 : UV Param B = 5.6845E-02 \pm 3.2182E-02

Parameter 4 : UV Param C = 8.1022E-03 \pm 2.0382E-03

Parameter 5 : UV Param D = 0.157252 \pm 4.2501E-02

Parameter 6 : UV Param E = -4.1455E-02 \pm 7.1229E-03

Parameter 7 : UV Param F = 2.7555E-03 \pm 5.2051E-04

Parameter 8 : Peak 1 Param A = 0.333058 \pm 0.146957

Parameter 9 : Peak 1 Param E0 (μm) = 0.460312 \pm 9.2944E-03

Parameter 10 : Peak 1 Param Gamma = 0.212540 \pm 3.9043E-02

N, K Values :

For Lambda= 0.3000 (μm) N= 2.926 K= 0.1414

For Lambda= 0.5000 (μm) N= 1.774 K= 0.2631

For Lambda= 0.7000 (μm) N= 1.629 K= 0.1838

Amostra 7E4

WINELLI_II 2.2.0.6

SOPRA

RESULTS PAGE

Date : 12/22/2014

Time : 14:30

page: 1

Sites results

Measurement File n°1 : MARCELO_IRENE_Site001_X_21_43mm_Y_50_00mm_Angle75_30-00 - Ellipsor

RESULTS :

Regression Spectral Range (μm) : From 0.3000 To 0.7000

Microspot Aperture = 3

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 4.5463E-03 Number of iterations : 3 R² : 0.994065

Angle of Incidence= 75.300

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (um) = 5.4555E-02 ± 4.5994E-04

Parameter 2 : UV Param A = 1.9892 ± 4.3904E-02

Parameter 3 : UV Param B = -4.2663E-02 ± 1.5455E-02

Parameter 4 : UV Param C = 1.3243E-02 ± 1.4773E-03

Parameter 5 : Peak 1 Param A = 0.502211 ± 3.2770E-02

Parameter 6 : Peak 1 Param E0 (um) = 0.297439 ± 7.2542E-03

Parameter 7 : Peak 1 Param Gamma = 0.119387 ± 9.7685E-03

N, K Values :

For Lambda= 0.3000 (μm) N= 3.165 K= 0.1990

For Lambda= 0.5500 (μm) N= 2.150 K= 4.6285E-02

For Lambda= 0.8000 (μm) N= 2.095 K= 2.3387E-02

Amostra 8E4

WINELLI_II 2.2.0.6

SOPRA

RESULTS PAGE

Date : 12/22/2014

Time : 14:33

page: 1

Sites results

Measurement File n°1 : MARCELO_IRENE_Site001_X_21_43mm_Y_50_00mm_Angle75_30-00 - Ellipsor

RESULTS :

Regression Spectral Range (μm) : From 0.3000 To 0.7000

Microspot Aperture = 3

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 4.3058E-03 Number of iterations : 7 R^2 : 0.994903

Angle of Incidence= 75.300

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (μm) = 5.6786E-02 \pm 2.3133E-03

Parameter 2 : UV Param A = 1.7497 \pm 0.419901

Parameter 3 : UV Param B = -5.1300E-03 \pm 3.3045E-02

Parameter 4 : UV Param C = 9.9139E-03 \pm 4.5970E-03

Parameter 5 : Peak 1 Param A = 0.855266 \pm 1.0656

Parameter 6 : Peak 1 Param E0 (μm) = 0.252515 \pm 9.0633E-02

Parameter 7 : Peak 1 Param Gamma = 0.109285 \pm 9.5951E-02

N, K Values :

For Lambda= 0.3000 (μm) N= 3.115 K= 0.2297

For Lambda= 0.5500 (μm) N= 2.101 K= 6.1072E-02

For Lambda= 0.8000 (μm) N= 2.012 K= 3.5009E-02

ANEXO C.2 – Dados de espessura, índice de refração (N) e coeficiente de refração (K) obtidos por elipsometria para as amostras anodizada em NaCl após tratamento térmico

Amostra 1E4TT

WINELLI_II 2.2.0.6

SOPRA

RESULTS PAGE

Date : 12/22/2014

Time : 13:39

page: 1

Sites results

Measurement File n°1 : MARCELO_IRENE_Site001_X_21_43mm_Y_50_00mm_Angle75_30-00 - Ellipsor

RESULTS :

Regression Spectral Range (μm) : From 0.3000 To 0.8000

Microspot Aperture = 3

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 1.6672E-03 Number of iterations : 6 R^2 : 0.997231

Angle of Incidence= 75.300

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (μm) = 3.0574E-02 \pm 5.7195E-04

Parameter 2 : UV Param A = 1.2467 \pm 9.1957E-02

Parameter 3 : UV Param B = 0.137717 \pm 1.9981E-02

Parameter 4 : UV Param C = -1.0230E-02 \pm 2.4062E-03

Parameter 5 : Peak 1 Param A = 1.6969 \pm 0.114419

Parameter 6 : Peak 1 Param E0 (μm) = 0.277774 \pm 3.9488E-03

Parameter 7 : Peak 1 Param Gamma = 5.5174E-02 \pm 3.1467E-03

N, K Values :

