Síntese e caracterização de óxido de tungstênio (WO_3) e avaliação como fotocatalisador no tratamento do fármaco norfloxacina

Luciele Teodoro da Silva[1*], Emilly Lohanna Silva Xavier[1],Maria Eduarda Araújo Vieira[1], Alessandra Raiany de Oliveira[1], Keurison Figueredo Magalhães[1], Suely Souza Leal de Castro[1].

[1]Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica - LEQA, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), Mossoró-RN, 59.610-210, Brasil.

*E-mail: Lucieleteodoro@alu.uern.br**.*

Resumo/Abstract

Este trabalho teve como objetivo a síntese do trióxido de tungstênio (WO_3) visando sua aplicação como fotocatalisador na degradação do antibiótico norfloxacina (NOR), um contaminante emergente de interesse ambiental. O WO_3 foi obtido a partir da acidificação do tungstato de sódio, seguido de tratamento hidrotérmico e calcinação a 400 °C, resultando em material com estrutura monoclínica confirmada por difração de raios X (DRX). A análise óptica indicou band gap de 2,5 eV, compatível com ativação por luz visível. Os testes de fotocatálise e fotólise foram conduzidos sob irradiação UV, demonstrando que o WO_3 apresenta maior eficiência na degradação da NOR, com redução significativa da absorbância em 272 nm. As análises de pH e condutividade reforçaram a atuação do catalisador na formação de subprodutos. Os resultados indicam que o WO_3 é um material promissor para aplicações em processos oxidativos avançados na remoção de fármacos em meio aquoso.
Palavras-chave: Síntese, caracterização, trióxido de tungstênio, fotocatálise heterogênea, norfloxacina.

The aim of this work was to synthesize tungsten trioxide (WO_3) for use as a photocatalyst in the degradation of the antibiotic norfloxacin (NOR), an emerging contaminant of environmental interest. WO_3 was obtained from the acidification of sodium tungstate, followed by hydrothermal treatment and calcination at 400 °C, resulting in a material with a monoclinic structure confirmed by X-ray diffraction (XRD). Optical analysis showed a band gap of 2.5 eV, compatible with activation by visible light. Photocatalysis and photolysis tests were carried out under UV irradiation, showing that WO_3 is more efficient at degrading NOR, with a significant reduction in absorbance at 272 nm. The pH and conductivity analyses reinforced the catalyst's role in the formation of by-products. The results indicate that WO_3 is a promising material for applications in advanced oxidative processes for removing drugs from aqueous media.
Keywords: Synthesis, characterization, tungsten trioxide, heterogeneous photocatalysis, norfloxacin.

---

[1]Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica - LEQA, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), Mossoró-RN, 59.610-210, Brasil.

*E-mail: Lucieleteodoro@alu.uern.br**.*

Introdução

O trióxido de tungstênio (WO_3) tem despertado crescente interesse científico e tecnológico por suas múltiplas propriedades, como comportamento catalítico, eletrocrômico, fotocatalítico, sensor de gases e fotocrômico (1-9). Essas características tornam-no promissor em aplicações como dispositivos ópticos inteligentes, sensores ambientais e no tratamento de poluentes orgânicos. Trata-se de um semicondutor do tipo n, com coloração amarelada e band gap entre 2,6 e 3,5 eV, capaz de absorver luz visível até 500 nm, captando cerca de 12% do espectro solar. Em comparação, o TiO_2 (anatase) possui band gap de 3,2 eV e é ativado apenas por radiação UV, absorvendo cerca de 4% do espectro solar (9).

A estrutura cristalina do WO_3 depende das condições de síntese, podendo apresentar fases como monoclínica, triclínica, ortorrômbica, tetragonal, cúbica e hexagonal, sendo a monoclínica a mais estável à temperatura ambiente (9-3-4). A variação das fases influencia diretamente propriedades ópticas e eletrônicas, especialmente os valores de band gap, associados à presença de vacâncias de oxigênio (3). Assim, o WO_3 é considerado um material inteligente e versátil, com grande potencial nas áreas de energia, meio ambiente e dispositivos óptico-eletrônicos, motivando diversos estudos sobre sua síntese, caracterização e funcionalização.

