

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE CIÊNCIAS - CAMPUS BAURU

**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS**

LUIS FERNANDO DA SILVA LOPES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO WO₃-Ag PREPARADO VIA
ROTA HIDROTÉRMICA**

BAURU - SP

2017

LUIS FERNANDO DA SILVA LOPES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO WO₃-Ag PREPARADO VIA
ROTA HIDROTÉRMICA**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista, como um dos requisitos à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes.

BAURU - SP

2017

Lopes, Luis Fernando da Silva.
Síntese e caracterização do $\text{WO}_3\text{-Ag}$ preparado via rota
hidrotérmica, Luis Fernando da Silva Lopes, 2017.

Orientador: Fenelon Martinho Lima Pontes.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2017.

1. Síntese de nanoestruturas. 2. Trióxido de
Tungstênio. 3. Hidrotérmico. Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LUÍS FERNANDO DA SILVA REIS LOPES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 29 dias do mês de setembro do ano de 2017, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro do Departamento de Química da Faculdade de Ciências, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES - Orientador(a) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru, Prof. Dr. ADENILSON JOSÉ CHIQUITO do(a) Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos - UFSCar - São Carlos, Prof^ª. Dr^ª. ALEJANDRA HORTENCIA MIRANDA GONZÁLEZ do(a) Campus Pirituba / Universidade Anhanguera de São Paulo - UNIAN, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de LUÍS FERNANDO DA SILVA REIS LOPES, intitulada **Síntese e caracterização de WO₃-Ag preparado via rota hidrotérmica**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES

Prof. Dr. ADENILSON JOSÉ CHIQUITO

Prof^ª. Dr^ª. ALEJANDRA HORTENCIA MIRANDA GONZÁLEZ

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a DEUS, por tudo que me proporciona, pela vida, saúde, família, amigos.

Aos meus pais, Valter Lopes e Dulcinéia da Silva Lopes e meu irmão Julio César Lopes que sempre me apoiaram nos meus objetivos.

A minha esposa Natália da Silva Reis Lopes, por acreditar na minha capacidade de superar obstáculos, pelo apoio, incentivo, paciência e compreensão durante a realização desse trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes, pelo conhecimento, apoio, paciência, ensinamentos e orientação durante o desenvolvimento desse trabalho.

Ao meu amigo e técnico do Laboratório da Unesp - Bauru, David Santos Souza, que me proporcionou conhecimento com sua experiência e dedicação.

Aos meus amigos, Juliano Passareti Filho, Prof. Dr. Rafael Brito de Moura e Prof. Dr. Edson Noriyuki Ito que foram as pessoas que me incentivaram iniciar o mestrado e que compartilharam suas experiências.

Ao Prof. Dr. Elson Longo da Silva do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), ao CEPID – CDMF (Fapesp processo nº 2013/07296-2) que possibilitou a realização das caracterizações estruturais e microestruturais.

Ao Prof. Dr. Valdecir Farias Ximenes, do Departamento de Química Unesp - Bauru pela disponibilidade na realização das medidas de Espectroscopia na região do Infravermelho.

Ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro e Yormany Nathaly Colmenares (Mestrado), do Instituto de Física de São Carlos – USP, pelas análises de XPS.

Ao Departamento de Química da Unesp - Bauru, pela formação, apoio e incentivo.

LOPES, L.F.S. **Síntese e caracterização do WO₃-Ag preparado via rota hidrotérmica.** 2017. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2017.

RESUMO

As estruturas hierárquicas do WO₃-Ag tridimensional (3D) auto-montadas foram sintetizadas através da rota hidrotérmica utilizando como soluções precursoras o ácido túngstico (H₂WO₄) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), adicionando diferentes quantidades de Ag. As amostras foram analisadas por difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura de Campo (MEV-FEG), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia micro Raman, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia no ultravioleta visível UV-VIS e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Os estudos de DRX e micro Raman mostraram que à medida que a quantidade de Ag variou de 0 a 10% em peso na solução de crescimento hidrotérmico, a fase do cristal mudou gradualmente de WO₃•0,33H₂O ortorrômbica para WO₃ hexagonal. Os estudos de FTIR e TGA revelaram diferentes níveis de hidratação, apoiando os resultados de DRX e micro Raman. Ao controlar a quantidade de Ag na solução precursora, foram obtidos blocos de construção semelhantes a plaquetas e blocos de construção hexagonais, destacando o papel da prata no crescimento hidrotérmico dos microcristais 3D WO₃•0,33H₂O e WO₃. Além disso, as imagens de MEV-FEG de alta magnificação mostraram que as nanopartículas de Ag estão ancoradas na superfície das estruturas hierárquicas WO₃-Ag 3D. Medidas no UV-vis demonstraram que as estruturas hierárquicas 3D absorveram gradualmente mais luz quando a quantidade de Ag foi aumentada. Além disso, a energia do intervalo de banda proibida diminuiu quando a quantidade de Ag aumentou de 0% em peso (E_g = 2,65 eV) para 10% em peso (E_g = 2,26 eV). Esses resultados experimentais demonstram que a quantidade de Ag desempenhou um papel crucial na determinação da morfologia dos blocos de construção e do nível de hidratação, propriedades ópticas e fase cristalina dos microcristais WO₃•nH₂O.

Palavras-chave: Óxido de Tungstênio, Prata, síntese hidrotérmica, microcristais.

LOPES, L.F.S. **Synthesis and characterization of WO₃-Ag prepared by hydrothermal route**. 2017. 108 p. Dissertation (Master in Science and Technology of Materials) - UNESP, Faculty of Sciences, Bauru, 2017.

ABSTRACT

The self-assembled three-dimensional (3D) WO₃-Ag hierarchical structures were synthesized through the hydrothermal route using tungstic acid (H₂WO₄) and hydrogen peroxide (H₂O₂) as precursor solutions, adding different amounts of Ag. The samples were analyzed by diffraction X-ray diffraction (XRD), field scanning electron microscopy (FESEM), thermogravimetric analysis (TGA), micro Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), visible ultraviolet UV-VIS spectroscopy and spectroscopy Photoelectrons (XPS). XRD and micro Raman studies showed that as the amount of Ag ranged from 0 to 10% by weight in the hydrothermal growth solution, the crystal phase gradually changed from orthorhombic WO₃•0.33H₂O to hexagonal WO₃. The FTIR and TGA studies revealed different levels of hydration, supporting the XRD and micro Raman results. By controlling the amount of Ag in the precursor solution, platelet-like building blocks and hexagonal building blocks were obtained, highlighting the role of Ag in the hydrothermal growth of the 3D microcrystals WO₃•0.33H₂O and WO₃. In addition, high magnification FESEM images showed that Ag nanoparticles are anchored on the surface of the WO₃-Ag 3D hierarchical structures. UV-vis measurements demonstrated that the 3D hierarchical structures gradually absorbed more light when the amount of Ag was increased. In addition, the energy of the band gap was decreased when the amount of Ag increased from 0% by weight (E_g = 2.65 eV) to 10% by weight (E_g = 2.26 eV). These experimental results demonstrate that the amount of Ag played a crucial role in determining the morphology of the building blocks and the level of hydration, optical properties and crystalline phase of WO₃•nH₂O microcrystals.

Keywords: Tungsten Oxide, Silver, hydrothermal synthesis, microcrystals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Publicações em nanomateriais.	16
Figura 2 - (a) Estruturas em camadas do $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b) $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ preparado a partir de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (c) A influência do ácido orgânico no processo de desidratação de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20
Figura 3 - (a) Estrutura da fase cristalina ortorrômbica $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (b) Estrutura da fase cristalina hexagonal WO_3	22
Figura 4 - Células unitárias de diferentes fases do WO_3	24
Figura 5 - (a) Esquema de um reator hidrotérmico. (b) Reator hidrotérmico.	30
Figura 6 - Esquematização do processo de síntese do $\text{WO}_3\text{-Ag}$	35
Figura 7 - Solução de ácido túngstico e peróxido de hidrogênio.	36
Figura 8 - Fluxograma da rota de síntese com variação da temperatura.	38
Figura 9 - Fluxograma da rota de síntese com variação do tempo.	41
Figura 10 - Fluxograma da rota de síntese com variação da concentração de Ag.	44
Figura 11- Difratoograma das amostras sintetizadas com variação de temperatura.	53
Figura 12 - Fase ortorrômbica $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ conforme ficha JCPDS No. 72-0199.	53
Figura 13 - Espectro micro-Raman das amostras sintetizadas com variação de temperatura.	55
Figura 14 - Micrografia da amostra W100.	56
Figura 15 - Micrografia da amostra W150.	57
Figura 16 - Micrografia da amostra W200.	57
Figura 17- Espectro na região do infravermelho das amostras sintetizadas com variação de temperatura.	59
Figura 18 - Termogravimetria das amostras W100, W150, e W200.	61
Figura 19 - Difratoograma das amostras sintetizadas com variação do tempo.	63
Figura 20 - Fase ortorrômbica $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ conforme ficha JCPDS No. 72-0199.	63
Figura 21 - Difratoograma com detalhe do pico 28,38.	64
Figura 22 - Espectro micro-Raman das amostras sintetizadas com variação do tempo.	65

Figura 23 - Espectro micro-Raman com detalhe nas bandas entre 900 cm ⁻¹ e 1000 cm ⁻¹	66
Figura 24 - Micrografia da amostra W1min.	67
Figura 25 - Micrografia da amostra W30min.	68
Figura 26 - Micrografia da amostra W60min.	68
Figura 27 - Micrografia da amostra W90min.	69
Figura 28 - Micrografia da amostra W120min.	69
Figura 29 - Espectro na região do infravermelho das amostras sintetizadas com variação do tempo.....	71
Figura 30 - Difratoograma das amostras sintetizadas com variação da concentração de Ag.....	74
Figura 31 - Fase ortorrômbica WO ₃ .0,33H ₂ O conforme ficha JCPDS No. 72-0199. .	75
Figura 32 - Fase hexagonal WO ₃ conforme ficha JCPDS No. 33-1387.	75
Figura 33 - Espectro micro-Raman das amostras sintetizadas com variação da concentração de Ag.	77
Figura 34 - Micrografia da amostra W0Ag.....	79
Figura 35 - Micrografia da amostra W1Ag.....	79
Figura 36 - Micrografia da amostra W5Ag.....	80
Figura 37 - Micrografia da amostra W10Ag.....	80
Figura 38 - Micrografia de alta magnificação das amostras (a) W0Ag (b) W1Ag (c) W5Ag (d) W10Ag. A inserção mostra em detalhes (indicado pela flecha amarela) nanopartículas de Ag ancoradas na superfície de microcristais hierárquicos em 3D.	81
Figura 39 - Ilustração esquemática do mecanismo de formação de microcristais hierárquicos 3D WO ₃ .nH ₂ O preparados sob diferentes quantidades de Ag. (a) 0 < Ag < 1% e (b) 5 < Ag < 10%.	83
Figura 40 - EDX das amostras com Ag.	84
Figura 41 - Ampliação do EDX das amostras com Ag.	85
Figura 42 - Espectro na região do infravermelho com variação da concentração de Ag.	87
Figura 43 - Termogravimetria das amostras com Ag.	89
Figura 44 - Espectros da reflectância difusa UV-Vis das amostras com variação da quantidade de prata.	91

Figura 45 - Band Gap das amostras com variação da quantidade de prata.	91
Figura 46 - Espectros XPS de varredura de pesquisa de WO ₃ puro e WO ₃ .Ag com diferentes quantidades de Ag. (a) 0% de Ag, (b) 1% de Ag, (c) 5% de Ag, e (d) 10% de Ag.	93
Figura 47 - Espectros XPS (survey) de alta resolução de WO ₃ puro e WO ₃ .Ag com diferentes quantidades de Ag. (a) espectro de nível central de W4f, (b) espectro de nível central de O1s e (c) espectro de nível central de Ag3d.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estruturas cristalinas do óxido de tungstênio e faixas de temperatura de estabilidade a 1 atm.	23
Tabela 2 - Características da síntese hidrotérmica.	31
Tabela 3 - Reagentes utilizados para a síntese do WO ₃ -Ag	34
Tabela 4 - Parâmetros das amostras obtidas pela rota hidrotérmica (Rota 1).	36
Tabela 5 - Parâmetros das amostras obtidas pela rota hidrotérmica (Rota 2).	39
Tabela 6 - Parâmetros das amostras obtidas pela rota hidrotérmica (Rota 3).	42
Tabela 7 - Bandas vibracionais e atribuição FT-IR.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC - Banda de Condução

BV - Banda de Valência

DRX - Difração de Raios X

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

FT-IR - Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

FT-Raman - Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier

LIEC – Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica

MEV/FEG - Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução por Feixe de Emissão de Campo

POA - Método do Peróxido Oxidante

pH Potencial Hidrogeniônico

TG - Termogravimetria

UV-Vis - Espectrofotometria na Região do UV-Vis

XPS - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Trióxido de Tungstênio	18
1.2 Prata Nanométrica	26
1.3 Síntese Hidrotérmica	28
2 OBJETIVOS	32
3 MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 Procedimento Experimental da Síntese Hidrotérmica	33
3.2 Síntese Utilizando o Processo de Oxidação Avançada (POA)	36
3.2.1 Variação da Temperatura (Rota 1)	36
3.2.2 Variação do Tempo de Reação (Rota 2)	39
3.2.3 Variação da Concentração de Reagentes (Rota 3)	42
3.3 CARACTERIZAÇÃO	45
3.3.1 Difractometria de Raios X (DRX)	45
3.3.2 Espectroscopia micro-Raman	46
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / EDX	46
3.3.4 Espectroscopia Vibracional da Região do Infravermelho (FT-IR)	47
3.3.5 Caracterização por Espectroscopia na Região do UV-Vis	48
3.3.6 Termogravimetria (TG)	49
3.3.7 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 Rota 1	51
4.1.1 Caracterização por Difração de Raios X	51
4.1.2 Espectroscopia Micro Raman	54

4.1.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV - FEG).....	55
4.1.4 Caracterização por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)	58
4.1.5 Termogravimetria (TG)	60
4.2 Rota 2	62
4.2.1 Caracterização por Difração de Raios X	62
4.2.2 Espectroscopia Micro Raman.....	64
4.2.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV - FEG).....	66
4.2.4 Caracterização por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)	70
4.3 Rota 3	72
4.3.1 Caracterização por Difração de Raios X	72
4.3.2 Espectroscopia Micro-Raman na forma de pó	76
4.3.3 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV - FEG).....	78
4.3.4 Caracterização por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)	86
4.3.5 Termogravimetria (TG)	88
4.3.6 Caracterização por Espectroscopia na Região do UV-Vis	89
4.3.7 Caracterização por XPS	92
5 CONCLUSÕES	96
6 REFERÊNCIAS	98

1 INTRODUÇÃO

Os materiais nanoestruturados são muito complexos e muitos estudos ainda são necessários para seu entendimento e domínio. A investigação destas propriedades em escala nanométrica bem como das suas aplicações associadas a tecnologia, constitui uma área de pesquisa desafiadora e promissora. Apesar do grande interesse nos sistemas nanoestruturados, a sua fabricação controlada, caracterização, compreensão e aplicação representam um desafio para a comunidade científica e tecnológica (SOUSA, 2001).

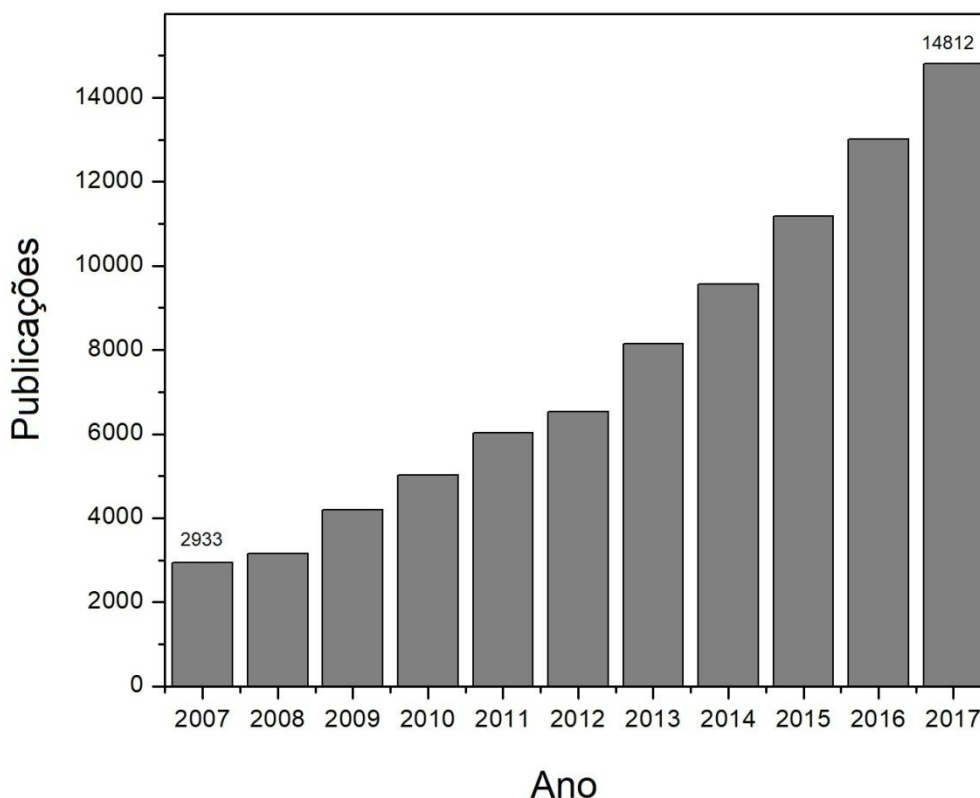
Esses materiais têm-se constituído em um dos mais importantes e excitantes campos de investigação, para a física, química, biologia, medicina e engenharia devido à sua potencialidade de aplicação bem como suas propriedades únicas. Estudos e aplicações com nanomateriais vêm crescendo nas últimas décadas e essa classe de materiais vem ganhando destaque dentro da área de ciência dos materiais (NOVA, 2016). As propriedades estruturais, elétricas, ópticas, magnéticas e mecânicas dos materiais em escala nanométrica (0,1 a 100 nm) são diferenciadas se comparadas com materiais convencionais, o que os tornam materiais de grande interesse para aplicações tecnológicas. Entre alguns dos benefícios que as nanoestruturas podem trazer incluem-se: materiais leves, resistentes, de menor custo, possibilitando dispositivos inovadores baseados em novos princípios e arquiteturas. Nessa perspectiva, com avanços nas pesquisas, será possível desenvolver estruturas nunca antes observadas na natureza, incluindo o desenvolvimento de biomateriais (SANTOS, 2008).

Pode-se encontrar na literatura vários exemplos de como as propriedades químicas e físicas podem ser afetadas pelo tamanho das partículas (KOSHIZAKI; NARAZAKI; SASAKI, 2002; LIN et al., 2003; STARKE; COLES, 2003; YU et al., 2003; ZHU et al., 2003), como por exemplo, as propriedades óticas, elétricas, magnéticas, catalíticas e de transporte são diretamente relacionadas ao tamanho das partículas, sendo que existe um tamanho crítico que é o limite entre propriedades comuns e as propriedades diferenciadas (ZARBIN, 2007). Além do tamanho crítico, outro efeito importante em materiais nanoestruturados é a elevada razão área/ volume (SOUNDERYA; ZHANG, 2008). Estes fatos conduziram a

enormes expectativas sobre os nanomateriais, tornando-se um campo promissor de trabalho. Destaca-se também que as características morfológicas do material, como o tamanho e o formato do grão, são muito importantes e dependem fortemente do método de preparação (NOGUEIRA et al., 2004).

A habilidade de controlar as propriedades dos materiais mediante o domínio do tamanho, formato e da composição dos materiais nanoestruturados pode resultar em aplicações de novas tecnologias. Um dos principais interesses na obtenção de pós nanoestruturados, é o de viabilizar corpos cerâmicos com novas propriedades, antes inviáveis em materiais convencionais. Em função dessas propriedades, podem-se obter materiais altamente porosos, também em escala nanométrica, que são muito úteis em processos de separação de gases ou filtração de poluentes, por exemplo, funcionando como membranas (SANTOS, 2008).

Nas últimas décadas, estudos e aplicações com nanomateriais vêm crescendo devido à sua potencialidade de aplicações e suas propriedades. As aplicações desses nanomateriais estão relacionadas com o método de síntese utilizado, bem como a fase cristalográfica, morfologia e o tamanho da partícula. Dentre essas aplicações incluem desde a medicina até produtos de consumo, como cosméticos, equipamentos esportivos, fármacos, tecnologia da informação, biodispositivos, bioenergia e conversão de energia solar. A Figura 1 ilustra o crescimento do número de trabalhos publicados envolvendo nanomateriais nos últimos 10 anos (2007 – 2017).

Figura 1 – Publicações em nanomateriais.

Fonte: ScienceDirect

Outro ponto de destaque na engenharia de materiais nanoestruturados é a combinação de óxidos semicondutores com metais. A combinação de materiais formados por óxidos ancorados com metais como Ag, Au, Al, Pd, entre outros podem potencializar as propriedades físicas, químicas e biológicas desses materiais, tais como ópticas, catalíticas, magnéticas, fungicidas e bactericidas. Por exemplo, o metal prata contribui no aumento da atividade fotocatalítica do WO_3 obtendo resultados satisfatórios quando comparado com outros metais de transição (HARSHULKHAN et al., 2016). Essa combinação de nanomateriais à base de óxido de metal incluem, semicondutores e isolantes, tais como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , WO_3 , Al_2O_3 e Fe_3O_4 , que ganharam destaque devido à sua estabilidade, baixo custo de produção, atividade biológica e catalítica (NOVA, 2016; SAKTHIVEL et al., 2004).

Essa combinação de um óxido e um metal tem sido alvo de grande interesse nas pesquisas, devido os mesmos apresentarem propriedades diferentes dos seus

componentes individuais. Esses estudos são necessários, visto que alterações nas propriedades dos materiais também têm sido observadas quando nanoestruturas são combinadas, formando heteroestruturas multicomponentes (DE BARROS SANTOS, 2011).

Destacando os nanomateriais, várias rotas de sínteses como a síntese sol-gel, método hidrotérmico, método de micro-ondas-hidrotermal e sonoquímica têm sido utilizadas na produção dessas heteroestruturas à base de óxidos com excelentes propriedades. O método hidrotérmico para a síntese de nanomateriais à base de óxido tem sido destacado como um método simples, rápido e de baixo custo (NOVA, 2016; SUN et al., 2014).

Dentre alguns materiais, o óxido de tungstênio (WO_3) tem sido amplamente estudado, e há diferentes maneiras de adaptar sua composição química, morfologia, tamanho e fase do cristal. As propriedades ópticas do óxido WO_3 dependem da estrutura do cristal (ZHENG, 2015).

Por exemplo, (MA et al., 2013) relataram que o teor de uréia e composição de solventes desempenharam papéis importantes no controle da forma e tamanho das nanoestruturas de WO_3 que foram preparadas utilizando a técnica hidrotérmica. (SHI et al., 2013) mostraram que os microcristais de $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com diferentes formas e estruturas de cristal foram sintetizados com sucesso através da rota hidrotérmica controlando a quantidade de sal inorgânico Na_2SO_4 no precursor solução. Além disso, existe um grande potencial para manipular as transformações de fase do cristal de vários polimorfismos WO_3 .

(AHMADI et al., 2014) estudou a transformação de fase de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ortorrômbico para WO_3 monoclinico, que foi iniciado entre 200 e 300 °C como resultado do tratamento térmico. (WICAKSANA ET AL., 2014) demonstraram que poderiam ser obtidas diferentes morfologias e fases do WO_3 alterando a concentração de sulfato (Na_2SO_4) e o valor de pH com (H_2SO_4) via rota hidrotérmica utilizando $\text{N}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como precursor.

Devido a estas possibilidades de crescimento de cristais, foram realizados experimentos para encontrar e controlar diferentes parâmetros que afetam diretamente o tamanho, a forma, a fase do cristal e materiais em diferentes escalas de comprimento.

(WANG et al., 2012) sintetizou microesferas hierárquicas hexagonais de trióxido de tungstênio (hex-WO_3) através da rota hidrotérmica e microesferas de WO_3 carregadas com Pt usando um método convencional de etilenoglicol (EG) assistido por microondas.. As microesferas são demonstradas como um material ânodo promissor para células de combustível direto de metanol (DMFC).

Nesse contexto, foi proposto no presente trabalho, a síntese e caracterização do WO_3 e $\text{WO}_3\text{-Ag}$ pelo método hidrotérmico, com o objetivo de verificar a influência da temperatura, tempo e concentração de Ag na reação, relacionando os resultados com os já descritos na literatura.

1.1 Trióxido de Tungstênio

O estudo do trióxido de tungstênio tem sido de grande interesse devido ao seu largo espectro de propriedades tais como catalíticas, sensor de gás, fotocrômicos, etc. O trióxido de tungstênio vem sendo utilizado como fotocatalisadores por absorver luz no ultravioleta e também no visível, aplicação em processos eletroquímicos, materiais eletrocromicos e fotocrômicos por mudar de cor facilmente, entre outros (Castro, 2015; El-Nouby, 2014; Nogueira et al., 2004; Pimenta, 2015).

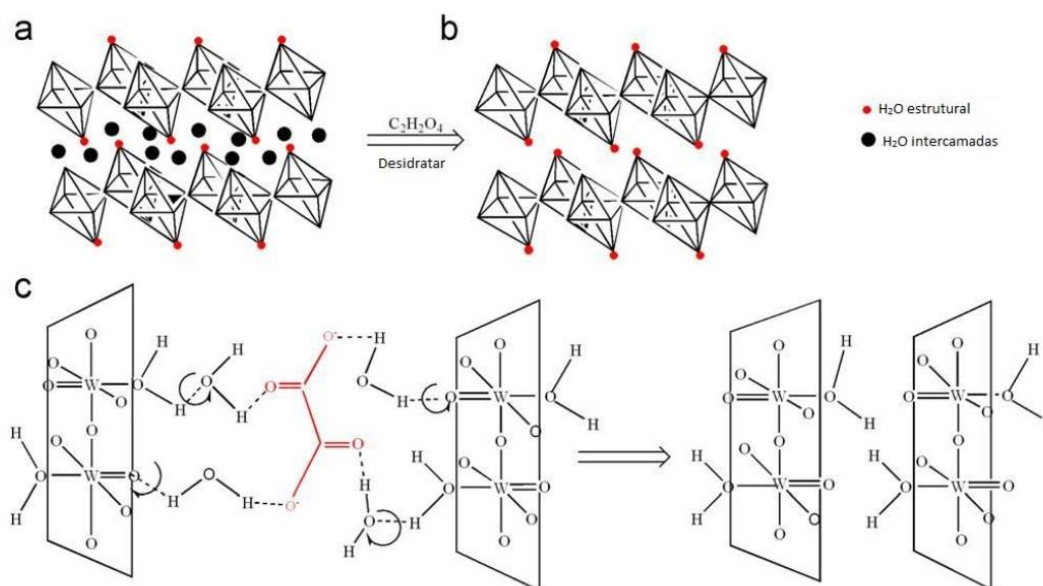
O $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ pode ser sintetizado em nanopartículas ou nanocristalitos através de várias técnicas tais como o método de precipitação ácida, o método de sol-gel, o método de microemulsão, o método de troca iônica, e o de rota hidrotérmica. Uma das aplicações do trióxido de tungstênio nanoestruturado é como sensor de gás e a deposição desse óxido na superfície de substratos na forma de filmes é um caminho para alterar as propriedades funcionais e estruturais do material cerâmico. Um dos motivos do crescente estudo do WO_3 é sua alta resposta para a detecção de NO_x (até 10 ppb) tornando-o relevante do ponto de vista comercial devido à procura para monitorar gases de processo de combustão e também para detectar vazamentos, poluição em aplicações industriais e automotivas (PIMENTA, 2015; SUNGPANICH; THONGTEM; THONGTEM, 2012).

Um processo de obtenção de partículas muito comum e bastante utilizado para obtenção de óxidos e pó de tungstênio é a técnica de reação gás-sólido. Para

fabricação em nível industrial do pó de tungstênio, geralmente é utilizado o gás hidrogênio e a redução é feita a partir do trióxido de tungstênio e/ou do óxido azul (TBO), sendo os óxidos obtidos através da calcinação do paratungstato de amônia. A redução do WO_3 é geralmente feita em atmosfera de gás H_2 , o qual age como agente redutor na reação de produção de tungstênio com elevada pureza e finamente dividido como um pó. A granulometria e a morfologia do pó obtido são fatores que estão diretamente ligados aos parâmetros da reação (temperatura, tempo, difusão dos gases, fluxo de H_2 , e outros). Devido ao grande uso do H_2 como gás redutor, vários estudos foram realizados, fazendo com que o processo fosse bastante difundido (SILVA, 1995).

Outro método para preparação do WO_3 é o método baseado em solução que utiliza agentes surfactantes orgânicos, sendo uma rota viável na preparação de óxidos semicondutores nanoestruturados. Esse método proporciona a formação de moléculas de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ constituídas de camadas de octaedros de $\text{WO}_5(\text{OH}_2)$ interligados pelas arestas com intercamadas de água. Os octaedros possuem 4 ligações W-O, uma ligação W=O e uma W-OH₂. (H_2O estrutural). As moléculas de água nas intercamadas se conectam aos octaedros $\text{WO}_5(\text{OH}_2)$ através de ligações de hidrogênio e podem ser retiradas quando adicionado um agente orgânico. Este por sua vez, ajuda a desfazer essas ligações intercamadas, eliminando uma molécula de água da estrutura, conforme Figura 2 (LI et al., 2011; PIMENTA, 2015).

Figura 2 – (a) Estruturas em camadas do $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b) $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ preparado a partir de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (c) A influência do ácido orgânico no processo de desidratação de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Fonte: Adaptado (LI ET AL., 2011)

O óxido de tungstênio é conhecido como “material inteligente” ou camada funcional, por exibir importantes propriedades fotocromáticas, no qual o material muda de cor reversivelmente quando exposto a luz. Também apresenta propriedades eletrocromáticas, ou seja, muda de cor quando nele é aplicada uma diferença de potencial e propriedades gasocromáticas, muda de cor reversivelmente quando exposto a gases (verificado em gás hidrogênio). O óxido de tungstênio também é utilizado para foto-oxidar alguns poluentes orgânicos, tais como corantes têxteis e micro-organismos (MOURA, 2014).

