

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ

Centro de Ciências da Natureza

Programa de Pós-Graduação em Química



Lara Kelly Ribeiro da Silva

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E MORFOLÓGICAS DE
MICRO E NANOCRISTAIS α -Ag₂WO₄ PREPARADOS PELO MÉTODO
SONOQUÍMICO COM DIFERENTES ÁCIDOS ORGÂNICOS**

Teresina

2019

LARA KELLY RIBEIRO DA SILVA

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E MORFOLÓGICAS DE
MICRO E NANOCRISTAIS α -Ag₂WO₄ PREPARADOS PELO MÉTODO
SONOQUÍMICO COM DIFERENTES ÁCIDOS ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química (Química Inorgânica).

Orientador: Geraldo Eduardo da Luz Júnior

Teresina

2019

FICHA CATALOGRÁFICA
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial do CCN

S586p Silva, Lara Kelly Ribeiro da

Propriedades estruturais, ópticas e morfológicas de micro e nanocristais α -Ag₂WO₄, preparados pelo método sonoquímico com diferentes ácidos orgânicos / Lara Kelly Ribeiro da Silva. – Teresina, 2019.

69f. il.: color.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-Graduação em Química, 2019.

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior.

1. Química Inorgânica. 2. Materiais Nanoestruturados - Cristais. 3. Agentes Orgânicos Estabilizantes. I. Título.

CDD 546.3

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E MORFOLÓGICAS DE
MICRO E NANOCRISTAIS α -Ag₂WO₄ PREPARADOS PELO MÉTODO
SONOQUÍMICO COM DIFERENTES ÁCIDOS ORGÂNICOS**

LARA KELLY RIBEIRO DA SILVA

Dissertação de Mestrado submetida a Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências da Natureza da Universidade Federal do Piauí, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química- Área: Química Inorgânica.

Aprovada por:

Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior
Universidade Estadual do Piauí
(Orientador e Presidente)

Prof. Dra. Josy Antevéli Osajima Furtini
(Membro interno) Universidade Federal do Piauí

Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante
(Membro Externo) Universidade Estadual do Piauí

Teresina, 29 de março de 2019

Dedicatória

A Deus, sem o qual esse sonho não seria realizado e aos meus pais, Luisa e João Rodrigues, e à minha irmã Maria Tereza, pelo incentivo, amor, carinho e por estarem sempre ao meu lado.

Agradecimentos

A Deus, o dono do ouro e da prata, pela vida, pela sabedoria e pela força;

Aos meus pais Luisa e João Rodrigues, pelo amor incondicional, apoio, carinho para que eu chegasse até essa etapa;

À minha irmã, Maria Tereza, pelo amor e por me tornar uma pessoa melhor;

À minha vó e minha prima, Maria dos Santos e Silva e Alissandra Suime de Sousa, por me amarem sempre, esse amor me transforma;

Aos meus tios, não poderei deixar de citá-los, Tio Kiko, Tia Joana, Tia Maria, Tio Zé Ribeiro, Tia Ana, Tia Santana, Tio Figueiredo, Tia Jeane, Tia Socorro, Tia Toinha, Tio Francisco, Tia Cruz, Tio José e Tio Cicero, que me ensinaram o verdadeiro valor de uma família;

Ao meu orientador Prof^o Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior, pela orientação, pela oportunidade, paciência, credibilidade e principalmente confiança no desenvolvimento deste trabalho;

Aos demais docentes pelos ensinamentos, por dedicarem seu tempo e experiência contribuindo assim para essa grande conquista;

Às minhas amigas Indira, Camila, Carol e Michele, pela amizade, companheirismo, conselhos e momentos de alegria compartilhados. Obrigada amigas!

Ao Luidje e sua família, o carinho de vocês me encanta;

Ao André Mourão e a UFABC nas realizações das caracterizações de XPS, RAMAN e MEV

À família GERATEC. Amigos agora eu sou mestre!

À UESPI por me abrigar durante esses anos;

Ao laboratório de pesquisa GERATEC pelo espaço concedido para a realização das sínteses;

Ao CNPq pelos anos concedidos de bolsa durante as iniciações científicas;

Por último, e não menos importante a todos aqueles que me acompanharam de perto ou longe, mas que nunca deixaram de torcer e acreditar que eu pudesse realizar meus sonhos;

Quase já é muito bom, porque a felicidade vem nos microssegundos.
(Mallu Magalhães)

RESUMO

SILVA, L. K. R. **PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E MORFOLÓGICAS DE MICRO E NANOCRISTAIS α -Ag₂WO₄ PREPARADOS PELO MÉTODO SONOQUÍMICO COM DIFERENTES ÁCIDOS ORGÂNICOS.** 2019. 78p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Piauí. Teresina.

Neste trabalho, cristais de α -Ag₂WO₄ foram sintetizados pelo método sonoquímico com diferentes agentes orgânicos estabilizantes (ácidos cítrico, tartárico e benzoico). A estrutura desses cristais foi caracterizada por difração de raios X (XRD) e refinamento de Rietveld evidenciando a fase correspondente dos cristais de α -Ag₂WO₄ com estrutura ortorrômbica monofásica e grupo espacial (Pn2n). Para o estudo da ação do agente estabilizante no crescimento dos cristais foram calculados os tamanhos de cristalito pelo refinamento Rietveld e pela Equação de Scherrer, demonstrado que os cristais diminuem seu tamanho quando sintetizados com ácidos orgânicos. Nas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é possível observar o efeito da diminuição dos cristais e a mudança na morfologia com a adição dos ácidos orgânicos, e evidencia a perda da morfologia do cristal com o efeito do agente quelante, no caso dos cristais de α -Ag₂WO₄ sintetizados com ácido cítrico. Os gráficos de espectroscopia de fotoelétrons de baixa resolução (XPS) indicaram que todos os cristais sintetizados possuem os átomos Ag, W e O, relatando a pureza do material de α -Ag₂WO₄. A caracterização vibracional por espectroscopia Raman mostrou os principais modos ativos para a fase α do cristal de Ag₂WO₄ e os modos em 883 cm⁻¹ para os aglomerados de [WO₆] nos cristais sintetizados com os diferentes ácidos orgânicos. Os valores dos intervalos de banda óptica mostraram uma tendência a diminuir o valor de 3,03 eV, sem o uso de ácido orgânico, para intervalos de 2,94-2,71 eV com a adição dos ácidos orgânicos, sugerindo o aumento das deformações nos cristais característicos de materiais nanoestruturados. Finalmente, foi possível obter cristais puros de α -Ag₂WO₄ sintetizados com os ácidos cítrico, tartárico e benzoico.

Palavras-chave: quelante, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido benzoico, α -Ag₂WO₄

ABSTRACT

SILVA, L. K. R. **STRUCTURAL, OPTICAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF α -Ag₂WO₄ MICRO AND NANOCRYSTALS BY THE SONOCHEMICAL METHOD WITH DIFFERENT ORGANIC ACIDS.** 2019. 78p. Dissertation (MSc in Chemistry) - Universidade Federal do Piauí. Teresina.

In this work, α -Ag₂WO₄ crystals were synthesized by the sonochemical method with different organic stabilizing agents (citric, tartar and benzoic acids). The structure of these crystals was characterized by X-ray diffraction (XRD) and Rietveld's refinement showing the corresponding phase of α -Ag₂WO₄ crystals with single-phase orthorhombic structure and spatial group (Pn2n). For the study of the stabilizing agent's action on crystal growth, crystallite sizes were calculated by the Rietveld refinement and the Scherrer equation, shown that the crystals decrease in size when synthesized with organic acids. In the Scanning Electron Microscopy (SEM) images it is possible to observe the effect of the decrease of the crystals and the change in the morphology with the addition of the organic acids, and evidences the loss of the morphology of the crystal with the effect of the chelating agent, in the case of crystals of α -Ag₂WO₄ synthesized with citric acid. The low-resolution photoelectron (XPS) spectroscopy graphs indicated that all the synthesized crystals have the Ag, W, and O atoms, reporting the purity of the α -Ag₂WO₄ material. The vibrational characterization by Raman spectroscopy showed the main active modes for the α phase of the crystal of Ag₂WO₄ and the modes in 883 cm⁻¹ for the agglomerates of [WO₆] in the crystals synthesized with the different organic acids. The values of the optical band ranges showed a tendency to decrease the value of 3.03 eV, without the use of organic acid, for intervals of 2.94-2.71 eV with the addition of the organic acids, suggesting the increase of the deformations in characteristic crystals of nanostructured materials. Finally, pure crystals of α -Ag₂WO₄ synthesized with citric, tartaric and benzoic acids were obtained.

Keywords: chelating, citric acid, tartaric acid, benzoic acid, α -Ag₂WO₄

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da célula cristalina dos materiais de α -Ag ₂ WO ₄	28
Figura 2. Fenômeno da cavitação ultra-sônica de acústica em sonoquímica.	30
Figura 3. Fórmula estrutural e fonte de obtenção do Ácido Cítrico.	32
Figura 4. Fórmula estrutural e fonte de obtenção do Ácido Tartárico	32
Figura 5. Fórmula estrutural e os cristais sintético do Ácido Benzóico.	33
Figura 6. Tabela retirada do artigo “Agglomeration behavior of chromia nanoparticles prepared by amorphous complex method using chelating effect of citric acid”. Analises de BET para tamanho de partículas e área superficial das partículas de Oxido de Cromo.	34
Figura 7. Fluxograma de síntese dos cristais de α -Ag ₂ WO ₄ pelo método sonoquímico.	41
Figura 8. Padrões de DXR das amostras de α - Ag ₂ WO ₄ sintetizados pelo método sonoquímico com diferentes precursores.	47
Figura 9. Padrões de difração calculados pelo refinamento de Rietveld para os micro e nanocristais de α -Ag ₂ WO ₄ sintetizados pelo método sonoquímico com diferentes precursores. a) Ag ₂ WO ₄ (FA); b) Ag ₂ WO ₄ (CA); c) Ag ₂ WO ₄ (BA); d) Ag ₂ WO ₄ (TA). ...	49
Figura 10. Representação esquemática das células unitárias ortorrômbricas correspondentes aos cristais de α -Ag ₂ WO ₄ sintetizados pelo método sonoquímico com diferentes precursores e a coordenação poliédrica e simetria para todos os clusters.	51
Figura 11. O gráfico de Halder-Wagner para os nanocristais de α -Ag ₂ WO ₄ da amostra sintetizados pelo método sonoquímico com diferentes precursores. a) Ag ₂ WO ₄ (FA); b) Ag ₂ WO ₄ (CA); c) Ag ₂ WO ₄ (BA); d) Ag ₂ WO ₄ (TA). A linha reta foi obtida por análise de regressão linear.	52
Figura 12. Bases conjugadas dos ácidos orgânicos durante a síntese sonoquímica (pH entre 5-6).	55
Figura 13. Interação do íon Ag ⁺ com as bases conjugadas dos ácidos cítrico, benzoico e tartárico, respectivamente, a 25 °C e pH entre 5-6.	56
Figura 14. Microscopia Eletrônica de Varredura dos micro e nanocristais α -Ag ₂ WO ₄ sintetizados pelo método sonoquímico com diferentes ácidos orgânicos. a) Ag ₂ WO ₄ (FA); b) Ag ₂ WO ₄ (CA); c) Ag ₂ WO ₄ (TA); d) Ag ₂ WO ₄ (BA).	57
Figura 15. Espectro de pesquisa de XPS dos cristais de α - Ag ₂ WO ₄ sintetizados pelo método sonoquímico com diferentes precursores a) Ag ₂ WO ₄ (FA); b) Ag ₂ WO ₄ (CA); c) Ag ₂ WO ₄ (TA); d) Ag ₂ WO ₄ (BA).	59

Figura 16. Espectro de XPS de alta resolução da região Ag 3d dos cristais de α -Ag ₂ WO ₄ sintetizados pelo método sonoquímico com diferentes precursores.....	60
Figura 17. Espectro de XPS de alta resolução da região W 4f dos cristais de α -Ag ₂ WO ₄ sintetizados pelo método sonoquímico com diferentes precursores.....	62
Figura 18. Espectros Raman das amostras de cristais de cristais α -Ag ₂ WO ₄ sintetizados pelo método sonoquímico com diferentes precursores.	63
Figura 19. UV–Vis spectrum of gap energy of crystals α -Ag ₂ WO ₄ crystals synthesized by the sonochemical method with different precursors. a) Ag ₂ WO ₄ (FA); b) Ag ₂ WO ₄ (CA); c) Ag ₂ WO ₄ (TA); d) Ag ₂ WO ₄ (BA).	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ano de descoberta e seus respectivos “descobridores”	31
Tabela 2: Nome, fórmula química, fornecedores dos reagentes e grau de pureza analíticos dos reagentes sólidos e solventes utilizados na síntese sonoquímica dos cristais de α -Ag ₂ WO ₄	40
Tabela 3: Parâmetros de rede e volume da célula unitária obtido por refinamento de Rietveld para os cristais α -Ag ₂ WO ₄ sintetizados pelo método sonoquímico com diferentes precursores.....	50
Tabela 4. Métodos de Williamson-Hall (WH) e Halder-Wagner (HW) e Equação de Scherrer para determinar tamanhos de cristalitos.	53
Tabela 5. Possíveis espécies predominantes no equilíbrio dos ácidos Orgânicos (ácido cítrico, benzoico e tartárico) a 25°C.....	54
Tabela 6. Método de Williamson-Hall (WH) e Halder-Wagner (HW).....	58

LISTA DE SIGLAS

A	Alfa
β	Beta
γ	Gama
nm	Nanômetros
Å	Angston
μ	Micro
E_{gap}	Energia do ban gap
DRX	Difratograma de raio-X
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
UV-Vis	Ultravioleta visível
KHz	Kilo Hertz

Sumário

LISTA DE FIGURAS	16
LISTA DE TABELA	18
LISTA DE SIGLAS	19
1 INTRODUÇÃO.....	24
2 REVISÃO DA LITERATURA	27
2.1 Tungstato: Estrutura e propriedades	27
2.2 Métodos de obtenção dos cristais de α -Ag ₂ WO ₄	29
2.3 Ação estabilizante dos ácidos orgânicos	31
2.4 Aplicação de micro e nanocristais de α -Ag ₂ WO ₄	34
3 OBJETIVOS	37
3.1 Objetivo geral	37
3.2 Objetivos específicos.....	37
4 PARTE EXPERIMENTAL	39
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1.1 Reagentes e solventes	40
4.1.2 Procedimento experimental para a síntese de micro e nanocristais de α -Ag ₂ WO ₄	41
4.3 Caracterização de micro- e nanocristais de α -Ag ₂ WO ₄	42
4.3.1 Difração de raios-X	42
4.3.2 Estimativa Tamanho médio das partículas (Equação de Scherrer)	43
4.3.3 Refinamento Rietveld.....	43
4.3.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.....	44
4.3.5 Espalhamento RAMAN.....	44
4.3.6 Espectroscopia óptica na região do ultravioleta e visível.....	44
4.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	45
5 Resultados e Discussão.....	46
5.1 Difractometria de raios X.....	47
5.2 Refinamento Rietveld.....	48
5.3 Influência dos ácidos orgânicos no crescimento dos cristais de α -Ag ₂ WO ₄	54
5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
5.5 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X	58
5.5.1 O levantamento XPS e a composição da amostra	58

5.5.2 Comparação dos espectros XPS de alta resolução na região Ag 3d.....	59
5.5.3 Comparação dos espectros XPS de alta resolução na região W 4f	61
5.6 Espectroscopia de espalhamento Raman.....	63
5.7 Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS).....	64
6 Considerações Finais	68
7 Sugestões para trabalhos futuros	70
REFERENCIAS	71

Capítulo 1- Introdução Geral

1 INTRODUÇÃO

O Tungstato de Prata (Ag_2WO_4) tem se destacado devido ao seu potencial de aplicação diversificado: catálise heterogênea, fotocatálise, eletrocatalise, sensores, adsorção de corantes e agente bactericida Beg et al. (1988) e Dutta et al. (2014) e Wang et al. (2011) e Pinatti; Fern; et al. (2019). Em relação a sua estrutura o Ag_2WO_4 possui a propriedade de polimorfismo, apresentando-se em três fases, a saber: fases α (alfa, termodinamicamente estável), β (beta) Gupta et al. (2016) e γ (gama) metaestáveis, ou seja, elas podem facilmente transformar em α Tang; Ye (2005). A fase α (alfa) apresenta estrutura ortorrômbica com o grupo espacial $\text{Pn}2\text{n}$; a estrutura hexagonal β (beta) e a estrutura cúbica γ (gama) Pinatti; Fern; et al. (2019). O Ag_2WO_4 na fase α (alfa) tem uma estrutura tridimensional complexa que em nível atômico envolve estruturas octaédricas $[\text{WO}_6]$ e $[\text{AgO}_6]$, bipirâmides heptaédrico $[\text{AgO}_7]$, tetraédrico $[\text{AgO}_4]$ e angular $[\text{AgO}_2]$ que atuam como unidades construtivas de α - Ag_2WO_4 Longo, V. M. et al. (2014) Longo, E. et al. (2014).