For Lambda= 0.3000 (μm) N= 2.797 K= 1.030

For Lambda= 0.5500 (μm) N= 2.184 K= 6.8971E-02

For Lambda= 0.8000 (μm) N= 1.996 K= 3.7674E-02

Amostra 2E4TT

WINELLI_II 2.2.0.6

SOPRA

RESULTS PAGE

Date : 12/22/2014
Sites results

Time : 13:43

page: 1

Measurement File n°1 : MARCELO_IRENE_Site001_X_21_43mm_Y_50_00mm_Angle75_30-00 - Ellipsoid

RESULTS :

Regression Spectral Range (μm) : From 0.3000 To 0.8000

Microspot Aperture = 3

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 2.8274E-03 Number of iterations : 13 R² : 0.990527

Angle of Incidence= 75.300

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (μm) = 2.0936E-02 \pm 5.7405E-04

Parameter 2 : UV Param A = 1.3574 \pm 9.1063E-02

Parameter 3 : UV Param B = 0.190362 \pm 2.9401E-02

Parameter 4 : UV Param C = -1.0406E-02 \pm 2.8047E-03

Parameter 5 : Peak 1 Param A = 0.892224 \pm 4.9850E-02

Parameter 6 : Peak 1 Param E0 (μm) = 0.299723 \pm 1.8791E-03

Parameter 7 : Peak 1 Param Gamma = 4.4296E-02 \pm 2.8074E-03

N, K Values :

For Lambda= 0.3000 (μm) N= 2.512 K= 1.203

For Lambda= 0.5500 (μm) N= 2.182 K= 3.2881E-02

For Lambda= 0.8000 (μm) N= 1.921 K= 1.7332E-02

Amostra 3E4TT

WINELLI_II 2.2.0.6

SOPRA

RESULTS PAGE

Date : 12/22/2014
Sites results

Time : 13:46

.page: 1

Measurement File n°1 : MARCELO_IRENE_Site001_X_21_43mm_Y_50_00mm_Angle75_30-00 - Ellipsor

RESULTS :

Regression Spectral Range (μm) : From 0.3000 To 0.8000

Microspot Aperture = 3

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 1.4316E-03 Number of iterations : 6 R² : 0.997844

Angle of Incidence= 75.300

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (μm) = 3.1026E-02 \pm 6.9180E-04

Parameter 2 : UV Param A = 1.0257 \pm 0.183017

Parameter 3 : UV Param B = 0.152906 \pm 2.4416E-02

Parameter 4 : UV Param C = -1.0992E-02 \pm 3.0423E-03

Parameter 5 : Peak 1 Param A = 2.2600 \pm 0.272378

Parameter 6 : Peak 1 Param E0 (μm) = 0.254400 \pm 7.5080E-03

Parameter 7 : Peak 1 Param Gamma = 5.9073E-02 \pm 5.4518E-03

N, K Values :

For Lambda= 0.3000 (μm) N= 2.780 K= 0.6802

For Lambda= 0.5500 (μm) N= 2.196 K= 8.7821E-02

For Lambda= 0.8000 (μm) N= 2.008 K= 5.1086E-02

Amostra 4E4TT**WINELLI_II 2.2.0.6****SOPRA****RESULTS PAGE**

Date : 12/22/2014

Time : 13:49

page: 1

Sites results

Measurement File n°1 : MARCELO_IRENE_Site001_X_21_43mm_Y_50_00mm_Angle75_30-00 - Ellipsor

RESULTS :Regression Spectral Range (μm) : From 0.3000 To 0.8000

Microspot Aperture = 3

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 1.3556E-03 Number of iterations : 6 R²: 0.997851

Angle of Incidence= 75.300

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (μm) = 3.1637E-02 \pm 7.9517E-04Parameter 2 : UV Param A = 0.387906 \pm 0.331583Parameter 3 : UV Param B = 0.241676 \pm 5.0027E-02Parameter 4 : UV Param C = -1.8643E-02 \pm 4.5742E-03Parameter 5 : Peak 1 Param A = 2.4880 \pm 0.293378Parameter 6 : Peak 1 Param E0 (μm) = 0.249312 \pm 7.4206E-03Parameter 7 : Peak 1 Param Gamma = 5.3399E-02 \pm 2.9168E-03

N, K Values :

For Lambda= 0.3000 (μm) N= 2.658 K= 0.6539For Lambda= 0.5500 (μm) N= 2.015 K= 9.3551E-02For Lambda= 0.8000 (μm) N= 1.806 K= 5.6090E-02

Amostra 5E4TT**WINELLI_II 2.2.0.6****SOPRA****RESULTS PAGE**

Date : 12/22/2014

Time : 13:51

page: 1

Sites results

Measurement File n°1 : MARCELO_IRENE _Site001_X_21_43mm_Y_50_00mm_Angle75_30-00 - Ellipsor

RESULTS :Regression Spectral Range (μm) : From 0.3000 To 0.8000

Microspot Aperture = 3

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 2.6592E-03 Number of iterations : 5 R² : 0.997559