Paralelamente, a indústria farmacêutica brasileira cresce cerca de 15% ao ano, colocando o país entre os maiores consumidores globais de medicamentos. Esse crescimento, impulsionado pelo uso crescente de fármacos na medicina humana, veterinária, pecuária e aquicultura, contribui para a contaminação ambiental. Os resíduos de medicamentos são poluentes emergentes que ameaçam ecossistemas aquáticos e terrestres. As principais fontes são esgotos hospitalares, produção industrial e descarte inadequado. Mesmo com os tratamentos realizados nas estações de esgoto (ETE), muitas substâncias não são completamente removidas, representando riscos ambientais.

O cloridrato de norfloxacina (NOR), antibiótico da classe das fluoroquinolonas, é um exemplo de fármaco ambientalmente preocupante. Pode causar resistência bacteriana e toxicidade em organismos aquáticos, sendo sua presença nos ecossistemas um desafio, pois não há regulamentação específica quanto aos níveis toleráveis na água potável.

Diante disso, os Processos Oxidativos Avançados (POA) surgem como alternativas eficazes para a degradação de fármacos, com aplicação em diversas matrizes contaminadas (6). Esses processos geram espécies reativas como radicais hidroxila (OH) e oxigênio singlete, promovendo a oxidação de contaminantes em substâncias menos nocivas (6).

Dentre as técnicas de POA, a fotocatálise heterogênea se destaca por utilizar semicondutores ativados por radiação solar ou artificial, permitindo a degradação eficiente de poluentes orgânicos na água (7-8). O trióxido de tungstênio (WO_3) tem sido amplamente utilizado nesses processos por sua capacidade de ser ativado por luz visível ou UV, promovendo a oxidação de contaminantes. Assim, este trabalho tem como objetivo aplicar a fotocatálise heterogênea com WO_3 e radiação UV na degradação da NOR.

Experimental

Síntese do Wo_3

Inicialmente, preparou-se uma solução de ácido nítrico 3 $mol \cdot L^{-1}$. Para isso, utilizando uma pipeta, foram adicionados 20,8 mL de ácido nítrico concentrado em um balão volumétrico de 100 mL previamente umedecido com água Milli-Q. Em seguida, completou-se o volume até o menisco com água Milli-Q, homogeneizou-se a solução e transferiu-se para um frasco âmbar devidamente rotulado. Paralelamente, preparou-se a solução de tungstato de sódio ($Na_2WO_4 \cdot H_2O$) dissolvendo-se 10 g do sal em pequena quantidade de água Milli-Q. A solução foi então transferida para um balão volumétrico de 250 mL e o volume foi completado até o menisco com água Milli-Q. A solução de tungstato de sódio foi, posteriormente, transferida para um béquer de 250 mL e mantida sob agitação constante com auxílio de um agitador magnético.

A solução de ácido nítrico preparada foi adicionada parcialmente à solução de tungstato, promovendo a formação do precipitado de ácido tungstênio. Após a formação do precipitado, o material foi submetido a lavagens sucessivas: três vezes com água Milli-Q e três vezes com etanol, utilizando tubos de ensaio e centrífuga para auxiliar na separação sólido-líquido.O precipitado lavado foi seco ao ar em estufa a 100 °C por 4 horas para remoção da umidade residual. Posteriormente, 1 g do ácido tungstênio seco foi pesado e dissolvido em 45 mL de água deionizada sob agitação magnética. A solução resultante foi transferida para uma autoclave revestida de teflon (capacidade de 100 mL), selada e mantida em estufa a 150 °C por 12 horas. Após o resfriamento natural da autoclave, o material obtido foi centrifugado, seco novamente em estufa a 100 °C por 2 horas, transferido para um cadinho e submetido à calcinação em mufla a 400 °C por 4 horas, obtendo-se, assim, o óxido de tungstênio (WO_3).