Em anos passados, os pós-cerâmicos e cristais de α - Ag_2WO_4 eram preparados inicialmente por diferentes métodos de síntese, tais como: reação de estado sólido, precipitação com calcinação em temperaturas elevadas e crescimento de cristais pelo processo “Czochralski” Longo, E. et al. (2014) Cavalcante et al. (2012, 2013). Entretanto, estes métodos de preparação necessitam de altas temperaturas, longos tempos de processamento, equipamentos sofisticados com elevado custo de manutenção e ainda podem levar a formação de fases indesejáveis.

Nos últimos anos, alguns métodos sintéticos foram desenvolvidos e utilizados na preparação de cristais α - Ag_2WO_4 . Estes métodos permitem atenuar os problemas presentes nos métodos mais antigos e também obter estes cristais de diferentes tamanhos, formas e monofásicos Hu et al. (2010). Os diferentes métodos de síntese relatados na literatura para obtenção de cristais de α - Ag_2WO_4 são: precipitação controlada, hidrotérmica convencional, hidrotermal de microondas e o método sonoquímico Cavalcante et al. (2012 e Somiya; Roy (2000) Longo, V. M. et al. (2014) George et al. (2005).

O método sonoquímico consiste no uso de ondas ultrassônicas Wang et al. (2011) causando fluidez do líquido na direção da propagação e a formação de bolhas que explodem e interagem fortemente com os íons da solução fazendo com que a reação química seja acelerada, minimizando os efeitos de longos tempos de processamento Phuruangrat et al. (2010). Neste contexto, este método é promissor na obtenção de cristais de α - Ag_2WO_4 , pois

promove o crescimento homogêneo dos cristais de maneira simples e garante um material com razoável grau de pureza, alta cristalinidade, morfologia homogênea e boas propriedades ópticas Longo, V. M. et al. (2014).

Os métodos de síntese atuam diretamente na estrutura do cristal, além da síntese outros fatores podem ser considerados para a modificação direta das propriedades estruturais, ópticas e morfológicas dos cristais. Estudos realizados, recentemente, com a utilização de precursores como agentes estabilizadores demonstraram um efeito na diminuição do tamanho do cristal Huta et al. (2012). Os agentes estabilizadores desempenham o papel de estabilizador e protege o núcleo de prata recém-formado, que apresenta uma preferência intrínseca pelo crescimento de seus cristais. Estes estabilizadores atuam como reagentes durante a reação de estabilização dos coloides, além de possibilitar a formação de uma monocamada molecular de ligantes na superfície das nanopartículas. A literatura também mostra o efeito de diferentes proporções de estabilizadores no controle do tamanho da microestrutura e na melhora das propriedades fotocatalíticas, fotoluminescentes e antibacterianas Kim; Oh (2005) e Martín-mora et al. (2016).

Nos estudos recentes utilizando agentes estabilizantes para sínteses de óxidos de cromo Kim; Oh (2005), o ácido cítrico, que é o ácido mais comum usado na indústria de alimentos, tendo aplicação como agente tamponante, redutor de pH e controle de crescimento microbiano, possui uma característica diferenciada quando exposto a metais, esse fenômeno ocorre devido a estrutura do ácido orgânico, tal ação é chamada de efeito quelante.

A palavra quelante é de origem do grego (chele) que significa "pinça" ou "garra". Assim é, que o ácido cítrico é um agente utilizado para capturar, transportar e/ou eliminar substâncias principalmente metais do organismo Huta et al. (2012). Podendo assim ser utilizado nas sínteses de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ para captura dos núcleos de Ag e promover um crescimento controlado Pesados et al. (2006).

Para investigar o processo do controle de crescimento dos núcleos de prata é necessário um estudo sobre a influência do ácido orgânico e seus efeitos, para isso utilizou-se neste trabalho o ácido cítrico, um ácido tricarboxílico com três grupos carboxilas, o ácido tartárico, que também é um ácido carboxílico, possui dois grupos carboxílicos e o ácido benzoico que é classificado como um monocarboxílico e um composto aromático.

Não há na literatura um estudo sobre a síntese do material $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sintetizado com ácido cítrico ou qualquer ácido orgânico, portanto, o presente trabalho baseia-se na preparação de cristais puros de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ pelo método sonoquímico com o uso de ácido cítrico, ácido tartárico e ácido benzoico como agentes estabilizantes, para investigar seus

mecanismos de crescimento, suas propriedades ópticas e estruturais e a influência do material orgânico na formação do cristal.

Capítulo 2- Revisão Bibliográfica

2 REVISÃO DA LITERATURA

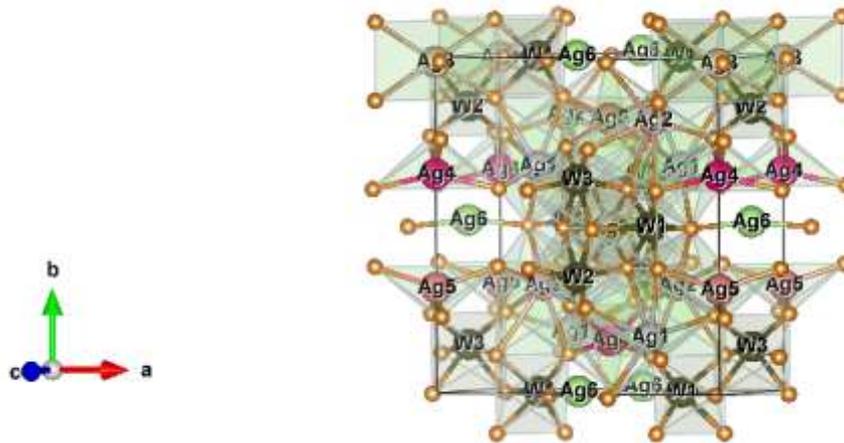
A revisão bibliográfica desta dissertação enfatiza os estudos realizados na área dos cristais de α - Ag_2WO_4 , com destaque para as propriedades estruturais, ópticas e morfológicas. Num primeiro instante serão abordados aspectos fundamentais como as propriedades dos Tungstatos e os métodos de obtenção desses cristais, para posteriormente, aprofundar o assunto, em relação as modificações dos aspectos texturais, ópticos, morfológico e tamanho de cristal com a utilização de agentes estabilizantes na síntese dos cristais de α - Ag_2WO_4 . Por último, é realizada uma revisão da aplicação do material de α - Ag_2WO_4 .

2.1 Tungstatos: Estrutura e propriedades

Em relação à estrutura cristalina, os tungstatos (AWO_4 ; A = Ca, Sr, Ba e Pb) tem uma estrutura tetragonal do tipo “scheelita” e são caracterizados por apresentarem um grupo espacial ($I4_1/a$) Cavalcante et al. (2013) e Phuruangrat et al. (2010). Enquanto, os tungstatos (AWO_4 ; A = Mn, Co e Ni) apresentam uma estrutura monoclinica do tipo “wolframita”, com grupo espacial ($P2/c$) Longo, E. et al. (2014). Portanto, tanto as scheelitas como as wolframitas obedecem a uma fórmula geral (AWO_4), desde que são constituídos por cátions bivalentes (A^{2+}) e pelos íons de tungstênio (WO_4^{2-}) presentes em solução Cavalcante et al. (2008) e Moura et al. (2010). Entretanto, o Ag_2WO_4 é formado a partir de cátions monovalentes (Ag^+) em solução. Desta forma são necessários dois mols de Ag^+ para um mol de WO_4^{2-} para a formação deste tungstato.

O Ag_2WO_4 apresenta polimorfismo e sua estrutura pode se apresentar em três tipos: alfa (α)-ortorrômbica com grupo espacial ($Pn2n$), beta (β)-hexagonal com grupo espacial ($P6_3/m$) e gama (γ)-cúbica com grupo espacial ($Fd\bar{3}m$) Foggi et al. (2017 e Gupta et al. (2016). Devido a metaestabilidade das fases beta e gama, qualquer tipo de fator externo, como por exemplo a temperatura, pressão e o tempo de processamento, podem converter para um sistema monofásico com a estrutura alfa que é mais favorável por ser termodinamicamente mais estável Gupta et al. (2016). A fase (α)-ortorrômbica está representada na Figura 1, com os clusters formadores da rede cristalina.

Figura 1. Representação da célula cristalina dos materiais de α -Ag₂WO₄.



Fonte: Autor (2019).

Na Figura 1 está representada a célula unitária do cristal de α -Ag₂WO₄, é possível descrever a célula unitária como uma rede cristalina bem complexa formada por clusters de [WO₆] e [AgO_y] onde y= 2, 4, 6 e 7. A literatura reporta que [WO₆] são clusters formadores de rede e possuem uma geometria octaédrica Pinatti; Pereira; et al. (2019a), O_h, com W1, W2 e W3 ao longo de sua estrutura, já os clusters de [AgO_y], chamados de deformadores de rede, apresentam os átomos de prata dispostos em Ag1, Ag2, Ag3, Ag4, Ag5 e Ag6 coordenados a diferentes números de oxigênios. Ag1 e Ag2 são coordenados por sete átomos de oxigênio formando assim um clusters de [AgO₇], com arranjo decaédrico de geometria bipirâmide pentagonal irregular, apresentando grupo de simetria de D_{5h}. Os átomos de Ag3 são coordenados por seis átomos de oxigênios formando um clusters de [AgO₆], com geometria octaédrica distorcida, simetria do tipo O_h Cavalcante et al. (2012). Já os átomos de Ag4 e Ag5 são coordenados a quatro átomos de oxigênios, obtendo clusters [AgO₄], geometria tetraédrica com simetria T_d. Os clusters dos átomos de Ag6 são formados por ligação covalente entre dois átomos de oxigênios, [AgO₂] clusters angular com simetria C_{2v} Cavalcante et al. (2012).

O α -Ag₂WO₄ é caracterizado como um material cerâmico (Cerâmicas Avançadas) Cavalcante et al. (2008), por serem constituídos por elementos metálicos e não-metálicos ligados por ligações mistas do tipo iônica-covalente, no caso do α -Ag₂WO₄, os cristais são chamados de cerâmicos semicondutores Gupta et al. (2016). No que diz respeito a ordem-desordem de materiais cerâmicos avançados a posição dos átomos na rede cristalina afeta diretamente nas características texturais. Como exemplo, a literatura reporta, o processo da quebra de simetria dos clusters de dentro da sua rede, as distorções, criam diversas estruturas

com propriedades diferentes San-Miguel et al. (2016). Desse modo o padrão estrutural é a chave para o entendimento das propriedades químicas e físicas do material de α - Ag_2WO_4 .

2.2 Métodos de obtenção dos cristais de α - Ag_2WO_4

Durante muito tempo, os cristais e pós-cerâmicos de Ag_2WO_4 de um modo geral eram comumente obtidos por métodos de síntese mais tradicionais, tais como: reação do estado sólido Tang; Ye (2005), precipitação com calcinação em altas temperaturas, ou pelo processo de crescimento de cristais conhecido por “Czochralski” Longo, E. et al. (2014). Entretanto, esses métodos necessitam de altas temperaturas, longo tempo de processamento, equipamentos sofisticados com elevado custo de manutenção e ainda podem levar a formação de fases indesejáveis Cavalcante et al. (2013) e Longo, V. M. et al. (2014)

Com o intuito de eliminar ou de minimizar tais inconveniências, métodos alternativos para preparação de micro e nanocristais de tungstatos vêm sendo desenvolvidos e aperfeiçoados. Alguns desses principais métodos são observados na literatura como a co precipitação Almeida et al. (2012) e Lin et al. (2015), hidrotérmico convencional He et al. (2016), o hidrotérmico de micro-ondas e o método sonoquímico Phuruangrat et al. (2010). Esses métodos mostraram-se bem eficientes, pois conseguiram minimizar os problemas identificados nos métodos anteriormente utilizados.

Em particular, o método hidrotérmico convencional que, de acordo com a literatura Wang et al. (2011), é definido como um processo de obtenção de materiais cristalinos a partir da dissolução de reagentes ou precursores solúveis em solução aquosa com ou sem a presença de um mineralizador (bases químicas) sob temperatura e em alguns casos usando também a pressão, tem sido utilizado recentemente na preparação de diferentes tungstatos, variadas formas e tamanhos Qureshi et al. (2010), por isto este método tem recebido bastante atenção por parte da comunidade científica, devido suas inúmeras vantagens em relação aos métodos convencionais, tais como: uso de solvente ambientalmente amigável (água) e baixa temperatura de processamento ($\approx 200^\circ\text{C}$) Abothu et al. (1999).

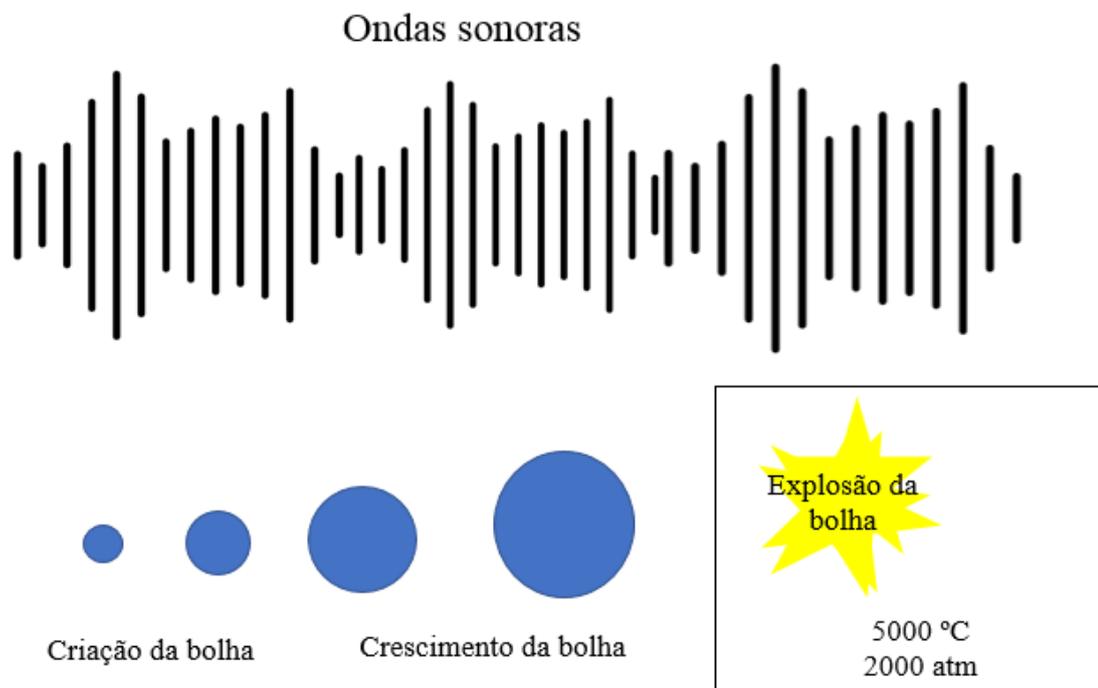
Além disso, os materiais obtidos por este método são bem finos, cristalinos e facilmente dispersos Somiya; Roy (2000)). Recentemente, este método tem sido reportado na literatura Cui et al. (2004) e Hu et al. (2010) para a preparação de nanobarras e nanofitas de Ag_2WO_4 . Entretanto, para obter estes cristais homogêneos e monofásicos por este método são necessários longos tempos de processamento (12–24 h) devido à baixa cinética de reação. O método sonoquímico, que se baseia em um método de síntese onde o som reproduzido

propaga um choque de ondas mecânicas, que interage fortemente com os íons da solução fazendo com que a reação química seja acelerada, minimiza os efeitos dos longos tempos de processamento.