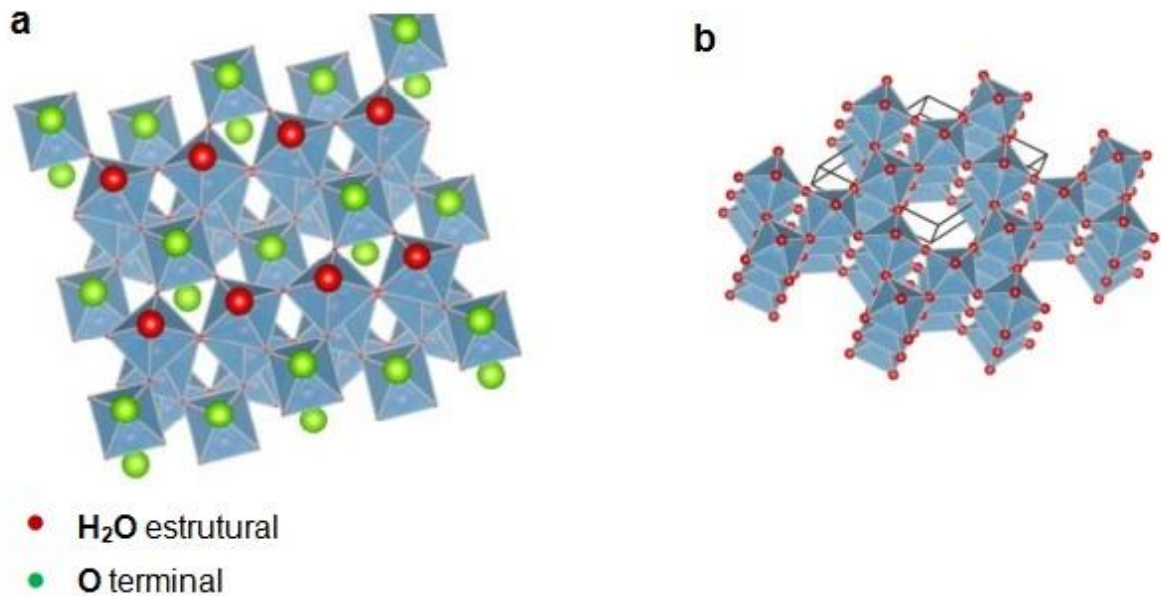
O óxido de tungstênio também pode ser dopado com diversos materiais, apresentando propriedades diferentes, como por exemplo: dopado com sódio, formando um supercondutor de alta temperatura; dopado com cobalto para formação de nanocompósitos utilizados como super capacitores; dopado com bário respondendo a propriedades dielétricas; com cálcio na estrutura apresentando potencial de aplicação em lasers e dispositivos médicos; e com chumbo resulta em um material com propriedades super hidrofóbicas (PIMENTA, 2015).

Para alguns metais, a presença de defeitos na rede pode gerar diferentes variedades de óxidos. Especificamente o trióxido de tungstênio apresenta a fórmula geral WO_{3-x} e pode existir como: WO_3 , $\text{W}_4\text{O}_{11-x}$, WO_2 , $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ entre outros. A estrutura cristalina do óxido de tungstênio pode ser descrita como cadeias tridimensionais de octaedros WO_6 ligados pelos vértices e pode ser descrita como deformações do modelo cúbico perfeito do óxido de Rênio (ReO_3). O trióxido de tungstênio (WO_3) existe em diversas variedades alotrópicas que são caracterizadas pelas distorções do octaedro WO_6 e da cadeia tridimensional. Essas estruturas cristalinas obtidas do trióxido de tungstênio variam em função da temperatura de síntese. Esses compostos de tungstênio de fórmula geralmente $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1/3$; $1/2$; 1 ou 2) são importantes materiais de base para diversos dispositivos como: sensores passivos ou ativos, monitores, fabricação de filamentos de tungstênio para lâmpadas incandescentes, produção de carboneto de tungstênio e componente de liga em metais pesados (PIMENTA, 2015; SUNGPANICH; THONGTEM; THONGTEM, 2012).

O WO_3 pode ser obtido em diferentes estruturas a partir de distorções da estrutura cristalina octaédrica hidratada, que pode ser obtida a partir da substituição de um oxigênio do octaedro por uma molécula de água ou pela intercalação de moléculas de H_2O entre as camadas da estrutura octaédrica do WO_3 (CASTRO, 2015; SAHA et al., 2014).

A Figura 3a e 3b ilustra a estrutura da fase cristalina ortorrômbica $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ e a fase hexagonal WO_3 , respectivamente.

Figura 3 – (a) Estrutura da fase cristalina ortorrômbica $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (b) Estrutura da fase cristalina hexagonal WO_3 .



FONTE: Adaptado (EL-NOUBY, 2014)

A temperatura é um fator importante na estabilidade do óxido de tungstênio, pois a fase cristalina majoritária dependerá da temperatura em que o material é processado. Entre as fases mais comuns a serem encontradas estão a monoclínica, triclínica, ortorrômbica, tetragonal e cúbica, sendo que a última não é comum de ser encontrada. Outra possível fase estável à temperatura ambiente para WO_3 é hexagonal (EL-NOUBY, 2014; MIGAS et al., 2010; MOURA, 2014).

A Tabela 1 mostra as fases cristalinas dos óxidos de tungstênio e as faixas de temperaturas nas quais são estáveis.

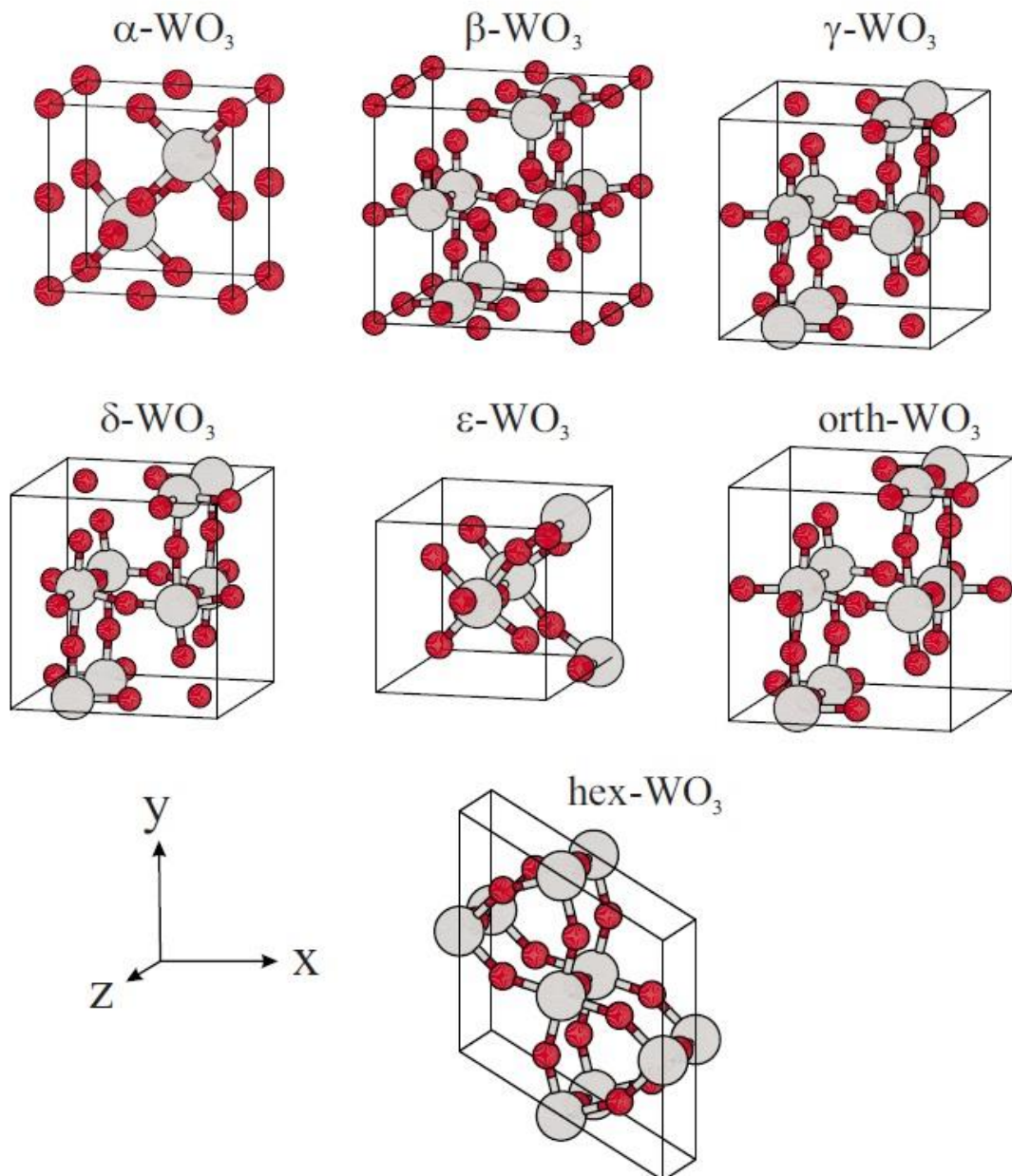
Tabela 1 - Estruturas cristalinas do óxido de tungstênio e faixas de temperatura de estabilidade a 1 atm.

Fase	Estrutura	Faixa de Temperatura (°C)
ϵ -WO ₃	Monoclínica II	< -43
δ -WO ₃	Triclínica	-43 a 17
γ -WO ₃	Monoclínica I	17 a 330
β -WO ₃	Ortorrômbica	330 a 740
α -WO ₃	Tetragonal	> 740
h-WO ₃	Hexagonal	ambiente

Fonte: (ZHENG et al., 2011)

A Figura 4 ilustra as células unitárias de diferentes fases de WO_3 , sendo que as esferas cinza maiores representam átomos de tungstênio, enquanto as esferas vermelhas menores indicam átomos de oxigênio.

Figura 4 – Células unitárias de diferentes fases do WO_3 .



Fonte: Adaptado (MIGAS ET AL., 2010)

O óxido de tungstênio possui valores de *band gap* que variam entre 2,6 a 3,5 eV, e estende na faixa de absorção para a região visível do espectro eletromagnético tendo vantagem quando comparado a outros semicondutores do tipo n, o que faz deste óxido um candidato interessante para eficiente foto conversão solar. O WO_3 pode capturar aproximadamente 12% do espectro solar e pode absorver luz no espectro visível até 500 nm. Para efeito de comparação, o TiO_2 que é um material muito estudado para aplicações fotocatalíticas apresenta um *band gap* de 3,2 eV para sua fase mais ativa em processos fotocatalíticos (fase anatase), sendo que o TiO_2 pode ser excitado apenas em comprimentos de onda menores que 400 nm, na faixa de radiação UV e capta aproximadamente 4% da irradiação solar (CASTRO, 2015; DISMUKES et al., 2009; EL-NOUBY, 2014).

No trabalho realizado por (MIGAS et al., 2010), foi calculado o *band gap* do WO_3 em diferentes fases cristalinas, sendo que a fase hexagonal foi a que obteve o menor coeficiente de absorção, seguida da tetragonal, ortorrômbica, monoclinica I, triclinica e monoclinica II respectivamente. Segundo o autor, o deslocamento da banda de absorção das fases citadas, está relacionado com as vacâncias de oxigênio presentes na célula unitária de cada fase cristalina. (MIGAS et al., 2010) também estudou o WO_3 dopado com molibdênio e enxofre observando uma redução considerável no *band gap* dos materiais dopados.

(THANGAVEL; ELAYAPERUMAL; VENUGOPAL, 2012) sintetizaram o WO_3 e nanocompósitos de WO_3 -grafeno através do método de irradiação por micro-ondas constatando em seus resultados que os nanocompósitos WO_3 -grafeno apresentaram propriedades ópticas e térmicas melhoradas em relação ao WO_3 . Os resultados de TGA e DTA revelaram maior estabilidade térmica de materiais nanocompósitos e os estudos fotocatalíticos que foram realizados através da degradação do corante Laranja de Metileno sob irradiação de luz UV constatou-se que o nanocompósito WO_3 -grafeno degradou o corante em maior porcentagem em relação ao WO_3 , confirmando ser um material fotocatalítico mais eficaz.

1.2 Prata Nanométrica

A prata é um metal de transição maleável, dúctil, que apresenta um brilho metálico branco intenso e um alto nível de condutividade elétrica (BISWAS; DEY, 2015). Esse metal pode ser encontrado na natureza de forma pura ou associado a outros metais e também pode ser sintetizado a nível industrial através de reações com sais de prata. A concentração média de prata na água é de 0,5 ppm enquanto a sua concentração no solo é de aproximadamente 10 ppm (BISWAS; DEY, 2015).

Os efeitos antibacterianos de sais de prata são utilizados desde a antiguidade, e a prata é atualmente utilizada para o controle bacteriano em uma variedade de aplicações tais como cateteres, desinfetantes de água e filtros de ar, tecidos, produtos cosméticos, tratamento de queimaduras e feridas (NOVA, 2016).

Em escala nanométrica os metais apresentam alteração em suas propriedades físicas, químicas e biológicas devido a sua relação superfície / volume, já que o material sólido se torna muito pequeno e a área de superfície aumenta. No caso da prata que apresenta atividade antimicrobiana por ser tóxico a vírus, fungos e algas, a escala nano aumenta drasticamente essa atividade. A literatura revela uma vasta aplicação de nanopartículas de prata como: embalagem de polímeros em alimentos, com a intenção de melhorar a auto-vida dos alimentos, purificadores de água, têxteis, cosméticos, brinquedos para crianças, lentes de contato, curativo para ferimentos, instrumentos de manuseio cirúrgicos, implantes e dispositivos na ortopedia, administração de fármacos, agentes anticancerígenos, entre outros (BISWAS; DEY, 2015; ZHANG et al., 2016).

Nanopartículas de prata também têm sido utilizadas na integração de polímeros termoplásticos, como por exemplo, recipientes que podem ser utilizados para conservar alimentos, soluções fisiológicas, produtos farmacêuticos e cosméticos, dentre outros. Para produção de 1 quilo (kg) de resina, são necessárias cerca de 30 partes por milhão (ppm) de prata nanométrica para garantir a ação bactericida, que ocorre por contato, e não pelo desprendimento de íons prata para o meio. Dessa forma, evita-se qualquer ação tóxica aos usuários dos produtos baseados nos nanocompósitos termoplásticos, que apresentam cor amarelada. A

prata possui efeito bactericida porque prejudica a atividade celular de microrganismos (SÉRGIO HIROSHI TOMA , ARAKI, 2014).

A prata nanométrica também está sendo estudada na aplicação de próteses de uso oral. Diversos estudos têm mostrado que o nível de células fúngicas presentes na cavidade oral aumenta quando os pacientes são portadores de aparelhos ortodônticos, próteses totais ou parciais removíveis. A adesão fúngica a superfície de resina acrílica de próteses constitui uma importante etapa para colonização e início de infecção por *Candida* spp (Candida é um gênero de fungos patogênicos do filo dos *deuteromycota* que podem causar doenças infecciosas, como por exemplo, a candidíase) na estomatite protética. Essa adesão é favorecida pela hidrofobicidade relativa da superfície de PMMA (Poli Metil Metacrilato) e pelo dimorfismo apresentado pelos fungos (TAKAMIYA, 2010).

Há vários estudos que indicam que a prata exibe uma forte atividade antimicrobiana contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, fungos, protozoários, e certos tipos de vírus, incluindo cepas resistentes, podendo ser considerada como um potencial agente antifúngico. Ainda, o pequeno tamanho frequentemente resulta em uma maior reatividade e alteração de propriedades de superfície que podem ser exploradas em uma variedade de produtos como cosméticos, dispositivos médicos, etc. As nanopartículas de Ag apresentam baixa toxicidade às células humanas, possuem ação antimicrobiana em baixas concentrações (unidades mg/L) e o custo para sua produção pode ser considerado baixo. Por esses fatores, a incorporação de nanopartículas de Ag ao Poli Metil Metacrilato (PMMA) poderia ser considerada como uma possível medida de prevenção para estomatite protética em pacientes portadores de próteses com base nessa resina acrílica (TAKAMIYA, 2010).

Utilizando reação redox e o precursor hexacloreto de tungstênio (WCl_6) (WU et al., 2014) sintetizou nanofios ultrafinos de WO_3 e WO_3 carregados com nanopartículas de prata. A quantidade de prata empregada foi de 2% m/m, adicionando como reagente o nitrato de prata (AgNO_3). As nanopartículas foram utilizadas em ensaios como catalisador para a redução de p-nitrofenol e como um antibacteriano contra *Escherichia coli*.

(HARSHULKHAN et al., 2016) sintetizou WO_3 dopado com Ag pela via química assistida por micro-ondas estudando a influência da Ag nas propriedades do WO_3 . A adição de 3% e 10% (m/m) de Ag dopado ao WO_3 implicou na diminuição do *bandgap* comparado ao WO_3 sem adição de Ag. Os estudos de fotoluminescência mostraram que tanto o WO_3 puro como o WO_3 dopados com 3% e 10% de Ag apresentam emissão no azul (485 nm) devido ao nível de defeitos no *band gap* para sua transição de elétrons e emissão no verde (558 nm) que está relacionada com as vacâncias do oxigênio. A presença da prata provocou aumento na intensidade dos picos deslocando para energia mais alta, devido aos defeitos de rede provocados pelo metal.

1.3 Síntese Hidrotérmica

A síntese hidrotérmica possui aplicação em estudos de obtenção de materiais avançados que permite o controle da morfologia, elevada pureza dos cristais e controle do crescimento de partículas. A busca pela utilização de reagentes que geram resíduos de fácil descarte é um importante fator nesse processo, visto que, há a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias aliadas à responsabilidade ambiental (KATAOKA, 2011).

A síntese hidrotérmica pode ser definida como um método de formação e crescimento de cristais através de reações químicas que ocorrem em um reator fechado contendo uma solução aquosa que é aquecida acima da sua temperatura de ebulição, atingindo assim pressões superiores a 1 atm.

A água em temperaturas elevadas desempenha um papel essencial nas transformações de um material precursor, uma vez que propriedades como a constante dielétrica, densidade e viscosidade são alteradas em tais condições. A água atua como um agente da reação, acelerando o processo cinético das reações de hidrólise. Com o aumento da temperatura, a solubilidade das espécies iônicas é aumentada e, com a baixa viscosidade da água, passam a ter maior mobilidade, permitindo a rápida formação dos núcleos com alta uniformidade. O caminho ideal para preparação de semicondutores nanoestruturados com as características

desejáveis está relacionado com o controle preciso sobre as condições de síntese hidrotérmica (LOPES et al., 2015).

Utilizando o método hidrotérmico, a combinação de diversos parâmetros de síntese como a temperatura, concentração dos reagentes, utilização de aditivos, pode ser avaliada para a obtenção de materiais com propriedades definidas. Estas variações durante o tratamento hidrotérmico podem levar à variações na estrutura final dos materiais obtidos como morfologia, fase cristalina, tamanho de partículas, entre outros (CASTRO, 2015).

Um método hidrotérmico bastante estudado é o de oxidação por peróxido, considerado um método de síntese limpo que consiste na formação de um complexo metálico solúvel e estável pela adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a um precursor do metal de interesse, podendo ser precipitado e cristalizado sob condições hidrotérmicas (LOPES et al., 2015). Essa técnica utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como complexante, denominada método de oxidação por peróxidos, do inglês *Oxidant Peroxide Method* – OPM tem despertado a atenção de muitos pesquisadores pela possibilidade de obtenção de nanoestruturas de uma maneira simples e sem a necessidade de utilizações de reagentes perigosos, solventes nocivos ou mesmo de surfactantes (CASTRO, 2015).

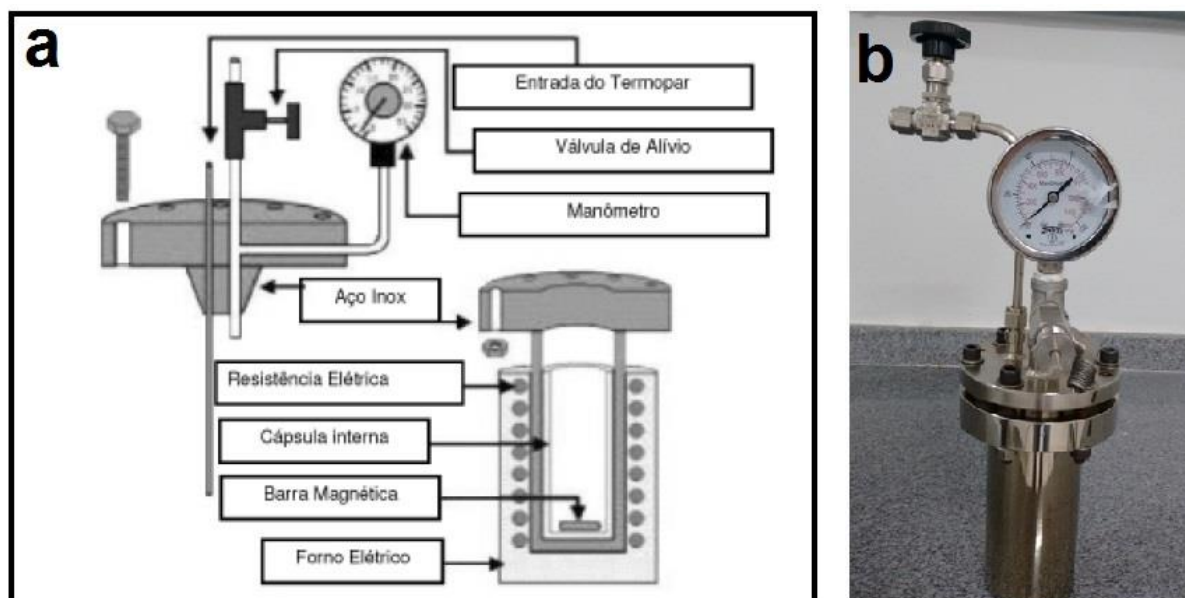
Um reator hidrotérmico requer um vaso capaz de conter solvente corrosivo a altas temperaturas e pressões. As condições hidrotérmicas exigem instalações que devem funcionar confiavelmente em condições extremas de temperatura e pressão. Esse reator deve ser inerte a ácidos, bases e agentes oxidantes, fácil de montar e desmontar, possuir comprimentos suficiente para se obter uma configuração desejada no gradiente de temperatura, ser à prova de vazamentos, ser robusto suficiente para suportar a alta pressão em experimentos com altas temperaturas e de longa duração (PADOVINI, 2013).

O vaso do reator é feito de aço inox e dentro dele é acoplado um copo de Teflon para minimização de efeitos de ataques químicos por parte das soluções contidas na reação. A solução precursora é adicionada no copo de Teflon e o reator é fechado (Figura 5b). O sistema é aquecido por uma resistência elétrica (externa) diretamente ligada a um controlador de potência acoplado ao termopar onde é possível estabelecer o tempo e a temperatura desejada na reação. Um manômetro

permite a leitura da pressão do sistema, que pode assim operar em temperatura constante, a pressões elevadas por longos períodos de tempo (NOVA 2016).

A Figura 5a ilustra o esquema de um reator hidrotérmico, e a Figura 5b representa o vaso do reator.

Figura 5 – (a) Esquema de um reator hidrotérmico. (b) Reator hidrotérmico.



Fonte: (a) (MOURÃO et al., 2009) (b) Autoria própria

O método hidrotérmico vem sendo utilizado em pesquisas para obtenção de estruturas de WO_3 com maior controle da morfologia e da fase cristalina. Com esse método de síntese diferentes estruturas podem ser obtidas, e podem ser aplicadas em diversas áreas de estudo como em dispositivos, em processos fotocatalíticos, purificação de água, geração de hidrogênio, etc (CASTRO, 2015).

A Tabela 2 ilustra algumas vantagens e desvantagens da utilização do método hidrotérmico.

Tabela 2 – Características da síntese hidrotérmica.

Vantagens	Desvantagens
Cristalização direta sem etapas de calcinação	
Controle do tempo e temperatura	Alto custo do equipamento em grande escala
Aumento na solubilidade do precursor	Quantidade pequena de amostra obtida
Cristalização em baixas temperaturas	
Colisão interpartículas	
Poucas etapas de processamento	

Fonte: autoria própria

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivos:

- i) Avaliar a formação e o crescimento das estruturas do WO_3 e $\text{WO}_3\text{-Ag}$ utilizando como variantes: temperatura, tempo e concentração de prata (Ag).
- ii) Obter WO_3 cristalino pela rota hidrotérmica, estudando as variáveis temperatura e tempo.
- iii) Estudar o impacto da prata na transformação da fase, morfologia e propriedade óptica do WO_3 .

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Procedimento Experimental da Síntese Hidrotérmica

Para síntese do WO_3 e $\text{WO}_3\text{-Ag}$, foram utilizados os reagentes listados na Tabela 3. O procedimento geral de síntese hidrotérmica, consiste nas seguintes etapas: pesagem do ácido túngstico; adição do peróxido de hidrogênio; agitação magnética da solução por 24 horas; adição da quantidade desejada de prata; síntese hidrotérmica com controle do tempo e temperatura de reação; lavagem e centrifugação; secagem do material, conforme representado na Figura 6. Na Figura 7 é possível observar a mudança de coloração da reação de amarela para incolor nas 3 primeiras horas de reação, após esse período a solução mantém a coloração incolor até o fim das 24 horas de agitação magnética. Após a secagem, obtiveram-se sólidos brancos a partir das misturas reacionais contendo 0% e 1% de Ag, enquanto que os sólidos amarelos foram obtidos a partir das misturas reacionais contendo 5% e 10% de Ag. Neste trabalho a síntese pelo método hidrotérmico foi submetida a 3 tipos de rotas diferentes onde foi verificado o efeito da variação da temperatura no reator hidrotermal, do tempo de reação no reator e a concentração de prata na síntese.

Rota 1: Variação da temperatura (fixado tempo em 120 min e Ag a 1%)

Rota 2: Variação do tempo (fixado temperatura em 200 °C e Ag a 1%)

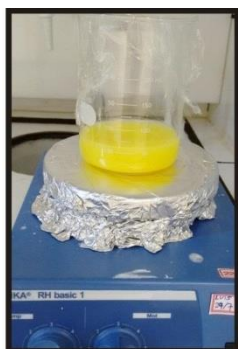
Rota 3: Variação da concentração de Ag (fixado tempo em 120 min e temperatura em 200 °C)

Tabela 3 - Reagentes utilizados para a síntese do WO₃-Ag

Reagente	Fórmula Química	Empresa fornecedora	Pureza
Ácido Túngstico	H ₂ WO ₄	Aldrich	99%
Peróxido de Hidrogênio	H ₂ O ₂	Synth	29%
Nitrato de Prata	AgNO ₃	Cennabras	99,8%

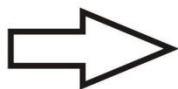
Fonte: autoria própria

Figura 6 - Esquematisação do processo de síntese do $\text{WO}_3\text{-Ag}$.



1 - Início da reação

0,375 g de H_2WO_4 +
30 mL de H_2O +
10 mL de H_2O_2



2 - Após 24 h de agitação



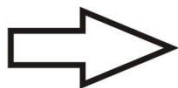
4 - Lavagem e centrifugação



3 - Reator hidrotermal



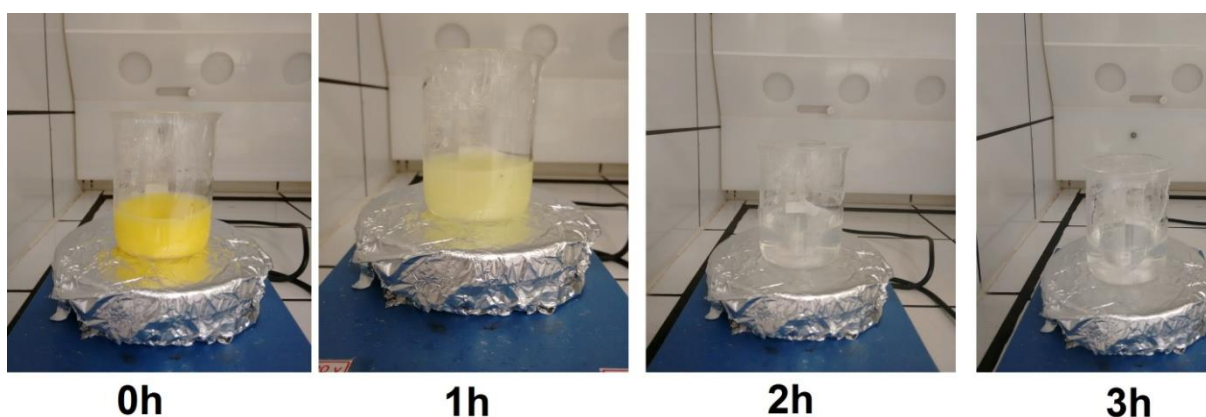
5 - Secagem em estufa



6 - Amostra

Fonte: autoria própria

Figura 7 - Solução de ácido túngstico e peróxido de hidrogênio.



Fonte: autoria própria

3.2 Síntese Utilizando o Processo de Oxidação Avançada (POA)

3.2.1 Variação da Temperatura (Rota 1)

A Rota 1 consiste em estudar a variável temperatura da reação hidrotérmica nas condições determinadas conforme Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros das amostras obtidas pela rota hidrotérmica (Rota 1).

Amostra (código)	% de Ag m/m	Temperatura (°C)	Tempo (min)
W100	1	100	120
W150	1	150	120
W200	1	200	120

Fonte: autoria própria

Em um béquer de 250 mL, adicionou-se 0,375 g de ácido túngstico a 30 mL de água destilada e 10 mL de H_2O_2 mantendo-se sob agitação constante por 24 horas. Inicialmente a solução apresenta uma intensa cor amarela.