Angle of Incidence= 75.300

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (μm) = 5.5383E-02 \pm 5.9168E-04Parameter 2 : UV Param A = 2.0907 \pm 8.8025E-02Parameter 3 : UV Param B = -5.0201E-02 \pm 1.2967E-02Parameter 4 : UV Param C = 1.2696E-02 \pm 1.8400E-03Parameter 5 : Peak 1 Param A = 1.0046 \pm 0.219679Parameter 6 : Peak 1 Param E0 (μm) = 0.274464 \pm 1.3225E-02Parameter 7 : Peak 1 Param Gamma = 8.5973E-02 \pm 1.2289E-02

N, K Values :

For Lambda= 0.3000 (μm) N= 3.358 K= 0.3944For Lambda= 0.5500 (μm) N= 2.354 K= 5.6674E-02For Lambda= 0.8000 (μm) N= 2.302 K= 2.9686E-02

Amostra 6E4TT**WINELLI_II 2.2.0.6****SOPRA**

RESULTS PAGE

Date : 12/22/2014

Time : 13:53

page: 1

Sites results

Measurement File n°1 : MARCELO_IRENE_Site001_X_21_43mm_Y_50_00mm_Angle75_30-00 - Ellipsor**RESULTS :**Regression Spectral Range (μm) : From 0.3000 To 0.8000

Microspot Aperture = 3

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 3.4086E-03 Number of iterations : 11 R² : 0.995894

Angle of Incidence= 75.300

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (μm) = 6.0640E-02 \pm 1.4070E-03Parameter 2 : UV Param A = 1.9169 \pm 0.289370Parameter 3 : UV Param B = -2.0005E-02 \pm 1.5456E-02Parameter 4 : UV Param C = 1.1312E-02 \pm 2.8619E-03Parameter 5 : Peak 1 Param A = 0.946103 \pm 0.862683Parameter 6 : Peak 1 Param E0 (μm) = 0.252563 \pm 6.3537E-02Parameter 7 : Peak 1 Param Gamma = 0.110411 \pm 7.6039E-02

N, K Values :

For Lambda= 0.3000 (μm) N= 3.296 K= 0.2398For Lambda= 0.5500 (μm) N= 2.242 K= 6.3873E-02For Lambda= 0.8000 (μm) N= 2.165 K= 3.6343E-02

Amostra 7E4TT**WINELLI_II 2.2.0.6****SOPRA****RESULTS PAGE**Date : 12/22/2014
Sites results

Time : 13:57

page: 1

Measurement File n°1 : MARCELO_IRENE_Site001_X_21_43mm_Y_50_00mm_Angle75_30-00 - Ellipsor

RESULTS :Regression Spectral Range (μm) : From 0.3000 To 0.8000

Microspot Aperture = 3

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 2.5988E-03 Number of iterations : 6 R² : 0.997404

Angle of Incidence= 75.300

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (μm) = 5.0971E-02 \pm 4.5250E-04Parameter 2 : UV Param A = 1.8043 \pm 0.209501Parameter 3 : UV Param B = -4.9830E-02 \pm 1.1758E-02Parameter 4 : UV Param C = 1.0505E-02 \pm 2.2368E-03Parameter 5 : Peak 1 Param A = 1.5956 \pm 0.645341Parameter 6 : Peak 1 Param E0 (μm) = 0.262900 \pm 8.5865E-03Parameter 7 : Peak 1 Param Gamma = 5.3264E-02 \pm 1.9981E-02

N, K Values :

For Lambda= 0.3000 (μm) N= 3.328 K= 0.4986For Lambda= 0.5500 (μm) N= 2.262 K= 5.6492E-02For Lambda= 0.8000 (μm) N= 2.202 K= 3.0147E-02

Amostra 8E4TT**WINELLI_II 2.2.0.6****SOPRA****RESULTS PAGE**Date : 12/22/2014
Sites results

Time : 14:00

page: 1

Measurement File n°1 : MARCELO_IRENE_Site001_X_21_43mm_Y_50_00mm_Angle75_30-00 - Ellipsor

RESULTS :Regression Spectral Range (μm) : From 0.3000 To 0.8000

Microspot Aperture = 3

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 2.1239E-03 Number of iterations : 9 R² : 0.998263

Angle of Incidence= 75.300

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (μm) = 5.3412E-02 ± 5.0500E-04

Parameter 2 : UV Param A = 1.8101 ± 0.209063

Parameter 3 : UV Param B = -1.8550E-02 ± 1.0525E-02

Parameter 4 : UV Param C = 7.8382E-03 ± 2.2315E-03

Parameter 5 : Peak 1 Param A = 1.5384 ± 0.637322

Parameter 6 : Peak 1 Param E0 (μm) = 0.258138 ± 1.5093E-02

Parameter 7 : Peak 1 Param Gamma = 7.5743E-02 ± 2.7572E-02

N, K Values :

For Lambda= 0.3000 (μm) N= 3.143 K= 0.4711For Lambda= 0.5500 (μm) N= 2.299 K= 7.3508E-02For Lambda= 0.8000 (μm) N= 2.223 K= 4.0372E-02