De acordo com a literatura, o método sonoquímico é um tipo de síntese no qual permite preparar uma variedade de materiais óxidos, tais como: micro e nanocristais por meio da radiação de um aparelho de ultrassom Phuruangrat et al. (2010). As sondas ultrassônicas situam-se no espectro sonoro em frequências maiores do que aquelas que o ouvido humano pode detectar, ou seja, acima de 20KHz .

As reações químicas pelo método sonoquímico ocorrem durante a irradiação, principalmente devido ao efeito da cavitação acústica que consiste na formação, crescimento e aparecimento com implosão de bolhas em pontos localizados na superfície dos cristais e líquido, efeito observado na Figura 2. Este efeito promove certo aumento da temperatura local no líquido em torno de 5000°C levando a pressões de cerca de 1000 atm., tendo as bolhas formadas, duram um tempo de vida de alguns microssegundos (SUSLICK, 2008).

Figura 2. Fenômeno da cavitação ultra-sônica de acústica em sonoquímica.



Fonte: Autor, 2019.

2.3 Ação estabilizante dos ácidos orgânicos

Os ácidos carboxílicos são os ácidos caracterizados pela presença do grupo funcional (COOH), a carboxila. A presença do grupo COOH confere aos ácidos carboxílicos, entre outras propriedades, a de serem ácidos fracos em meio aquoso e de apresentarem elevados pontos de ebulição devido à facilidade com que formam interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio. A Tabela 1 apresenta alguns aspectos históricos da descoberta dos ácidos carboxílicos com a evolução da química experimental.

Tabela 1 – Ano de descoberta e seus respectivos “descobridores”.

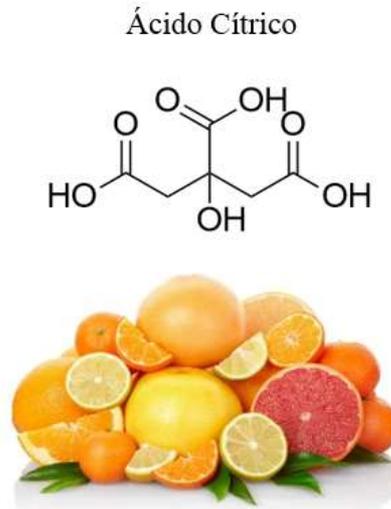
Ácido carboxílico	Ano	Pesquisador	Química Experimental
Fórmico	1500	H. Brunschwigg	Destilação por arraste de vapor de soluções contendo formigas
Benzóico	1556	M. Nostredame	Sublimação da goma do benjoim (resina extraída do “benjoeiro”)
Succínico	1600	Oswald Croll	Sublimação do âmbar (resina vegetal fóssil)
Tartárico	1770	C.W. Scheele	Do resíduo de fermentação do vinho
Oxálico	1760	J.C. Wiegleb	Isolado do trevo azedo (<i>oxalis</i>)
Cítrico	1784	C.W. Scheele	Dos sucos de frutas cítricas
Lático	1780	C.W. Scheele	Fermentação do leite azedo
Gálico	1786	C.W. Scheele	Das nozes da Gala

Fonte: Autor, (2019).

A alta solubilidade em água, agente neutralizante do paladar doce e efeito acidificante sobre o sabor, são algumas das características relevantes do ácido cítrico, um acidulante amplamente utilizados na indústria de bebidas e alimentos em geral. O ácido cítrico, de nome oficial ácido 2-hidroxi-1, 2,3-propanotricarboxílico, Figura 3, é um ácido orgânico fraco, que pode ser encontrado nas frutas cítricas. É o ácido mais comum usado na indústria de alimentos, tendo aplicação como agente tamponante, redutor de pH, controle de crescimento

microbiano, aromatizante, mascarador do gosto desagradável da sacarina, ação quelante e cura.

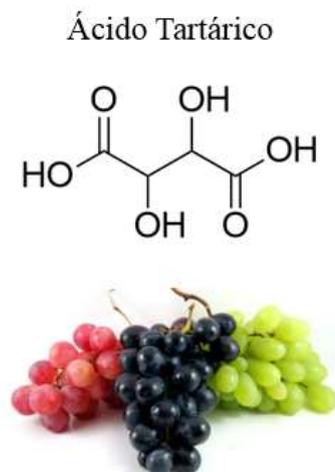
Figura 3. Fórmula estrutural e fonte de obtenção do Ácido Cítrico.



Fonte: Autor, (2019).

A Figura 4 é a fórmula estrutural do ácido dihidroxi-butanodióico, ácido tartárico, atualmente tem sido considerado um excelente acidulante natural, biodegradável e oferece grandes vantagens na área alimentícia, farmacêutica e industrial, inclusive para produtos alimentícios para finalidade veterinária. E é um dos principais compostos responsáveis por dar essa característica ao vinho, sendo o grande responsável pela sensação de acidez dos vinhos.

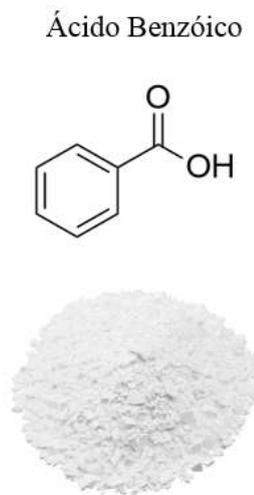
Figura 4. Fórmula estrutural e fonte de obtenção do Ácido Tartárico.



Fonte: Autor, (2019).

O ácido benzoico é considerado o ácido carboxílico aromático mais simples e se apresenta como um sólido incolor cristalino, Figura 5, solúvel em água quente. A substância é encontrada na natureza na forma pura ou combinada a outras substâncias. Além disso é um adjuvante farmacotécnico (antifúngico), conservante alimentício e também utilizado na indústria de resinas.

Figura 5. Fórmula estrutural e os cristais sintético do Ácido Benzóico.



Fonte: Autor, (2019).

Os ácidos orgânicos podem atuar como agentes estabilizantes na indústria de alimentos Fiorucci et al. (2002). São substâncias que também facilitam a dissolução, aumentam a viscosidade dos ingredientes, ajudam a evitar a formação de cristais que afetariam a textura (melhorando a mesma) e mantêm a aparência homogênea do produto. Essas características dos agentes estabilizantes podem ser observadas, também, em trabalhos reportados pela literatura com a utilização de citrato-metal e benzoato-metal. Dae e colaboradores, em 2005 Kim; Oh (2005), realizaram um estudo com dois métodos de sínteses, um utilizando um método convencional de precipitação e o outro utilizando o ácido cítrico como agente estabilizante, os resultados de tamanho de partícula está expresso na Figura 6.

Figura 6. Tabela retirada do artigo “Agglomeration behavior of chromia nanoparticles prepared by amorphous complex method using chelating effect of citric acid”. Análises de BET para tamanho de partículas e área superficial das partículas de Oxido de Cromo.

Table 1
BET surface area and corresponding average particle size of chromic oxide particles

Particle preparation method	BET surface area (m ² /g)	Average particle size (nm)
Citrate gel method	38.8	29.2
Precipitation-gelation method	12.7	90.5

Fonte: Kim; Oh (2005)

Os resultados encontrados por Dae e colaboradores corroboram com a teoria sobre os agentes estabilizantes e o controle do tamanho do cristal. No caso específico do ácido cítrico, a ação do efeito quelante, atua diretamente na estabilização dos complexos formados, esse fenômeno não ocorre, no entanto, nos outros ácidos citados (ácido tartárico e benzoico). A literatura reporta, Mercer-corrosion-inhibitors (1952), a importância da interação benzoato-metal em algumas sínteses, mas a influência do tamanho do cristal não é relatada.

O efeito quelato termo aplicado pela primeira vez em 1920 por Gilbert T. Morgan e H. D. K. Drew, deriva da palavra grega “chele” que significa pinça, uma vez que se forma uma estrutura heterocíclica entre o agente quelante e o metal, esse efeito é influenciado por diversos fatores, entre eles: Natureza do metal, forma química e estado de oxidação; Tamanho do anel heterocíclico, grau de dureza dos doadores e aceptadores de elétrons e estabilidade do complexo formado.

2.4 Aplicação de micro e nanocristais de α -Ag₂WO₄

Uma parte significativa das Nanociências e Nanotecnologias foca a produção de novos materiais. A capacidade do controle da microestrutura dos materiais com grande precisão (abaixo dos 100 nanômetros (nm)), permite pensar na obtenção de materiais com um novo conjunto de propriedades. Nesta escala, efeitos quânticos e de superfície tem um papel crucial para a definição das propriedades do material. Os comprimentos característicos das grandezas

que controlam as propriedades dos materiais ocorrem em geral na escala entre 1 e 100 nm, de modo que o controle da nanoestrutura a esta escala permite determinar os valores destas propriedades (ópticas, eléctricas, mecânicas, magnéticas, químicas),

A prata é um metal que tem sido utilizado - ao longo da história - na fabricação de produtos variados como talheres, panelas, enfeites, bijuterias e até medalhas olímpicas como as da fotografia ao lado. Há mais de 5 mil anos, civilizações antigas já sabiam como fazer sua separação do chumbo. Já as nanopartículas de prata utilizadas pela indústria moderna são nada mais que o elemento prata (Ag) refinado até dimensões nanométricas. Nanopartículas metálicas, como as de prata, tem propriedades diversas - ópticas e catalíticas, por exemplo, com campo de aplicações em sensores, conversores de energia e chips eletrônicos, entre outros. Além disso, a prata é reconhecida medicinalmente por suas propriedades antimicrobianas e é capaz de matar cerca de 650 organismos patogênicos. Os gregos e os romanos usavam a prata - desde a antiguidade - como bactericida e antibiótico Dutta et al. (2014).

Há muitos anos atrás, os tungstatos têm despertado grande interesse científico e tecnológico devido as suas diferentes aplicações: fibras ópticas, cintiladores, baterias, sensores de umidade, lasers no estado sólido, dispositivos eletrocromicos, células voltaicas, dentre muitas outras aplicações, de forma alguma menos importantes, como é o caso das aplicações relacionadas às propriedades magnéticas, fotoluminescentes e fotocatalíticas. Essas ultimas duas aplicações são dois bons exemplos importante para desenvolvimento da ciência de materiais com tais características: a fotoluminescência tem ampla aplicação em LEDs, fotodetectores, leitores ópticos de informação (cristais fotônicos), guias de ondas e processadores ópticos de sinais Almeida et al. (2012) e a fotocatalise devido, principalmente, a sua grande aplicação na degradação de corantes orgânicos utilizados pelas indústrias têxteis e agentes de coloração bacteriológicos e histopatológicos Ji et al. (2017). A saber, o descarte ou liberação de corantes orgânicos para o meio ambiente pode ocasionar poluição principalmente aquática, representando uma grande ameaça ambiental.

A literatura Wang et al. (2011) tem reportado sobre finos pós-puros de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ preparados pelo método de precipitação supersônica com boa atividade antimicrobiana. Além disso, as propriedades fotocatalíticas de pós-puros de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ preparados pelo método de micro-ondas em com diferentes pH (8 e 10), tem sido relatada para a degradação de diferentes corantes orgânicos utilizando luz ultravioleta e visível He et al. (2016).

Capítulo 3- Objetivos

3.1 Objetivo geral

Preparar cristais puros de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ pelo método sonoquímico com o uso de ácido cítrico, ácido tartárico e ácido benzóico como agentes estabilizantes, para investigar seus mecanismos de crescimento, suas propriedades ópticas e estruturais e a influência do material orgânico na formação do cristal.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar micro e nanocristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ por meio do método sonoquímico, com a utilização do ácido cítrico, ácido tartárico e ácido benzóico como estabilizante;
- Caracterizar os micro e nanocristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ por meio das técnicas:
 - DRX (Difração de Raios-X) para a análise da estrutura, grupo espacial, geometria e comparação com os padrões do JCPDS;
 - Refinamento Rietveld para análise de pureza e determinação da célula unitária dos cristais;
 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X para estudar e medir a composição química da estrutura das camadas superficiais;
 - Espalhamento Raman para o estudo da composição dos clusters formadores de rede;
 - UV-vis (Ultra-Violeta visível) para análise das propriedades ópticas por meio da absorção de energia na região do UV-vis e o estudo do E_{gap} por meio do método de Kubelka-Munk;
 - MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) para análise da morfologia e formas dos cristais.
- Propor a influencia dos ácidos orgânicos na síntese dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

Capítulo 4- Parte Experimental

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental seguido durante este trabalho foi dividido de maneira genérica em duas etapas: a primeira é relacionada o controle de síntese dos nanocristais de α - Ag_2WO_4 sintetizados pelo método sonoquímico com diferentes precursores complexante e a segunda parte é referente as caracterizações estruturais destes cristais por diferentes técnicas.

4.1.1 Reagentes e solventes

Os reagentes utilizados para a síntese dos cristais de Tungstato de Prata (α - Ag_2WO_4) e suas especificações encontram-se descritos na Tabela 1.

Tabela 2: Nome, fórmula química, fornecedores dos reagentes e grau de pureza analíticos dos reagentes sólidos e solventes utilizados na síntese sonoquímica dos cristais de α - Ag_2WO_4 .

Reagentes/solventes	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Tungstato de sódio dihidratado	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma-aldrich	99,0
Nitrato de prata	AgNO_3	Sigma-aldrich	99,0
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Sigma-aldrich	99,5
Ácido benzóico	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	Sigma-aldrich	99,5
Ácido tartárico	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	Sigma-aldrich	99,5

Fonte: (Autor, 2019).

Os sais apresentados na Tabela 1 têm seus respectivos fabricantes e graus de pureza analíticos: nitrato de prata [AgNO_3 ; Sigma-Aldrich – 99%] que foi utilizado como fonte de cátions (Ag^+), tungstato de sódio dihidratado [$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Sigma-Aldrich – 99%] que foi utilizado como fonte de ânions (WO_4^{2-}) e ácido cítrico [$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; Sigma-Aldrich – 99,5%] ($3\text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{O}^- \text{O}^- \text{O}^-$, espécie totalmente desprotonada, a 25 °C), ácido benzoico [$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$; Sigma-Aldrich – 99,5%] ($\text{H}^+ + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}^-$, espécie totalmente desprotonada, a 25 °C) e ácido tartárico [$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$; Sigma-Aldrich – 99,5%] ($\text{H}^+ + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}^- \text{O}^-$, espécie totalmente

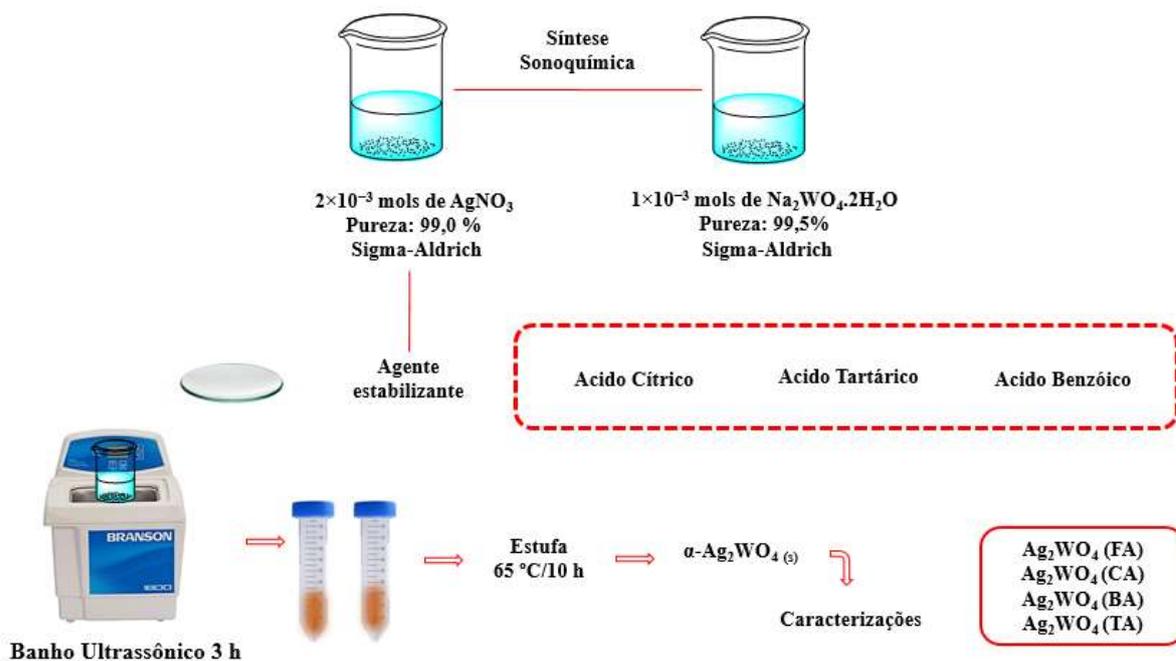
desprotonada, a 25 °C) que foi utilizado como agente estabilizador (quelante) durante a síntese dos cristais de α - Ag_2WO_4 .