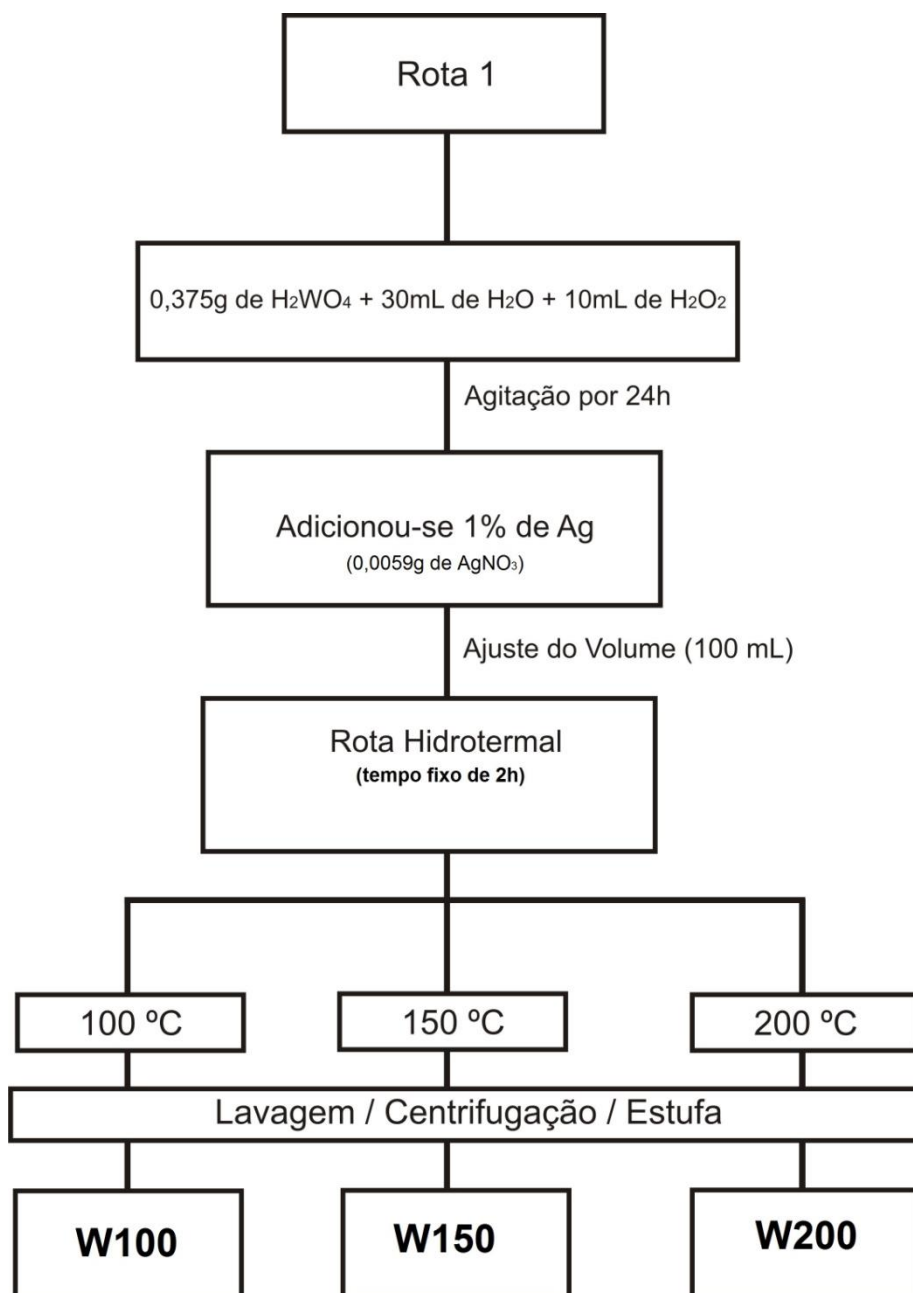
Após a completa dissolução do ácido tungstico (24 h), adicionou-se 0,0059 g de AgNO_3 , que representa 1% de Ag m/m.

O volume final foi ajustado para 100 mL com a adição de água destilada. A solução resultante (incolor) foi transportada para um copo cilíndrico de Teflon e colocada em um reator hidrotérmico sob constante agitação magnética por 2 horas em diferentes temperaturas (100 °C, 150 °C e 200 °C). A Figura 8 ilustra o fluxograma para obtenção do WO₃-Ag com variação de temperatura.

No tratamento hidrotérmico a taxa de aumento de temperatura foi de 10 °C.min⁻¹ até atingir a temperatura desejada. Na temperatura de 200 °C a pressão interna do reator foi de aproximadamente 20 kgf/cm². O resfriamento ocorreu de forma espontânea. Após esta etapa foram obtidas as amostras do WO₃-Ag na forma de pó.

Após o tratamento hidrotérmico o material foi lavado com água destilada por 3 vezes e a separação do material foi realizada em uma centrífuga por 3 minutos à 3400 RPM (rotações por minuto). Foi utilizada a centrífuga da marca Quimis, Modelo Q222T2. Após a lavagem a amostra foi colocada em uma estufa (marca Nova Ética) e seca a 100 °C por 12 h. Este procedimento tem como objetivo eliminar os subprodutos da reação e aumentar a precipitação do óxido.

Figura 8 - Fluxograma da rota de síntese com variação da temperatura.



Fonte: autoria própria

3.2.2 Variação do Tempo de Reação (Rota 2)

A Rota 2 consiste em estudar a variável tempo da reação hidrotermal nas condições determinadas conforme Tabela 5. Essa Rota foi otimizada a partir dos resultados obtidos na Rota 1, onde constatou-se que na temperatura de 200 °C obteve-se um material de melhor qualidade cristalina quando comparado com as temperaturas de 100 °C e 150 °C.

Tabela 5 - Parâmetros das amostras obtidas pela rota hidrotérmica (Rota 2).

Amostra (código)	% de Ag m/m	Temperatura (°C)	Tempo (min)
W1min	1	200	1
W30min	1	200	30
W60min	1	200	60
W90min	1	200	90
W120min	1	200	120

Fonte: autoria própria

Em um béquer de 250 mL, adicionou-se 0,375 g de ácido túngstico a 30 mL de água destilada e 10 mL de H₂O₂ mantendo-se sob agitação constante por 24 horas. Inicialmente a solução apresenta uma intensa cor amarela.

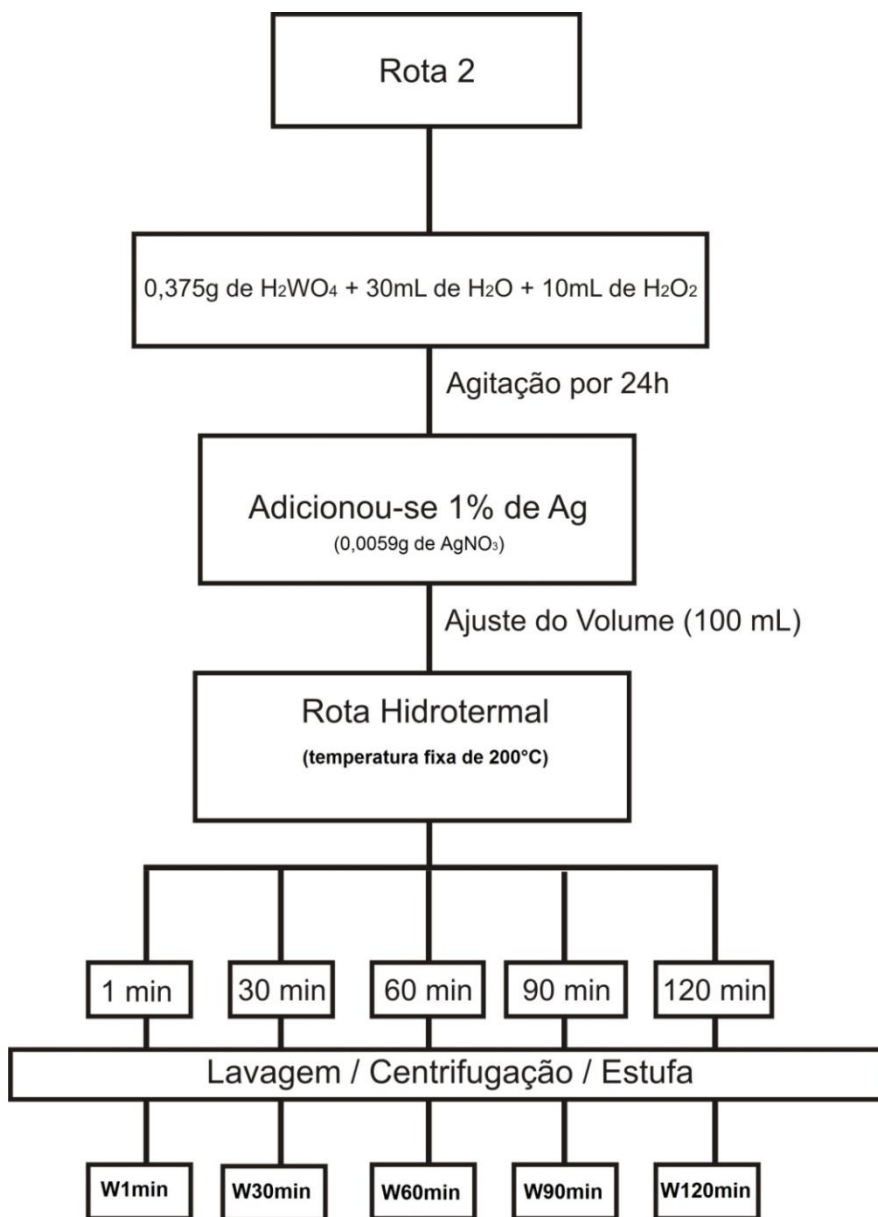
Após a completa dissolução do ácido (24 h), adicionou-se 0,0059 g de AgNO₃, que representa 1% de Ag m/m.

O volume final foi ajustado para 100 mL com a adição de água destilada. A solução resultante (incolor) foi transportada para um copo cilíndrico de Teflon e colocada em um reator hidrotérmico sob constante agitação magnética por 2 horas em diferentes tempos (1 minuto, 30 minutos, 60 minutos, 90 minutos e 120 minutos). A Figura 9 ilustra o fluxograma para obtenção do WO₃-Ag com variação do tempo.

No tratamento hidrotérmico a taxa de aumento de temperatura foi $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até atingir a temperatura desejada. Na temperatura de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a pressão interna do reator foi de aproximadamente 20 kgf/cm^2 . O resfriamento ocorreu de forma espontânea. Após esta etapa foram obtidas as amostras do $\text{WO}_3\text{-Ag}$ na forma de pó.

Após o tratamento hidrotermal o material foi lavado com água destilada por 3 vezes e a separação do material foi realizada em uma centrífuga por 3 minutos a 3400 RPM (rotações por minuto). Foi utilizada a centrífuga da marca Quimis, Modelo Q222T2. Após a lavagem a amostra foi colocada em uma estufa (marca Nova Ética) e seca a 100°C por 12 h. Este procedimento tem como objetivo eliminar os subprodutos da reação e aumentar a precipitação do óxido.

Figura 9 - Fluxograma da rota de síntese com variação do tempo.



Fonte: autoria própria

3.2.3 Variação da Concentração de Reagentes (Rota 3)

A Rota 3, consiste em estudar a variável concentração de Ag nas condições determinadas na obtenção das amostras WO₃-Ag conforme Tabela 6. Baseado nos resultados obtidos na Rota 1 e Rota 2, a temperatura foi fixada em 200 °C e o tempo em 120 minutos.

Tabela 6 - Parâmetros das amostras obtidas pela rota hidrotérmica (Rota 3).

Amostra (código)	% de Ag m/m	Temperatura (°C)	Tempo (min)
W0Ag	0	200	120
W1Ag	1	200	120
W5Ag	5	200	120
W10Ag	10	200	120

Fonte: autoria própria

Em um béquer de 250 mL, adicionou-se 0,375 g de ácido túngstico a 30 mL de água destilada e 10 mL de H₂O₂ mantendo-se sob agitação constante por 24 horas. Inicialmente a solução apresenta uma intensa cor amarela.

Após a completa dissolução do ácido (24 h), foram preparadas 4 amostras com diferentes quantidades de AgNO₃ atingindo as concentrações de Ag (m/m) desejadas:

W0Ag = sem adição de AgNO₃

W1Ag = adição de 0,0059g AgNO₃ (que representa 1% m/m de Ag)

W5Ag = adição de 0,0295g AgNO₃ (que representa 5% m/m de Ag)

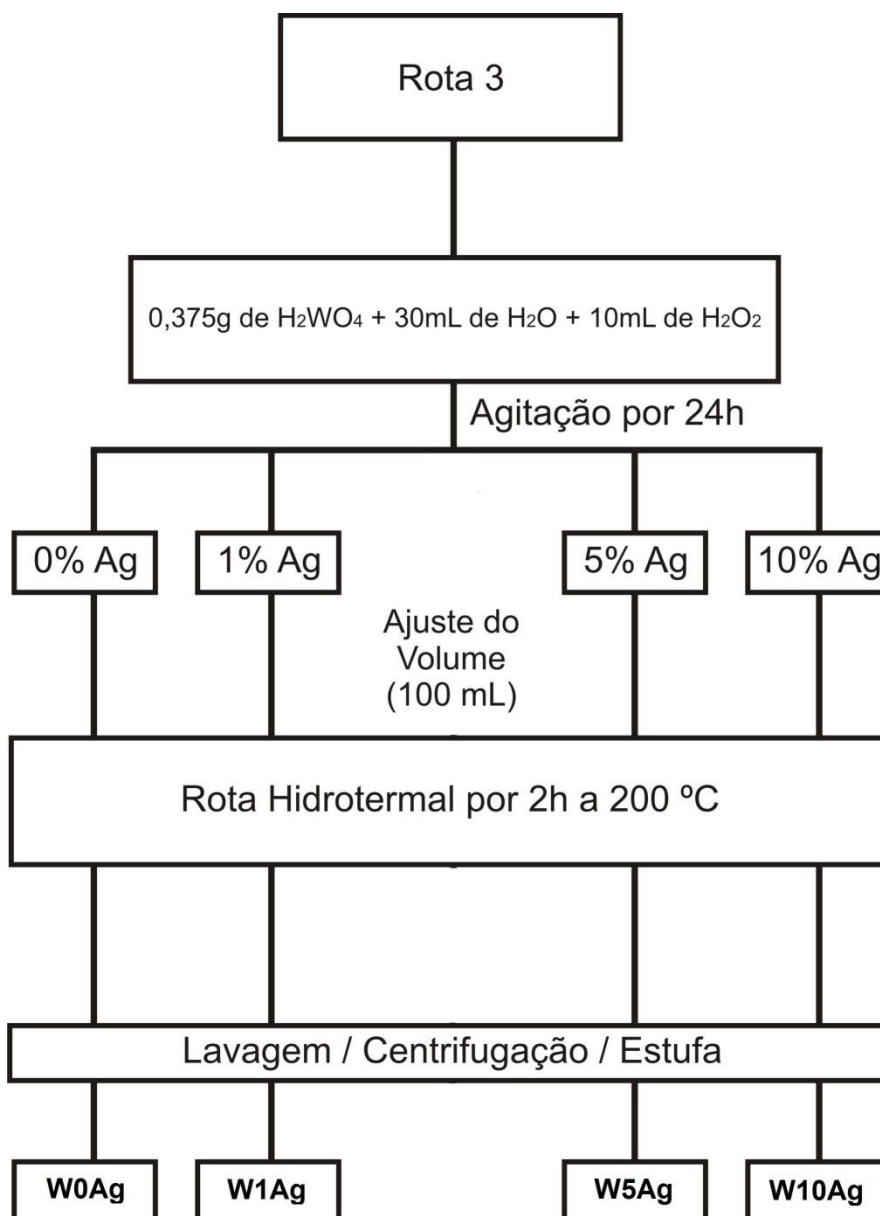
W10Ag = adição de 0,059g AgNO₃ (que representa 10% m/m de Ag)

O volume final foi ajustado para 100 mL com a adição de água destilada. A solução resultante (incolor) foi transportada para um copo cilíndrico de Teflon e colocada em um reator hidrotérmico sob constante agitação magnética por 2 horas utilizando temperatura fixada em 200 °C. A Figura 10 ilustra o fluxograma para obtenção do WO₃-Ag com variação da concentração de Ag.

No tratamento hidrotérmico a taxa de aumento de temperatura foi de 10 °C.min⁻¹ até atingir a temperatura desejada. Na temperatura de 200 °C a pressão interna do reator foi de aproximadamente 20 kgf/cm². O resfriamento ocorreu de forma espontânea. Após esta etapa foram obtidas as amostras do WO₃-Ag na forma de pó.

Após o tratamento hidrotermal o material foi lavado com água destilada por 3 vezes e a separação do material foi realizada em uma centrífuga por 3 minutos a 3400 RPM (rotações por minuto). Foi utilizada a centrífuga da marca Quimis, Modelo Q222T2. Após a lavagem a amostra foi colocada em uma estufa (marca Nova Ética) e seca a 100 °C por 12 h. Este procedimento tem como objetivo eliminar os subprodutos da reação e aumentar a precipitação do óxido.

Figura 10 - Fluxograma da rota de síntese com variação da concentração de Ag.



Fonte: autoria própria

3.3 CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Difractometria de Raios X (DRX)

O Método de Difração de Raios X (DRX) constitui em uma eficiente ferramenta para identificação de fases de substâncias cristalinas ou amorfas.

Quando um feixe de Raios X com um comprimento de onda, na mesma ordem de grandeza das distâncias atômicas de um material, incide sobre este material, os raios são espalhados em todas as direções. Grande parte da radiação espalhada por um átomo cancela a radiação espalhada pelos outros átomos. No entanto, os Raios X que atingem certos planos cristalográficos em ângulos específicos interferem construtivamente em vez de serem anulados. Esse fenômeno recebe o nome de difração (CALLISTER, 2008).

Os Raios X são difratados satisfazendo a Lei de Bragg:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

Onde o ângulo θ corresponde à metade do ângulo entre o feixe difratado e a direção original do feixe, λ é comprimento de onda dos raios X e d_{hkl} é a distância interplanar entre os planos que provocam o reforço construtivo do feixe.

A técnica de difração de Raios X foi empregada com o objetivo de averiguar a presença da fase cristalina e possíveis fases secundárias do WO_3 em função das variáveis temperatura, tempo e concentração de Ag.

Para obtenção dos difratogramas foi utilizado o difratômetro modelo MiniFlex 600 da marca Rigaku, operado nas condições 40 kV e 15 mA. As medidas utilizaram radiação de $\text{Cu } \alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) com taxa de varredura 4°C/min . no intervalo (2θ) de 10° a 80° .

As análises foram realizadas no LDMFN (Laboratório de Desenvolvimento de Materiais Funcionais Nanoestruturado) na Unesp de Bauru – SP – Brasil.

3.3.2 Espectroscopia micro-Raman

Os espectros micro-Raman são obtidos irradiando-se uma amostra com uma fonte laser de radiação monocromática no visível ou no infravermelho próximo. Durante a irradiação, o espectro da radiação é espalhado em todos os ângulos e causa excitação com subsequente emissão de um fóton (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2006).

O espalhamento ocorre quando há uma polarizabilidade dos elétrons distribuídos em torno de uma ligação em uma molécula seguida de reemissão da radiação, quando o átomo retorna ao seu estado fundamental, entre outras palavras, as linhas Raman somente ocorrem se a polarizabilidade é medida durante o processo do espalhamento (Scattering Process).

A técnica de Espectroscopia micro-Raman foi empregada com o objetivo de verificar a fase cristalina que foi formada no processo de síntese do WO_3 com a variação de temperatura, tempo e concentração de Ag, para corroborar os dados obtidos no DRX.

Para estas caracterizações foi usada a espectroscopia micro-Raman, utilizando um Raman Spectrometer Labran HR Evolution Horiba Scientific com potência de 0,9 mW de um laser de Argônio na linha 532 nm.

As análises foram realizadas no Departamento de Física na Universidade Federal de São Carlos – SP – Brasil.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / EDX

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica utilizada na caracterização microestrutural onde há um bombardeamento de um fino feixe de elétrons que interage com a amostra gerando uma serie de sinais. No MEV os sinais mais relevantes são aqueles dos elétrons secundários e dos elétrons retro espalhados, SE e BSE respectivamente (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2006).

Estes sinais são utilizados para caracterizar a microestrutura da amostra (morfologia). A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada nesse trabalho para verificar as morfologias das amostras. As microscopias foram feitas em um equipamento ZEISS modelo supra 35 acoplado a um analisador EDX.

A técnica conhecida como EDS ou EDX (*energy dispersive system*) foi empregada para obtenção de informações da distribuição espacial dos principais elementos químicos presentes nas amostras do WO_3 e $\text{WO}_3\text{-Ag}$. O EDX consiste em fazer incidir na região da amostra a ser analisada um feixe de elétrons de alta energia que remove elétrons das camadas internas (K ou L) dos átomos. Elétrons de orbitais superiores preenchem os vazios com a emissão de Raios-X, com comprimento de onda característico de número atômico envolvido para cada elemento químico.

As amostras de pó foram caracterizadas pela técnica EDX para averiguar a distribuição dos elementos químicos W, O e Ag.

As análises foram realizadas no laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC na Universidade Federal de São Carlos – SP – Brasil.

3.3.4 Espectroscopia Vibracional da Região do Infravermelho (FT-IR)

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho consiste na análise da radiação absorvida ou transmitida quando uma amostra é irradiada por um feixe de radiação eletromagnética com comprimento de onda na região do infravermelho (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2006).

A radiação no infravermelho em frequência menor que aproximadamente 100 cm^{-1} converte-se, quando absorvida por uma molécula orgânica, em energia de vibração molecular. O processo de absorção é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas.

A radiação infravermelha na faixa aproximada de 10.000 a 100 cm^{-1} converte-se, quando absorvida, em energia de vibração molecular. O processo também é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas em vez de linhas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas. São estas as bandas de vibração que foram realizadas neste trabalho, particularmente as que ocorrem entre 4000 e 400 cm^{-1} (SILVERSTEIN et al., 1994).

A técnica de Espectroscopia vibracional da região do infravermelho foi empregada com o objetivo de verificar a presença de grupos funcionais na superfície

do material em comparativo com as rotas de síntese com variação da temperatura, tempo e concentração de Ag. O equipamento utilizado para as medidas é da marca Jasco, modelo FT/IR – 4600 (*Fourier Transform Infrared Spectrometer*).

As análises foram realizadas no Laboratório de Eletro Analítica e Bioquímica da Unesp de Bauru – SP – Brasil.

3.3.5 Caracterização por Espectroscopia na Região do UV-Vis

A técnica de espectroscopia de reflectância difusa é utilizada para determinação das propriedades de absorção dos materiais cristalinos ou amorfos. No caso, quando a radiação UV-vis interage com a superfície de um material, ocorre radiação que pode ser absorvida, transmitida, refletida ou espalhada. A reflectância difusa refere-se à luz refletida de uma superfície fosca, onde a luz incidente dá origem a um feixe refletido com raios em várias direções. Essa técnica na faixa do UV-vis possibilita determinar o *band gap* de materiais seja pó ou filme (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2006).

Para avaliar o gap óptico foram realizados cálculos utilizando a equação de Wood-Tauc a qual relaciona a energia do gap óptico (E_g^{opt}), o coeficiente de absorção (α) e a energia do fóton ($h\nu$) a partir dos espectros na região do UV-visível conforme equação a seguir: (WOOD; TAUC, 1972).

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_g^{opt})^n$$

Na equação, o n pode assumir os valores de 1/2, 2, 3/2, ou 3 para as transições direta permitida, indireta permitida, direta proibida e indireta proibida, respectivamente.

Os espectros das amostras sintetizadas foram obtidos em um equipamento da marca Perkin Elmer Lambda-1050 UV/Vis/NIR *spectrophotometer*, as medidas foram realizadas no intervalo de 250 a 1100 nm.

As análises foram realizadas no Laboratório de Filmes Semicondutores da Unesp de Bauru – SP – Brasil.

3.3.6 Termogravimetria (TG)

Esta técnica se baseia no funcionamento das termo-balanças, que são instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada.

As curvas de variação de massa (em geral perda, e, mais raramente, ganho de massa) em função da temperatura permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos intermediários e sobre a composição do resíduo (PERPÉTUO, 2011).

Neste trabalho a análise termogravimétrica foi utilizada para verificar quantitativamente, a perda de massa das amostras sintetizadas. As curvas TG foram obtidas utilizando-se o equipamento TA Instruments modelo SDT-Q600.

As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos – LaMac da FCT/Unesp de Presidente Prudente – SP – Brasil.

3.3.7 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

As composições químicas e os estados dos produtos sintetizados foram investigados usando XPS.

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (X-ray photoelectron spectroscopy - XPS) é uma técnica analítica bastante utilizada na caracterização de superfícies de amostras como: metais, polímeros, cerâmicas, compósitos, semicondutores e amostras biológicas; na forma de lâminas, fibras, pós, partículas ou filmes. Nessa técnica, uma fonte de radiação eletromagnética é utilizada para ejetar os elétrons da amostra. Dois tipos de fontes convencionais de fótons são usados: uma lâmpada de descarga de hélio, que produz radiação ultravioleta ($h\nu = 21,2$ e $40,8$ eV para He I e He II, respectivamente), dando origem à espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta (ultraviolet photoelectron spectroscopy - UPS), e raios X moles ($h\nu = 1253,6$ e $1486,6$ eV para as linhas $K\alpha$ do magnésio e do alumínio, respectivamente), utilizados em XPS. Os fotoelétrons têm uma distribuição de energia cinética que consiste de picos discretos associados aos níveis dos elétrons do átomo fotoionizado. A energia de ligação de um elétron pode ser obtida diretamente pela medida da sua energia cinética, uma vez que a energia dos fótons

incidentes é conhecida. A identificação dos elementos presentes na superfície é realizada através das energias e ligação dos fotoelétrons. A intensidade (área integrada sob o pico fotoelétrico) é proporcional à quantidade dos átomos no volume detectado, permitindo, assim, a análise semiquantitativa da superfície (NASCENTE, 2005).

Os espectros XP foram obtidos com um sistema de espectrômetro (ESCA +, Scienta-Omicron) equipado com um analisador hemisférico (EA125) e uma fonte de radiação monocromada Al K α (Xm1000, 1486.7 eV). Para compensar o efeito de carga na amostra, utilizou-se um neutralizador de carga (CN10, Omicron) com energia de feixe de 1,6 eV. Durante a análise, a câmara foi evacuada para 2×10^{-9} Pa, e as etapas de energia foram 50 e 20 eV para a pesquisa e os espectros de alta resolução, respectivamente. O ajuste de pico foi realizado usando uma curva gaussiana de 70%, uma curva Lorentziana de 30% e uma linha de base sigmóide não linear de Tougaard. O pico C1 de carbono residual foi fixado em 284,8 eV para definir a escala da energia de ligação, e a montagem de dados foi realizada usando o software CasaXPS (Casa Software Ltd., UK).

As análises foram realizadas no Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos – Instituto de Física de São Carlos – USP.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de facilitar a interpretação e entendimento dos resultados desse trabalho, os materiais sintetizados serão analisados separadamente conforme as rotas utilizadas.

4.1 Rota 1

Nesta etapa do trabalho foi estudado o efeito da temperatura de reação via rota hidrotérmica nas amostras.

4.1.1 Caracterização por Difração de Raios X

Os resultados da difração de Raios X (DRX) apresentados a seguir, referem-se as caracterizações estruturais dos materiais sintetizados, para investigação da cristalização dos materiais e as possíveis fases cristalinas presentes nas amostras.

De acordo com as análises de DRX realizados para os materiais na forma de pó (Figura 11), foi possível verificar uma evolução de um material amorfo para um material cristalino em função do aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico. Na temperatura de 100 °C (W100), o difratograma apresenta um padrão característico de uma estrutura amorfa. A região de 2θ entre 10° e 40° apresenta um alargamento típico da fase amorfa e possíveis fases hidratadas $H_2W_4O_{13}.nH_2O$, $H_2O_5W.nH_2O$, $H_2O_{13}W_4.nH_2O$, $WO_3.nH_2O$. Nas temperaturas de 150 °C e 200 °C observa-se uma mudança notável a partir da difração de raios-x devido à crescente organização da rede cristalina com conseqüente diminuição da fase amorfa pelo tratamento hidrotérmico. Nessas temperaturas de (150 °C e 200 °C) o WO_3-Ag (W150 e W200) cristalizou em fase majoritária ortorrômbica $WO_3.0,33H_2O$ conforme ficha JCPDS No. 72-0199 (Figura 12).

Os picos de difração das amostras foram comparados quanto à posição angular (2θ) e intensidade com o padrão de difração do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

(WANG et al., 2011) sintetizou nanopartículas de WO_3 pelo tratamento hidrotermal e também obteve a fase ortorrômbica, porém a uma temperatura de 120°C por um tempo de 12 horas pelo processo hidrotérmico.

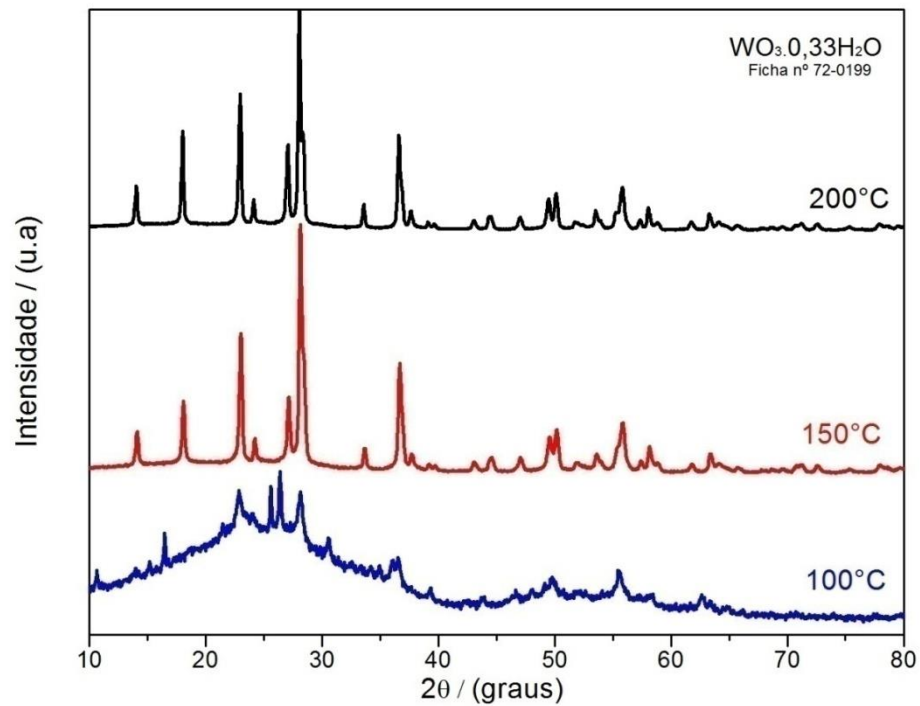
(SWAIN, 2015) sintetizou WO_3 utilizando o método hidrotérmico mantendo a temperatura do reator a 180°C e variando o tempo em 8 h, 12 h, 16 h, 20 h e 24 h, obtendo diferentes fases cristalinas. O padrão de DRX dos pós obtidos mostrou a presença de mistura de fases monoclinica e hexagonal nos tempos menores, sendo que a fase hexagonal pura ocorreu apenas no tempo de 24 h.