Testes de fotólise e fotocatálise.

Foi preparada 1L de solução de NOR a 20 ppm, e em seguida foram realizadas as análises físico-químicas. Os experimentos de fotólise e fotocatálise foram realizados utilizando uma lâmpada de mercúrio de 80W em uma célula reacional encamisada, acompanhados por um agitador magnético e um sistema de resfriamento.

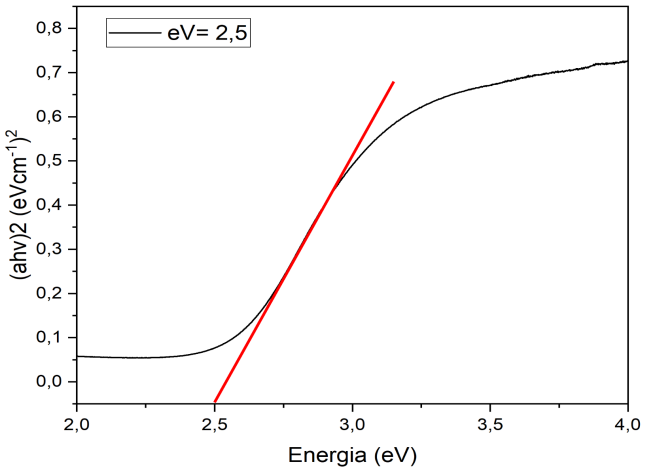
A concentração de WO_3 no teste de fotocatálise foi de 1000 ppm, em pH 6,45, já o teste de fotólise foi

utilizado apenas o efluente, sem o uso do catalisador, no mesmo pH. Durante o experimento, alíquotas de 5,0 mL foram coletadas de forma recorrente para a determinação de pH, condutividade e temperatura, sendo, em seguida, analisadas por espectrofotometria UV-Vis na faixa de 200 a 800 nm.

Resultados e Discussão

Na Figura 1, a curva de Tauc obtida por reflectância difusa permite estimar o band gap óptico do WO_3, que foi determinado em cerca de 2,5 eV, indicando que o material é ativo sob luz visível. Isso o torna promissor para aplicações fotocatalíticas, como a degradação de poluentes. A transição eletrônica direta foi confirmada pela forma linear da curva. Segundo Ghosh et al. (11), esse valor está de acordo com o observado em filmes nanocristalinos de WO_3, cujo desempenho pode ser influenciado pela estrutura do material e pela presença de defeitos.

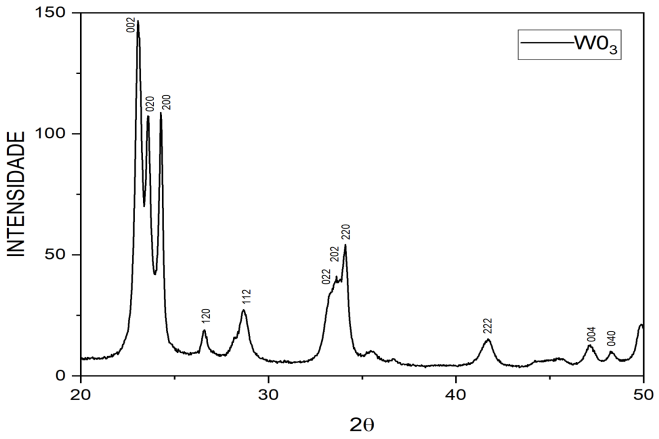
Figura 1. Espectro de reflectância difusa UV-Vis do WO_3.



No padrão de difração de raios X (Figura 2) indica que o material sintetizado apresenta estrutura cristalina bem definida, com predominância da fase monoclínica do WO_3. Essa fase é confirmada pelos picos localizados próximos a 23°, atribuídos aos planos (002), (020) e (200), de acordo com a carta JCPDS nº 00-043-1035 (18).