4.1.2 Procedimento experimental para a síntese de micro- e nanocristais de α - Ag_2WO_4

Para a síntese, foram utilizados os precursores AgNO_3 (2×10^{-3} mol), $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1×10^{-3} mol) e ácido orgânico (ácido cítrico, ácido benzóico, ácido tartárico). Os sais AgNO_3 e $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos separadamente em 200 mL de água deionizada a 25 °C, em seguida, 0,0080 g do ácido orgânico foi adicionado à solução de íon Ag^+ com pH 5, formando o agente estabilizante e quelante. Após a dissolução dos sais, soluções contendo os íons (Ag^+), presentes no complexo organometálico e ânions (WO_4^{2-}) foram misturados, formando uma solução final de 400 mL que foi levada ao ultrassom, (CPX-1800h) Branson Ultrasonic com uma frequência de 40 KHz, por 3 h. O pH da solução variou de 5-6 durante o processo sonoquímico.

Ao final da síntese, foram realizadas aproximadamente 10 lavagens com água deionizada por meio de centrifugação (Centrifuge 5804, Eppendorf) para remoção de íons residuais (Na^+) e resíduos de íons orgânicos. O sólido obtido foi coletado e seco em estufa a 65 °C por 10 horas e acondicionado em frascos apropriados para posterior caracterização.

Figura 7. Fluxograma de síntese dos cristais de α - Ag_2WO_4 pelo método sonoquímico.



Fonte: Autor, 2019.

4.3 Caracterização de micro- e nanocristais de α -Ag₂WO₄

4.3.1 Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X (DRX) têm sido amplamente utilizada para a determinação de fases cristalinas em materiais cerâmicos. Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em diversos materiais cerâmicos, devido a maior parte dos sólidos (cristais) seus átomos se ordenarem em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda de raios X. Ao incidir um feixe de luz em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração ocorre de acordo com a lei de Bragg (equação A), a qual estabelece que a relação entre o ângulo de ligação e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina).

$$n \lambda = 2d \sin \theta(A) \quad (\text{Equação 1})$$

Das mais variadas vantagens da técnica de difração de raios X para caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico em cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa dessas fases.

A fase cristalina da amostra foi avaliada por difração de raios-X (DRX), obtida por difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000 com radiação CuK α ($\lambda = 0,15406$ nm), ângulo de difração 2θ variando de 10° a 110° , e passo de digitalização de $1^\circ/\text{min}$. O equipamento foi operado sob as condições de 20 kV. A radiação utilizada para as medidas foi de Cu-K α (comprimento de onda $\lambda = 0.15406$ nm) e a taxa de varredura empregada foi de $1^\circ/\text{min}$ para medidas de rotina para medidas em rotina Rietveld. Para o cálculo dos parâmetros de rede, volume de uma célula unitária e posições atômicas dos cristais puros de α -Ag₂WO₄, utilizou-se o programa ReX Longo et. al., (2010) ambos para Windows-7, estes programas utilizam o método dos mínimos quadrados desenvolvido pelo Hugo M. Rietveld em 1969 (MOURA et. al., 2010) GSAS, versão 2000.

4.3.2 Estimativa do tamanho médio das partículas (Equação de Scherrer)

Conhecendo o comprimento de onda de Raios-X e os planos que causam difração é possível por meio do DRX estimar o tamanho médio das partículas, é utilizada através da Equação de Scherrer descrita na Equação 2:

$$D_{hkl} = K\lambda / \beta \cos(\theta) \quad (\text{Equação 2})$$

Onde β = alargamento da linha de difração medida a meia altura de sua intensidade máxima, medida em radianos, e K = constante de proporcionalidade. As medidas foram feitas após análises do DRX no Origin Lab© 2017.

4.3.3 Refinamento Rietveld

O método Rietveld Cavalcante et al. (2008) foi proposto como alternativa ao método das intensidades integradas, que consideravam os picos difratados individualmente. Os principais problemas do método das intensidades integradas estão relacionados com as reflexões superpostas e conseqüentemente perda de informações por não levar em conta as formas dos respectivos picos. Este método considera todo o conjunto dos picos do difratograma, além de levar em conta os detalhes dos perfis destes e conseguir, de uma forma mais qualificada, separar as contribuições dos picos superpostos, podendo ser aplicado a estruturas nucleares e magnéticas Pinatti; Fern; et al. (2019).

O Refinamento Rietveld do DRX foi realizado utilizando o programa para análise de estrutura o ReX. O método de Rietveld baseia-se na construção de padrões de difração calculados de acordo com um estrutural modelo. Nessas análises, os parâmetros refinados eram o fator de escala, fundo, constantes de mudança de estrutura, parâmetros de meia-largura do perfil (u , v , w), isotrópicos parâmetros de deslocamento, parâmetros de rede, fator de anisotropia estirpe, preferido orientação e posições funcionais atômicas foram calculados. Neste trabalho, o método de Rietveld foi aplicado para ajustar a células e determinar parâmetros de rede, volume da célula unitária e coordenadas atômicas dos α - Ag_2WO_4 cristais. O padrão de difração medida foi bem ajustado para o ICSD cartão N° 4165.

4.3.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

As análises de superfície e das composições atômicas foram realizadas pelo XPS Thermo Fischer Scientific, modelo K-alpha +, essa técnica é realizada pelo XPS/ESCA através da energia dos elétrons emitidos de uma amostra atingida por raios-x monoenergéticos. Raios-x Mg K α (1253,6 eV) ou Al K α (1486,6 eV) são os comumente utilizados. Estes fótons tem uma força de penetração no sólido, limitada na ordem de 1 a 10 micrômetros. Eles interagem com os átomos na região da superfície, pelo efeito fotoelétrico, causando a emissão de elétrons. Esta emissão de elétrons tem a energia cinética dada pela fórmula:

$$KE = hv - EB - \phi_{sp} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde KE é a energia cinética, h é a constante de Planck, ν é a frequência, hv é a energia do fóton, EB é a energia de ligação e ϕ_{sp} é a função de trabalho do espectrômetro.

4.3.5 Espalhamento RAMAN

Para identificar a fase cristalina dos cristais de α -Ag₂WO₄ por análise dos modos vibracionais, foi empregado espectroscopia raman. Medidas de espectroscopia Micro-Raman foram registradas usando um aparelho HORIBA T64000, operando na região espectral de 50 a 1000 cm⁻¹ com excitação e potência do laser de 532 nm e 20 mW, respectivamente. O tempo de integração foi de 3s.

4.3.6 Espectroscopia óptica na região do ultravioleta e visível

Os espectros de reflectância dos sólidos foram obtidos no espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV-2600 na faixa entre 200 e 800 nm e programado para o modo de reflectância difusa. A partir dos resultados obtidos dos espectros de reflectância dos cristais puros de α -Ag₂WO₄, foi possível estimar o valor da “banda de gap óptico” destes cristais finos. A banda de gap óptico dos pós-ultrafinos foi determinada através dos espectros de UV-vis utilizando a equação proposta por Kubelka e Munk. De acordo com estes autores, a energia do “gap” óptico está relacionada com absorbância e com a energia do fóton pela equação 3.

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_{gap})^n \quad (\text{Equação 4})$$

Onde, h é a constante de Planck, ν é a frequência, α é a absorvância, E_{gap} é a energia de “banda de gap” óptico e n é a constante associada a diferentes tipos de transições eletrônicas.

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

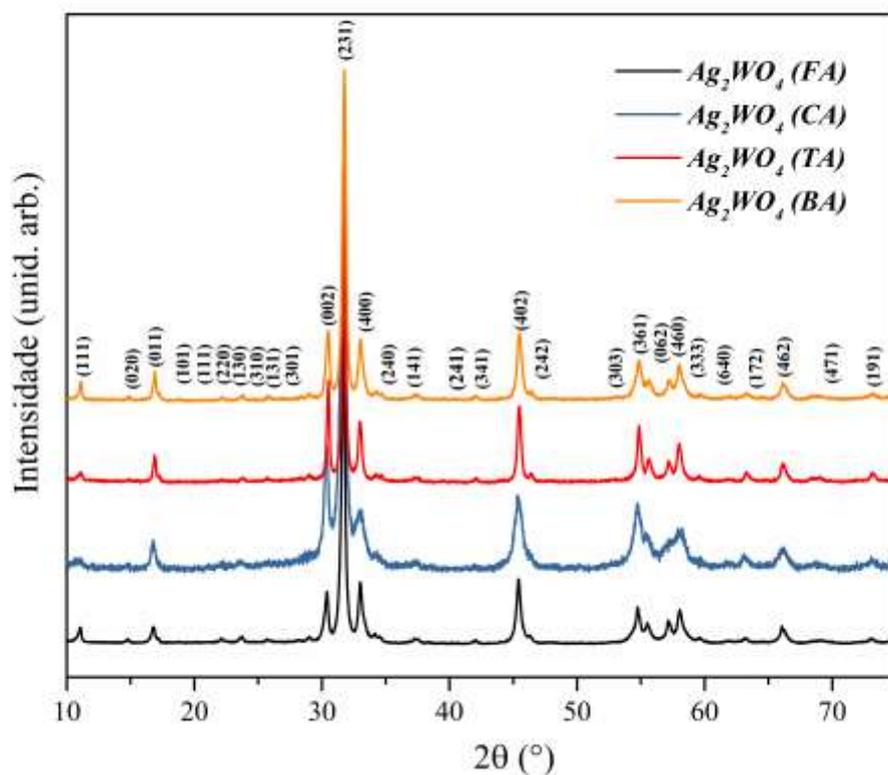
Nos materiais sólidos, além da composição química e da estrutura cristalina, a forma e o tamanho dos cristais são de grande relevância, pois podem influenciar significativamente no comportamento das propriedades físico-químicas dos mesmos. Em relação à morfologia, incluem-se principalmente o tamanho e a forma das estruturas ou dos grãos formados. Para poder estimar com precisão a microestrutura obtida dos cristais puros de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV). As medidas de MEV foram realizadas por meio de um equipamento JSM-6010LA, Microscópio Eletrônico de Varredura Compact JEOL com amostragem máxima de 4 nm.

Capítulo 5- Resultados e Discussão

5.1 Difractometria de raios X

A difração de raios-X (DXR) foi empregada para a determinação da estrutura cristalina, organização e periodicidade a longo alcance das amostras de α - Ag_2WO_4 . Na Figura 8 abaixo como pode ser observado temos difratogramas de raios-X das amostras de α - Ag_2WO_4 realizados com diferentes precursores orgânicos.

Figura 8. Padrões de DXR das amostras de α - Ag_2WO_4 sintetizados pelo método sonoquímico com diferentes precursores.



Os difratogramas indicam que todos os cristais de α - Ag_2WO_4 preparados apresentam a mesma estrutura ortorrômbica, sem a presença de quaisquer outras fases secundárias ou deletérias. As análises dos picos de difração foram realizadas com base na ficha do ICSD nº 4165 Toby (2001). Os picos de difração estreitos e intensos são de característica relatada a periodicidade e ordem estrutural a longa distância, o qual pertence ao grupo espacial do tipo ($Pn2n$) com grupo pontual de simetria (C_{2v}). Vale ressaltar que a periodicidade e a ordem

estrutural a longa distância, não significa que os cristais são isentos de defeitos estruturais, como por exemplo, distorções nos comprimentos e ângulos de ligações.

Através dos difratogramas também podemos verificar que à medida que adicionamos os diferentes precursores há uma diminuição no tamanho dos cristais em relação aos sintetizados sem ácido. Isto é devido a um alargamento nos picos característicos pelo efeito ácido orgânico na difusão lenta e controlada dos íons Ag^+ para os íons negativos de tungstato WO_4^{2-} . Além disso, todos os picos de difração estão de acordo com o banco de dados estrutural do cristal inorgânico com sua estrutura (ICSD) Longo, E. et al. (2014) e Tang; Ye (2005).

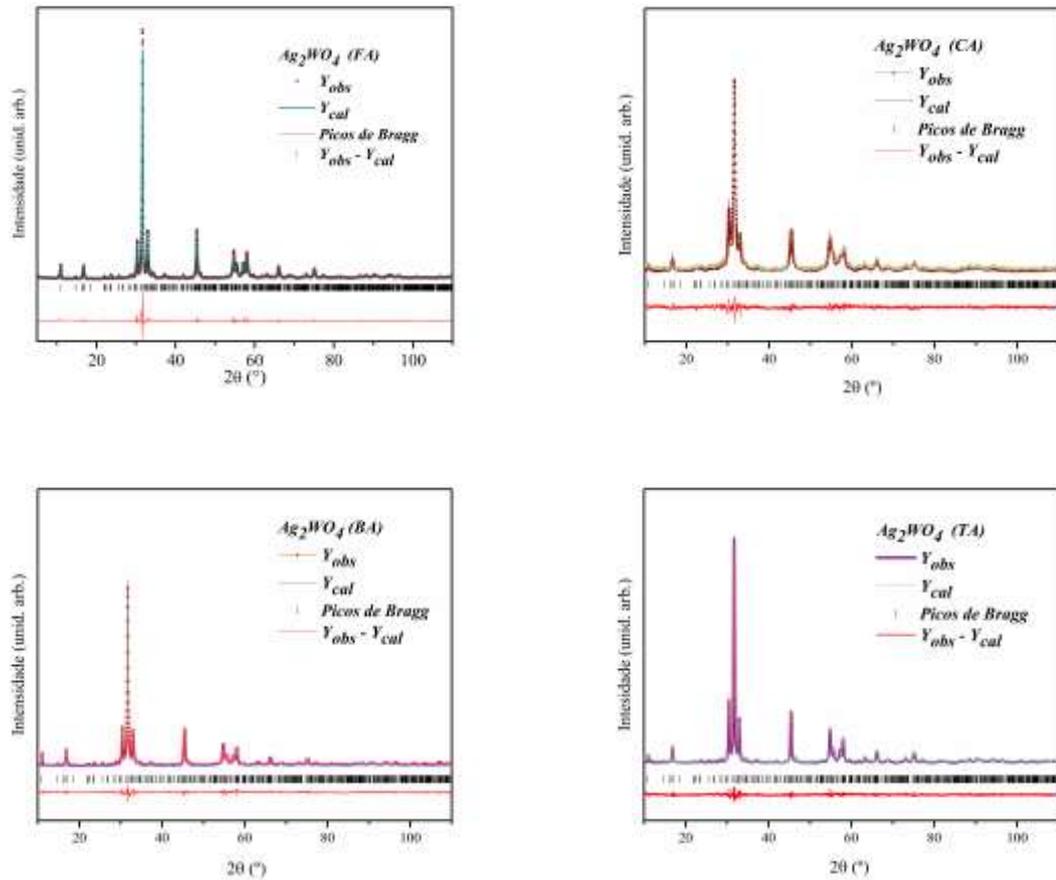
5.2 Refinamento Rietveld

A Figura 9 (a-d) abaixo apresentam os resultados de refinamento de Rietveld onde: padrão observado (bolinhas), padrão calculado (linha contínua), linhas verticais relativas as posições dos picos de Bragg da fase ortorrômbica e a diferença entre o difratograma observado e calculado.