Pelos padrões dos difratogramas apresentados, pode-se concluir que a temperatura foi um fator determinante na formação da fase cristalina, já que demonstraram que as condições de síntese foram eficientes na formação do $\text{WO}_3\text{-Ag}$ cristalino a partir de 150°C .

(CASTRO, 2015) também realizou tratamento nessas condições e obteve resultados semelhantes onde as variações na fase cristalina para as estruturas de WO_3 mostram que a síntese hidrotérmica exerce grande influência na obtenção de materiais com diferentes teores de hidratação e estabilização das estruturas cristalinas. Durante o tratamento hidrotérmico os materiais são expostos a elevada temperatura e pressão, onde é esperada a perda de moléculas de água instáveis (adsorvidas na superfície dos materiais e também fracamente ligadas) da estrutura inicial do material precursor. Neste estudo, a presença de peróxido de hidrogênio durante o tratamento hidrotérmico, rota POA, foi responsável pela formação de estruturas cristalinas com diferentes teores de hidratação. Fases hidratadas de WO_3 têm sido reportadas na literatura com diferentes organizações cristalográficas e morfologias.

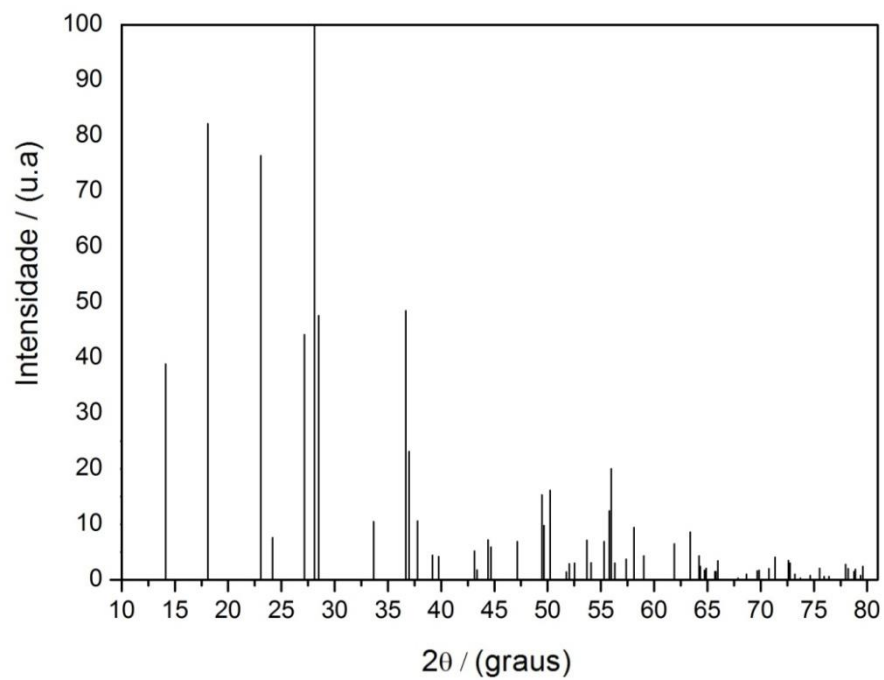
O difratograma da Figura 11 representa a evolução da fase cristalina do $\text{WO}_3\text{-Ag}$ em função da temperatura.

Figura 11 - Difratoograma das amostras sintetizadas com variação de temperatura.



Fonte: autoria própria

Figura 12 - Fase ortorrômbica $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ conforme ficha JCPDS No. 72-0199.



Fonte: autoria própria

4.1.2 Espectroscopia micro-Raman

A espectroscopia micro-Raman foi utilizada com o objetivo de melhor entender as características da fase e ligações do $\text{WO}_3\text{-Ag}$.

A partir dos espectros de micro-Raman obtidos para as amostras da Rota 1, foi possível verificar uma evolução dos modos micro Raman ativos em função da temperatura do reator hidrotérmico.

Para a amostra de 100 °C foram observadas bandas vibracionais alargadas e de baixa intensidade que são atribuídas ao início do ordenamento a curta distância da fase WO_3 ortorrômbica corroborando o resultado do DRX.

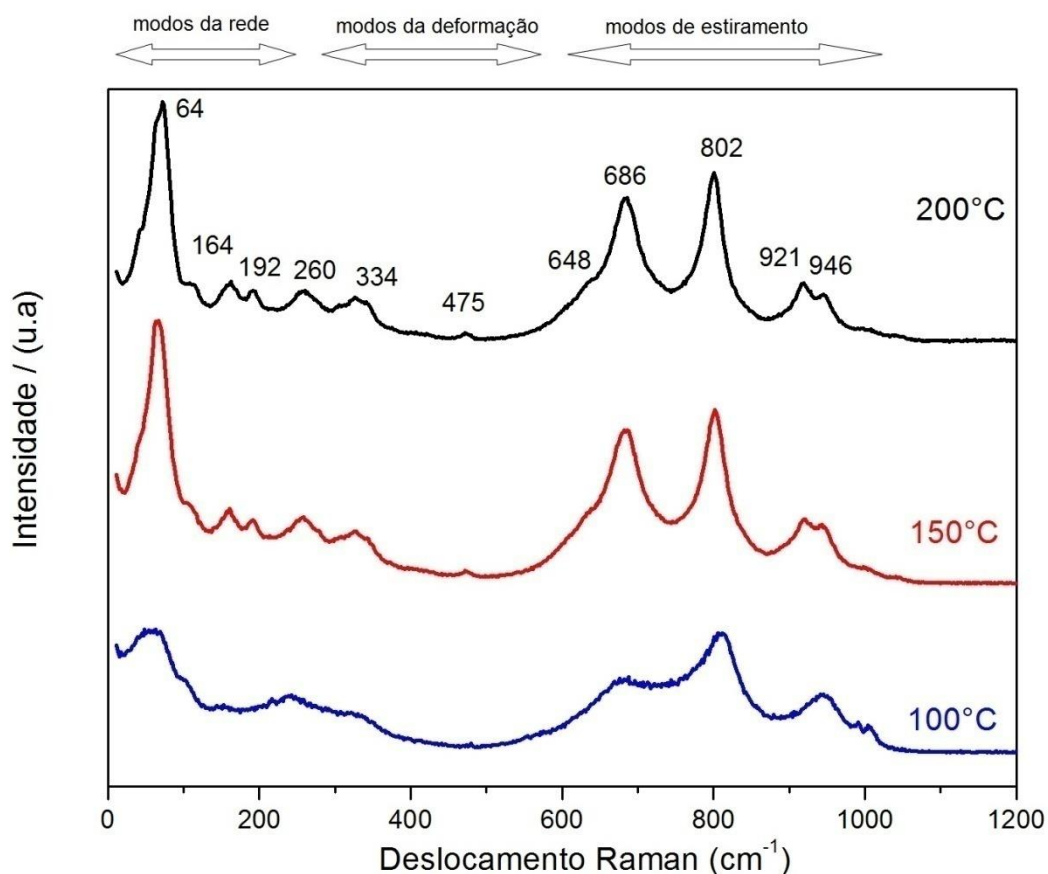
Para as amostras a 150 °C e 200 °C os picos revelaram bandas vibracionais muito similares entre 10 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} . As 2 principais bandas intensas a 802 cm^{-1} e 686 cm^{-1} e o ombro a 648 cm^{-1} são típicos modos Raman do WO_3 cristalino que são atribuídos ao modo de vibração de estiramento W-O-W.

Em menor intensidade são observadas bandas vibracionais entre 260 cm^{-1} e 500 cm^{-1} que se referem à vibração da ligação W-O-W (XU; YIN; LIU, 2014). Nos espectros de micro-Raman, os modos abaixo de 200 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de rede da estrutura do óxido de tungstênio (MOURA, 2014). Bandas a 921 cm^{-1} e 946 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico da ligação W-O e W=O respectivamente (MONTANARI, 2005).

Desta feita os resultados obtidos por micro-Raman confirmam que nas temperaturas de 150 °C e 200 °C ocorreu a formação da fase cristalina $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbica.

A Figura 13 apresenta os espectros micro-Raman das amostras sintetizadas com a variação da temperatura.

Figura 13 - Espectro micro-Raman das amostras sintetizadas com variação de temperatura.



Fonte: autoria própria

4.1.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV - FEG)

Os resultados apresentados a seguir se referem às caracterizações microestruturas dos materiais sintetizados e a evolução do crescimento dos microcristais nas temperaturas de 100 °C, 150 °C e 200 °C.

A micrografia da Figura 14 mostra que a temperatura de 100 °C não é suficiente para a completa cristalização do material, o que está de acordo com os resultados do DRX e micro-Raman. Observa-se a formação de algumas placas e vários aglomerados irregulares.

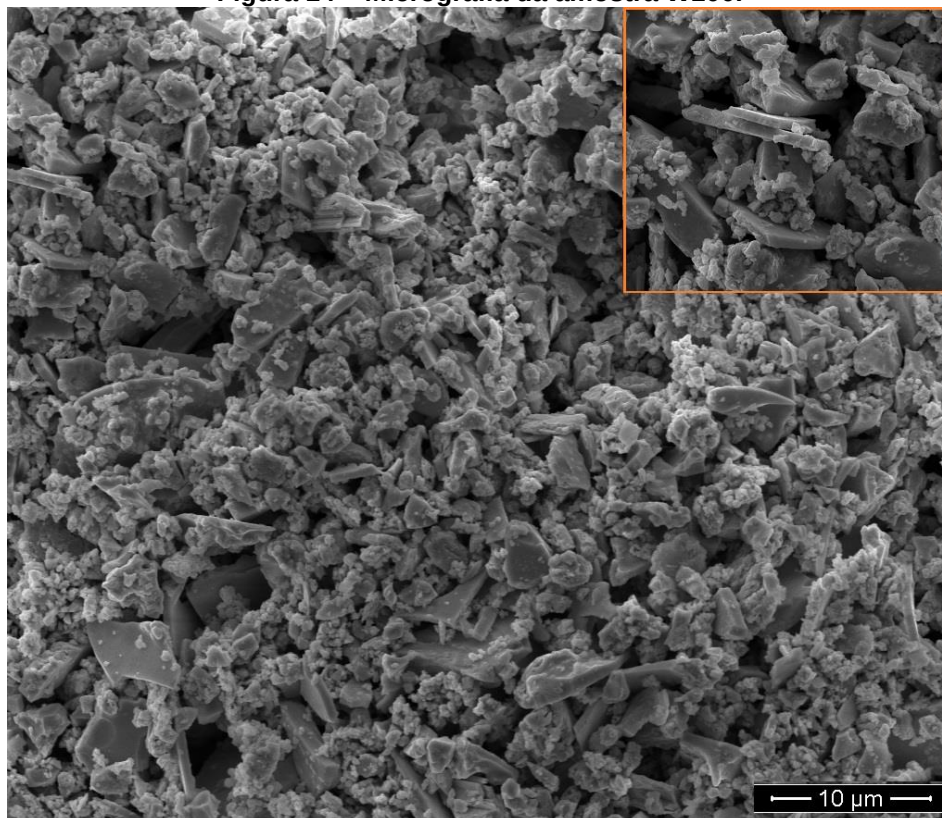
Analisando a Figura 15 é possível observar a evolução do crescimento dos microcristais na forma esférica na temperatura de 150 °C, formado por placas (ver detalhe Figura 15). O tamanho médio dos microcristais foi da ordem de 2,3 µm.

Na Figura 16, para amostra tratada a 200 °C é possível verificar a formação de microcristais na forma esférica. É nítido que a 200 °C os microcristais esféricos são formados por espessas placas auto-montadas. Essa estrutura 3D são comumente reportadas na literatura como “*flower-like*”. O tamanho médio dos microcristais foi da ordem de 2,5 µm. Os tamanhos das partículas foram determinados utilizando o programa Image J.

O trabalho realizado por (SWAIN, 2015) também verificou a formação de microcristais de WO₃ com esse tipo de morfologia após 8h de tratamento hidrotérmico a temperatura de 180 °C.

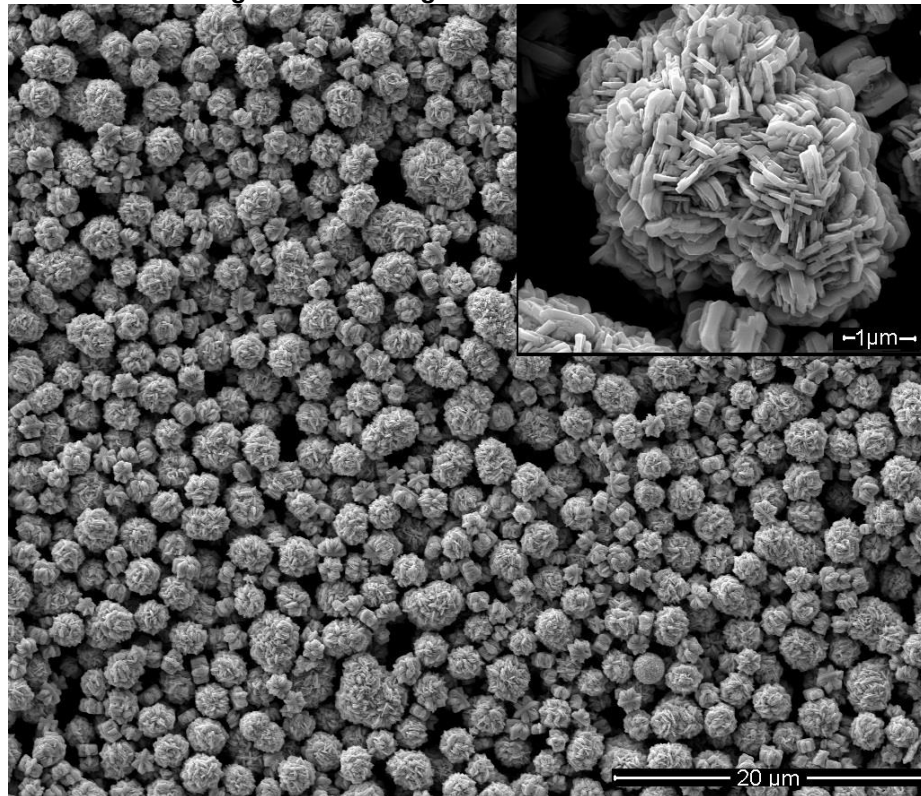
Analisando as imagens de microscopia obtidas, foi possível observar uma evolução durante o processo de cristalização de acordo com o aumento da temperatura, já que houve um crescimento gradativo em função da temperatura e a formação de microcristais em forma de flores (*flower-like*).

Figura 14 – Micrografia da amostra W100.



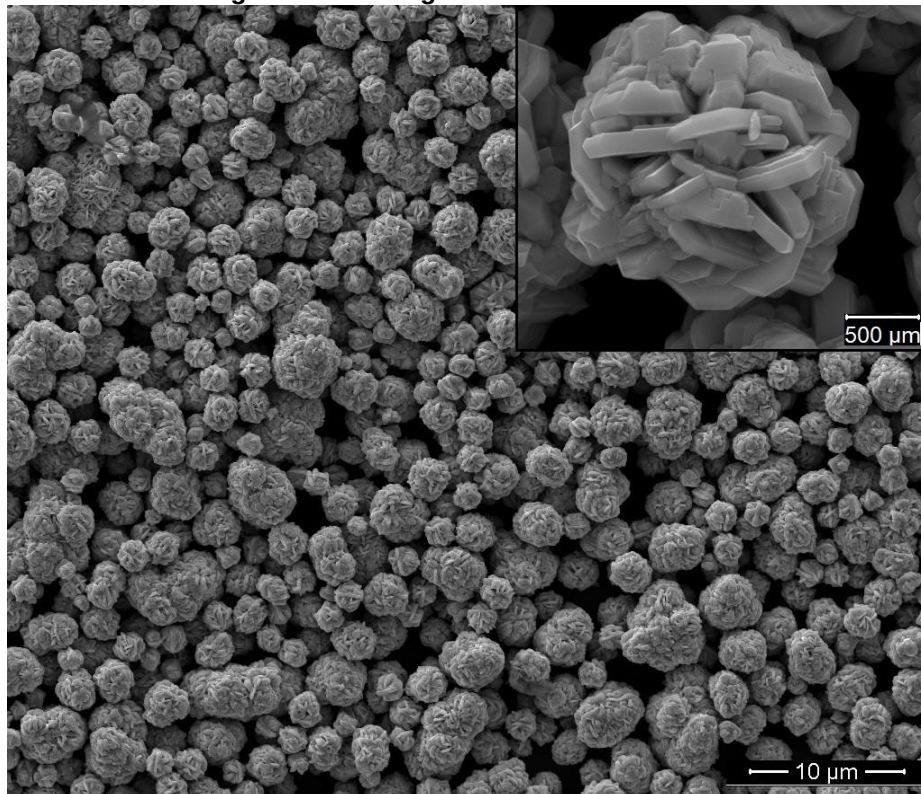
Fonte: autoria própria

Figura 15 - Micrografia da amostra W150.



Fonte: autoria própria

Figura 16 - Micrografia da amostra W200.



Fonte: autoria própria

4.1.4 Caracterização por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)

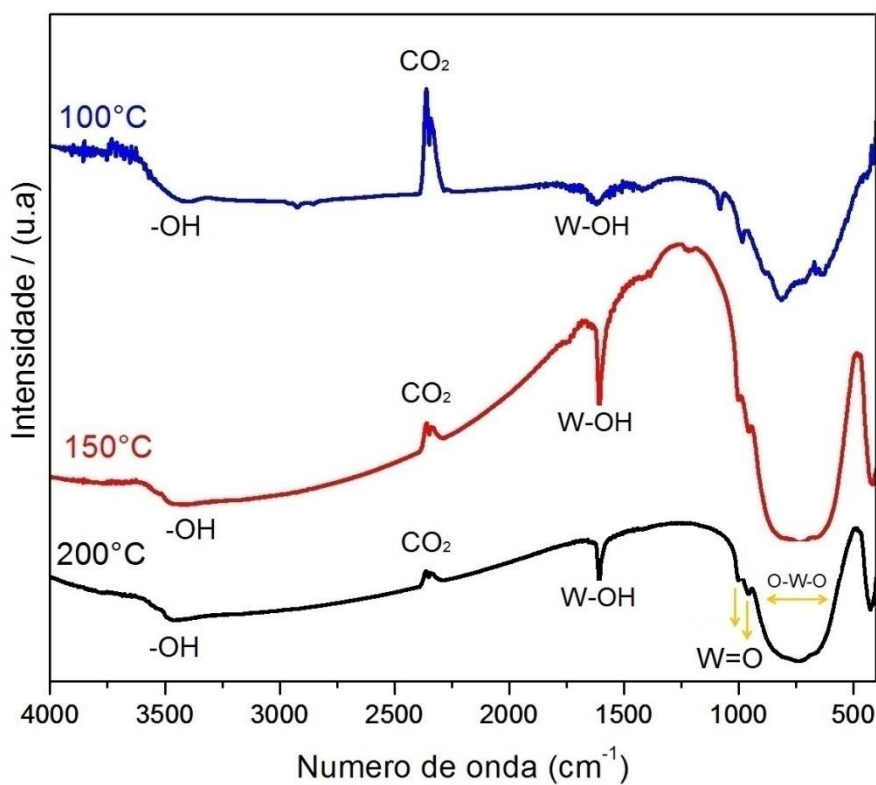
Os grupos funcionais presentes nas amostras após sintetizadas com variação de temperatura foram determinados pela espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), conforme ilustra a Figura 17. A Tabela 7 indica as principais bandas vibracionais e a atribuição de cada região.

O espectro FTIR das amostras mostram bandas vibracionais localizadas em 3494 e 3470 cm^{-1} que são geralmente atribuídas a vibrações de estiramento de -OH e H_2O , enquanto uma banda a 1606 cm^{-1} corresponde a moléculas de água estruturais. As bandas localizadas em 994 e 954 cm^{-1} são atribuídas ao modo de estiramento da ligação terminal $\text{W}=\text{O}$, o que é muito comum para a fase $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbica. Além disso, uma banda muito forte e larga entre 813 e 730 cm^{-1} e um ombro a 665 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações de estiramento O-W-O. O CO_2 identificado é decorrente das próprias condições da análise.

(SWAIN, 2015) Sintetizou o WO_3 via rota hidrotérmica por 24h a 180 °C obtendo os principais modos de vibração a 810 cm^{-1} (W-O-W), vibração a 1640 cm^{-1} devido ao estiramento simétrico da ligação O-H, 1394 cm^{-1} devido à vibração assimétrica da ligação O-H e uma vibração alta a 3415 cm^{-1} atribuída à vibração simétrica das águas superficiais que está ligeiramente ligada à estrutura cristalina.

A Figura 17 representa o FT-IR da rota de síntese das amostras com a variação de temperatura.

Figura 17- Espectro na região do infravermelho das amostras sintetizadas com variação de temperatura.



Fonte: autoria própria

Tabela 7– Bandas vibracionais e atribuição FT-IR.

Bandas Vibracionais	Atribuição FT-IR
665 – 813	W-O-W Estiramento
954 - 994	W=O Estiramento terminal
1466 – 1626	H ₂ O Estrutural
3470 - 3494	O-H Estiramento, H ₂ O

Fonte: autoria própria

4.1.5 Termogravimetria (TG)

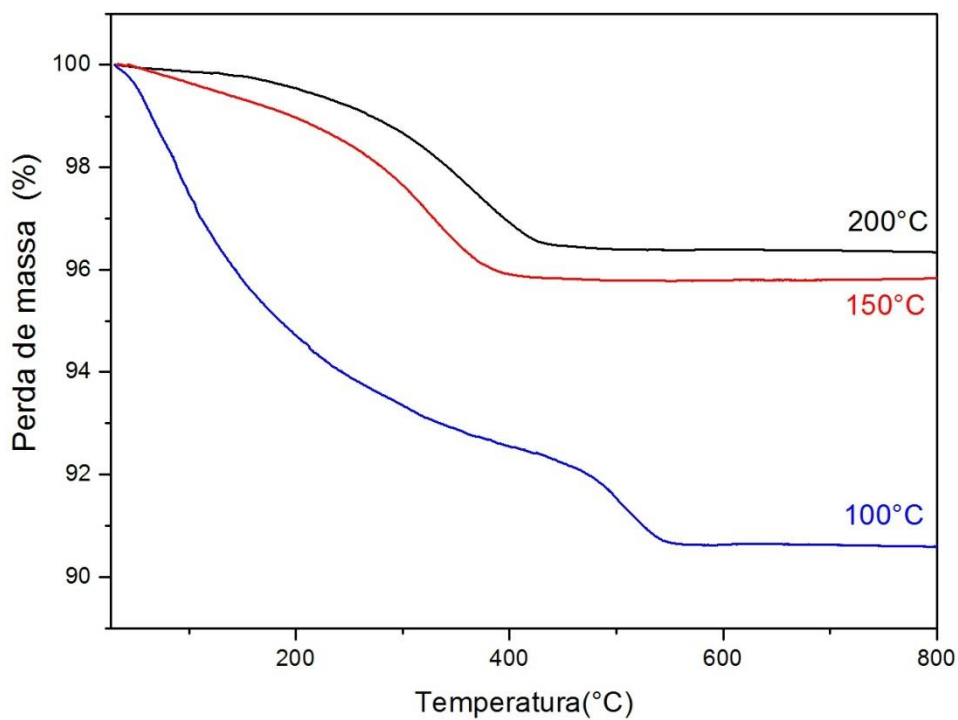
Analizando a Figura 18 que apresenta as curvas TG das amostras sintetizadas com variação de temperatura (100 °C, 150 °C e 200 °C), é possível observar distinto comportamento térmico para as 3 amostras.

Na amostra W100 (100 °C), a 1ª perda de massa teve início na temperatura de 30°C e se estendeu até 420 °C observando uma perda de 6,82% da massa inicial. A 2ª perda de massa teve início após a temperatura de 420 °C e se estendeu até 550 °C observando uma perda de mais 1,6% da massa, totalizando em uma perda total de 8,42% da massa inicial. As perdas de massa são relacionadas a liberação de moléculas de água de cristalização e adsorvidas devido a forte hidratação da amostra.

Na amostra W150 (150 °C) é possível observar que a perda de massa teve início na temperatura de 30 °C e se estendeu até 353 °C observando uma perda de 3,52% da massa inicial. Na amostra W200 (200 °C) é possível observar que a perda de massa teve início na temperatura de 30 °C e se estendeu até 417 °C observando

uma perda de 3,34% da massa inicial. Essas perdas de massa são relacionadas à liberação de moléculas de água de cristalização e adsorvidas.

Figura 18 - Termogravimetria das amostras W100, W150, e W200.



Fonte: autoria própria

4.2 Rota 2

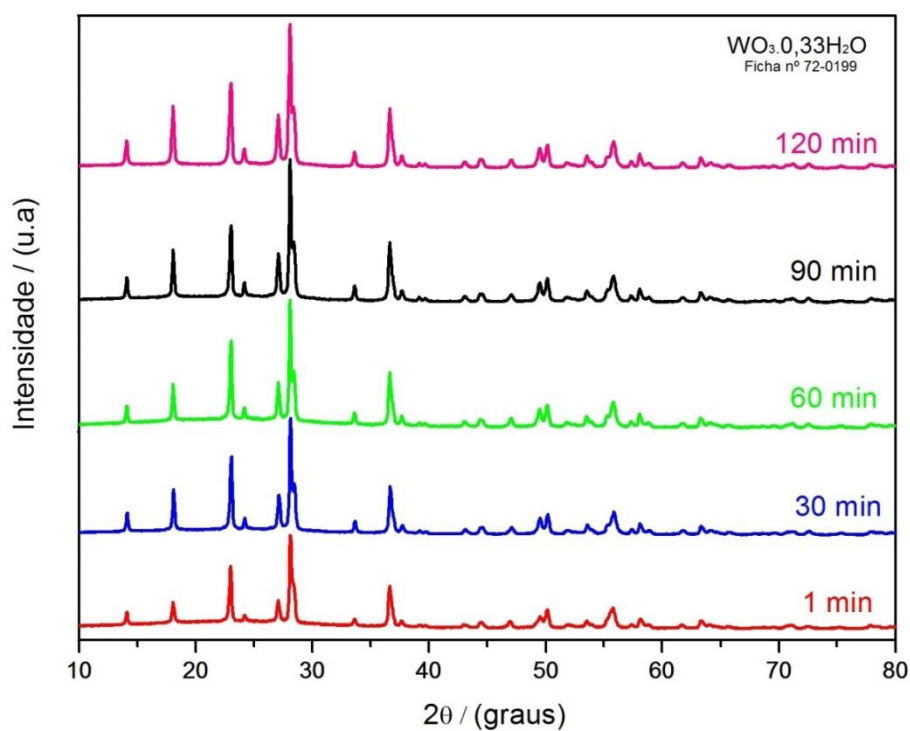
Nesta etapa do trabalho foi estudado o efeito do tempo de reação via rota hidrotérmica nas amostras.

4.2.1 Caracterização por Difração de Raios X

De acordo com a análise de DRX realizado para os materiais na forma de pó foi possível verificar que não ocorreu mudança da fase cristalina de acordo com o tempo utilizado, já que a mesma fase é encontrada em todas as amostras com tempos distintos no método hidrotermal (Figura 19). Nos tempos (1 min, 30 min, 60 min, 90 min e 120 min) há formação da fase cristalina com ordenamento periódico a longa distância, onde o $\text{WO}_3\text{-Ag}$ cristalizou em fase majoritária ortorrômbica $\text{WO}_3\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ conforme ficha JCPDS No. 72-0199 (Figura 20), porém observa-se que para o tempo de 1 minuto os picos de difração apresentam menor intensidade comparada com os tempos maiores. Além disso, o pico de difração centrado a $28,38^\circ$ (característico da fase ortorrômbica) está bem resolvido para os tempos maiores de tratamento hidrotérmico conforme detalhe mostrado na Figura 21.

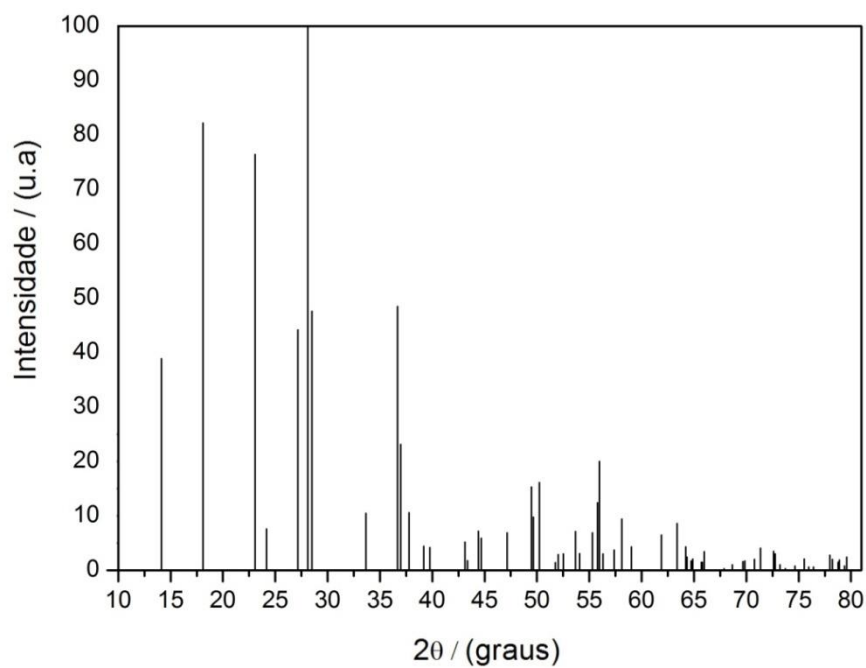
O difratograma da Figura 19 representa o $\text{WO}_3\text{-Ag}$ em função do tempo utilizado no método hidrotermal. Temperatura fixa em 200°C .

Figura 19 - Difratoograma das amostras sintetizadas com variação do tempo.