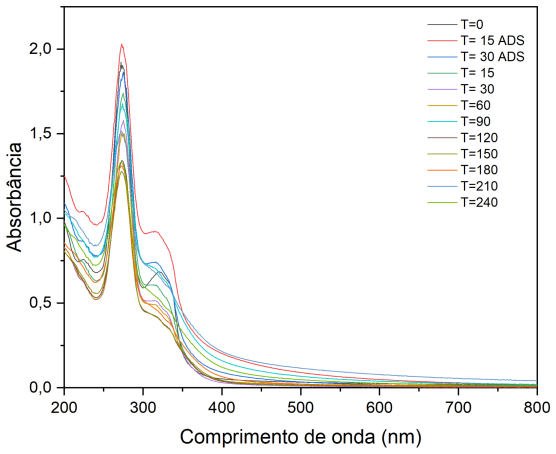
Nesse aporte, observa-se uma boa definição dos picos e a ausência de sinais de outras fases sugerem que o material possui alta pureza e cristalinidade, características que favorecem seu desempenho em aplicações como fotocatálise (Figura 2). Além disso, essa fase estrutural é considerada vantajosa por facilitar a separação das cargas geradas durante a irradiação luminosa, contribuindo para uma melhor eficiência no processo fotocatalítico (12).

Figura 2. Difratograma de raios X do WO_3 calcinado a 400 °C.



Os espectros de absorção em função do tempo (Figura 3) para o teste de fotocatálise, evidenciam de forma clara a degradação do NOR ao longo do tempo, observada pela redução progressiva da absorbância. O pico em 272 nm foi selecionado como principal parâmetro de monitoramento por representar a máxima absorbância característica da molécula (Figura 4), atribuída à presença do anel aromático quinolônico, estrutura responsável pela absorção na região do ultravioleta. A escolha desse comprimento de onda se justifica pela sua alta sensibilidade analítica, possibilitando detectar variações sutis na concentração do fármaco durante os tratamentos.

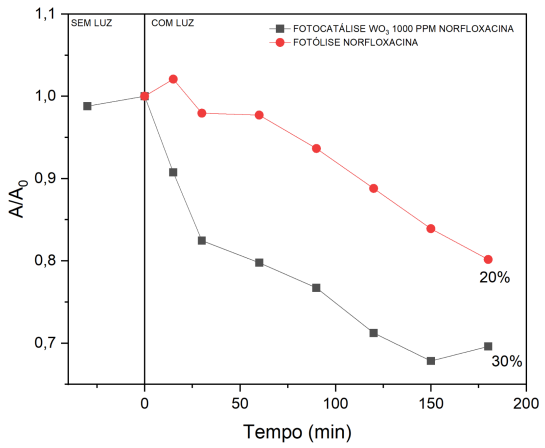
Figura 3. Espectros UV-Vis ao longo do tempo durante a fotocatálise com 1000 ppm de WO_3 e 20 mg L^{-1} de NOR.



A Figura 4 apresenta a absorbância em 272 nm em função do tempo de reação para os tratamentos de fotólise e fotocatálise aplicados à solução de NOR a 20 ppm. A razão de absorção está diretamente relacionada à

concentração da substância em solução, de modo que sua redução ao longo do tempo indica a degradação do contaminante

Figura 4. Razão da absorbância em 272 nm (A/A_0) dos testes de fotólise e fotocatálise.



Os dados obtidos demonstram que o tratamento por fotocatálise, utilizando WO_3 como fotocatalisador, promoveu uma queda significativamente mais acentuada na razão de absorção em comparação com a fotólise. Esse comportamento evidencia a maior eficiência da fotocatálise na degradação da norfloxacina, o que pode ser atribuído à geração de espécies reativas formadas pela excitação do WO_3 sob iluminação, as quais atacam diretamente as ligações químicas da molécula de norfloxacina, rompendo sua estrutura aromática e funcional. Esse processo leva à formação de subprodutos menores e à mineralização parcial ou total da molécula. O tratamento fotocatalítico com WO_3 apresentou a maior taxa de degradação, cerca de 30%, superando significativamente a fotólise, que teve taxa 20%. Isso confirma a importância do catalisador na aceleração da decomposição de poluentes orgânicos, como a norfloxacina, em processos avançados de oxidação.