O método é baseado na construção de padrões de difração calculados de acordo com um modelo estrutural Rietveld (1969). Os padrões calculados com um ajuste em relação aos dados de padrões observados fornecem os parâmetros estruturais do material e o perfil de difração. Nessas análises, os parâmetros refinados foram o fator de escala, fundo, constantes de deslocamento, parâmetros de meia largura do perfil (u, v, w), parâmetros de deslocamento isotrópico, parâmetros de rede, fator de anisotropia de deformação, orientação preferencial e posições funcionais atômicas.

Em todos os gráficos, como podemos observar, há uma sobreposição alinhada entre os padrões observados e calculados, a diferença entre os padrões fica evidente nos picos de maior intensidade. Nos pontos onde há maiores diferenças podemos atribuir as características dos padrões de picos estreitos e a amplitude das suas altas intensidades. Porém, essas diferenças podem ser consideradas pequenas obtendo uma boa correlação entre os padrões de difração, as intensidades dos picos e as posições dos picos de Bragg.

Figura 9. Padrões de difração calculados pelo refinamento de Rietveld para os micro e nanocristais de α - Ag_2WO_4 sintetizados pelo método sonoquímico com diferentes precursores. a) Ag_2WO_4 (FA); b) Ag_2WO_4 (CA); c) Ag_2WO_4 (BA); d) Ag_2WO_4 (TA).



Na Tabela 3, através do refinamento de Rietveld, podemos observar os parâmetros de rede das amostras em comparação com o padrão teórico listado (ICDS) de nº 4165.

Tabela 3: Parâmetros de rede e volume da célula unitária obtido por refinamento de Rietveld para os cristais α - Ag_2WO_4 sintetizados pelo método sonoquímico com diferentes precursores.

<i>Amostras</i>	R_{wp} (%)	χ^2	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Ag_2WO_4 (FA)	10,293 (2)	1,984 (4)	10,88 (0)	12,03 (4)	5,90 (2)	772,59 (4)
Ag_2WO_4 (CA)	11,510 (7)	1,541 (3)	10,65 (8)	11,79 (4)	5,78 (7)	726,21 (4)
Ag_2WO_4 (TA)	10,070 (8)	1,835 (2)	9,35 (8)	10,31 (1)	5,05 (5)	488,02 (1)
Ag_2WO_4 (BA)	12,864 (6)	2,198 (3)	10,88 (2)	11,80 (1)	5,88 (5)	755,74 (2)
ICSD-4165	-	-	10,89 (2)	12,03 (2)	5,92 (2)	775,56 (0)

$\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$.

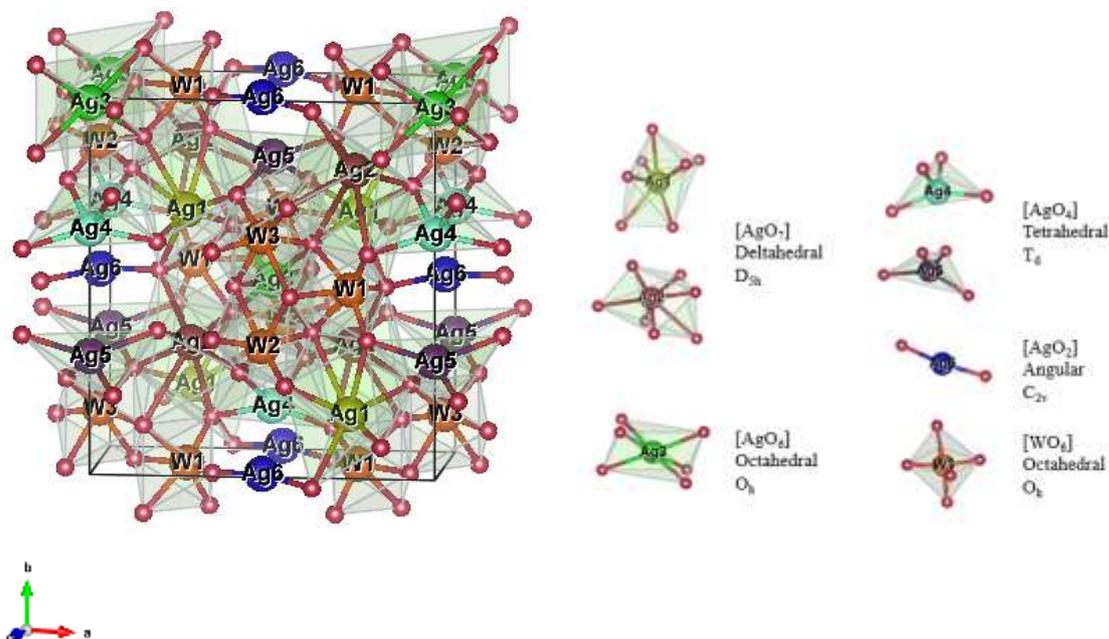
Os parâmetros de ajuste (R_{wp} e χ^2) sugerem que os resultados do refinamento são muito confiáveis. Esta tabela também contém os valores dos parâmetros da rede e o volume da célula unitária confirmando que os cristais de α - Ag_2WO_4 são cristalizados em uma estrutura ortorrômbica com espaço espacial de simetria $\text{Pn}2\text{n}$ e uma fórmula molecular por célula unitária ($Z = 2$). Assim, o método sonoquímico mostrou-se eficiente para a síntese de α - Ag_2WO_4 nano e microcristais Cavalcante et al. (2008).

Em geral, pequenas variações nas posições atômicas dos átomos de O foram identificadas, enquanto os átomos de Ag e W estão fixos em suas respectivas posições dentro da estrutura. Neste caso, os átomos de O são capazes de induzir distorções nas ligações O-Ag-O ou O-W-O, resultando em aglomerados octaédricos $[\text{AgO}_6]$ ($x = 2,4,6$ e 7) e $[\text{WO}_6]$ distorcidos Cavalcante et al. (2012).

Quando comparado com o padrão teórico no cartão ICSD no. 4165, as amostras de α - Ag_2WO_4 FA, BA e CA não apresentam mudanças abruptas nos parâmetros da rede após a nucleação da prata metálica. No entanto, uma diminuição no volume da célula da amostra de α - Ag_2WO_4 TA é observada, pode ser atribuída há compressão devido a distorções de aglomerados $[\text{AgO}_x]$ ($x = 2,4,6$ e 7) e $[\text{WO}_6]$ devido a alterações nos comprimentos de ligações de Ag—O e W—O.

A Figuras 10 mostra uma representação esquemática da célula unitária de α - Ag_2WO_4 com estrutura ortorrômbica e a simetria, geometria e coordenação de cada cluster modelado a partir dos dados de refinamento de Rietveld, respectivamente.

Figura 10. Representação esquemática das células unitárias ortorrômbicas correspondentes aos cristais de α - Ag_2WO_4 sintetizados pelo método sonoquímico com diferentes precursores e a coordenação poliédrica e simetria para todos os clusters.



A célula unitária mostrada na Figura 10 foi modelada por meio da visualização para análise eletrônicas e estruturais do programa (VESTA), versão 3.3.7, para Windows 8, usando os parâmetros de rede e posições atômicas obtidas a partir dos dados de refinamento Rietveld apresentados na Tabela 3.

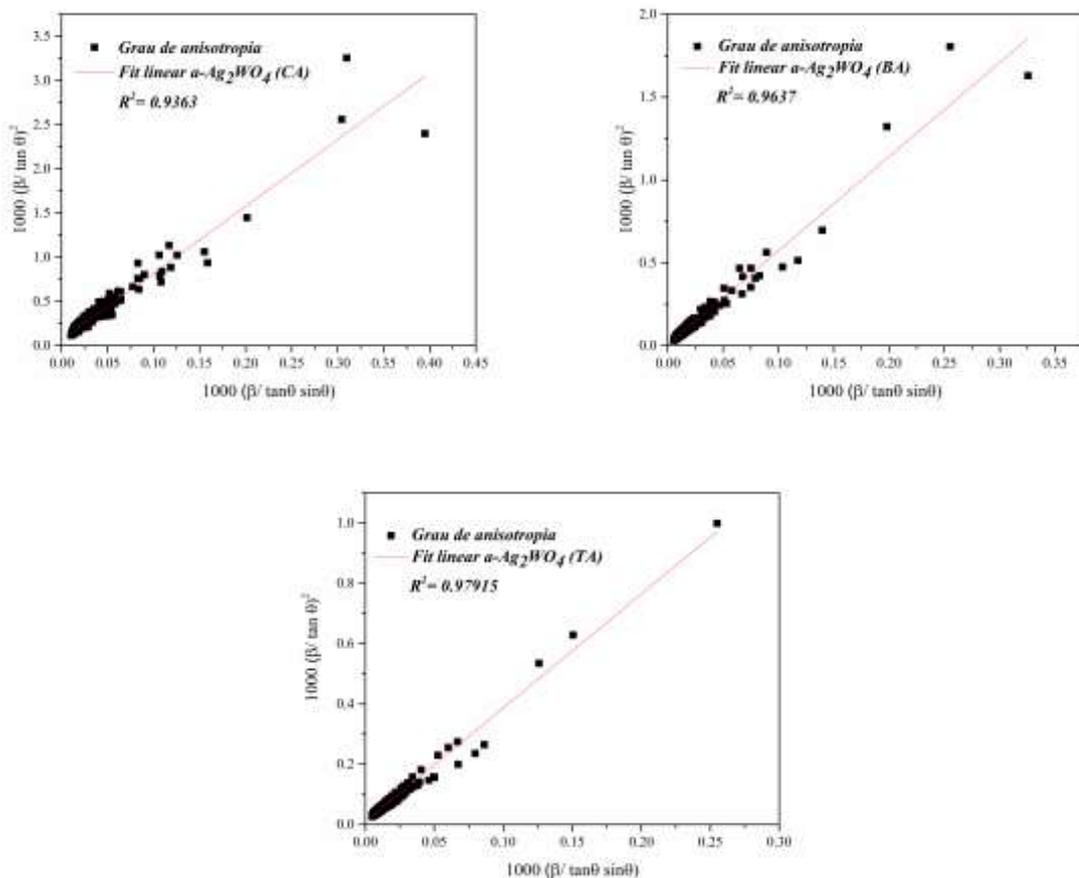
A Figura 10 (a) mostra que as ligações O—Ag—O e O—W—O são projetadas para fora da célula unitária, estes cristais apresentam uma estrutura ortorrômbica com grupo de espacial ($Pn2n$), grupo pontual de simetria ($C2v$) e duas fórmulas moleculares por célula unitária ($Z = 2$). Nestas células unitárias, todos os W (W1, W2 e W3) átomos são coordenados apenas por seis átomos de O, que formam $[\text{WO}_6]$ clusters distorcidos com uma configuração octaédrica e grupo pontual de simetria (O_h). Estas diferenças em ângulos de ligação O—W—O pode levar a diferentes níveis de ordem-desordem e/ou distorções no cristal α - Ag_2WO_4 . Além disso, nestas células unitárias, átomos de Ag podem exibir quatro tipos de coordenação Cavalcante et al. (2012).

A Figura 10 exhibe os seis clusters de $[\text{AgO}_y]$, onde $y = 2, 4, 6$ e 7 , os átomos Ag1 e Ag2 são coordenados por setes átomos de O, formando os clusters $[\text{AgO}_7]$, que possuem uma geometria bipirâmide pentagonal irregular com grupo de simetria D_{5h} . Os átomos de Ag3 apresentam clusters $[\text{AgO}_6]$, que possuem uma geometria octaédrica distorcida com grupo de simetria O_h . Os átomos Ag4 e Ag5 se constituem em clusters $[\text{AgO}_4]$, que possuem uma

geometria tetraédrica com grupo de simetria T_d . Os átomos Ag6 se ligam de forma covalente com dois átomos de O formando clusters $[AgO_2]$, com geometria angular e simetria C_{2v} .

Para os cálculos dos tamanhos de cristalito e das distorções foram utilizadas as representações de Williamson-Hall (WH) e Halder-Wagner (HW) Izumi; Ikeda (2014). Esta representação deve ser usada para controlar o grau de isotropia dos tamanhos de cristalito e da distorção gerada.

Figura 11. O gráfico de Halder-Wagner para os nanocristais de α - Ag_2WO_4 da amostra sintetizados pelo método sonoquímico com diferentes precursores. a) Ag_2WO_4 (FA); b) Ag_2WO_4 (CA); c) Ag_2WO_4 (BA); d) Ag_2WO_4 (TA). A linha reta foi obtida por análise de regressão linear.



Na Figura 11 pode-se observar que os dados estão significativamente dispersos para a amostra de α - Ag_2WO_4 CA (Fig. 11a), através da matriz, enquanto o alinhamento é mais leve em α - Ag_2WO_4 BA (Fig. 11b) e posteriormente em α - Ag_2WO_4 TA (Fig. 11c). Isso indica que o estresse se torna mais isotrópico quando o ácido taartárico é adicionado à síntese. Além disso, a interceptação do gráfico de Halder-Wagner indicou um efeito de tamanho mensurável e pode ser comparado com os dados de DRX pela Equação de Scherrer Izumi; Ikeda (2014).

Através do DRX é possível determinar o tamanho médio dos cristais em um material, por meio da Equação de Scherrer, que depende do alargamento da linha de difração medida à meia altura de sua intensidade máxima e da constante de proporcionalidade, que é a forma geométrica da partícula. Para o cálculo do tamanho médio dos cristais α - Ag_2WO_4 foi utilizado o valor de 0,9, admitindo-se uma geometria esférica.

Tabela 4. Métodos de Williamson-Hall (WH) e Halder-Wagner (HW) e Equação de Scherrer para determinar tamanhos de cristalitos.

Métodos de Williamson–Hall (WH) e Halder–Wagner (HW) para determinar tamanhos de cristalito			
	$\text{Ag}_2\text{WO}_4(\text{CA})$	$\text{Ag}_2\text{WO}_4(\text{BA})$	$\text{Ag}_2\text{WO}_4(\text{TA})$
<i>Tamanho aparente (nm)</i>	13,33	17,60	26,49
Estimativa do tamanho médio do cristal pela equação de Scherrer (nm)			
$\text{Ag}_2\text{WO}_4(\text{FA})$	$\text{Ag}_2\text{WO}_4(\text{CA})$	$\text{Ag}_2\text{WO}_4(\text{BA})$	$\text{Ag}_2\text{WO}_4(\text{TA})$
43,63	16,84	26,89	32,39

Comparando o Método Williamson-Hall (WH) e Halder-Wagner (HW) e a Equação de Scherrer para determinar os tamanhos de cristalitos, Tabela 4, podemos entender que a adição do ácido orgânico causa uma diferença na estrutura do cristal de α - Ag_2WO_4 e principalmente na diminuição do tamanho do cristalito. A estabilização do composto orgânico

durante a síntese afeta significativamente a formação de cristais. Para isso, é necessário propor possíveis espécies responsáveis por esses efeitos na síntese.

5.3 Influencia dos ácidos orgânicos no crescimento dos cristais de α -Ag₂WO₄

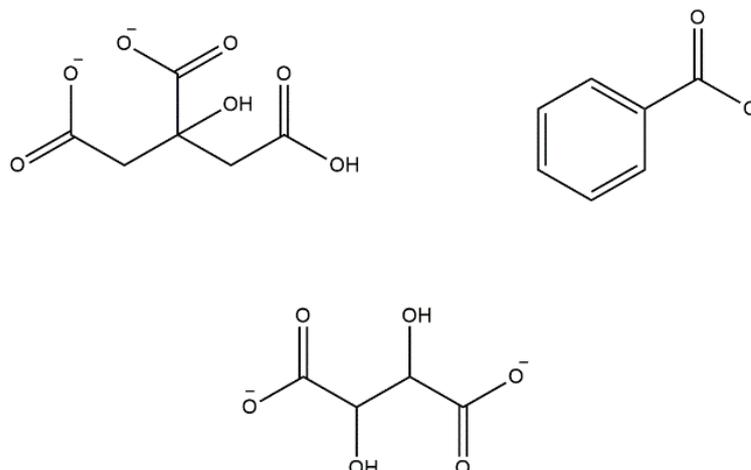
Considerando que o pH durante a síntese varia entre 5-6, as espécies predominantes, dos ácidos, formadas nessa faixa de pH afetam diretamente no processo de nucleação do íon de prata. É importante entender a estabilidade de cada composto orgânico formado com o íon da prata, uma vez que a estabilidade justifica o processo de formação dos cristais de α -Ag₂WO₄.