Fonte: autoria própria

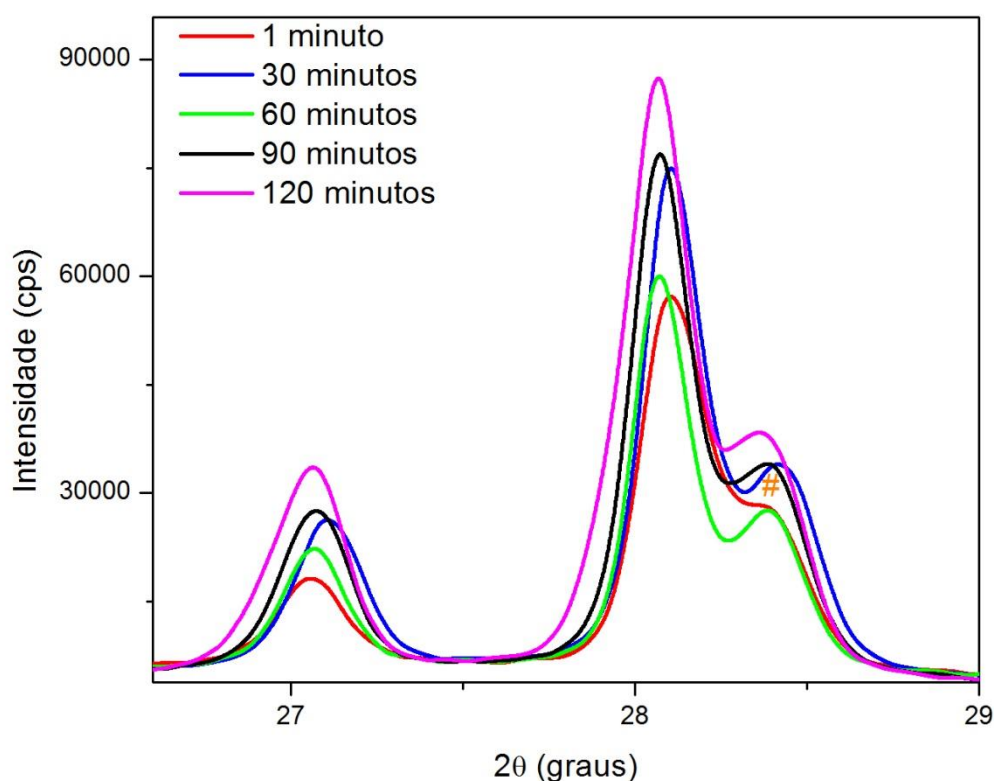
Figura 20 - Fase ortorrômbica $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ conforme ficha JCPDS No. 72-0199.



Fonte: autoria própria

O difratograma da Figura 21 representa o detalhe do pico de difração centrado em $28,38^\circ$ (característico da fase ortorrômbica) do $\text{WO}_3\text{-Ag}$ em função do tempo utilizado no método hidrotérmico.

Figura 21 – Difratograma com detalhe do pico 28,38.



Fonte: autoria própria

4.2.2 Espectroscopia micro-Raman

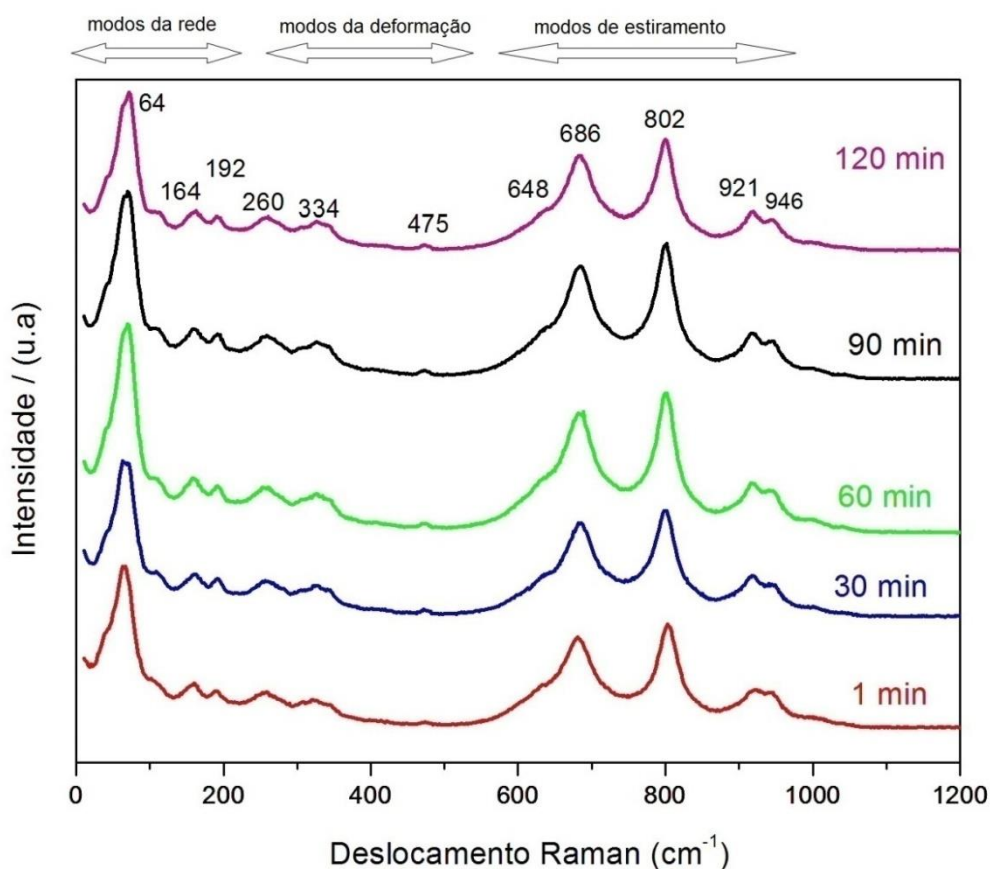
Para corroborar o estudo de cristalização do $\text{WO}_3\text{-Ag}$ em função do tempo do tratamento hidrotérmico a espectroscopia micro-Raman foi utilizada.

A partir dos espectros de micro-Raman obtidos para as amostras da Rota 2, foi possível verificar nas amostras, bandas com maior intensidade nas frequências em 802 cm^{-1} e 686 cm^{-1} e o ombro a 648 cm^{-1} que são típicos modos Raman do WO_3 cristalino atribuídos ao modo de vibração de estiramento W-O-W. Em menor intensidade são observadas bandas vibracionais em 260 cm^{-1} e 500 cm^{-1} que se

referem à vibração da ligação W-O-W (XU; YIN; LIU, 2014). Nos espectros de micro-Raman os modos abaixo de 200 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de rede da estrutura do óxido de tungstênio (MOURA, 2014). Bandas a 921 cm^{-1} e 946 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico da ligação W-O-W e W=O respectivamente (MONTANARI, 2005). Apesar dos diferentes tempos de tratamento hidrotérmico a 200 °C , os espectros micro-Raman foram bastante similares para todas as amostras (Figura 22). Entretanto uma análise detalhada para a região entre 900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} apresentou distinto comportamento dos modos Raman.

Fica evidente que as bandas vibracionais no tempo de 1 minuto aparecem em menor intensidade que os tempos maiores e o desdobramento para os dois modos não estão bem resolvidos conforme mostra a Figura 23 em detalhe, bandas entre 900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , o que está de acordo com os resultados obtidos no DRX. A Figura 22 apresenta os espectros micro-Raman das amostras sintetizadas com a variação do tempo utilizado no método hidrotérmico.

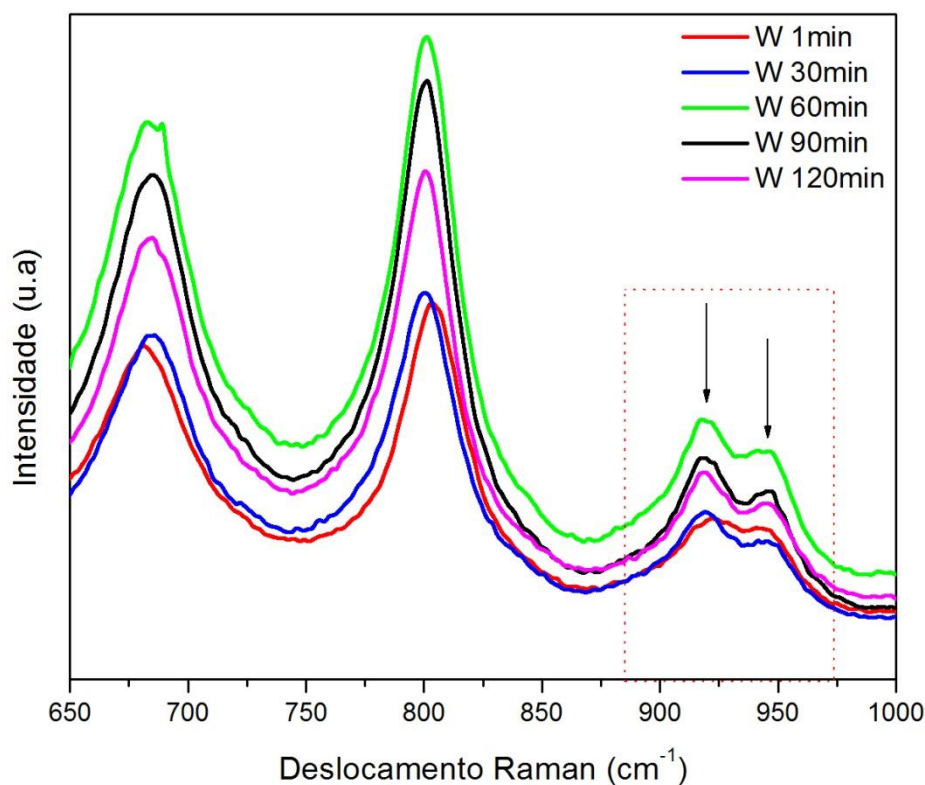
Figura 22 - Espectro micro-Raman das amostras sintetizadas com variação do tempo.



Fonte: autoria própria

A Figura 23 apresenta o detalhe das bandas entre 900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} dos espectros micro-Raman das amostras sintetizadas com a variação do tempo utilizado no método hidrotermal.

Figura 23 - Espectro micro-Raman com detalhe nas bandas entre 900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} .



Fonte: autoria própria

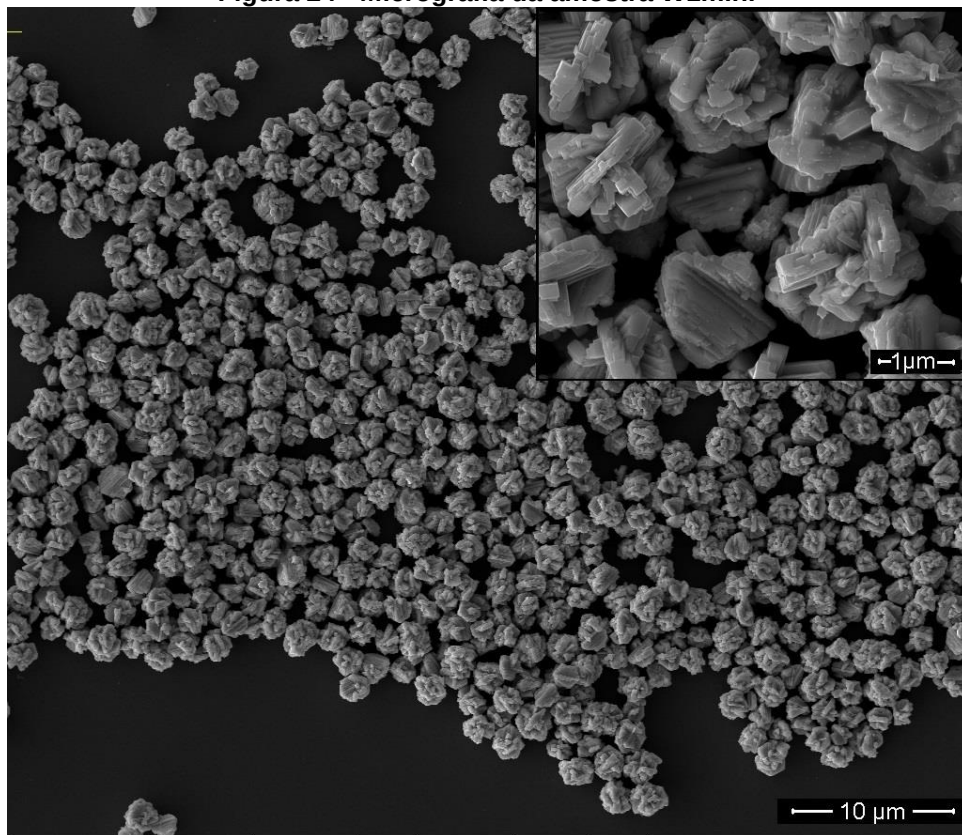
4.2.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV - FEG)

Com a Microscopia Eletrônica de Varredura foi possível verificar a formação de microcristais e a evolução do crescimento nos tempos (1 min, 30 min, 60min, 90 min e 120 min), como mostram as Figuras 24 a 28.

Analisando as imagens de microscopia, foi possível observar que os microcristais para o tempo de 1 minuto (Figura 24) são de formato esférico. Esses microcristais em crescimento apresentam um tamanho médio na ordem de $2,0\text{ }\mu\text{m}$ e basicamente são formados por montagem de placas e blocos irregulares.

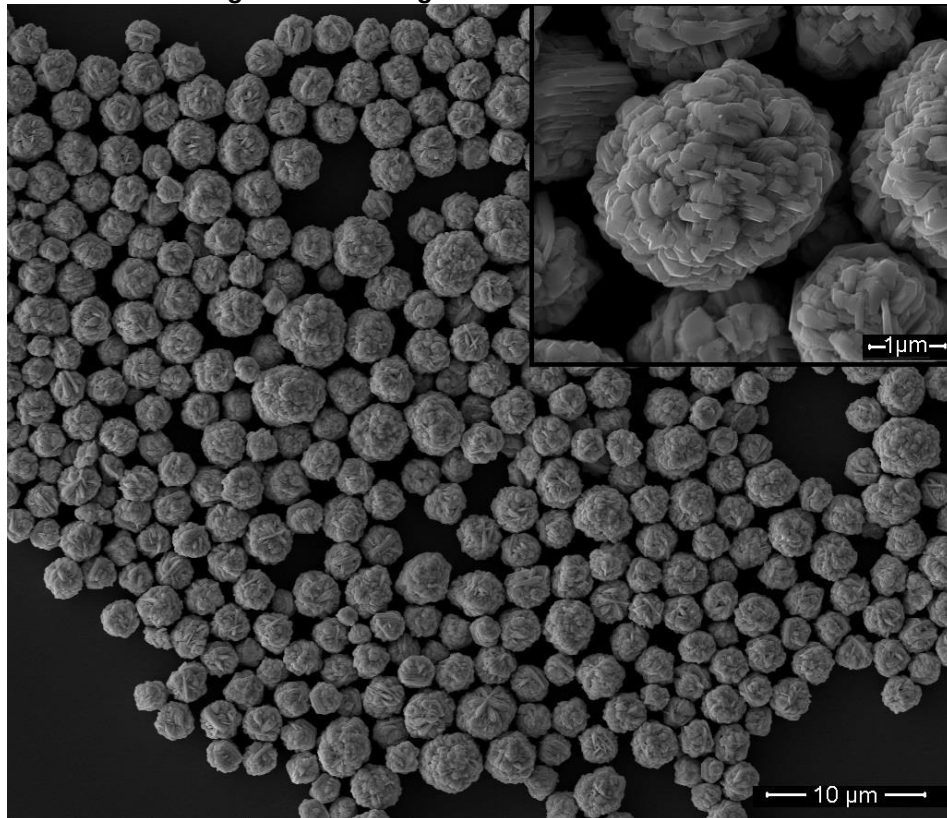
As micrografias das Figuras 25 a 28 mostram a cristalização do material em tempos maiores, sendo possível observar a formação de microcristais na forma esférica auto-montadas por pequenos blocos irregulares (*self-assembly hierarchical architectures*) com tamanho médio na ordem de $2,5\ \mu\text{m}$. Analisando as imagens de microscopia, foi possível observar uma evolução durante o processo de cristalização de acordo com o aumento do tempo do tratamento hidrotérmico. Os tamanhos médios dos microcristais foram determinados utilizando o programa Image J.

Figura 24 - Micrografia da amostra W1min.



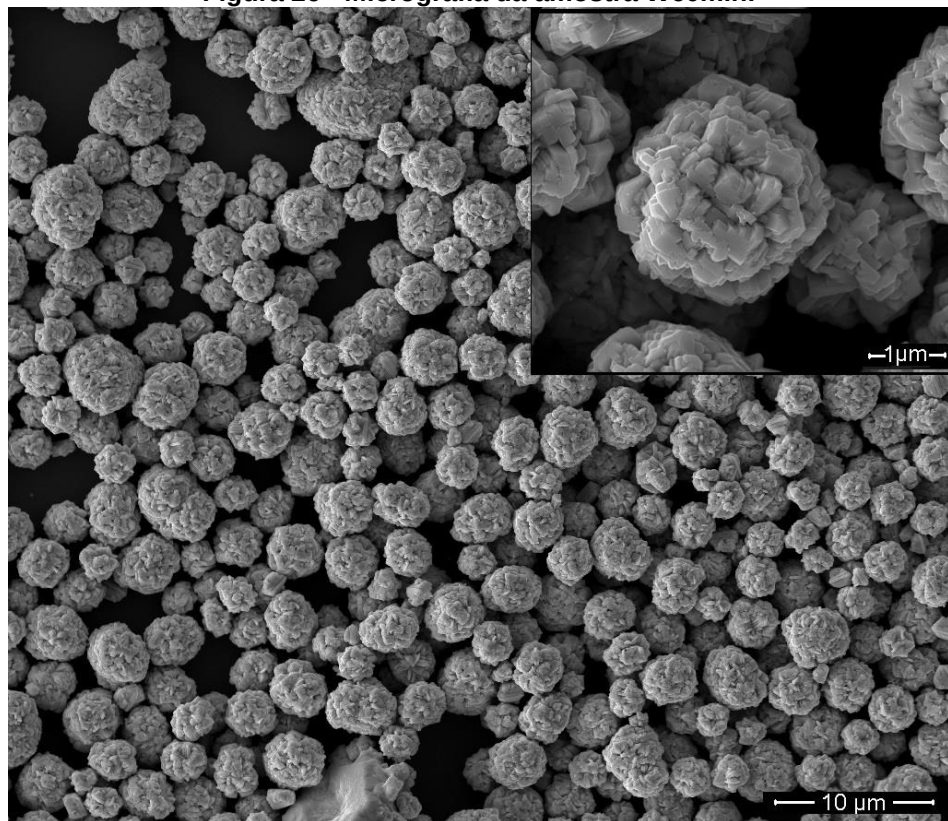
Fonte: autoria própria

Figura 25 - Micrografia da amostra W30min.



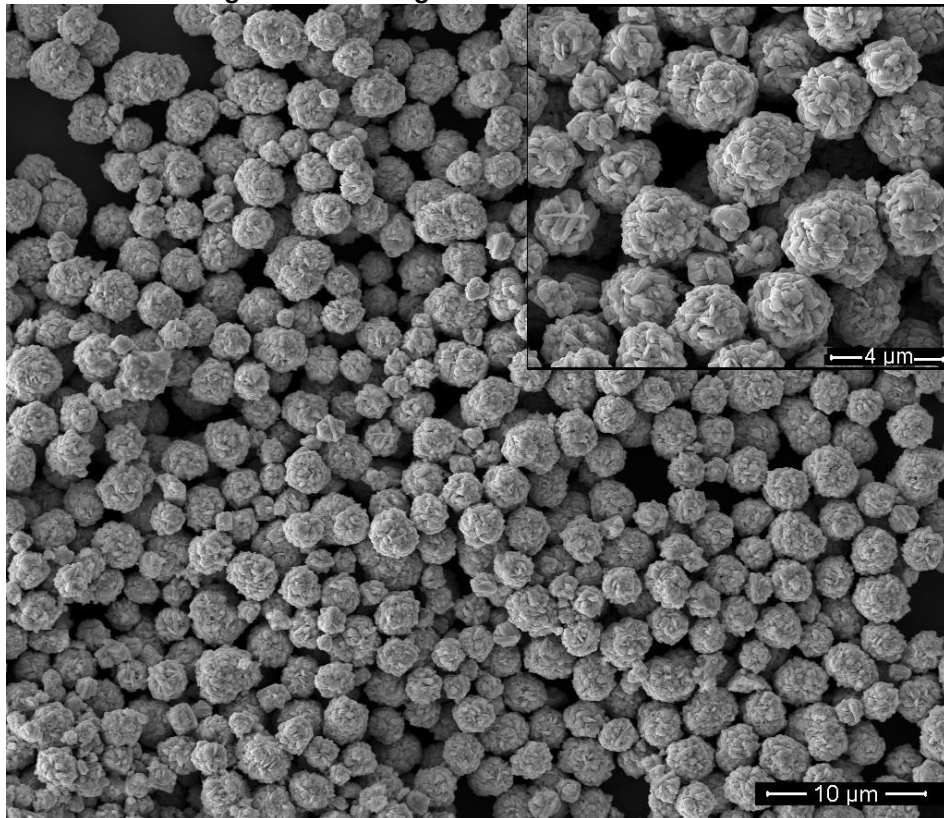
Fonte: autoria própria

Figura 26 - Micrografia da amostra W60min.



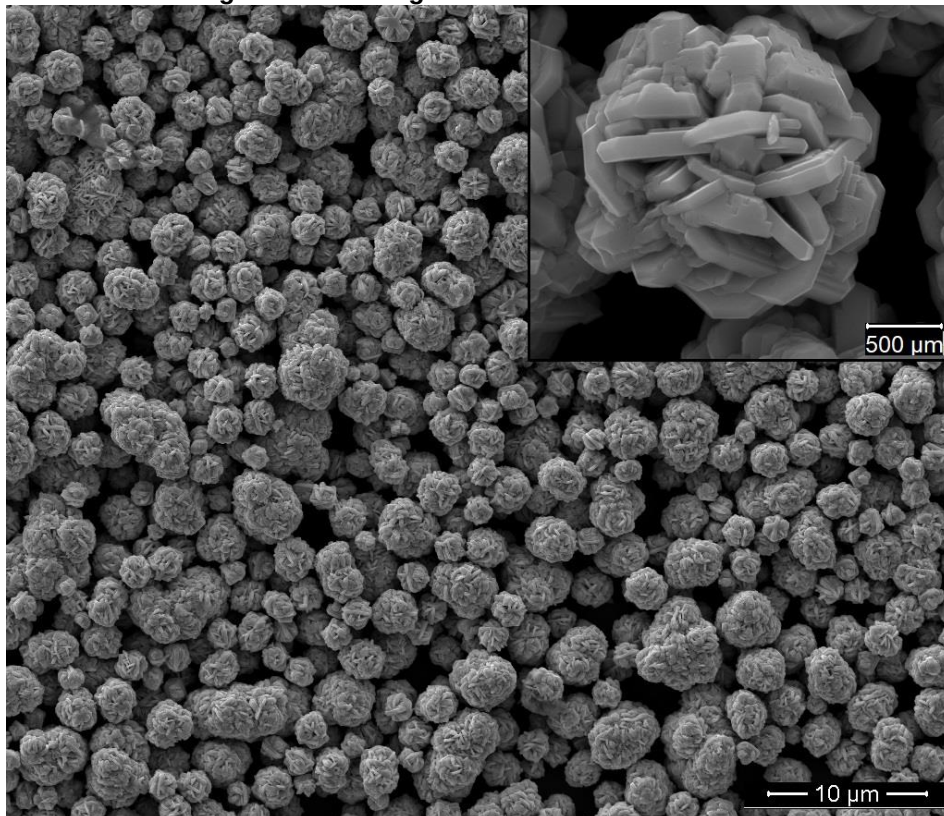
Fonte: autoria própria

Figura 27 - Micrografia da amostra W90min.



Fonte: autoria própria

Figura 28 - Micrografia da amostra W120min.



Fonte: autoria própria

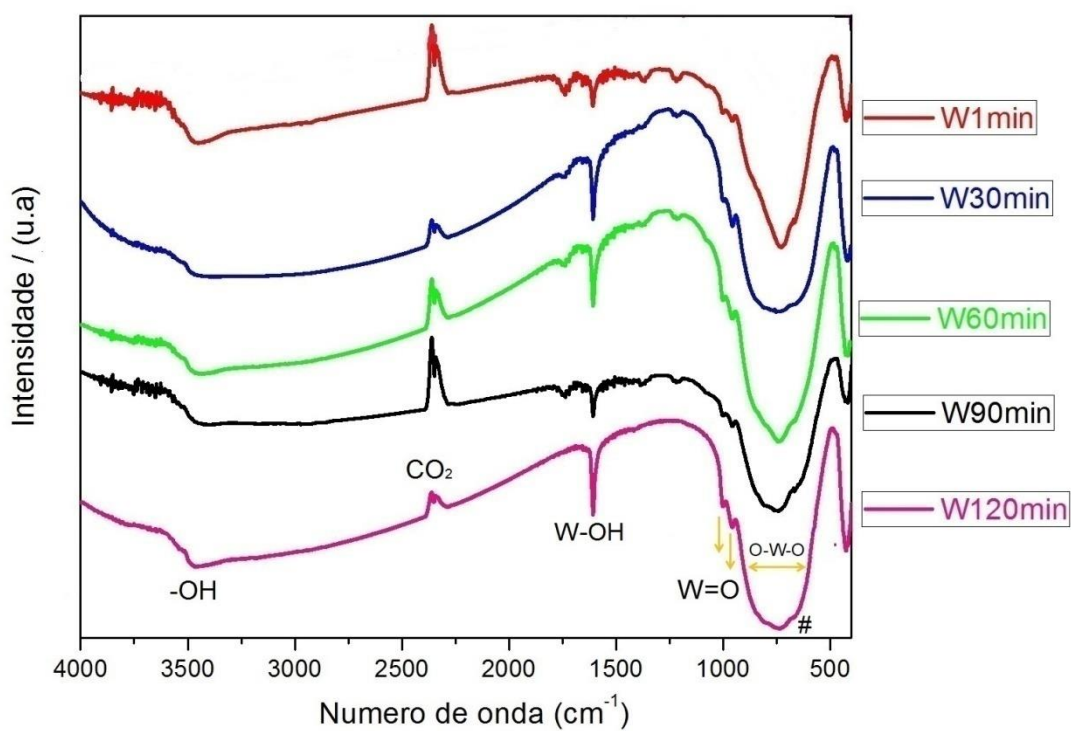
4.2.4 Caracterização por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)

Os grupos funcionais presentes nas amostras sintetizadas com variação de tempo foram determinados pela espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), conforme ilustra a Figura 29. A Tabela 7 apresentada anteriormente (ver seção 4.1.4) indica as principais bandas vibracionais e a atribuição de cada região.

O espectro FTIR das amostras mostram bandas vibracionais localizadas em 3494 e 3470 cm^{-1} que são geralmente atribuídas a vibrações de estiramento de -OH e H_2O , enquanto uma banda a 1606 cm^{-1} corresponde a moléculas de água estruturais. As bandas localizadas em 994 e 954 cm^{-1} são atribuídas ao modo de estiramento da ligação do terminal W=O , o que é muito comum para a fase $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbica. Além disso, uma banda muito forte e larga entre 813 e 730 cm^{-1} e um ombro a 665 cm^{-1} (representado na Figura 29 por #) pode ser atribuída a vibrações de estiramento O-W-O. Analisando o FT-IR da Figura 29 observa-se que no tempo 1 minuto, essas bandas não estão completamente definidas. Esse resultado confirma as análises anteriores por DRX e micro-Raman, onde se fez necessário um tempo de 120 minutos para uma melhor cristalização da fase $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbica.

A Figura 29 representa o FT-IR da rota de síntese das amostras com a variação de tempo.

Figura 29 - Espectro na região do infravermelho das amostras sintetizadas com variação do tempo.



Fonte: autoria própria

4.3 Rota 3

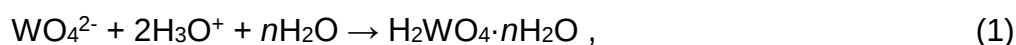
Nesta etapa do trabalho foi estudado o efeito da quantidade de Ag nas amostras.

4.3.1 Caracterização por Difração de Raios X

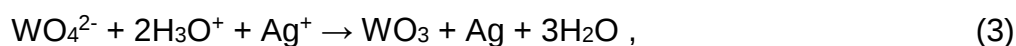
Os padrões de difração de raios X foram analisados para investigar o grau de cristalinidade e a transformação de fase do produto final derivado do tratamento hidrotermal de WO_3 a 200°C durante 2 h na presença de diferentes quantidades de Ag. A Figura 30 mostra o DRX de quatro amostras (W0Ag, W1Ag, W5Ag e W10Ag) preparadas na presença de 0, 1, 5 e 10% em peso de Ag. Todos os principais picos no DRX são intensos e estreitos, sugerindo que as amostras sintetizadas possuíam alta qualidade cristalográfica (ver ficha JCPDS Figuras 31 e 32). Além disso, não foram detectados sinais significativos de prata ou seus compostos de óxido, provavelmente por causa da quantidade relativamente baixa e do tamanho muito pequeno das nanopartículas de Ag. Na verdade, parte da prata não reagida pode ter sido removida durante o processo de lavagem e resultados similares foram relatados na literatura (GHOSH et al., 2015; ZHU et al., 2016). Todos os picos de difração no DRX das amostras W0Ag e W1Ag podem ser indexados exclusivamente pela fase ortorrômbica $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ com parâmetros de rede de $a = 7.342 \text{ \AA}$, $b = 12.552 \text{ \AA}$ e $c = 7.695 \text{ \AA}$ conforme ficha JCPDS No. 72-0199 (Figura 31). No entanto, os padrões DRX mostram que a fase hexagonal torna-se gradualmente dominante com o aumento da quantidade de Ag. Além disso, observou-se uma mistura de fases ortorrômbica (representada na Figura 30 por #) e hexagonal para amostra W5Ag. Para amostra W10Ag a fase hexagonal foi majoritária do tipo WO_3 . Foram encontrados parâmetros de rede de $a = 7.781 \text{ \AA}$ e $c = 3.808 \text{ \AA}$ conforme ficha JCPDS No. 33-1387 (Figura 32) e uma forte direção de crescimento preferencial ao longo do eixo c [001] para a amostra W10Ag, claramente indicado pelo padrão DRX na Figura 30d. Essas mudanças na estrutura do cristal indicam que a quantidade de Ag desempenhou um papel importante na transformação de fase, grau de hidratação e estabilização do tipo de estrutura do cristal. Portanto, pode-se concluir que as diferentes fases de $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foram geradas à medida que a quantidade de Ag na

solução de crescimento hidrotérmico foi gradualmente aumentada. (BALÁZSI; PFEIFER, 2002) também demonstraram que o grau de desidratação do óxido de tungstênio hidratado é muito sensível à quantidade de íons de sódio durante o tratamento hidrotermal. Esta observação também é suportada por diferentes trabalhos, o que sugeriu que o grau de hidratação, morfologia e estrutura do cristal do óxido de tungstênio são muito sensíveis à concentração de soluções precursoras tais como HCl, NH₄Cl, NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, Li₂SO₄ e Na₂SO₄ (BAI et al., 2014; GU et al., 2005; MARQUES et al., 2015).