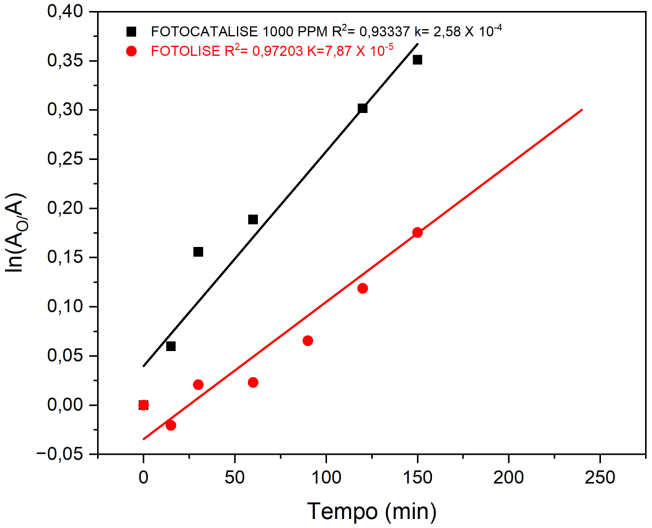
A diferença entre as curvas dos dois tratamentos evidencia como o fotocatalisador é essencial para tornar o processo oxidativo mais eficiente. Enquanto a fotólise depende apenas da absorção direta da luz pela molécula do fármaco — o que limita a taxa de degradação —, a fotocatálise acelera o processo ao desencadear reações em cadeia, resultando em uma remoção mais rápida e eficaz do contaminante.

A cinética da degradação foi avaliada a partir do modelo de pseudo-primeira ordem, conforme a equação:

$$ln\,[A] = ln\,[A]_0 - kt$$

adequada para processos em que a concentração do reagente decai exponencialmente com o tempo (15). O gráfico apresentado (Figura 5) evidencia comportamento linear para ambos os processos, indicando que a degradação segue uma cinética de pseudo-primeira ordem nos tempos iniciais.

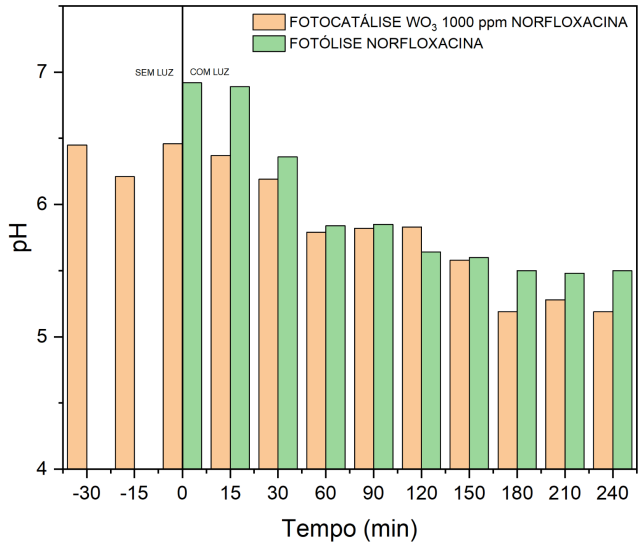
Figura 5. Curvas cinéticas da degradação da norfloxacina em função do tempo, comparando os tratamentos por fotólise e fotocatálise heterogênea utilizando WO_3 a 1000 ppm.