A Figura 12 indica as possíveis espécies desprotonadas dos grupos hidroxilas durante a síntese a pH 5-6, calculada de acordo com o equilíbrio ácido-base (K_a) de cada ácido a 25 °C e a Tabela 5 mostra todas as espécies possíveis formadas no equilíbrio (K_a) a 25 °C.

Tabela 5. Possíveis espécies predominantes no equilíbrio dos ácidos Orgânicos (ácido cítrico, benzoico e tartárico) a 25°C.

pKa	Espécies Predominantes		
	Ácido Cítrico	Ácido Benzoico	Ácido Tartárico
3,15	C ₆ H ₇ O ₇ ⁻		
4,77	C ₆ H ₆ O ₇ ²⁻		
6,40	C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻		
4,18		C ₆ H ₅ COO ⁻	
3,03			C ₄ H ₅ O ₆ ⁻
4,36			C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻

Figura 12. Bases conjugadas dos ácidos orgânicos durante a síntese sonoquímica (pH entre 5-6).



Entre pH 5-6, o ácido tartárico e o ácido benzóico na reação de dissociação produzem $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ e $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ totalmente desprotonados, respectivamente, já para o ácido cítrico, um tri ácido carboxílico, as possíveis espécies predominantes são $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$, parcialmente desprotonadas. As bases conjugadas no meio reacional têm estabilidade pelo efeito de ressonância de acordo com a Figura 12.

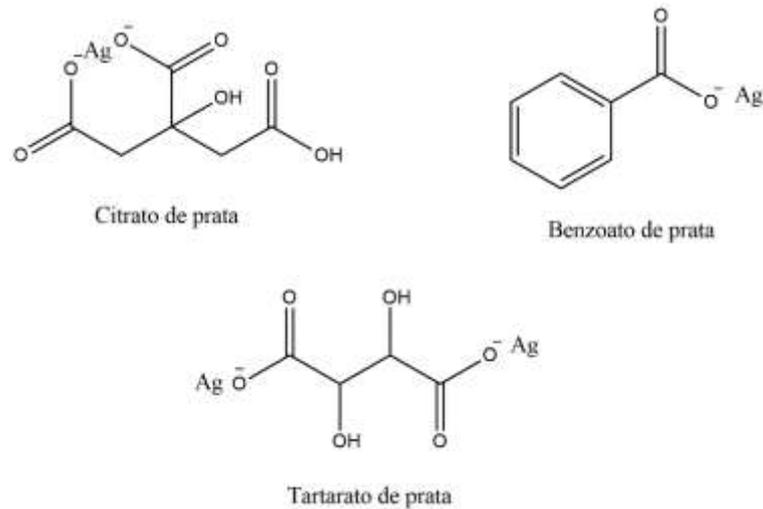
As espécies formadas pela dissociação dos ácidos carboxílicos em meio racional reagem com os íons Ag^+ disponíveis para formar os complexos. A Figura 13 mostra a interação dos íons de prata com as espécies de cada ácido. É possível verificar que o citrato atua como um ligante polidentado para a ligação com o íon Ag^+ , isso ocorre porque a prata tem orbitais “d” disponíveis para fazer duas ligações e assim estabilizar o composto, além do impedimento estereoquímico que atua na falta de espaço para ligar um outro grupo carboxílico a outro íon Ag^+ .

De acordo com a literatura, a comparação entre os valores numéricos das constantes de estabilidade de complexos com ligantes polidentados será mais estável do que com os dos ligantes monodentados. Esse efeito que ocorre no citrato de prata é chamado de efeito quelato. O efeito quelante atua diretamente na cinética da reação, uma vez que a etapa de fechamento do anel ocorre rapidamente, devido à maior proximidade do ligante ao sítio de coordenação, como pode ser visto no citrato de prata na Figura 13.

Esse efeito mostra que os cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sintetizados com ácido cítrico obtiveram um tamanho de cristal menor, isto porque a maior estabilidade do complexo quelado dificulta a liberação do íon Ag^+ para reagir com os íons WO_4^{2-} presentes na solução.

A saída do íon Ag^+ no citrato ocorre lentamente afetando o crescimento dos cristais e gerando deformações características.

Figura 13. Interação do íon Ag^+ com as bases conjugadas dos ácidos cítrico, benzoico e tartárico, respectivamente, a 25 °C e pH entre 5-6.



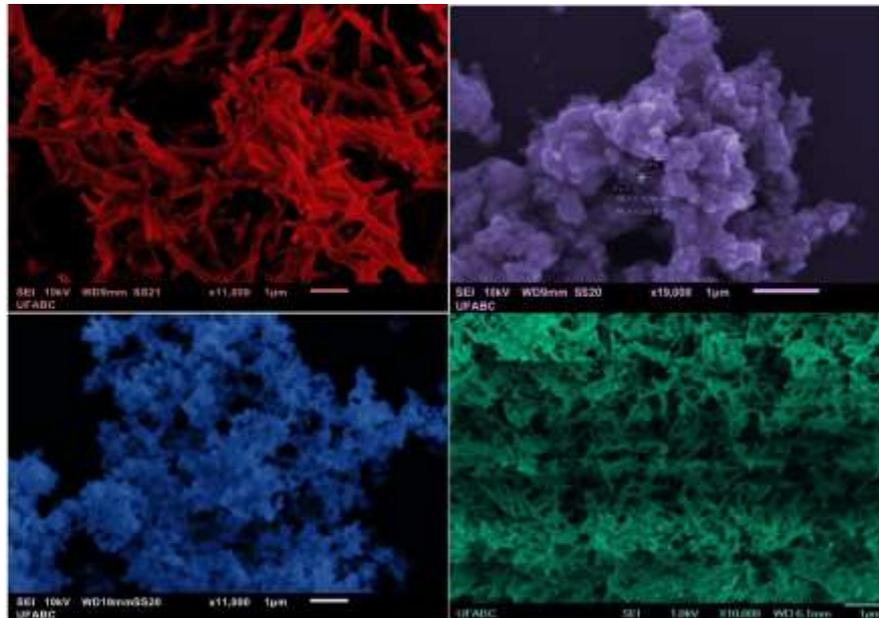
Os cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, sintetizados com ácido benzoico obtiveram um tamanho de 17,60 nm, tamanho de cristalito estimado na Tabela 4, maiores que os sintetizados com ácido cítrico, o que é justificado pela falta do efeito quelante e conseqüentemente um complexo menos estável. Quando comparamos o crescimento dos cristais sintetizados com ácido tartárico, observamos que o efeito do ácido orgânico gera um cristal de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ de tamanho relativamente maior e com deformações moderadas quando comparado com os demais ácidos orgânicos.

O íon tartarato formado pela dissociação do ácido tartárico pode se ligar a íons Ag^+ , "capturando" dois íons de prata da solução. Teoricamente, a falta de prata no meio reacional levaria a um menor número de núcleos e um menor crescimento, o que realmente acontece é a redução do tamanho dos cristais $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sintetizados com ácido tartárico 26,49 nm, em relação aos cristais sintetizado sem ácido, 43,63 nm (calculado pela equação de Scherrer), mas em comparação com os outros ácidos, o cristal de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ TA possui um maior tamanho de cristal. Isso também pode ser explicado pelas estabilidades dos complexos formados. Embora mais prata se ligue ao tartarato de prata, a difusão controlada dos íons Ag^+ , em relação à cinética e estabilidade do composto, ocorre mais rapidamente, criando mais núcleos para rápido crescimento.

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram de fundamental importância para compreender a evolução do processo de crescimento e modificações na superfície dos cristais, além de indicar o tamanho e o formato das partículas dos cristais de α - Ag_2WO_4 .

Figura 14. Microscopia Eletrônica de Varredura dos micro e nanocristais α - Ag_2WO_4 sintetizados pelo método sonoquímico com diferentes ácidos orgânicos. a) Ag_2WO_4 (FA); b) Ag_2WO_4 (CA); c) Ag_2WO_4 (TA); d) Ag_2WO_4 (BA).



A diminuição do tamanho das partículas ocorre com a adição do agente estabilizante orgânico, de modo que a nucleação ocorre de maneira uniforme e lenta para a formação das partículas menores. Portanto, os cristais de α - Ag_2WO_4 sintetizados sem ácido orgânico com agente estabilizante possuem uma morfologia já característica e são mencionados na literatura no formato de bastonetes como material nanoestruturado na escala 1D Longo, E. et al. (2014) e Longo, V. M. et al. (2014), de acordo com a literatura cristais de tungstato de prata têm crescimento preferencial no plano (111) na forma de hastes alongadas de acordo com a Figura 14a.

Através do DRX é possível verificar uma perda significativa da intensidade do plano (111) para os cristais de α - Ag_2WO_4 CA, como já mencionado esse plano está relacionada com o crescimento em forma de bastão, o que é possível comprovar no MEV já os cristais de α -

Ag_2WO_4 CA não apresentam morfologia definida, são cristais aglomerados sem morfologia definida devido à adição de ácido cítrico demonstrando o efeito da ação quelante na liberação de prata para formar os cristais.

As amostras dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ BA e $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ TA possuem uma intensidade proporcional do plano (111) indicando que os cristais formados podem ser na forma de bastões com menores dimensões. Na Figura 14d é possível observar a morfologia de bastões reduzidos, sugerindo a redução do tamanho do cristal com a adição do ácido orgânico na síntese sonoquímica.

Tabela 6. Método de Williamson-Hall (WH) e Halder-Wagner (HW).

Amostras	Métodos de Williamson–Hall (WH) e Halder–Wagner (HW) para determinar a deformação aparente		
	Ag_2WO_4 (CA)	Ag_2WO_4 (TA)	Ag_2WO_4 (BA)
Deformação Aparente	$16,22 \cdot 10^{-4}$	$6,32 \cdot 10^{-4}$	$4,29 \cdot 10^{-4}$

Os resultados do MEV corroboram com os resultados obtidos pelos métodos de cálculo do tamanho do cristal por DRX (métodos de Williamson-Hall e Halder-Wagner e Equação de Scherrer) que sugerem o grau de deformação no cristal, é nítido nas imagens de MEV que as amostras de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ CA e $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ TA possuem os cristais com maiores aglomerações.

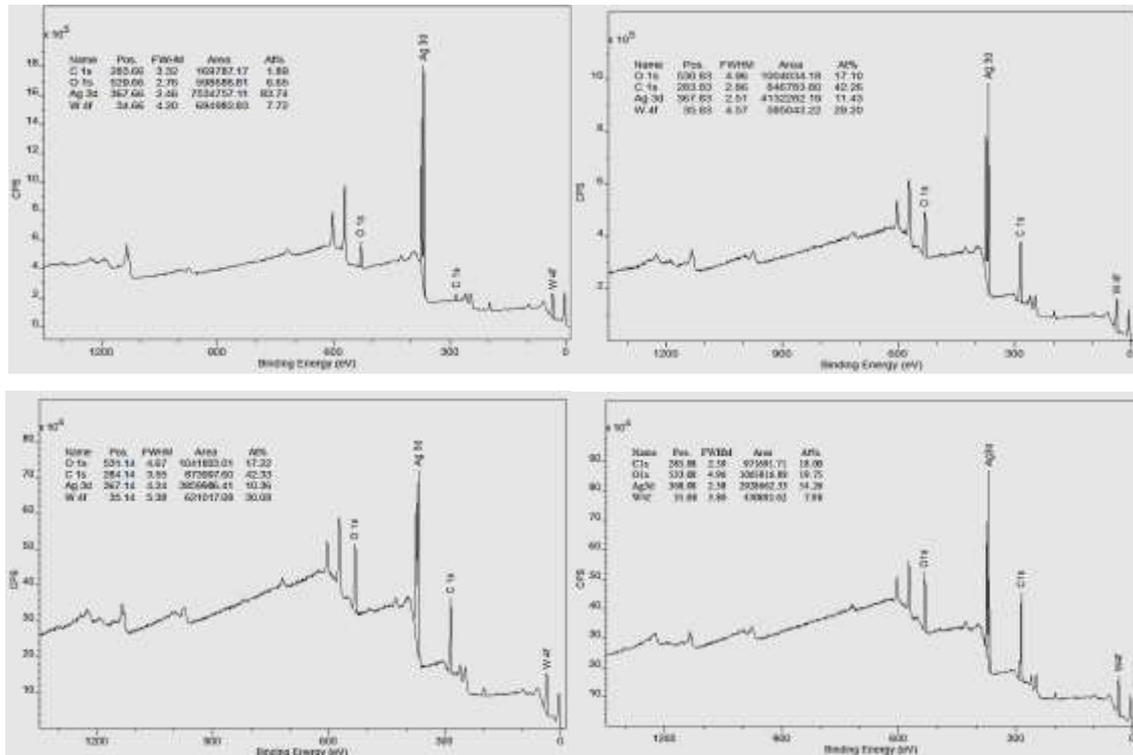
5.5 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

5.5.1 O levantamento XPS e a composição da amostra

A composição dos elementos superficiais e o estado químico dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ foram avaliados por XPS. Conforme mostrado na Figura 15 (a-d), o espectro de levantamentos XPS comprovam a coexistência de elementos Ag, W e O. No espectro de XPS

aparecem alguns picos: alguns são outros elementos, dependendo da natureza química e física das amostras, e outros que aparecem por efeitos instrumentais Damiani; Tatsch (2000).

Figura 15. Espectro de pesquisa de XPS dos cristais de α -Ag₂WO₄ sintetizados pelo método sonoquímico com diferentes precursores a) Ag₂WO₄ (FA); b) Ag₂WO₄ (CA); c) Ag₂WO₄ (TA); d) Ag₂WO₄ (BA).



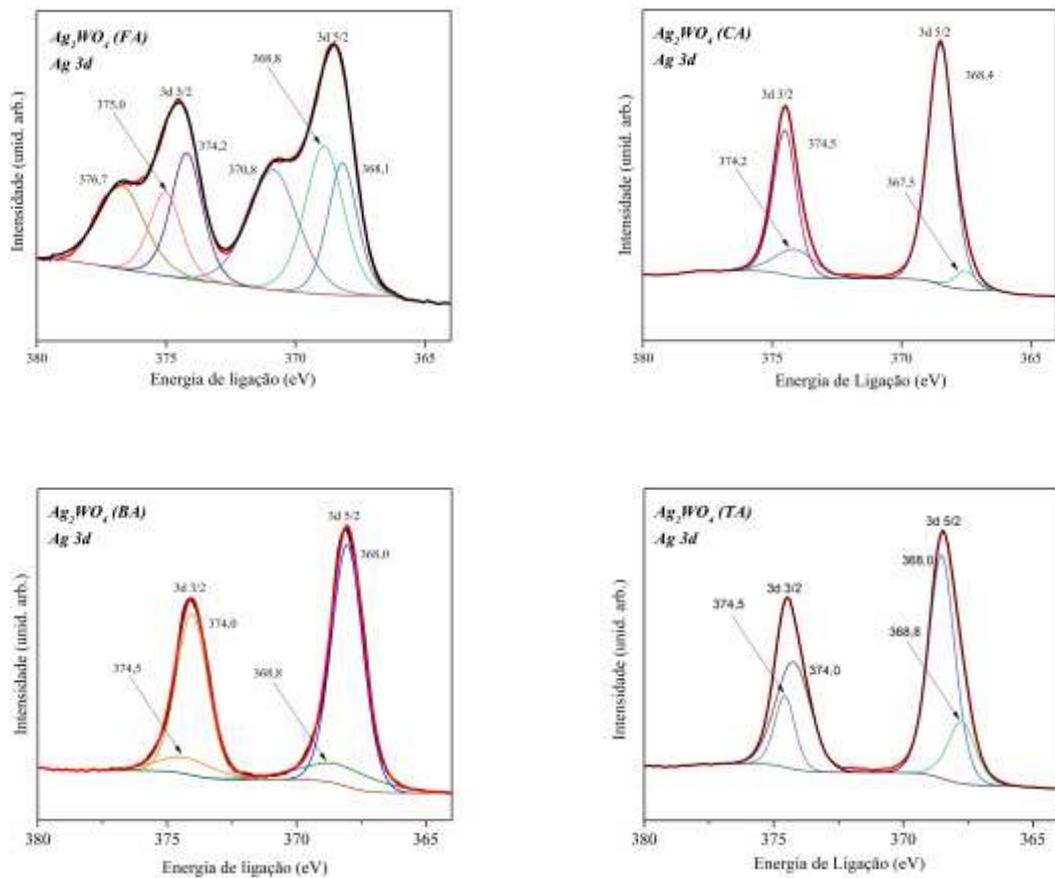
O espectro XPS apresenta uma grande quantidade de carbono do ambiente na amostra, além desta informação é possível perceber que há presença dos picos de Ag, W e O, indicando a alta pureza do material. Os resultados dos espectros de baixa resolução corroboram com as posições para Ag, W e O. Segundo a literatura Pinatti; Pereira; et al. (2019b) Wang et al. (2018), as respostas de fotoelétrons mais intensas são relativamente simétricas e são tipicamente as linhas mais finas e mais fortes observadas nos espectros. Nas amostras sintetizadas, o pico mais pronunciado é o Ag 3d em torno de 380 a 360 eV .