Uma possível explicação dessas observações é apresentada da seguinte maneira. Os íons de prata alteraram o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais de WO₃, resultando na diminuição e/ou ausência de ligações de hidrogênio inter-estrutural entre as camadas de WO₃ (hidratada) durante a rota hidrotérmica. Na ausência de Ag, os processos de dissolução e recristalização da solução precursora de ácido peroxopolitungstico ocorreram naturalmente nas mesmas condições hidrotermais (equações 1 e 2):



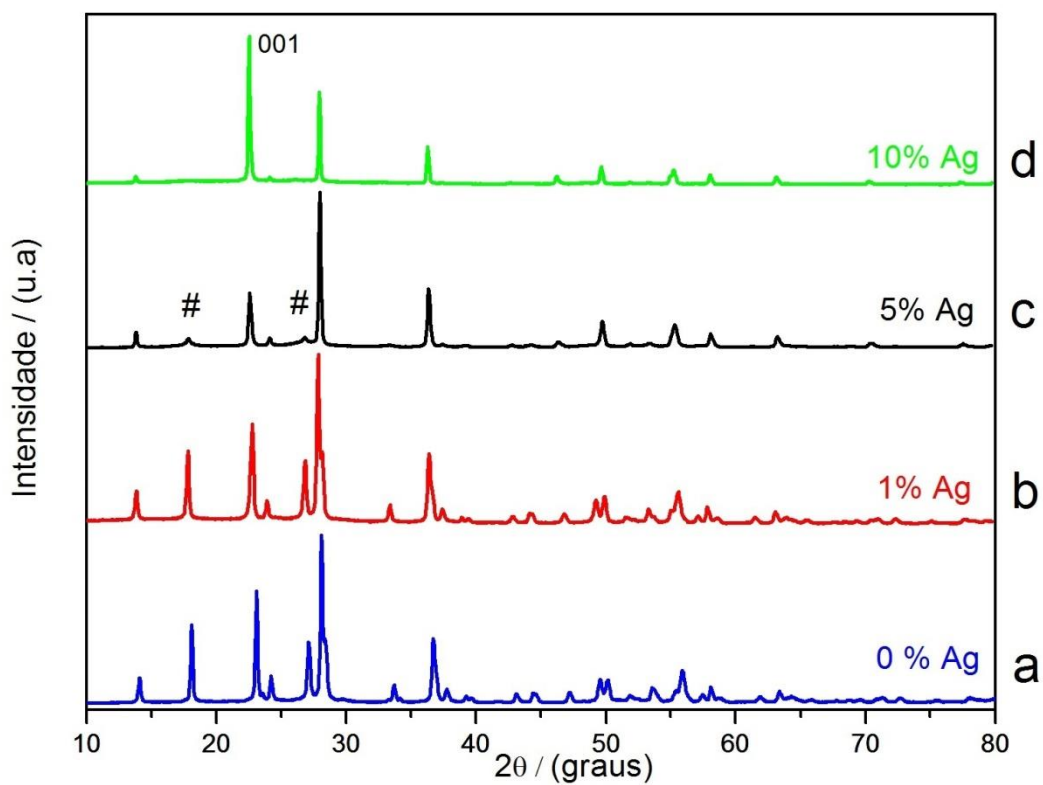
Quando o sal inorgânico AgNO₃ foi adicionado à solução de crescimento hidrotérmico, os íons Ag⁺ alteraram o ambiente de crescimento dos blocos de construção iniciais WO₄²⁻ e H₃O⁺ na solução de precursor de ácido peroxopolitungstico. Além disso, a interação entre íons Ag⁺ e blocos de construção WO₄²⁻ na solução de crescimento hidrotérmico resultou na transferência de elétrons para Ag⁺ e liberação de moléculas de água (equações 3 e 4):



Esse processo dinâmico levou a uma estrutura nova e estável, a saber, o óxido de tungstênio anidro hexagonal (ver Figura 30d).

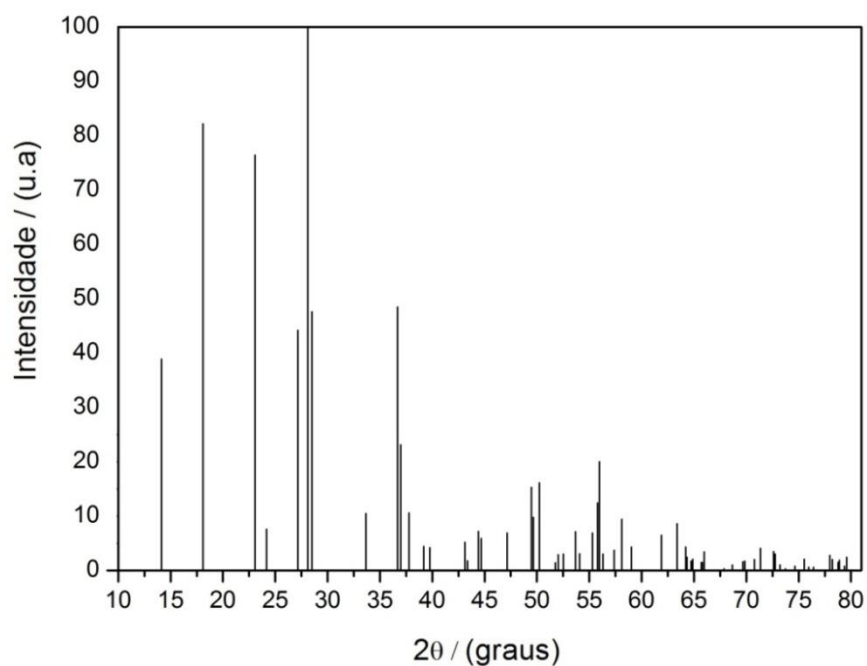
O difratograma da Figura 30 representa o $\text{WO}_3\text{-Ag}$ com quantidade diferente de Ag após tratamento hidrotermal a 200 °C durante 2 h.

Figura 30 - Difratograma das amostras sintetizadas com variação da concentração de Ag.



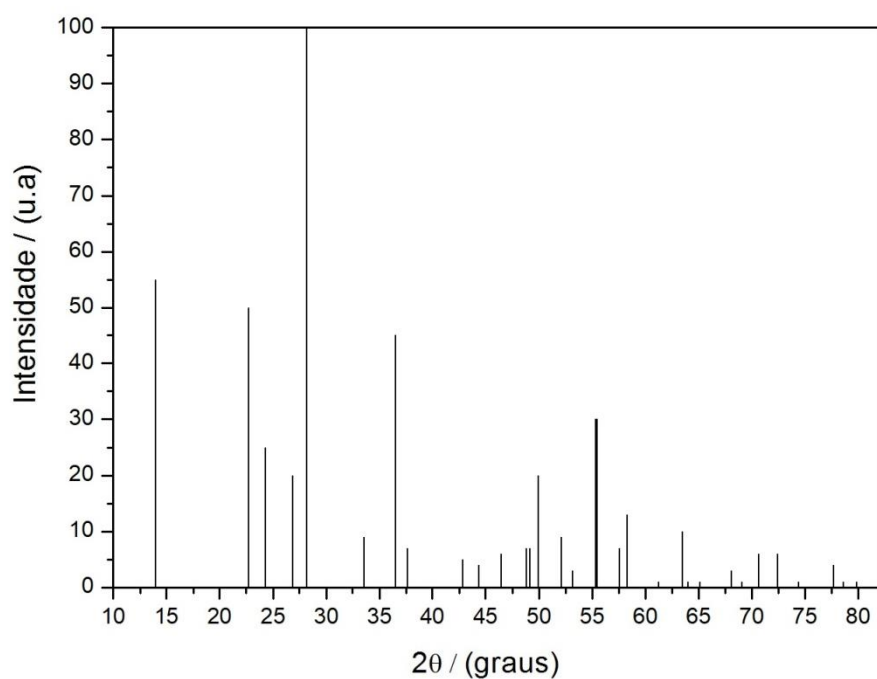
Fonte: autoria própria

Figura 31 - Fase ortorrômbica $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ conforme ficha JCPDS No. 72-0199. Amostra a e b da Figura 30.



Fonte: autoria própria

Figura 32 - Fase hexagonal WO_3 conforme ficha JCPDS No. 33-1387. Amostra c e d da Figura 30.



Fonte: autoria própria

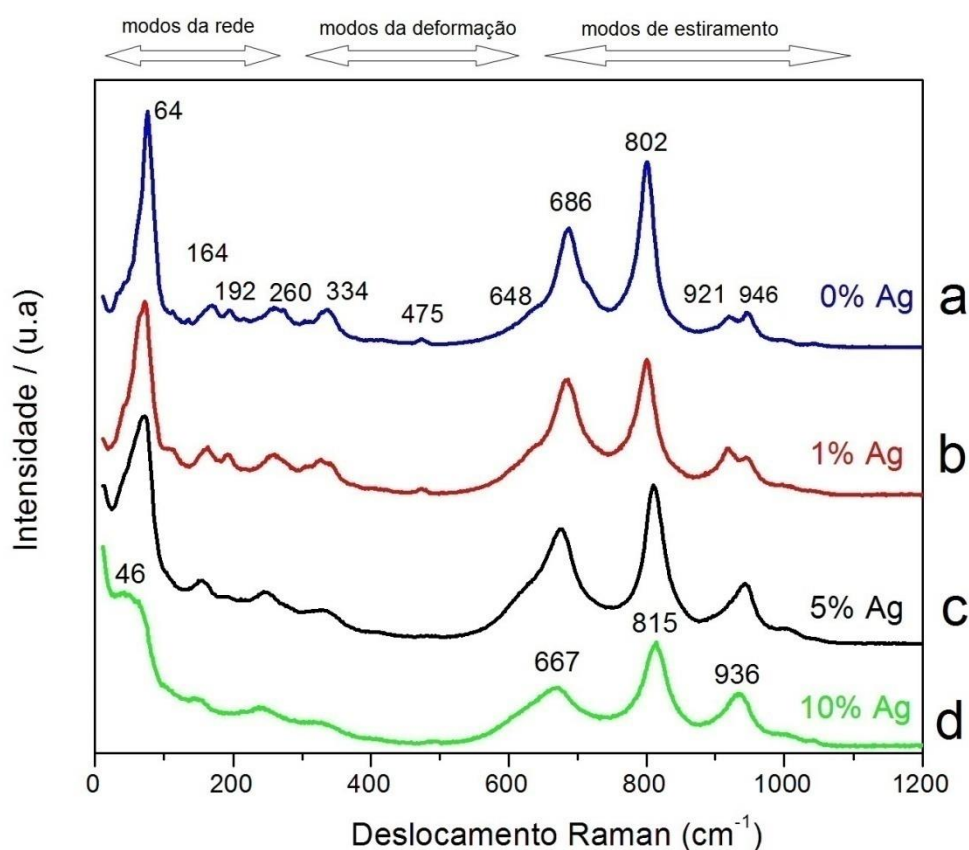
4.3.2 Espectroscopia micro-Raman na forma de pó

A espectroscopia micro-Raman também foi realizada para investigar a transformação de fase de $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbico para WO_3 hexagonal nas amostras W0Ag, W1Ag, W5Ag e W10Ag. Os espectros de todas as amostras de óxido de tungstênio cristalino podem ser divididos em quatro regiões principais: acima de 900 cm^{-1} , entre 900 e 600 cm^{-1} , entre 400 e 200 cm^{-1} e abaixo de 200 cm^{-1} (DANIEL et al., 1987; DIRANY et al., 2016; GOTIĆ et al., 2000). Conforme ilustrado na Figura 32, os espectros Raman das amostras W0Ag e W1Ag mostram a formação da fase cristalina ortorrômbica $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$. As bandas de pequena intensidade em 946 e 921 cm^{-1} correspondem a vibrações de estiramento das ligações $\text{W}=\text{O}$ e $\text{W}-\text{O}$, respectivamente (INGHAM; CHONG; TALLON, 2005). As bandas localizadas em 802 e 685 cm^{-1} podem ser atribuídas a vibrações de estiramento de $\text{O}-\text{W}-\text{O}$, enquanto o ombro fraco a 629 cm^{-1} pode ser atribuído à vibração de átomos de oxigênio em ponte (DÍAZ-REYES et al., 2008). O pico fraco em 470 cm^{-1} pode estar associado à vibração de moléculas de água. Os modos micro-Raman localizados em torno de 334 e 260 cm^{-1} são originados devido as vibrações $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ (RAJAGOPAL et al., 2009). Além disso, as bandas localizadas em torno de 192 , 164 e 64 cm^{-1} são atribuídas às vibrações da rede (ACHARYYA; GHOSH; BAL, 2015; DANIEL et al., 1987). As amostras W5Ag e W10Ag apresentaram bandas espectrais distintas, sugerindo uma mudança estrutural local. Após a comparação dos modos de vibração de estiramento, deformação e rede das amostras W0Ag, W1Ag, W5Ag e W10Ag, os números de vibrações foram deslocados para valores mais altos e mais baixos à medida que o conteúdo de Ag aumentou. Por exemplo, os principais modos de vibração localizados em 802 , 686 e 64 cm^{-1} para a fase ortorrômbica $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ da amostra W0Ag foram deslocados para 815 , 667 e 46 cm^{-1} no espectro da amostra W10Ag. Essas bandas são características da fase cristalina hexagonal WO_3 . Curiosamente, os aumentos nas quantidades de Ag (amostras W5Ag e W10Ag) geraram mudanças na região caracterizadas por vibrações de estiramento das ligações $\text{W}=\text{O}$ e $\text{W}-\text{O}$. Os modos Raman da fase cristalina ortorrômbica $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ localizados a 946 cm^{-1} e 921 cm^{-1} (Figuras 33a e 33b) sobrepuseram e uma única banda surgiu a

aproximadamente 936 cm^{-1} para as amostras W5Ag e W10Ag (Figuras 33c e 33d). Estes resultados confirmam a presença da fase hexagonal WO_3 (Figuras 33c e 33d). Modos vibracionais semelhantes também foram relatados por (SINGH et al., 2017).

Portanto, ambos os resultados de micro Raman e DRX confirmam a conversão da fase cristalina ortorrômbica $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ para estrutura cristalina hexagonal WO_3 com o aumento do conteúdo do teor de prata.

Figura 33 - Espectro micro-Raman das amostras sintetizadas com variação da concentração de Ag.



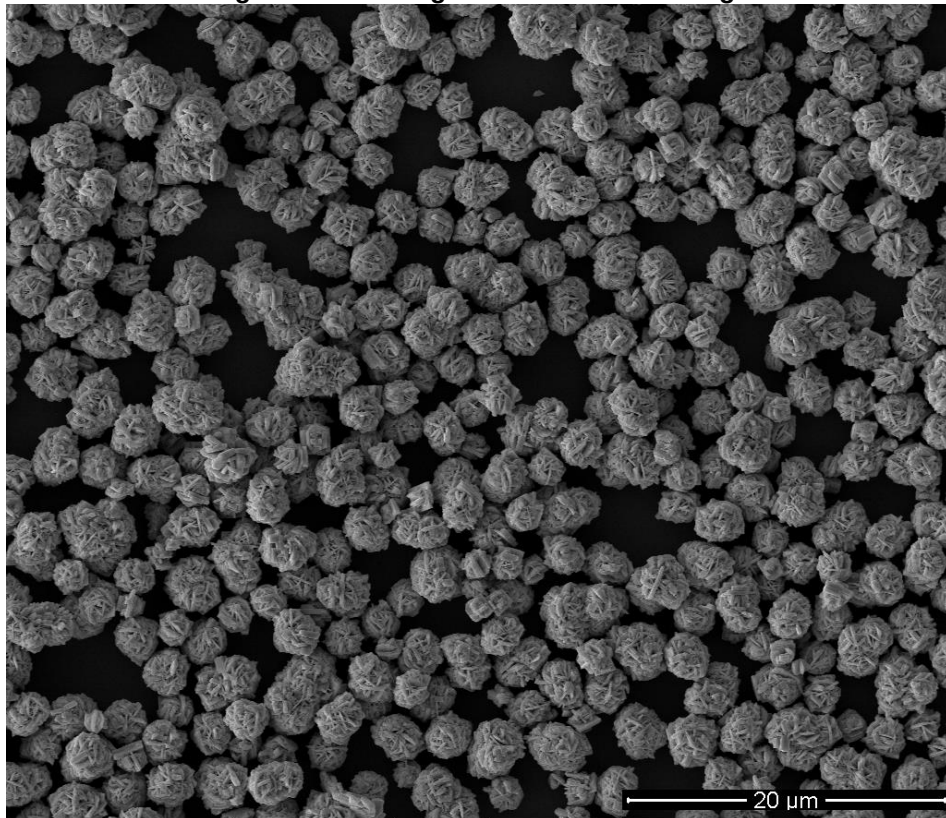
Fonte: autoria própria

4.3.3 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV - FEG)

As amostras de WO_3 e $\text{WO}_3\text{-Ag}$ sintetizadas foram caracterizadas por MEV/FEG/EDX para explorar sua forma e tamanho.

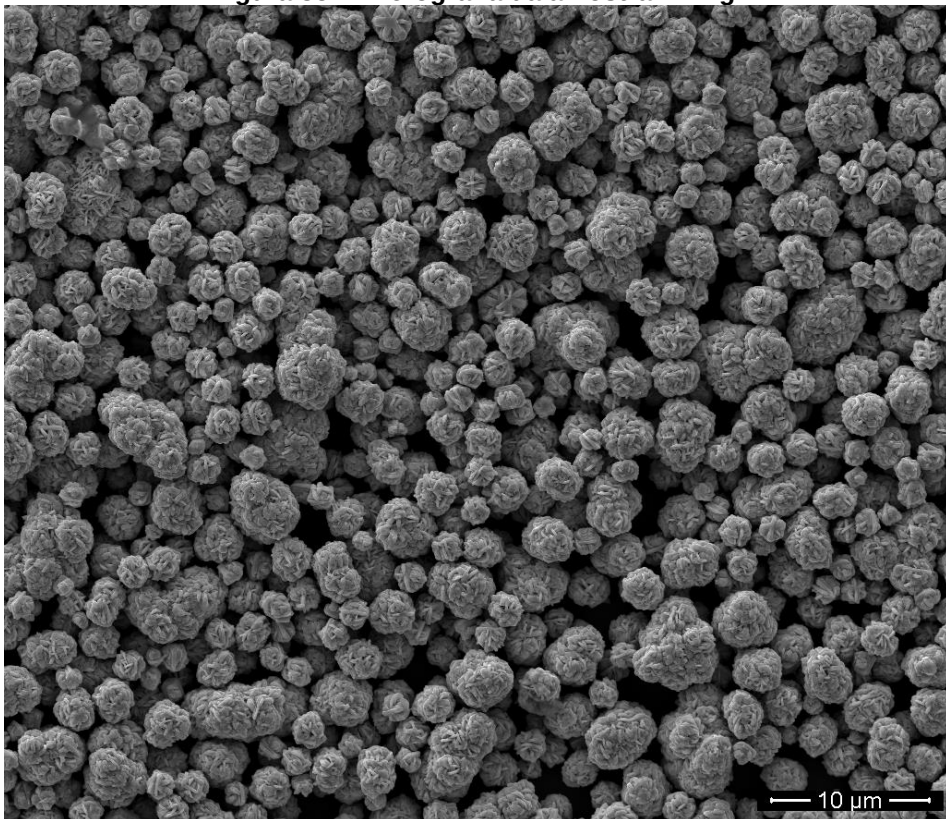
As imagens MEV-FEG de baixa magnificação para amostras W0Ag, W1Ag, W5Ag e W10Ag revelaram uma morfologia de formato esférico com tamanhos médios de 2,0, 2,0, 2,5 e 2,7 μm respectivamente, conforme ilustrado nas Figuras 34 a 37. Os tamanhos médios dos microcristais foram determinados utilizando o programa Image J. As imagens de alta magnificação da amostra W0Ag (Figura 38 (a)) revelou uma microestrutura que foi auto-organizada em uma superestrutura hierárquica esférica semelhante a uma flor, que compreende grandes estruturas de intercalação de plaquetas irregulares. A Figura 38(b) revela que a amostra W1Ag também mostra uma morfologia esférica hierárquica mais compacta que compreende estruturas em forma de blocos irregulares. A imagem MEV-FEG de alta magnificação da Figura 38(b) mostra claramente pequenas nanopartículas de Ag (tamanho: 5-8 nm) ancorada na superfície dos microcristais de $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$. Em contraste, à medida que a quantidade de Ag aumentou, como nas amostras W5Ag e W10Ag (Figuras 36 e 37 respectivamente), pode-se ver claramente que as superestruturas de formato esféricos hierárquicas foram auto-montadas a partir de grandes quantidades de estruturas semelhantes a placas hexagonais (indicadas em flechas amarelas) cruzadas em todas as direções. Além disso, as imagens MEV-FEG de alta magnificação nas Figuras 38(c) e 38(d) mostram nanopartículas de Ag ancoradas na superfície das micro estruturas WO_3 hexagonal. Novamente, essas observações indicam que os íons Ag^+ influenciaram a formação de microcristais de WO_3 . A presença de prata levou à desidratação dos clusters ($\text{WO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), permitindo assim a formação de superfícies desidratadas. Essas superfícies então interagiram para formar diferentes planos cristalográficos, que cresciam em diferentes direções das dos grupos hidratados, resultando em uma nova simetria cristalográfica.

Figura 34 – Micrografia da amostra W0Ag.



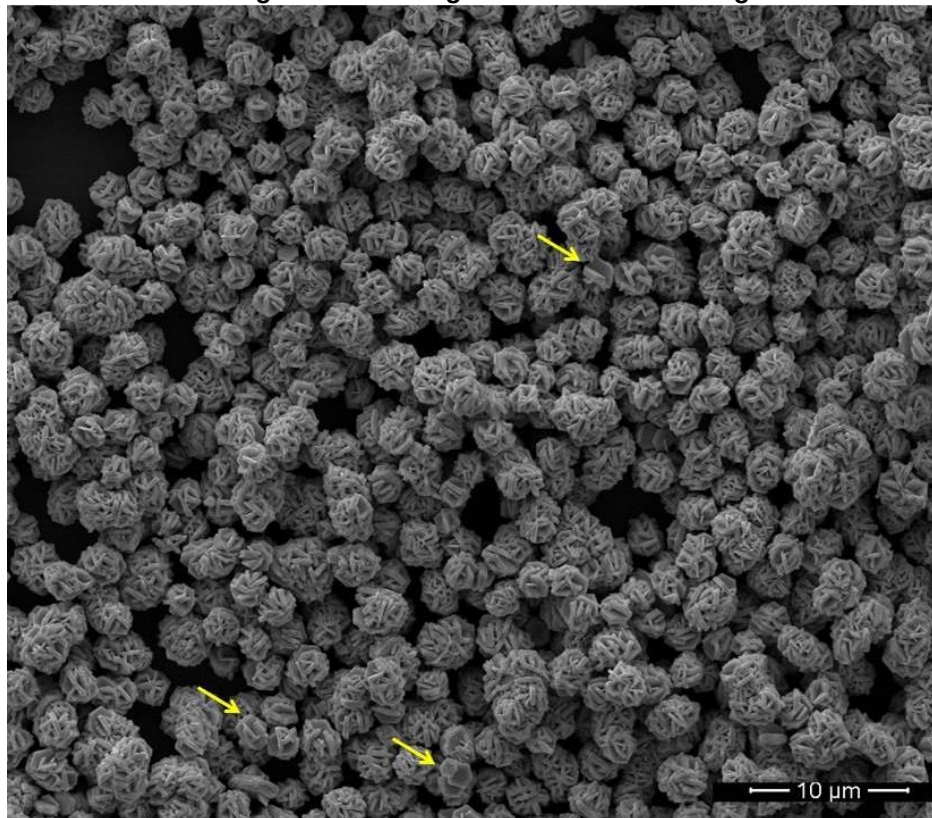
Fonte: autoria própria

Figura 35 – Micrografia da amostra W1Ag.



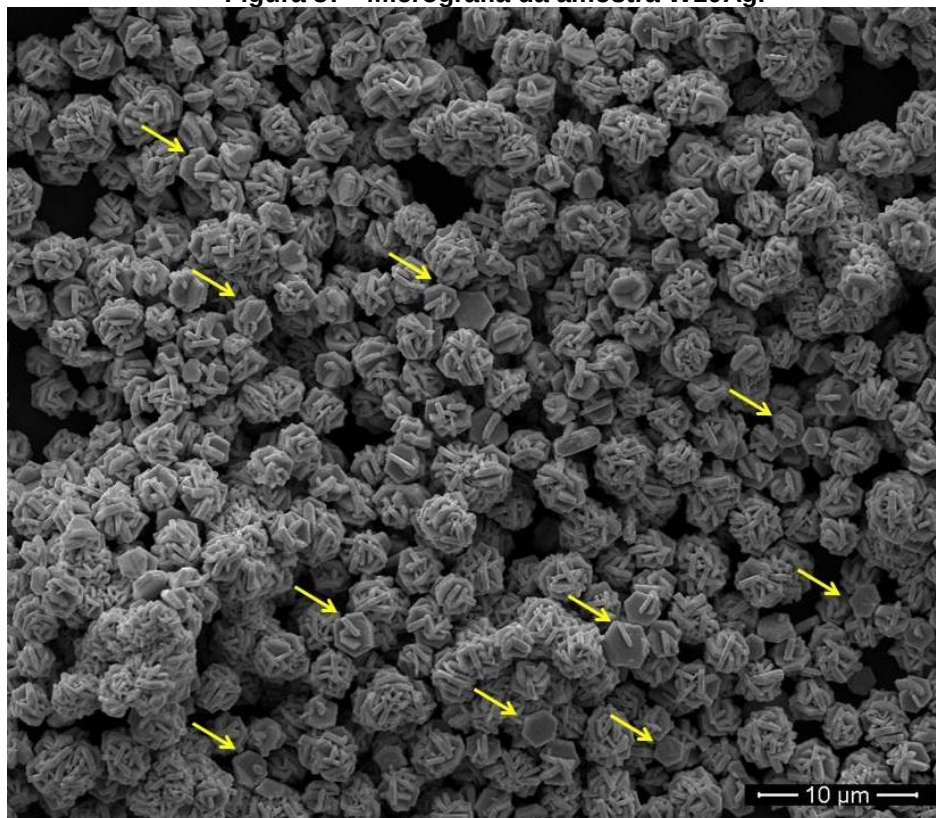
Fonte: autoria própria

Figura 36 - Micrografia da amostra W5Ag.