A fotólise apresentou maior linearidade (R^2 = 0,9720) em comparação à fotocatálise (R^2 = 0,9334), sugerindo comportamento mais uniforme ao longo do tempo. Apesar disso, a constante cinética observada para a fotocatálise ($k = 2{,}58 \times 10^{-4}$ min^{-1}) foi superior à da fotólise ($k = 7{,}87 \times 10^{-5}$ min^{-1}), indicando maior eficiência do processo catalítico. A menor linearidade da fotocatálise pode estar associada à saturação de sítios ativos ou à competição por adsorção no material catalítico, que afetam a constância da taxa reacional ao longo do tempo (16–17).

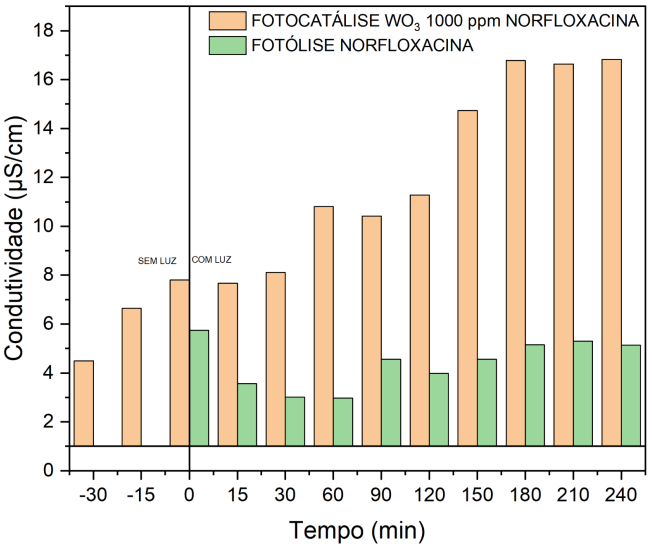
Na Figura 6, observa-se que ambas as amostras iniciam com um pH próximo de 7,0, indicando um meio neutro antes do tratamento. Com o tempo, ocorre uma diminuição do pH em ambos os testes, sinalizando um aumento da acidez do meio como resultado das transformações químicas envolvidas nos processos.

Figura 6. Gráfico do pH em função do tempo dos testes de fotólise e fotocatálise em Norfloxacina em 20ppm.



No teste com fotocatálise usando WO_3, a queda do pH é mais acentuada no início, o que sugere uma rápida degradação da norfloxacina. Durante esse processo, a molécula do fármaco sofre ataques oxidativos, principalmente pelos radicais hidroxila (·OH), gerados pela excitação do WO_3 sob luz. Essa degradação leva à quebra da estrutura complexa da norfloxacina, que similar a outras fluoroquinolonas, possui dois sítios de protonação: o nitrogênio 4' (posição 4), presente no anel piperazinil, e o grupo carboxila da estrutura quilonônica, com valores de pk_a igual a 8,75 e 6,34, respectivamente (13-14). A presença dessas espécies ácidas no meio contribui significativamente para a redução do pH. A leve recuperação posterior pode indicar o consumo de alguns intermediários reativos ou o tamponamento parcial do meio por íons formados. O pH estabiliza, por fim, em torno de 5,4. No teste de fotólise (sem WO_3), a redução do pH é mais lenta e atinge um valor final menos ácido (cerca de 5,8), o que reflete uma menor eficiência do processo na degradação da NOR. A luz sozinha promove a fotodegradação do fármaco, mas em menor intensidade e taxa, gerando menos subprodutos ácidos ao longo do tempo.

Figura 7. Gráfico da condutividade em função do tempo dos testes de fotólise e fotocatálise em Norfloxacina em 20 ppm.