5.5.2 Comparação dos espectros XPS de alta resolução na região Ag 3d

Os espectros de XPS das espécies Ag dos cristais de α -Ag₂WO₄ sintetizados pelo método sonoquímico com diferentes precursores, Figura 16 (a-d), exibem duas bandas entre 368,3 e 375,3 eV que podem ser atribuídas às energias de ligação Ag 3d_{5/2} e 3d_{3/2}

respectivamente, os dois picos separados são atribuídos ao estado de oxidação do Ag^+ Dutta et al. (2014).

Figura 16. Espectro de XPS de alta resolução da região Ag 3d dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sintetizados pelo método sonoquímico com diferentes precursores.



Além disso, os picos de $\text{Ag } 3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ podem ser posteriormente deconvoluídos em outros picos para análise da ligações e estados de oxidações do átomo central. Nas imagens de XPS Ag 3d (b-d) é possível observar 4 picos da deconvolução, estes picos estão associados às interações do elétron Ag no orbital 3d com as interações de proximidade, as chamadas vizinhança, os clustres de $[\text{AgO}_y]$ vistas na modelagem da célula unitária possuem coordenação 2, 4, 6 e 7, considerando os clustres formados os picos mais intensos de $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ nessa região de 368-374 eV é atribuído ao estado de oxidação Ag^+ . Os picos de menor intensidade dos níveis $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ do orbital 3d são atribuídos ao estado de oxidação da Ag^0 , que segundo Elson Longo e colaboradores essa prata metálica advém da excitação dos elétrons da $\text{Ag}4$ dos clusters mais externos, essa citação “cria” nanopartículas na superfície do material Longo, E. et al. (2014). Essa excitação citada pode ocorre pelo feixe do equipamento ou até mesmos uma exposição no manuseio da amostra.

Nas imagens de XPS Ag 3d (a) é possível observar mais picos de deconvolução com intensidade próximas, estes picos podem ser associados às interações do elétron Ag no orbital 3d com as interações da aproximação com átomos em torno de sua estrutura. É possível associar o surgimento destes dois picos com a perda da simetria de dois aglomerados da célula unitária, isto implica em uma energia gerada pela vizinhança diferente.

Além de sua morfologia em forma de bastão, as amostras de α -Ag₂WO₄ possuem uma quantidade elevada de Ag⁰ na superfície do material, isso porque os picos deconvoluídos na região 370-375 eV são relativamente proporcionais aos picos de 368-374 eV para o estado de oxidação de Ag⁺.

Os deslocamentos observados no XPS têm sua origem no estado inicial ou efeitos no estado final. No caso dos efeitos do estado inicial o átomo antes da fotoemissão que desempenha o papel principal na determinação da magnitude da mudança química. O nível central da conexão Ag depende das mudanças na carga em torno de um site atômico. Geralmente, o nível central e a energia de ligação do átomo central aumentam à medida que a eletronegatividade dos átomos ou grupos ligados aumenta.

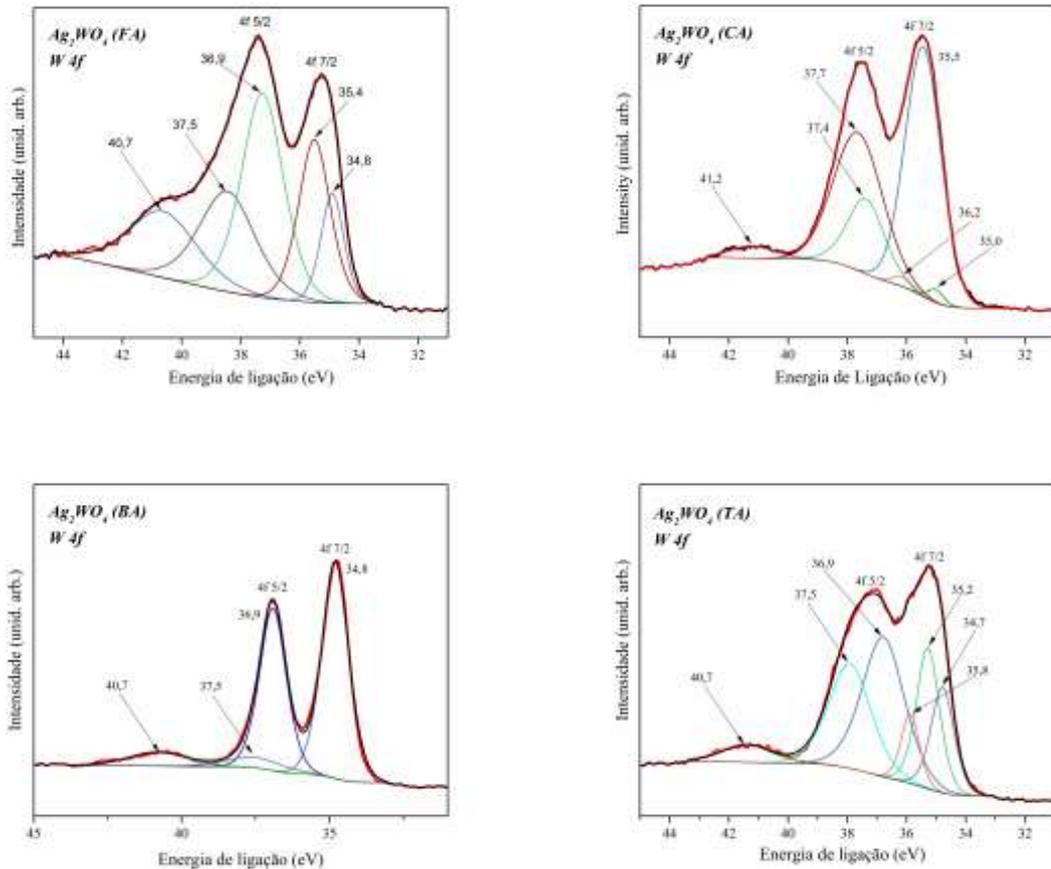
O deslocamento dos cristais das amostras de α -Ag₂WO₄, sintetizados pelo método sonoquímico com diferentes precursores, em níveis voltados para a menor energia de ligação indica a deficiência negativa de carga, permitindo assim a ocorrência vacâncias. Através da deconvolução é possível observar que o espectro da amostra de α -Ag₂WO₄ BA possui os picos de Ag 3d menos deslocados, indicando uma deficiência de cargas em torno dos níveis de Ag, sendo assim um material com mais deficiência de oxigênio.

Este resultado corrobora com os dados deconvoluídos do espectro de α -Ag₂WO₄ AB que apresenta assimetria nos picos degenerados e os estados de oxidação Ag⁺ e Ag⁰ indicam que o nível em torno de Ag gera energia de ligação menor.

5.5.3 Comparação dos espectros XPS de alta resolução na região W 4f

Os espectros XPS da espécie W dos cristais de α -Ag₂WO₄ sintetizados pelo método sonoquímico com diferentes precursores na Figura 10 (ad) mostram duas bandas entre 36,9 e 34,8 eV que podem ser atribuídas às energias de ligação W 4f_{7/2} e 4f_{5/2}, respectivamente.

Figura 17. Espectro de XPS de alta resolução da região W 4f dos cristais de α -Ag₂WO₄ sintetizados pelo método sonoquímico com diferentes precursores.



O pico deconvoluído de W 4f pode ser ajustado para dois picos, correspondendo às energias típicas de ligação do estado de oxidação W^{6+} (centrado entre 37,0 e 34,8 eV). Além disso, também podem ser observados os picos correspondendo às energias típicas de ligação de W^{5+} (entre 37,6 e 34,8 eV) e um pico largo de W 5p_{3/2} localizado entre 40,7 e 41,2 eV Ji et al. (2017).

Este diferente aumento nos picos de W 4f em comparação com o espectro esperado na literatura, onde apenas um estado de oxidação é esperado, é o resultado intencional do WO_6 e está relacionado ao deslocamento dos níveis de Fermi. Tem sido relatado que as vacâncias de oxigênio de alta concentração podem produzir estados abundantes de amplitude média, que geralmente mostram uma elevação do nível de Fermi Wang et al. (2018).

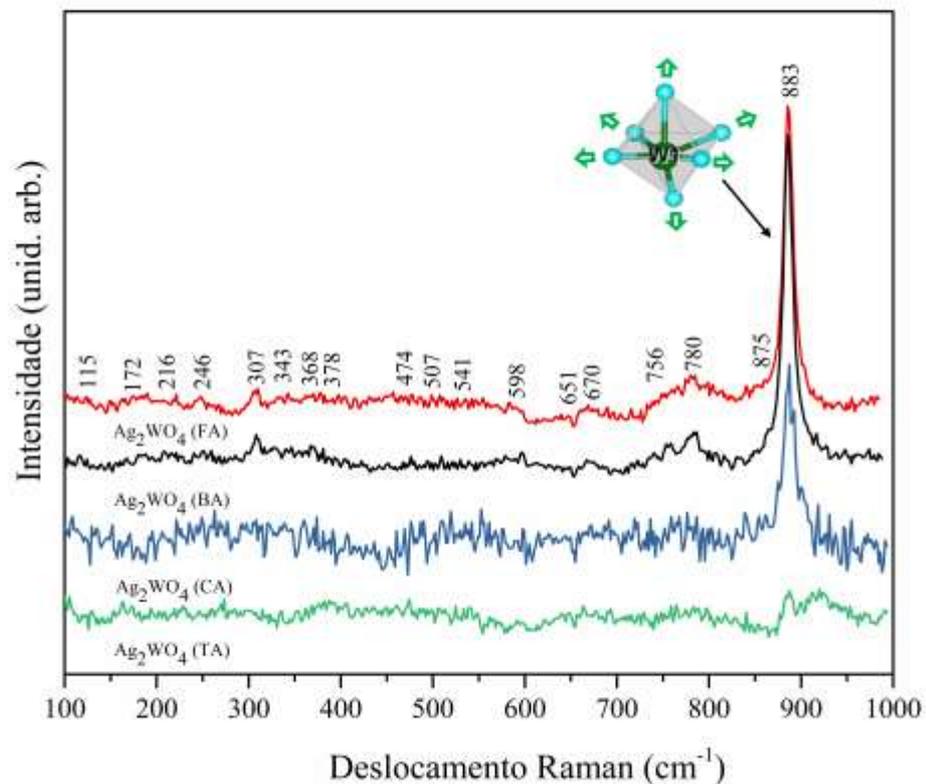
A divisão da órbita de spin é 4:3 do pico de W 4f_{7/2} para 4f_{5/2}. Nas amostras, devido à assimetria, o duplete é convencionalmente usado para os estados de pico de oxidação de W^{6+} e W^{5+} . Isto indica que a amostra de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ AB se torna rapidamente deficiente em oxigênio para formar WO_{6-x} , com oxigênio variável no parâmetro de composição x.

Essa deficiência de oxigênio influencia muito a maioria das propriedades do transporte eletrônico, introduzindo estados doadores eletrônicos Wang et al. (2018). Além disso, a valência insaturada W diminuiria a barreira de injeção do orifício da interface quando os clusters $[WO_6]$ estivessem em contato com algum material para catalisar. Portanto, os clusters WO_{6-x} podem ter melhor eficiência de transporte de elétrons/buracos do que $[WO_6]$.

5.6 Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para identificar a ordem local dos cristais sintetizados. Os espectros Raman dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e as posições relativas dos modos ativos na faixa 50-1000 cm^{-1} são mostrados na Figura 19.

Figura 18. Espectros Raman das amostras de cristais de cristais $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sintetizados pelo método sonoquímico com diferentes precursores.



Os espectros Raman de todas as amostras consistem em vários modos vibracionais. O α -Ag₂WO₄ apresenta 21 modos ativos na espectroscopia Raman, conforme apresentado na Equação 1, sendo estes distribuídos entre as espécies de simetria A_{1g}, A_{2g}, B_{1g} e B_{2g}.

A literatura relata, Cavalcante et al. (2013) e Longo, V. M. et al. (2014, 2014), a dificuldade em encontrar alguns modos ativos na espectroscopia Raman para a fase de alfa tungstato, considerando os aglomerados irradiados, principalmente para os elementos de simetria B_{1g} e B_{2g}.

Os modos ativos são 4A_{1g}, 5A_{2g}, 4B_{1g} e 2B_{2g}, e o modo ativo a 883 cm⁻¹ (A_{1g}) corresponde ao alongamento simétrico em aglomerados distorcidos octaédricos [WO₆]. No entanto, todas as outras bandas Raman são contribuídas por modos de vibração de alongamento assimétrico de maior adesão W-O, vibrações de alongamento simétrico de maior adesão W-O, vibração de deformação de ligações W-O curtas e modos de deformação intercadeia e modos de treliça.

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 6A_{1g} + 5A_{2g} + 5B_{1g} + 5B_{2g} \quad (\text{Equação 5})$$

A intensidade ativa em 882 cm⁻¹ (A_{1g}) para amostra α -Ag₂WO₄ (TA) é relativamente pequena, sugerindo que há uma quantidade menor de clusters [WO₆] na amostra. Estes dados podem ser analisados com os resultados da deconvolução dos orbitais W 4f para a amostra de α -Ag₂WO₄ (TA), que assegura a mudança no estado de oxidação de W⁶⁺ para W⁵⁺. O surgimento de várias energias de ligação dentro do intervalo de W 4f indica um deslocamento para menor energia de ligação, esses clusters modificados podem exigir intensidade de Raman. Além disso, os resultados da análise de refinamento de Rietveld demonstraram que os cristais α -Ag₂WO₄ (TA) têm um volume celular menor do que o padrão, podendo justificar, assim, a diferença na intensidade nos espectros.