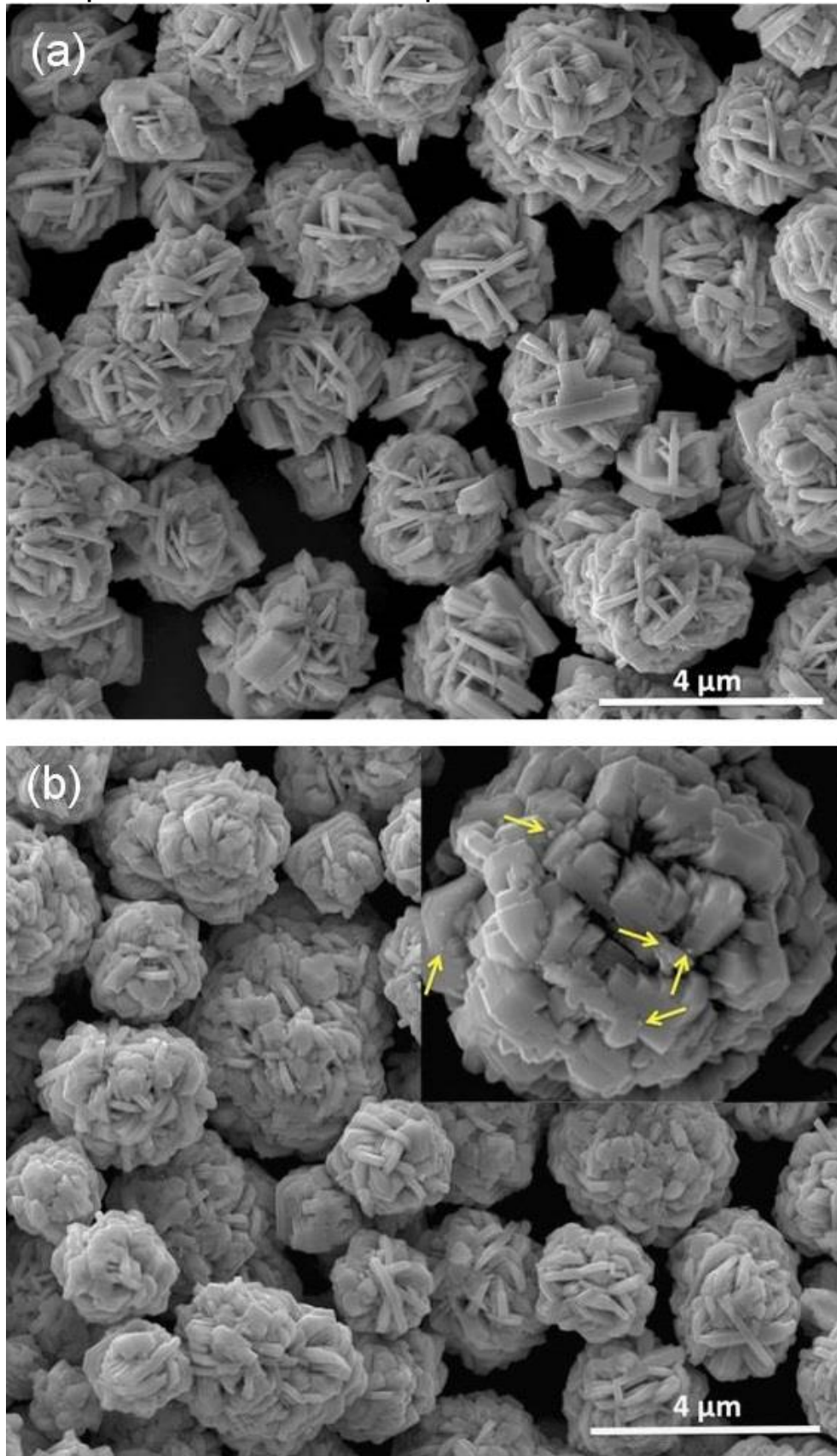
Fonte: autoria própria

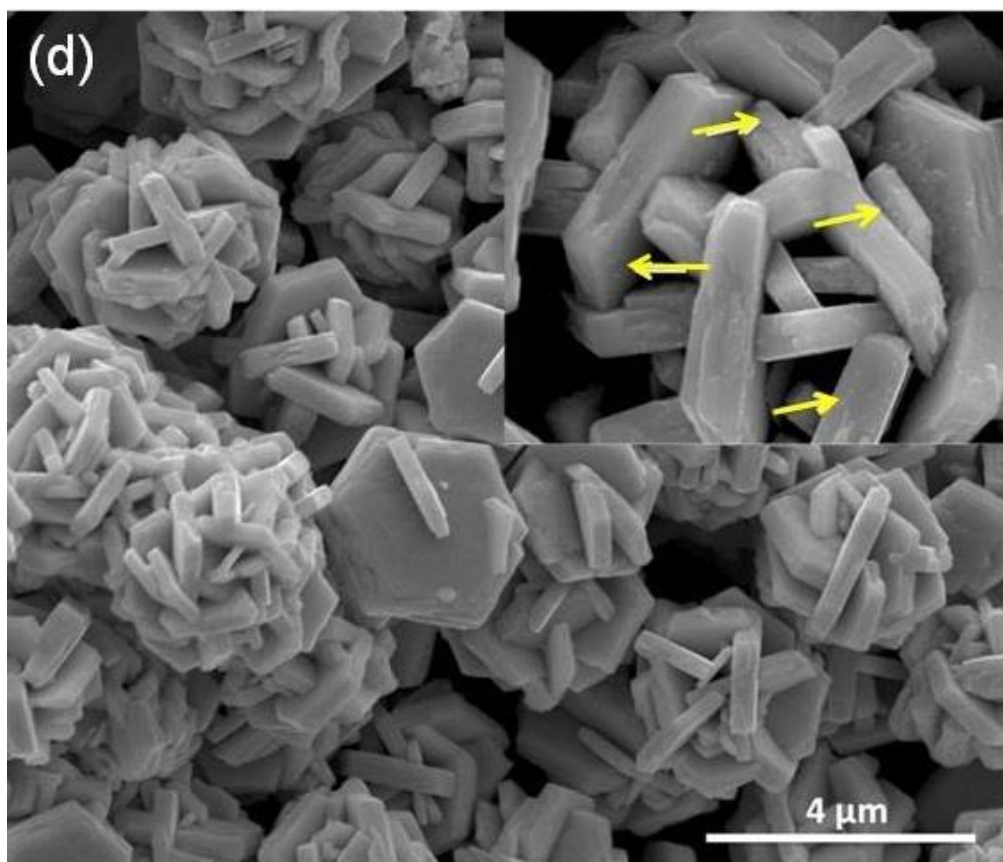
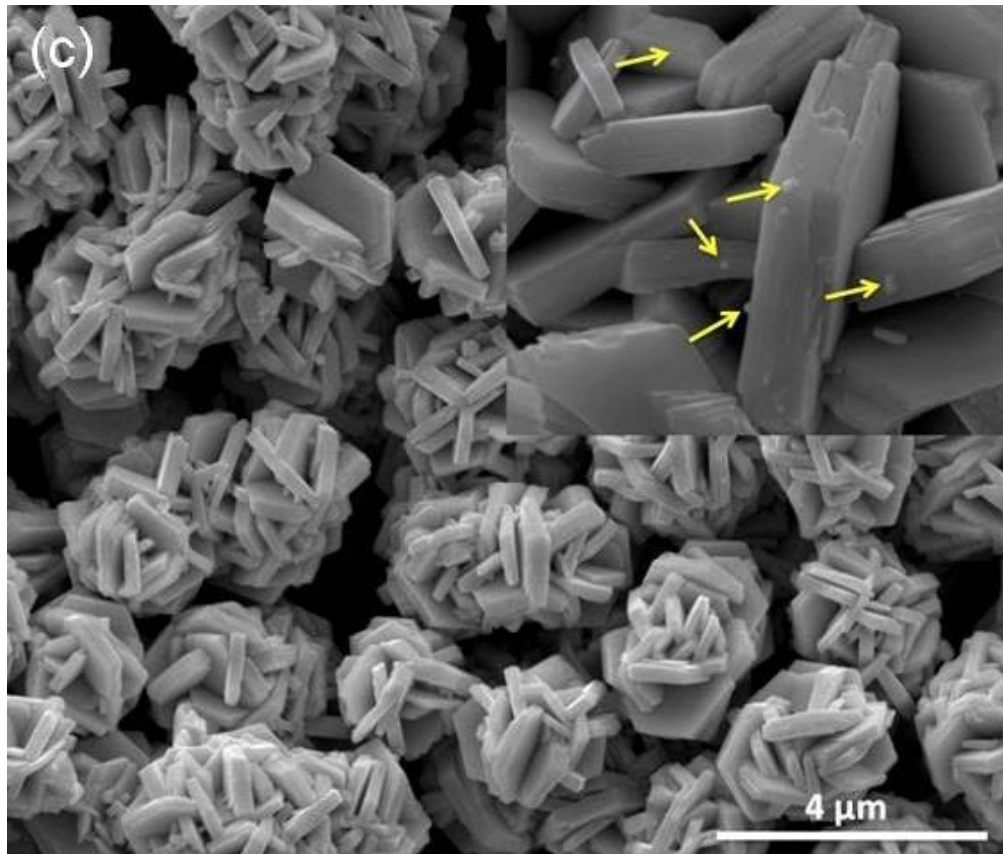
Figura 37 - Micrografia da amostra W10Ag.



Fonte: autoria própria

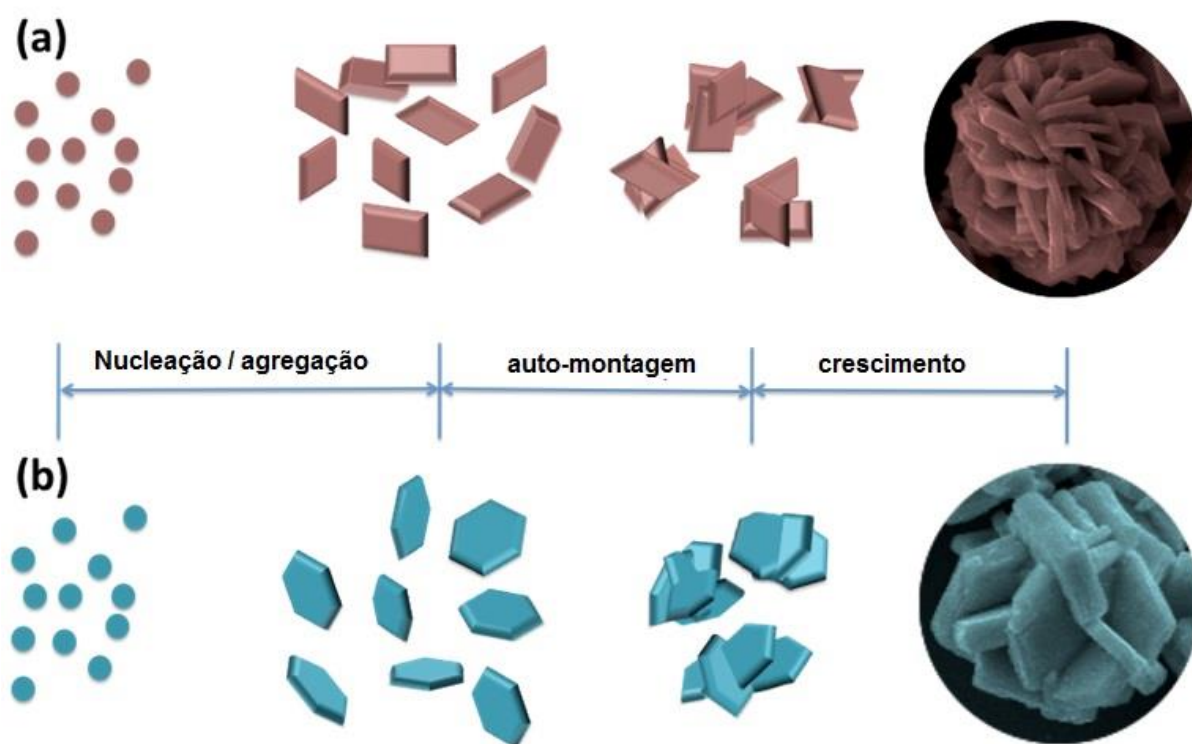
Figura 38 - Micrografia de alta magnificação das amostras (a) W0Ag (b) W1Ag (c) W5Ag (d) W10Ag. A inserção mostra em detalhes (indicado pela flecha amarela) nanopartículas de Ag ancoradas na superfície de microcristais hierárquicos em 3D.





Com base nos resultados experimentais, um mecanismo de crescimento para as microestruturas esféricas hierárquicas 3D é proposto e ilustrado na Figura 39.

Figura 39 - Ilustração esquemática do mecanismo de formação de microcristais hierárquicos 3D $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ preparados sob diferentes quantidades de Ag. (a) $0 < \text{Ag} < 1\%$ e (b) $5 < \text{Ag} < 10\%$.



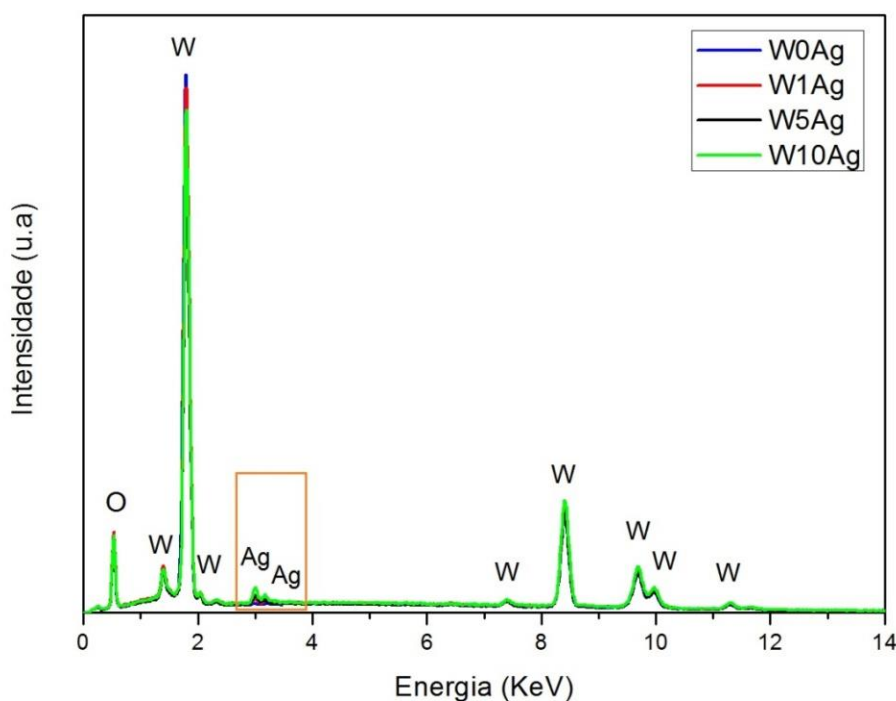
Fonte: autoria própria

A composição química dos microcristais foi confirmada a partir da análise de Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX).

A análise por espectroscopia por dispersão de energia (EDX) na superfície dos microcristais revelou que as amostras apresentam apenas os elementos oxigênio (O), tungstênio (W) e prata (Ag) para todas as quatro amostras com diferentes quantidades de Ag, conforme ilustra a Figura 40. Não foram observadas impurezas.

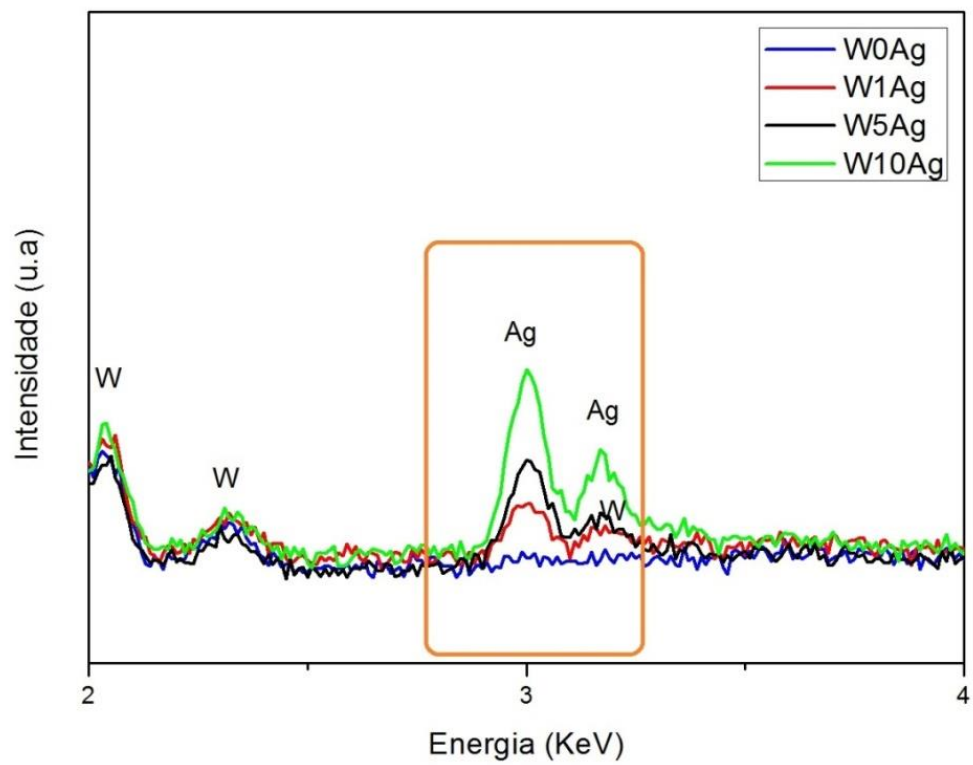
O intenso sinal de W (tungstênio) presente na mesma intensidade em todos os espectros de EDX é referente ao ácido túngstico que foi utilizado na mesma concentração em todas as amostras. A Figura 41 mostra uma ampliação no sinal da prata (Ag), já que a mesma foi utilizada em diferentes concentrações nas amostras. Verifica-se que o sinal é proporcional ao aumento da quantidade de Ag presente nas amostras após o tratamento hidrotérmico.

Figura 40 - EDX das amostras com Ag.



Fonte: autoria própria

Figura 41 - Ampliação do EDX das amostras com Ag.



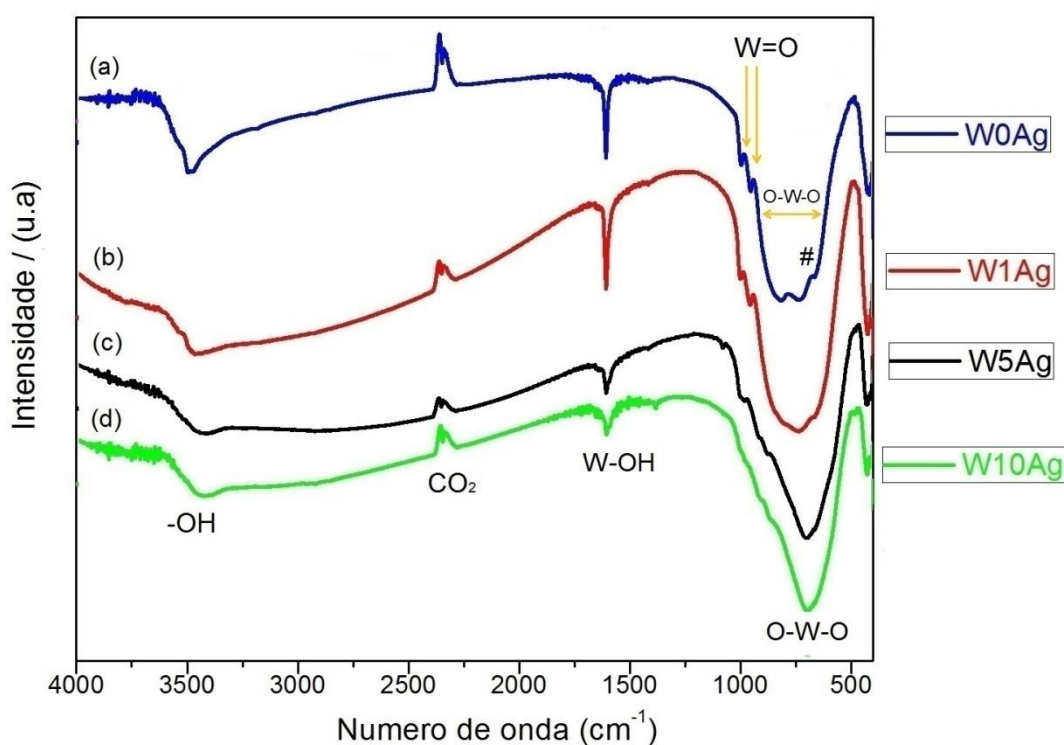
Fonte: autoria própria

4.3.4 Caracterização por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)

Os grupos funcionais presentes nas amostras sintetizadas foram determinados pela espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), conforme ilustra a Figura. 42. A literatura reporta que a estrutura do cristal ortorrômbica $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ consiste em camadas de octaedro $\text{WO}_5(\text{OH}_2)$ e moléculas de água entre essas camadas (GUERY et al., 1997; KUTI; BHELLA; THANGADURAI, 2009; SZYMANSKI; ROBERTS, 1984). Para o $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbica, as moléculas de água ligam os octaedros $\text{WO}_5(\text{OH}_2)$ através de ligações de hidrogênio (KUTI; BHELLA; THANGADURAI, 2009). O espectro FTIR da amostra W0Ag mostra bandas localizadas em 3494 e 3470 cm^{-1} que são geralmente atribuídas a vibrações de estiramento de -OH e H_2O , enquanto uma intensa e estreita banda a 1606 cm^{-1} corresponde a moléculas de água estruturais conforme Figura 44(a). As bandas localizadas em 994 e 954 cm^{-1} são atribuídas ao modo de estiramento da ligação terminal $\text{W}=\text{O}$, o que é muito comum para a fase $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbica. Além disso, a banda entre 813 e 730 cm^{-1} e um ombro a 665 cm^{-1} (representado por # na Figura 42 (a)) é atribuída a vibrações de estiramento O-W-O. Um espectro semelhante foi obtido para a amostra W1Ag (ver Figura 42(b)). Todas as bandas observadas para as amostras W0Ag e W1Ag podem ser atribuídas exclusivamente à fase $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbica, que estão de acordo com o trabalho proposto por (DANIEL et al., 1987). Como relatado na literatura, a estrutura cristalina do $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbica é formada principalmente por dois tipos de octaedros WO_6 : um deles é formado exclusivamente por ligações W-O e o outro por ligações terminais $\text{W}=\text{O}$ e $\text{W}-\text{OH}_2$ e quatro átomos de oxigênio no plano a-b (SANTOS et al., 2014; ZHOU et al., 2008). Assim, essas bandas devem ser fortemente afetadas pelo nível de desidratação do $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$. Como esperado, os modos de vibração $\text{W}-\text{OH} \cdots \text{H}_2\text{O}$, $\text{W}-\text{OH}$ e $\text{W}=\text{O}$ foram fortemente afetados, como mostrados nos espectros das amostras W5Ag e W10Ag (Figura. 42(c) e 42(d) respectivamente). As vibrações de estiramento $\text{W}-\text{OH} \cdots \text{H}_2\text{O}$ e $\text{W}-\text{OH}$, que estavam relacionadas às moléculas de água adsorvidas ao cristal representadas por picos em torno de 3440 e 1606 cm^{-1} , respectivamente, mostraram uma diminuição de intensidade. Isso sugere que ocorre a desidratação à medida que a quantidade de Ag aumentou sob condições de crescimento hidrotérmico, induzindo um rearranjo de átomos e a formação de

poliedros WO_6 mais simétricos. Além disso, as bandas a 994 e 954 cm^{-1} , que correspondem a vibrações de estiramento $\text{W}=\text{O}$, estão completamente ausentes nos espectros das amostras W5Ag e W10Ag ((Figura. 42(c) e 42(d) respectivamente), enquanto que as bandas correspondentes ao estiramento $\text{O}-\text{W}-\text{O}$ ($600\text{-}900\text{ cm}^{-1}$) presentes nas amostras W0Ag e W1Ag se sobrepuseram para formar uma única banda localizada a 698 cm^{-1} . Isso sugere a transformação $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbica para WO_3 hexagonal. Modos semelhantes em nanofios de WO_3 hexagonal foram reportados por (PHURUANGRAT et al., 2010) Portanto, os resultados FTIR indicam uma diminuição no grau de hidratação das amostras após um aumento na quantidade de Ag, bem como um rearranjo atômico.

Figura 42 - Espectro na região do infravermelho com variação da concentração de Ag.

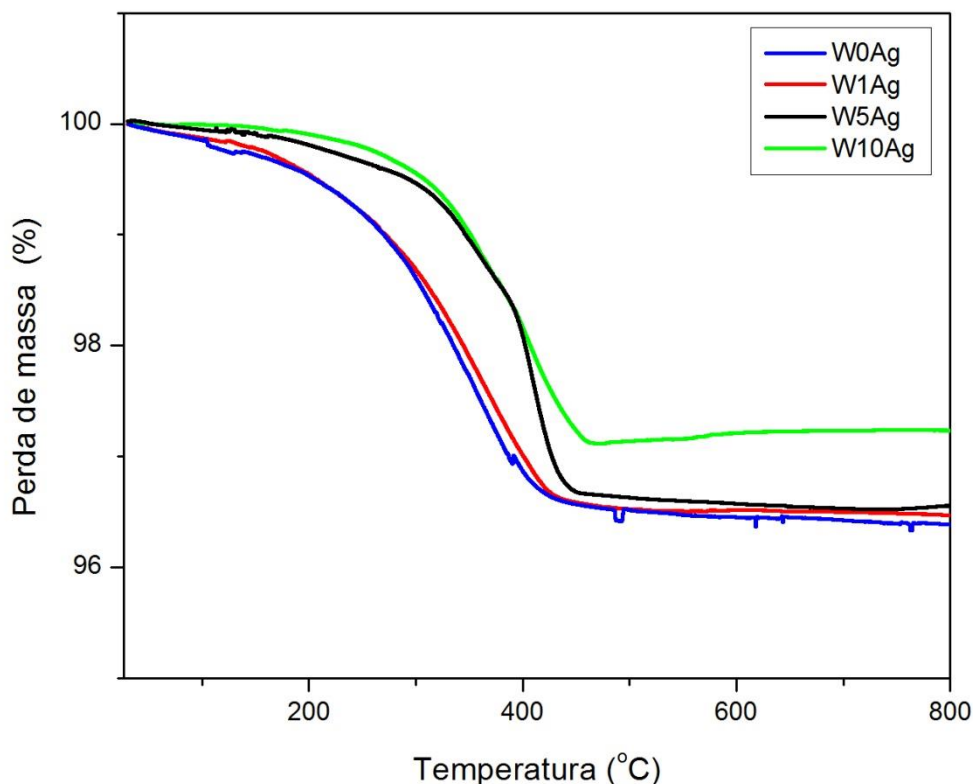


Fonte: autoria própria

4.3.5 Termogravimetria (TG)

As curvas TG das amostras, ilustradas na Figura 43, mostram claramente a perda de massa por etapas devido à reação de desidratação das amostras sintetizadas. Para a amostra W0Ag, a perda de massa teve início a 30 °C e estendeu-se até a temperatura de 450 °C. A perda total de massa foi em torno de 3,84% em peso, o que é superior ao valor calculado teoricamente (2,52%) para a molécula de $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbica. A perda de massa observada sugere, portanto, que além das moléculas de água estruturalmente coordenadas, a amostra W0Ag também apresenta moléculas de água adsorvidas fisicamente. A curva TG da amostra W1Ag mostra uma perda de massa total de cerca de 3,66% em peso, atribuída a moléculas de água adsorvidas fisicamente e a remoção de moléculas de água estruturalmente coordenadas. A perda de massa total da amostra W5Ag foi de cerca de 3,37%: a ligeira perda de massa entre 30 e 180 °C pode ser atribuída à baixa quantidade de água adsorvida na superfície da amostra; a perda de massa distinta que ocorreu entre 180 e 450 °C indica a remoção da água de hidratação da fase $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbica, confirmando os resultados de DRX e FTIR. Ao contrário das amostras W0Ag, W1Ag e W5Ag, a amostra W10Ag exibe uma região estável a perda de massa entre 30 e 180 °C na sua curva TG. Praticamente não houve perda de massa na amostra W10Ag até 180 °C, sugerindo a ausência (ou uma quantidade muito pequena) de moléculas de água adsorvidas fisicamente. Além disso, a perda de massa de 2,84% observada entre 180 e 480 °C deveu-se à remoção de água de hidratação, mostrando que a amostra W10Ag pode conter uma pequena fração da fase $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbica.

Figura 43 - Termogravimetria das amostras com Ag.



Fonte: autoria própria

4.3.6 Caracterização por Espectroscopia na Região do UV-Vis

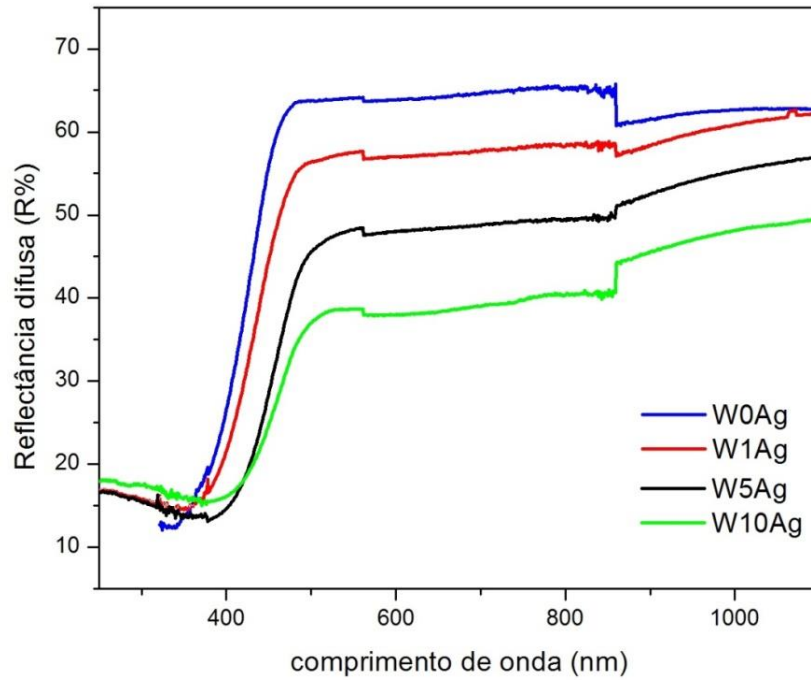
As medições de UV-vis por reflectância difusa foram realizadas para avaliar as propriedades ópticas das amostras de óxido de tungstênio sintetizadas. Conforme ilustrado na Figura 44, a borda de absorção deslocou-se gradualmente em direção a comprimentos de onda maiores à medida que a quantidade de Ag aumentou, revelando a forte interação entre as nanopartículas de Ag e o óxido de tungstênio. Ao mesmo tempo, quando comparado com as amostras W0Ag, W1Ag e W5Ag, a grande quantidade de Ag sobre o óxido de tungstênio foi responsável pela alta absorção de luz da amostra W10Ag na região da luz visível. O comportamento observado na Figura 44 também sugere que o aumento gradual da absorção de luz

pode ser atribuído ao fenômeno de ressonância plasmônica superficial das nanopartículas de Ag, conforme relatado por (DING et al., 2016). Além disso, as energias de *band gap* foram estimadas pela equação de Wood-Tauc (KHARADE et al., 2013). Com base no gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$, as energias do *band gap* das amostras W0Ag, W1Ag, W5Ag e W10Ag foram estimadas em 2,65, 2,56, 2,35 e 2,26 eV , respectivamente conforme Figura 45.

Notavelmente, essa diminuição na energia do *band gap* foi relacionada à quantidade de Ag: a presença de nanopartículas de Ag pode introduzir novos níveis de energia discretos no intervalo de banda do WO₃, tornando-o cada vez mais estreito. Estes parâmetros também estão de acordo com os resultados de outros estudos em que se observou uma diminuição da energia do *band gap* para o óxido de tungstênio com outros metais (KHARADE et al., 2013; XIANG et al., 2010).

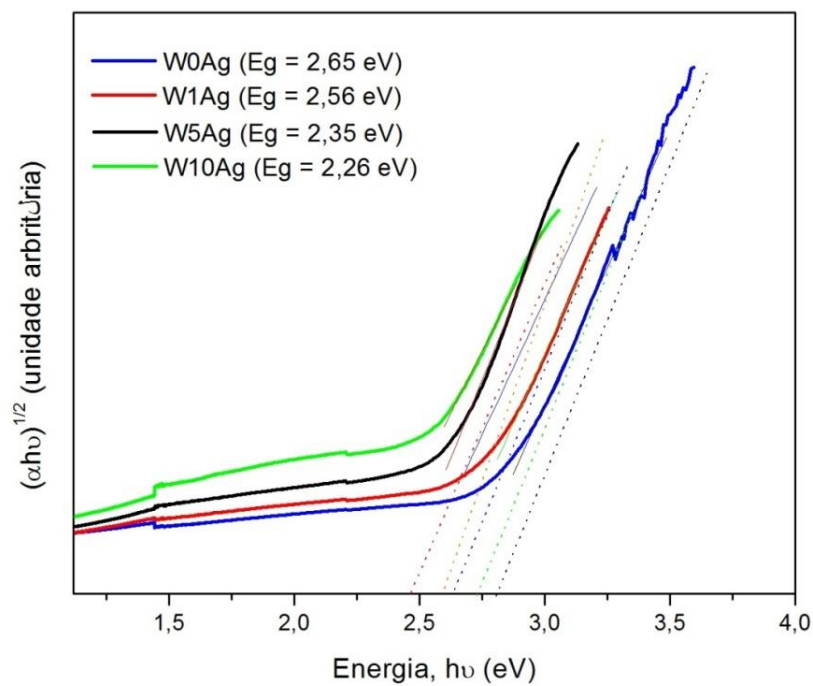
(HAMEED et al., 2014) estudou o desempenho da fase monoclinica do WO₃ ancorado com Ag e descreveu que o aumento da quantidade de Ag na síntese, implicou na diminuição do *band gap* e no aumento de atividade catalítica.