Na Figura 7, é possível observar que no processo de fotocatálise, há um aumento contínuo da condutividade, partindo de cerca de 6 µS/cm e atingindo aproximadamente 16 µS/cm. Isso indica que o WO_3, ao ser ativado pela luz, gera espécies reativas de oxigênio (como radicais hidroxila) que atacam a molécula de norfloxacina, promovendo a ruptura de suas ligações covalentes e a formação de subprodutos com caráter iônico, como ácidos carboxílicos, íons nitrato, cloreto e outros fragmentos oxigenados ou nitrogenados. A estrutura da norfloxacina contém grupos funcionais susceptíveis à oxidação, como o anel piperazínico e a porção quinolônica, que ao serem degradados liberam íons, elevando a condutividade da solução. Em contraste, o tratamento por fotólise inicia com uma condutividade menor (4 µS/cm) e praticamente constante ao longo do tempo. Esse comportamento revela uma menor eficácia da fotólise na quebra da molécula do fármaco e, consequentemente, uma menor geração de íons ou subprodutos ionizáveis no meio. Isso sugere que a energia da luz, sem a ação catalítica do WO_3, é insuficiente para promover transformações significativas na estrutura da NOR.

Conclusões

A síntese do trióxido de tungstênio (WO_3) por via hidrotérmica seguida de calcinação a 400 °C resultou em um material com elevada pureza e predominância da fase monoclínica, comprovada pelas análises de FRX e DRX. A caracterização óptica revelou um band gap de aproximadamente 2,5 eV, adequado para ativação sob luz visível, tornando o material promissor para aplicações fotocatalíticas. Nos testes de degradação da norfloxacina (NOR), o WO_3 demonstrou desempenho superior à fotólise

simples, promovendo maior redução da absorbância em 272 nm, acentuada queda de pH e aumento da condutividade elétrica da solução. Esses resultados indicam que a fotocatálise heterogênea com WO_3 gera espécies oxidantes capazes de romper eficazmente a estrutura do fármaco, favorecendo sua degradação e a formação de subprodutos ácidos e iônicos. Dessa forma, o WO_3 destaca-se como um fotocatalisador eficiente e ambientalmente promissor para aplicação em processos oxidativos avançados voltados à remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq e ao Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica (LEQA) da UERN.

Referências

1. H. I. S. Nogueira; M. M. Costa; M. T. Duarte; M. T. S. Rosado; J. Rocha, Mater. Res. Bull. 2004, 39, 683–693.
2. J. de O. Pimenta, Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química, 2015.
3. M. A. Migas; S. B. Zhang; A. Zunger; L. W. Wang, Phys. Rev. B 2010, 92, 165119.
4. J. A. Moura, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
5. A. L. C. Peixoto, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2012.
6. H. I. S. Nogueira; W. F. Jardim; A. C. Teixeira; F. Mathias; M. D. Canela, Rev. Eng. Cienc. 2003, 1, 1–10.
7. W. F. Jardim, Quím. Nova 1998, 21, 321–325.
8. A. Millis; B. H. Davis; J. A. Moulijn, Chem. Eng. J. 1993, 52, 1–10.
9. M. El-Nouby, J. Mater. Sci. 2014, 49, 1234–1240.
10. R. Ling; M. Yoshida; P. S. Mariano, J. Org. Chem. 1996, 61, 4439–4445.
11. M. Ghosh; R. Ghosh; A. K. Pal, J. Mater. Sci. 2010, 45(8), 2035–2039. DOI: 10.1007/s10853-009-4133-4.
12. M. Mousavi-Kamazani et al., J. Mater. Res. 2025, 40, 1125–1136.
13. C. A. Barbosa; R. B. Gonçalves; J. F. Siqueira Jr; M. De Uzeda, J. Endod. 1997, 23(5), 297–300.
14. M. A. Esponda, Tese de Doutorado, Universidad de Extremadura, 2005.
15. P. Atkins; J. De Paula, Físico-Química, 9ª ed., LTC, Rio de Janeiro, 2012.
16. J.-M. Herrmann, Catal. Today 1999, 53, 115–129.
17. N. Daneshvar et al., J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2007, 181(2–3), 172–177.
18. Y. Zhang; D. Zhang; X. Xu; B. Zhang, Org. Chin. Chem. Lett. 2018, 29(9), 1350–1354.