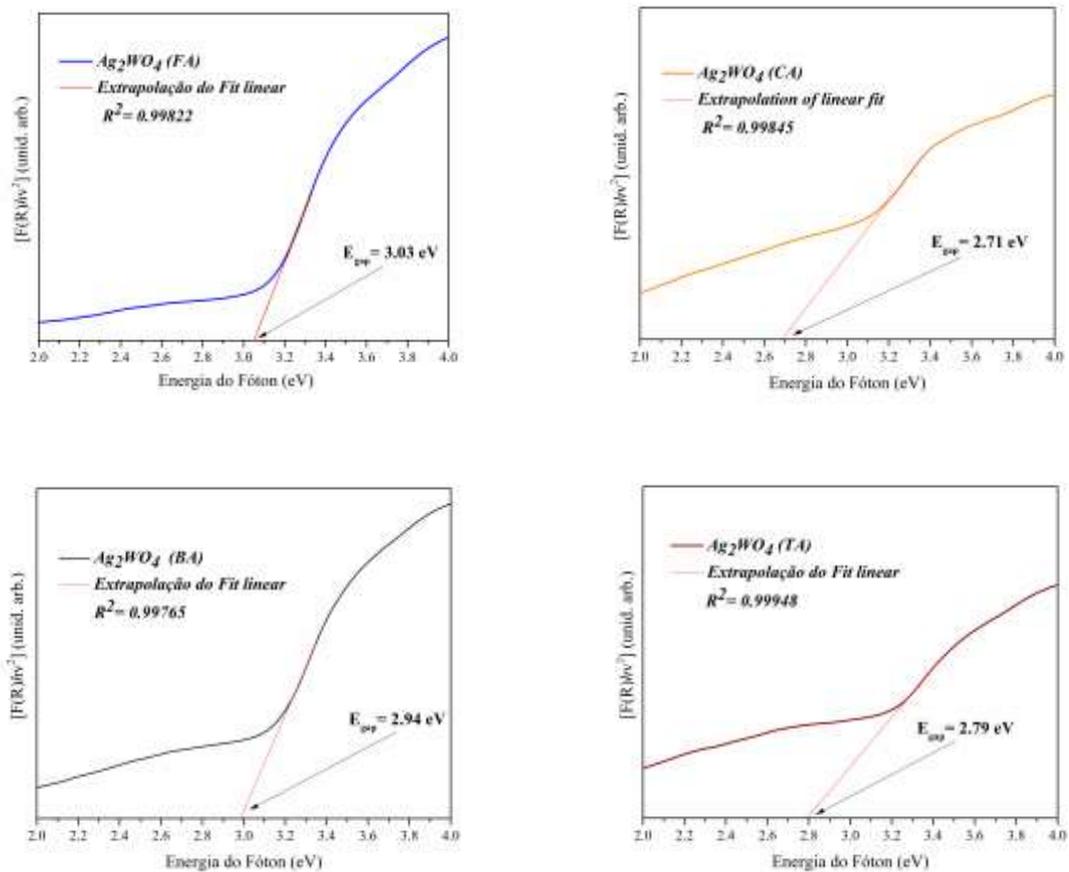
5.7 Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

A espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível consiste em obter informações sobre as bandas eletrônicas da amostra, bem como o grau de ordem-desordem do material. O band gap foi calculado pelo método proposto por Kubelka e Munk-Aussig que relacionada a absorvância, o fóton e o tipo de transição eletrônica do material.

Um comportamento característico das curvas de UV-Vis é o decaimento das curvas na região de menor energia, conhecida como “cauda” de Urbach (URBACH, 1953). Este

decaimento, como é observado na Figura 20, está relacionado a densidade dos estados energéticos existentes na região proibida no band gap. Os estados energéticos são devidos as gerações de defeitos na estrutura cristalina como por exemplo, modificações nos ângulos das ligações, impurezas e vacâncias de oxigênios.

Figura 19. UV-Vis spectrum of gap energy of crystals α -Ag₂WO₄ crystals synthesized by the sonochemical method with different precursors. a) Ag₂WO₄ (FA); b) Ag₂WO₄ (CA); c) Ag₂WO₄ (TA); d) Ag₂WO₄ (BA).



Quando analisamos a “cauda”, nos gráficos da Figura 20 a-d, observamos uma inclinação, e o cálculo sobre esta inclinação informa sobre a presença de níveis intermediários formados entre a banda de valência e banda de condução nos cristais de α -Ag₂WO₄. Quanto menor for a inclinação mais desordenado o material será. A diminuição, nos valores E_{gap} , dos micros para os nanocristais pode ser atribuída ao aumento de defeitos de distorções da rede local, e também, as vacâncias de oxigênio dos clusters octaédricos que levam a formação de novos níveis de energia no band gap.

De acordo com o Refinamento Rietveld, é possível prever a tensão aparente que está associada às deformações de cada cristal. Nos métodos Williamson-Hall (WH) e Halder-Wagner (HW) a interpolação da curva formada mostra o grau de deformação gerado no cristal, as deformações aumentam na direção BA (2,94 eV) < TA (2,79 eV) < CA(2,71 eV) que é proporcional ao decaimento de o valor E_{gap} das amostras analisadas. A mudança na estrutura cristalina, pela adição de ácidos orgânicos como precursores na síntese de α - Ag_2WO_4 , gera um material mais ordenado, de acordo com a literatura quanto maior a inclinação mais ordenado será o material. A diminuição do valor do E_{gap} pode ser atribuída as modificações nas ligações W-O e Ag-O e nos clusters $[\text{WO}_6]$ que alteram diretamente o volume da célula unitária e levam à criação de novos níveis de energia na região de band gap.

Capítulo 6- Considerações Finais

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As amostras sintetizadas sem e com a utilização de ácidos orgânicos como precursor são monofásicos e apresentaram uma estrutura ortorrômbica com o grupo espacial ($Pn2n$) e com grupo pontual de simetria (C_{2v}). O que indica uma ordem estrutural e cristalinidade em longo alcance. As medidas de Rietveld mostraram que ocorreu distorções nos clusters e através de seus dados foi possível analisar a célula unitária de cada cristal, mostrando uma similaridade entre as células unitárias e os parâmetros de rede.

Foram calculados os tamanhos de cristalitos pelo método de Williamson–Hall e Halder–Wagner e pela Equação de Scherrer mostrando que há uma influencia do efeito quelato na diminuição do tamanho do cristal. As imagens de MEV permitiram acompanhar o crescimento das partículas e o efeito de cada ácido orgânico no material. A partir de propostas pode-se supor quais espécies orgânicas poderiam atuar na síntese de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ pelo método sonoquímico.

As análises de XPS apontaram que o material possui transições na Ag 3d para energias de ligações definidas para as amostras com a utilização do ácido, com 4 picos de energias referentes a possíveis interações com a vizinhança formada pelos clusters organizados de AgO_x ($x=2, 4, 6$ e 7) e 6 picos de energias referentes, também, a possíveis interações com os átomos da região próxima ao orbital da Ag 3d, essas energias podem estar relacionada com a presença de 6 clusters diferente sobre o átomo de prata na célula unitária do cristal.

Na espectroscopia Raman embora seja ativo 19 modos, não foi possível observar todos os modos, e o modo vibracional em 883 cm^{-1} que é característico dos clusters $[\text{WO}_6]$ foi evidenciado em todas as amostras, com menos intensidade nos cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ TA.

O gap óptico para todos os cristais são caracterizados por transições eletrônicas diretas bem definidas, o que é a natureza típica de materiais semicondutor cristalino. A diminuição nos valores E_{gap} pode ser atribuída ao aumento de defeitos de distorções da rede local e localizada níveis eletrônicos que são característicos de nanocristais, nas amostras uma diferença do ombro, no gráfico, pode ser atribuída aos níveis energéticos criados com as vacâncias.

Capítulo 7- Sugestão para trabalhos futuros

7 Sugestão para trabalhos futuros

- Avaliar a atividade bactericida dos cristais de α -Ag₂WO₄ preparados diferentes agentes estabilizantes;
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos cristais de α -Ag₂WO₄ preparados diferentes agentes estabilizantes;
- Realizar cálculos teóricos da interação Organic-Metal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOTHU, I. R.; LIU, S. F.; KOMARNENI, S.; LI, Q. H. Processing of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PZT) ceramics from microwave and conventional hydrothermal powders. **Materials Research Bulletin**, v. 34, n. 9, p. 1411–1419, 1999.

ALMEIDA, M. A. P.; CAVALCANTE, L. S.; LI, M. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Structural Refinement and Photoluminescence Properties of MnWO_4 Nanorods Obtained by Microwave-Hydrothermal Synthesis. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 22, n. 1, p. 264–271, 2012.

BEG, M. A.; JAIN, A.; GHOSH, K. M. Studies on silver tungstate-mercuric iodide reaction in solid state. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 75, n. 1, p. 1–6, 1988.

CAVALCANTE, L. S.; ALMEIDA, M. A. P.; AVANSI, W.; et al. Cluster coordination and photoluminescence properties of $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ microcrystals. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 20, p. 10675–10687, 2012.

CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; ALBARICI, V. C.; et al. Synthesis, characterization, structural refinement and optical absorption behavior of PbWO_4 powders. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 150, n. 1, p. 18–25, 2008.

CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; BATISTA, N. C.; et al. Growth mechanism and photocatalytic properties of SrWO_4 microcrystals synthesized by injection of ions into a hot aqueous solution. **Advanced Powder Technology**, v. 24, n. 1, p. 344–353, 2013. The Society of Powder Technology Japan. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2012.08.007>>. .

CUI, X.; YU, S. H.; LI, L.; et al. Selective Synthesis and Characterization of Single-Crystal Silver Molybdate/Tungstate Nanowires by a Hydrothermal Process. **Chemistry - A European Journal**, v. 10, n. 1, p. 218–223, 2004.

DAMIANI, F.; TATSCH, P. Apostila: XPS / ESCA. , p. 54, 2000. Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/XPS-ESCA.pdf>>. .

DUTTA, D. P.; SINGH, A.; BALLAL, A.; TYAGI, A. K. High adsorption capacity for

cationic dye removal and antibacterial properties of sonochemically synthesized Ag₂WO₄nanorods. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2014, n. 33, p. 5724–5732, 2014.

FIORUCCI, A. R.; HERBERT, M.; BARBOSA, F.; TADEU, É.; CAVALHEIRO, G. Alguns ácidos orgânicos do nosso cotidiano. , 2002.

FOGGI, C. C.; FABBRO, M. T.; SANTOS, L. P. S.; et al. Synthesis and evaluation of A-Ag₂WO₄ as novel antifungal agent. **Chemical Physics Letters**, v. 674, p. 125–129, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2017.02.067>>. .

GEORGE, T.; JOSEPH, S.; MATHEW, S. Synthesis and characterization of nanophased silver tungstate. **Pramana - Journal of Physics**, v. 65, n. 5, p. 793–799, 2005.

GUPTA, S. K.; SUDARSHAN, K.; SARATHI, P. Doping Induced Room Temperature Stabilization of Metastable # -Ag₂WO₄ and Origin of Visible Emission in # and # - Ag₂WO₄ : Low Temperature Photoluminescence Studies. , 2016.

HE, H.; XUE, S.; WU, Z.; et al. Sonochemical fabrication, characterization and enhanced photocatalytic performance of Ag₂S/Ag₂WO₄ composite microrods. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 11, p. 1841–1850, 2016. Dalian Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62515-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62515-9)>. .

HU, B.; WU, L. H.; LIU, S. J.; et al. Microwave-assisted synthesis of silver indium tungsten oxide mesocrystals and their selective photocatalytic properties. **Chemical Communications**, v. 46, n. 13, p. 2277–2279, 2010.

HUTA, B.; LENSBOEUR, J. J.; LOWE, A. J.; ZUBIETA, J.; DOYLE, R. P. Metal-citrate complex uptake and CitMHS transporters: From coordination chemistry to possible vaccine development. **Inorganica Chimica Acta**, v. 393, p. 125–134, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2012.06.025>>. .

IZUMI, F.; IKEDA, T. Implementation of the Williamson – Hall and Halder – Wagner Methods into RIETAN-FP. **Advanced Ceramics Research Center Annual Report**, v. 3, n. d, p. 33–38, 2014.

JI, R.; ZHENG, D.; ZHOU, C.; et al. Low-temperature preparation of tungsten oxide anode buffer layer via ultrasonic spray pyrolysis method for large-area organic solar cells.

Materials, v. 10, n. 7, 2017.

KIM, D.; OH, S. Agglomeration behavior of chromia nanoparticles prepared by amorphous complex method using chelating effect of citric acid. , v. 59, p. 976–980, 2005.

LIN, Z.; LI, J.; ZHENG, Z.; et al. Electronic Reconstruction of α -Ag₂WO₄ Nanorods for Visible-Light Photocatalysis. **ACS Nano**, v. 9, n. 7, p. 7256–7265, 2015.

LONGO, E.; VOLANTI, D. P.; LONGO, V. M.; et al. Toward an understanding of the growth of Ag filaments on α -Ag₂WO₄ and their photoluminescent properties: A combined experimental and theoretical study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 2, p. 1229–1239, 2014.

LONGO, V. M.; DE FOGGI, C. C.; FERRER, M. M.; et al. Potentiated electron transference in α -Ag₂WO₄ microcrystals with Ag nanofilaments as microbial agent. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 31, p. 5769–5778, 2014.

MARTÍN-MORA, D.; ORTEGA, Á.; CORRAL-LUGO, A.; MATILLA, M. A.; KRELL, T. McpQ is a specific citrate chemoreceptor that responds preferentially to citrate / metal ion complexes. , v. 18, p. 3284–3295, 2016.

MERCER-CORROSION-INHIBITORS, W. A. N. D. SODIUM BENZOATE AND OTHER METAL BENZOATES AS CORROSION-INHIBITORS IN WATER AND IN AQUEOUS. , n. 6, 1952.

MOURA, A. P.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; et al. Structure and growth mechanism of CuO plates obtained by microwave-hydrothermal without surfactants. **Advanced Powder Technology**, v. 21, n. 2, p. 197–202, 2010. The Society of Powder Technology Japan. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2009.11.007>>. .

PESADOS, D. E. M.; APLICAÇÃO, A.; QUELANTES, D. E. A. SEÇÃO IX - POLUIÇÃO DO SOLO E QUALIDADE AMBIENTAL. , n. 2, p. 1051–1060, 2006.

PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, T.; THONGTEM, S. Synthesis, characterisation and photoluminescence of nanocrystalline calcium tungstate. **Journal of Experimental**

Nanoscience, v. 5, n. 3, p. 263–270, 2010.

PINATTI, I. M.; FERN, G. R.; LONGO, E.; et al. Luminescence properties of α -Ag₂WO₄ nanorods co-doped with Li⁺ and Eu³⁺ cations and their effects on its structure. **Journal of Luminescence**, v. 206, n. January 2019, p. 442–454, 2019. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.10.104>>. .

PINATTI, I. M.; PEREIRA, P. F. S.; DE ASSIS, M.; LONGO, E.; ROSA, I. L. V. Rare earth doped silver tungstate for photoluminescent applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 771, p. 433–447, 2019a. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.302>>. .

PINATTI, I. M.; PEREIRA, P. F. S.; DE ASSIS, M.; LONGO, E.; ROSA, I. L. V. Rare earth doped silver tungstate for photoluminescent applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 771, p. 433–447, 2019b. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.302>>. .

QURESHI, A. H.; AZHAR, S. M.; HUSSAIN, N. The effect of cobalt addition on sintering and microstructural behaviour of silver-tungsten (Ag-W) composite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 99, n. 1, p. 203–209, 2010.

SAN-MIGUEL, M. A.; DA SILVA, E. Z.; ZANETTI, S. M.; et al. In situ growth of Ag nanoparticles on α -Ag₂WO₄ under electron irradiation: Probing the physical principles. **Nanotechnology**, v. 27, n. 22, 2016.

SOMIYA, S.; ROY, R. Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. **Bulletin of Materials Science**, v. 23, n. 6, p. 453–460, 2000.

TANG, J.; YE, J. Correlation of crystal structures and electronic structures and photocatalytic properties of the W-containing oxides. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 39, p. 4246–4251, 2005.

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210–213, 2001.

WANG, H.; WANG, C.; CUI, X.; et al. Design and facile one-step synthesis of FeWO₄/Fe₂O₃ di-modified WO₃ with super high photocatalytic activity toward degradation

of quasi-phenothiazine dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 221, n. September 2017, p. 169–178, 2018. Elsevier. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.011>. .

WANG, Q. P.; GUO, X. X.; WU, W. H.; LIU, S. X. Preparation of Fine Ag_2WO_4 Antibacterial Powders and Its Application in the Sanitary Ceramics. **Advanced Materials Research**, v. 284–286, p. 1321–1325, 2011. Disponível em: <http://www.scientific.net/AMR.284-286.1321>. .