Figura 44 - Espectros da reflectância difusa UV-Vis das amostras com variação da quantidade de prata.



Fonte: autoria própria

Figura 45 - Band Gap das amostras com variação da quantidade de prata.

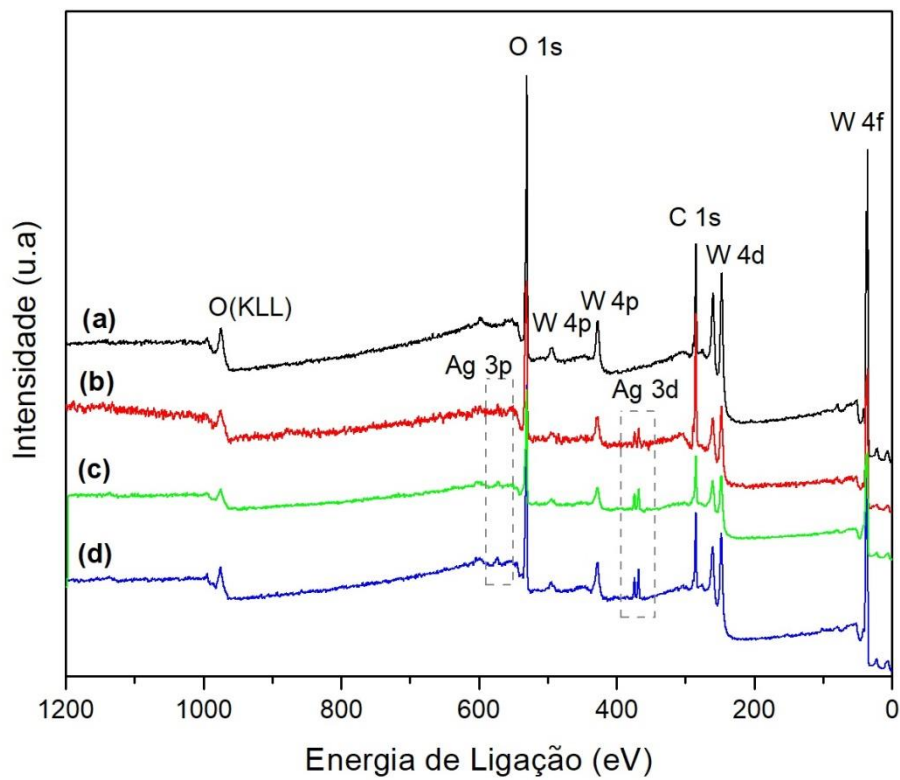


Fonte: autoria própria

4.3.7 Caracterização por XPS

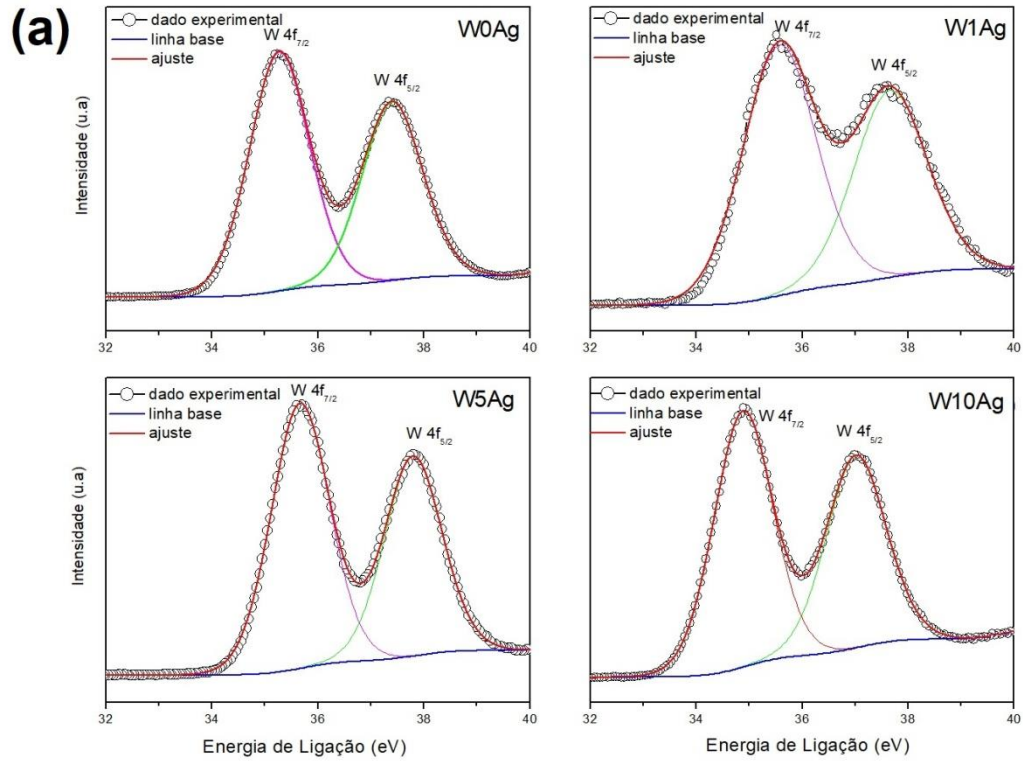
Os estudos de oxidação para os elementos W, O e Ag foram investigados usando a técnica XPS. Os espectros da Figura 46 indicam que, além de resíduos de Carbono, todas as amostras sintetizadas consistem principalmente dos elementos tungstênio, oxigênio e prata. Os espectros XPS de alta resolução na região do W4f mostram o duplete W4f_{7/2} e W4f_{5/2} localizado em 35,2 e 37,4 eV, respectivamente para todas as amostras sintetizadas. Essas energias estão associadas aos íons W⁶⁺ (Figura 47 (a)) (ACHARYYA; GHOSH; BAL, 2015; AHMADI et al., 2014; CHEN et al., 2012; DING et al., 2016). Os espectros de alta resolução para o O1s foram deconvoluídos em três picos (Figura 47 (b)): O pico principal na energia de ligação mais baixa corresponde a ligação W-O na rede WO₃ (AHMADI et al., 2014), o segundo pico, com fraca intensidade em cerca de 531 eV, correspondendo à existência do grupo hidroxila, isto é, a ligação –OH (AHMADI et al., 2014), o terceiro pico com a maior energia de ligação de ~ 533 eV corresponde às ligações C-O que representam o carbono residual detectado no espectro (AHMADI et al., 2014). A Figura 47 (c) apresenta o espectro XPS do Ag 3d de alta resolução das amostras W1Ag, W5Ag e W10Ag: os picos são atribuídos às energias de ligação do Ag 3d_{3/2} e Ag 3d_{5/2}, com valores de cerca de 372,8 e 366,8 eV (W1Ag), 373,8 e 367,7 eV (W5Ag) e 373,2 e 367,2 eV (W10Ag) (ACHARYYA; GHOSH; BAL, 2015; DING et al., 2016). Com base nas energias de ligação do nível Ag 3d das amostras W1Ag, W5Ag e W10Ag, sugerem que a Ag foi parcialmente oxidada para Ag₂O. No entanto, não podemos excluir a presença de Ag₂O e Ag metálica devido a diferença de energia entre ambas espécies ser muito pequenas.

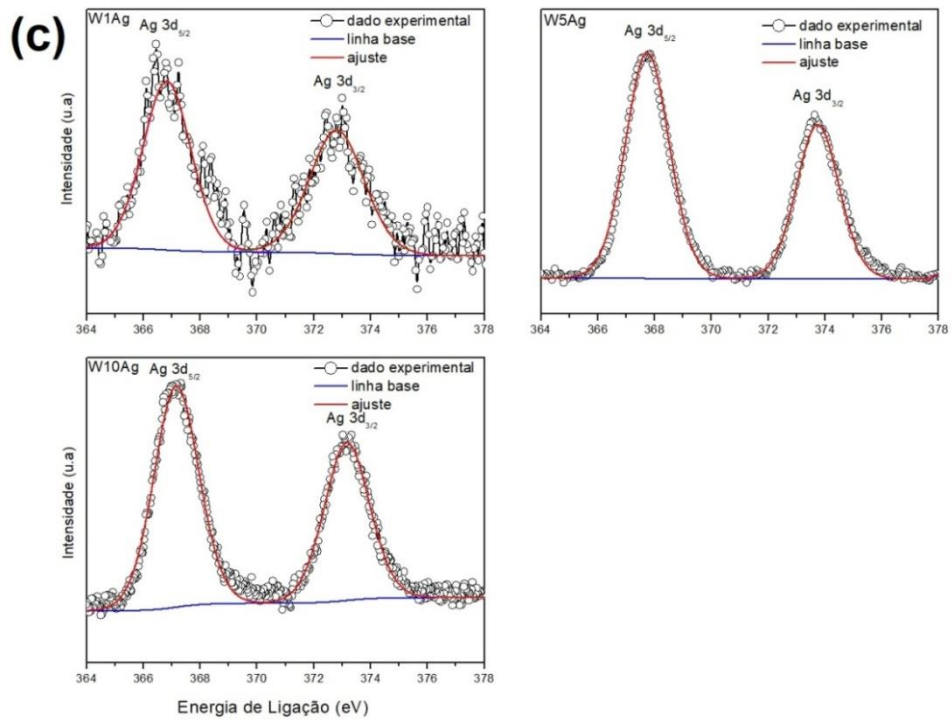
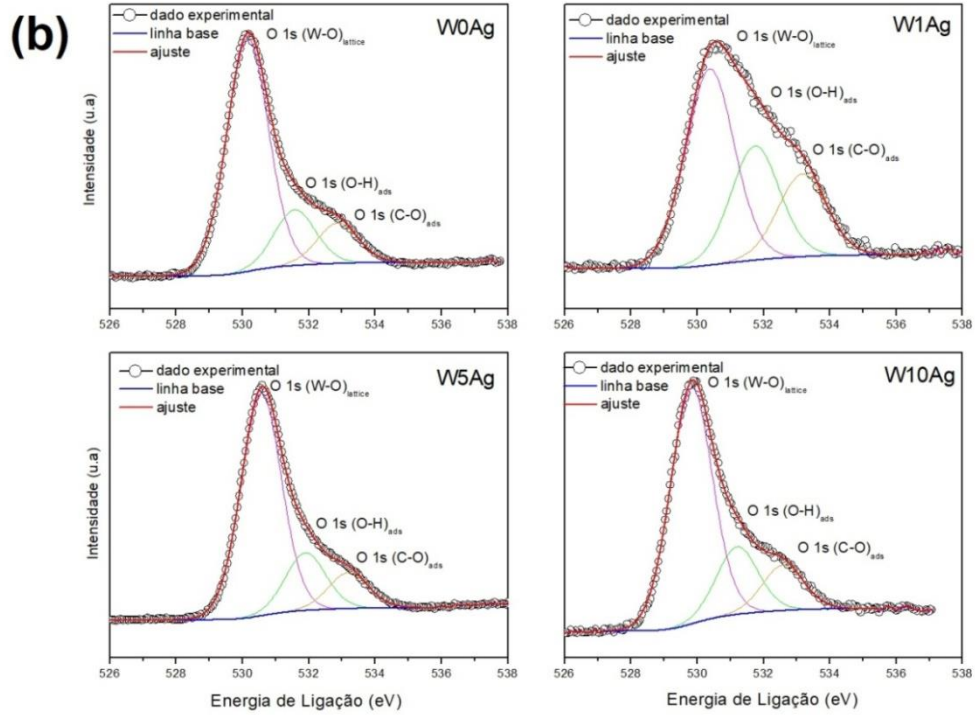
Figura 46 - Espectros XPS de varredura de pesquisa de WO_3 puro e $\text{WO}_3\text{-Ag}$ com diferentes quantidades de Ag. (a) 0% de Ag, (b) 1% de Ag, (c) 5% de Ag, e (d) 10% de Ag.



Fonte: autoria própria

Figura 47- Espectros XPS (survey) de alta resolução de WO_3 puro e $\text{WO}_3\text{-Ag}$ com diferentes quantidades de Ag. (a) espectro de nível central de W4f, (b) espectro de nível central de O1s e (c) espectro de nível central de Ag3d.





Fonte: autoria própria

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizados microcristais tridimensionais de WO_3 e $\text{WO}_3\text{-Ag}$ onde concluímos que a rota hidrotérmica utilizada, bem como os parâmetros de síntese escolhidos, foram eficientes na produção do trióxido de tungstênio cristalino além de serem fundamentais na obtenção de microestruturas de $\text{WO}_3\text{-Ag}$ com fases e morfologias distintas.

Para as amostras preparadas a 100°C , os resultados de difração de raios-X e espectroscopia micro-Raman do trióxido de tungstênio hidratado revelaram uma baixíssima cristalinidade, além de várias misturas de fase. A temperatura ideal é de 200°C , obtendo fases com boa qualidade cristalina, confirmado pelos resultados de DRX e espectroscopia micro-Raman.

Para as amostras com baixa quantidade de Ag ($0 < x \leq 1$) os resultados do DRX e micro-Raman mostram que a fase cristalina ortorrômbica $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ é dominante. Ao contrário, para as amostras com alta quantidade de prata ($5 < x \leq 10$) a fase cristalina hexagonal WO_3 é dominante.

A análise por FT-IR revela que as amostras ortorrômbicas são altamente hidratadas com a presença de água de cristalização e adsorvidas.

Os resultados da Termogravimetria confirmam a presença da água de cristalização e adsorvida, e a obtenção de diferentes graus de hidratação à medida que a quantidade de Ag aumentou, corroborando os dados do FT-IR.

Resultados por MEV/FEG revelam morfologia 3D automontadas de formato esférico para todas as amostras com diferentes quantidades de Ag. Nanopartículas de Ag (5-8 nm) foram observadas ancoradas na superfície dos microcristais 3D, com a possibilidade da formação de uma heterojunção, metal-semicondutor.

Para as amostras com prata no intervalo entre 0-1% os blocos de construção para as estruturas hierárquicas auto-montadas (microcristais 3D), são formadas pela interligação de várias placas de forma irregulares. Para as amostras com prata entre 5-10% os blocos de construção são estruturas de forma hexagonal.

Os estudos de XPS realizados nas amostras mostraram a presença de íons W^{6+} em todas as amostras sintetizadas e a presença de Ag em estados parcialmente oxidados. Verificou-se também que a energia de *band gap* das estruturas

hierárquicas de óxido de tungstênio 3D diminuiu gradualmente com o aumento do conteúdo de Ag.

Nossos resultados sugerem que a estrutura do cristal, as propriedades de absorção de luz visível e a morfologia do WO_3 podem ser sintonizadas pela adição de Ag durante o tratamento hidrotérmico

6 REFERÊNCIAS

ACHARYYA, S. S.; GHOSH, S.; BAL, R. Fabrication of three dimensional (3D) hierarchical Ag/WO₃ flower-like catalyst materials for the selective oxidation of m-xylene to isophthalic acid. **Chemical Communications**, v. 51, n. 27, p. 5998–6001, 2015.

AHMADI, M. et al. WO₃ nano-ribbons: Their phase transformation from tungstite (WO₃·H₂O) to tungsten oxide (WO₃). **Journal of materials science**, v. 49, n. 17, p. 5899–5909, 2014.

AHMADI, Majid; YOUNESI, Reza; GUINEL, Maxime JF. Synthesis of tungsten oxide nanoparticles using a hydrothermal method at ambient pressure. **Journal of Materials Research**, v. 29, n. 13, p. 1424-1430, 2014.

ARAKI, KOITI.; TOMA, SH ; ARAÚJO PARUSSULO, ANDRÉ LUIS ; ZAMARION, VITOR M. . Nanotecnologia Supramolecular Coordenativa. **Química Supramolecular e Nanotecnologia**. 1ed.: Atheneu, 2014, v. 1, p. 1-592.

BAI, S. et al. Carboxyl-directed hydrothermal synthesis of WO₃ nanostructures and their morphology-dependent gas-sensing properties. **CrystEngComm**, v. 16, n. 44, p. 10210–10217, 2014.

BALÁZSI, C.; PFEIFER, J. Development of tungsten oxide hydrate phases during precipitation, room temperature ripening and hydrothermal treatment. **Solid State Ionics**, v. 151, n. 1, p. 353–358, 2002.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma introdução**. 7ª ed. Ed: LTC, Rio de Janeiro, 2008.

CASTRO, ISABELA ALVES. **Síntese de WO_3 e de heteroestruturas WO_3/TiO_2 pelo método de oxidação por peróxido e avaliação do potencial como fotocatalisadores** 2016. 144 p. Dissertação (Doutorado em Ciências – Físico-Química) - Universidade Federal de São Carlos, 2015.

CHEN, D. et al. Hierarchically plasmonic photocatalysts of Ag/AgCl nanocrystals coupled with single-crystalline WO_3 nanoplates. **Nanoscale**, v. 4, n. 17, p. 5431–5439, 2012.

CHOOPOOL, P.; SIKONG, L.; KOOPTARNOND, K. Oxalic acid assisted synthesis of the photochromic tungsten trioxide nanostructure. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 17, n. 12, p. 1230–1235, 2016.

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 hydrates. **Journal of solid state chemistry**, v. 67, n. 2, p. 235–247, 1987.

DE BARROS SANTOS, E. **Sistemas químicos nanoestruturados: nanopartículas caroço-casca em suporte poroso funcional e filmes finos alternados de óxidos semicondutores (TiO_2 , MoO_3 e WO_3)** 2011. Tese (Doutorado em Química) Universidade Estadual de Campinas.

DÍAZ-REYES, J. et al. Obtaining of films of tungsten trioxide (WO_3) by resistive heating of a tungsten filament. **Superficies y vacío**, v. 21, n. 2, p. 12–17, 2008.

DING, J. et al. Selective deposition of silver nanoparticles onto WO_3 nanorods with different facets: the correlation of facet-induced electron transport preference and photocatalytic activity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 8, p. 4345–4353, 2016.

DIRANY, N. et al. A facile one step route to synthesize WO_3 nanoplatelets for CO oxidation and photodegradation of RhB: microstructural, optical and electrical studies. **RSC Advances**, v. 6, n. 73, p. 69615–69626, 2016.

DISMUKES, G. C. et al. Development of bioinspired Mn_4O_4^- cubane water oxidation catalysts: lessons from photosynthesis. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 12, p. 1935–1943, 2009.

EL-NOUBY, M. S. **Structure Control and Characterization of Tungsten Oxide Nanoparticles by Aqueous Solution Methods**, Dissertação (Doutorado) – Divisão de Materiais e Ciências da Manufatura, Escola de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade de Osaka, 2014

GHOSH, S. et al. Room temperature selective oxidation of aniline to azoxybenzene over a silver supported tungsten oxide nanostructured catalyst. **Green Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 1867–1876, 2015.

GOTIĆ, M. et al. Synthesis of tungsten trioxide hydrates and their structural properties. **Materials Science and Engineering: B**, v. 77, n. 2, p. 193–201, 2000.

GU, Z. et al. Self-assembly of highly oriented one-dimensional h-WO_3 nanostructures. **Chemical communications**, n. 28, p. 3597–3599, 2005.

GUERY, C. et al. Infrared and X-ray studies of hydrogen intercalation in different tungsten trioxides and tungsten trioxide hydrates. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 1, n. 3, p. 199–207, 1997.

HAMEED, A. et al. Photocatalytic conversion of methane into methanol: Performance of silver impregnated WO_3 . **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 327–335, 2014.

HARSHULKHAN, S. M. et al. Structural and optical properties of Ag doped tungsten oxide (WO_3) by microwave-assisted chemical route. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 4, p. 3158–3163, 2016.

INGHAM, B.; CHONG, S. V; TALLON, J. L. Layered Tungsten Oxide-Based Organic– Inorganic Hybrid Materials: An Infrared and Raman Study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 11, p. 4936–4940, 2005.

KATAOKA, F. P. **Estudo da Eficiência Fotocatalítica em Função da Morfologia de Nanoestruturas de TiO₂ Sintetizadas pelo Método Hidrotérmico**. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais). Universidade Estadual Paulista- Julio de Mesquita Filho. Bauru, 2011.

KHARADE, R. R. et al. Enhanced electrochromic coloration in Ag nanoparticle decorated WO₃ thin films. **Electrochimica Acta**, v. 102, p. 358–368, 2013.

KOSHIZAKI, N.; NARAZAKI, A.; SASAKI, T. Preparation of nanocrystalline titania films by pulsed laser deposition at room temperature. **Applied Surface Science**, v. 197–198, p. 624–627, 30 set. 2002.

KUTI, L. M.; BHELLA, S. S.; THANGADURAI, V. Revisiting Tungsten Trioxide Hydrates (TTHs) Synthesis-Is There Anything New. **Inorganic chemistry**, v. 48, n. 14, p. 6804–6811, 2009.

LI, L. et al. Oxalic acid mediated synthesis of WO₃·H₂O nanoplates and self-assembled nanoflowers under mild conditions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 7, p. 1661–1665, 2011.

LIN, H.-M. et al. Metallic nanocrystallites-coated piezoelectric quartz for applications in gas sensing. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 5, n. 1, p. 157–165, 2003.

LOPES, O. F. et al. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015.

MA, Dongyun et al. Morphology-tailored synthesis of vertically aligned 1D WO₃ nano-structure films for highly enhanced electrochromic performance. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 3, p. 684-691, 2013.

MARQUES, A. C. et al. Office paper platform for bioelectrochromic detection of electrochemically active bacteria using tungsten trioxide nanoprobe. **Scientific reports**, v. 5, p. srep09910, 2015.

MIGAS, D. B. et al. Tungsten oxides. I. Effects of oxygen vacancies and doping on electronic and optical properties of different phases of WO_3 . **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 9, p. 93713, 2010.

MONTANARI, B. **Filmes finos preparados a partir da matriz vítrea a base de WO_3 . Propriedades e aplicações.** Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

MOURA, D. S. DE. **Obtenção de filmes de óxido de tungstênio tendo como agente estruturante o surfactante catiônico cloreto de dodeciltrimetilamônio.** Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

MOURÃO, H. et al. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009.

NASCENTE, P.A.P. Materials characterization by X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 228, pp. 145-150, 2005.

NOGUEIRA, H. I. S. et al. Synthesis and characterization of tungsten trioxide powders prepared from tungstic acids. **Materials Research Bulletin**, v. 39, n. 4, p. 683–693, 2004.

NOVA, C. V. **Síntese, Caracterização E Avaliação Antimicrobiana de Nanopartículas de ZrO_2 e $\text{ZrO}_2\text{:Ag}$ por Método Hidrotermal.** 118 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências, Bauru, 2016.

PADOVINI, D. S. S. **Síntese e caracterização de nanopartículas de ZrO_2 por rota hidrotérmica**. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais). Universidade Estadual Paulista - Julio de Mesquita Filho. Bauru, 2013.

PERPÉTUO, G; **Estudo Termoanalítico e Caracterização no Estado Sólido de Alguns Anti-Histamínicos**. Dissertação (Mestrado Ciências dos Materiais). Universidade Estadual Paulista - Julio de Mesquita Filho. Bauru, 2011

PHURUANGRAT, A. et al. Synthesis of hexagonal WO_3 nanowires by microwave-assisted hydrothermal method and their electrocatalytic activities for hydrogen evolution reaction. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 9, p. 1683–1690, 2010.

PIMENTA, JULIANA DE OLIVEIRA. **Influência do tratamento térmico assistido por pressão nas propriedades óptica e elétrica do trióxido de tungstênio**. 82 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2015.

PRASANTA KR. BISWAS AND SUBHADIP DEY., Effects And Applications Of Silver Nanoparticles In Different Fields. **International Journal of Recent Scientific Research** Vol. 6, Issue, 8, pp.5880-5883, August, 2015.

RAJAGOPAL, S. et al. Controlled Growth of WO_3 Nanostructures with Three Different Morphologies and Their Structural, Optical, and Photodecomposition Studies. **Nanoscale research letters**, v. 4, n. 11, p. 1335, 2009.

R. M. SILVERSTEIN, G. C. BASSELER, T.C. MORRIL, Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, **Guanabara Koogan S. A**, Rio de Janeiro, 1994, 387p.

SAHA, D. et al. In Situ Total X Ray Scattering Study of WO_3 Nanoparticle Formation under Hydrothermal Conditions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 14, p. 3667–3670, 2014.

SAKTHIVEL, S. et al. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst. **Water research**, v. 38, n. 13, p. 3001–3008, 2004.

SANTOS, L. et al. WO₃ nanoparticle-based conformable pH sensor. **ACS applied materials & interfaces**, v. 6, n. 15, p. 12226–12234, 2014.

SANTOS, V. **Relação entre os Parâmetros Processuais e o Controle de Tipo e Tamanho de Fase da Obtenção de Partículas Nanoestruturadas de ZrO₂ por Sol-Gel**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2008.

SILVA, G.G., **Estudo da Decomposição Térmica do Paratungstato de Amônia (APT) e Redução do Trióxido de Tungstênio (WO₃)**. Dissertação de Mestrado, UFRN, Natal, 1995.

SHI, Jichao et al. Controllable synthesis of WO₃·nH₂O microcrystals with various morphologies by a facile inorganic route and their photocatalytic activities. **New Journal of Chemistry**, v. 37, n. 5, p. 1538-1544, 2013.

SINGH, Simon. **Fermat's enigma: The epic quest to solve the world's greatest mathematical problem**. Anchor, 2017.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER F.J.; CROUCH, S.R., **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8a edição Norte-Americana, Thomson Learning, São Paulo, 2006.

SONGARA, S. et al. Tuning of crystal phase structure in hydrated WO₃ nanoparticles under wet chemical conditions and studies on their photochromic properties. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 73, n. 7, p. 851–857, 2012.

SOUNDERYA, N.; ZHANG, Y. Use of core/shell structured nanoparticles for biomedical applications. **Recent Patents on Biomedical Engineering**, v. 1, n. 1, p. 34–42, 2008.

SOUSA, E.M.B. SOUSA. COSTA, P.; LOBO, J. M. S. Modeling and comparison of dissolution profiles. **Journal of Non-Crystalline Solids** 3451-3456 52, 2006. European Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 13, p. 123-133, 2001.

STARKE, T. K. H.; COLES, G. S. V. Laser-ablated nanocrystalline SnO₂ material for low-level CO detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 88, n. 3, p. 227–233, 2003.

SUN, Q. et al. Hydrothermal synthesis of WO₃ nanorods and their performance in the adsorption of Rhodamine B and the synthesis of adipic acid. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p. 11447–11451, 2014.

SUN, S.; ZOU, Z.; MIN, G. Synthesis of bundled tungsten oxide nanowires with controllable morphology. **Materials Characterization**, v. 60, n. 5, p. 437–440, 2009.

SUNGPANICH, J.; THONGTEM, T.; THONGTEM, S. Large-scale synthesis of WO₃ nanoplates by a microwave-hydrothermal method. **Ceramics International**, v. 38, n. 2, p. 1051–1055, 2012.

SWAIN, R. **Synthesis and Characterization of WO₃ Nanowedge for Electrochromic Application**. Tese de Doutorado. Departament of Ceramic Engineering, National Institute of Technology, Rourkela, 2015.

SZYMANSKI, J. T.; ROBERTS, A. C. The crystal structure of tungstite, WO₃ · H₂O. **The Canadian Mineralogist**, v. 22, n. 4, p. 681–688, 1984.

TAKAMIYA, Aline Satie. **Adição de nanopartículas de prata ao Poli (metil metacrilato): análise microbiológica**. 2010. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Odontologia de Araçatuba, 2010.

THANGAVEL, S.; ELAYAPERUMAL, M.; VENUGOPAL, G. Synthesis and properties of tungsten oxide and reduced graphene oxide nanocomposites. **Materials Express**, v. 2, n. 4, p. 327–334, 2012.

WANG, X. et al. Green synthesis and catalytic function of tungsten oxide nanoparticles. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 11, n. 3, p. 2501–2505, 2011.

WICAKSANA, Yossy et al. Tungsten trioxide as a visible light photocatalyst for volatile organic carbon removal. **Molecules**, v. 19, n. 11, p. 17747-17762, 2014

WOOD, D. L.; TAUC, J. S. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144, 1972.

WU, Z. et al. Silver nanoparticles stabilized by bundled tungsten oxide nanowires with catalytic and antibacterial activities. **Journal of Materials Research**, v. 29, n. 1, p. 71–77, 2014.

XIANG, Q. et al. Au nanoparticle modified WO₃ nanorods with their enhanced properties for photocatalysis and gas sensing. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 5, p. 2049–2055, 2010.

XU, L.; YIN, M.-L.; LIU, S. F. Agx@ WO₃ core-shell nanostructure for LSP enhanced chemical sensors. **Scientific reports**, v. 4, 2014.

YU, J.-H. et al. **Structure and magnetic properties of SiO₂ coated Fe₂O₃ nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation process.** Departamento de Metalurgia e Ciência dos Materiais, Universidade de Hanyang, Ansan 425-791, COREIA, 2003.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano) materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469, 2007.

ZHANG, X.-F. et al. Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 17, n. 9, p. 1534, 2016.

ZHENG, H. et al. Nanostructured tungsten oxide—properties, synthesis, and applications. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 12, p. 2175–2196, 2011.

ZHENG, Jin You et al. Tuning of the crystal engineering and photoelectrochemical properties of crystalline tungsten oxide for optoelectronic device applications. **CrystEngComm**, v. 17, n. 32, p. 6070-6093, 2015.

ZHOU, L. et al. Green synthesis of hexagonal-shaped $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ nanodiscs composed of nanosheets. **Crystal Growth and Design**, v. 8, n. 11, p. 3993–3998, 2008.

ZHU, B. L. et al. Synthesis and gas sensitivity of In-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 14, n. 8, p. 521–526, 2003.

ZHU, W. et al. Ag loaded WO_3 nanoplates for efficient photocatalytic degradation of sulfanilamide and their bactericidal effect under visible light irradiation. **Journal of hazardous materials**, v. 318, p. 407–416, 2016.