



Síntese e caracterização de óxidos de tungstênio estruturados com ácido tartárico para degradação de corante

Eduardo S. Vasconcelos¹; Irene T. S. Garcia².

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

²Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
eduardo.sv@outlook.com

Palavras-Chave: ciência de materiais; óxidos semicondutores; fotocatalise.

Introdução

Estudos envolvendo óxidos de tungstênio aumentaram mais de 130% nos último dez anos (2024-2015) em relação aos dez anos anteriores (2014-2005), segundo o *Web of Science*. O crescente interesse científico neste material é ocasionado por suas promissoras aplicações tecnológicas, como catálise [1], sensores de gás [2], células eletrocromicas [3], fotocatalise [4], baterias [5], etc. Certas propriedades são outros fatores que tornam estes materiais avançados relevantes, tais quais alta estabilidade térmica/química [6], [7], comportamento redox [8], *band gap* ajustável [9] e estrutura cristalina versátil [10].

Para a síntese dos óxidos, pode-se partir de alguns reagentes usados como precursores, como por exemplo: ácido tungstico (AT), hexacloreto de tungstênio, tungstato de sódio, paratungstato de amônio, ácido peroxotungstico (PTA), tungstênio metálico, etc. Além da variedade de possíveis precursores, há também uma vasta gama de possibilidades em métodos de sínteses, como deposição química de vapor [11], evaporação térmica [12], eletrodeposição [13], precipitação ácida [14], sol-gel [15], microemulsão [16], rota hidrotérmica [17], anodização eletroquímica [18] e troca iônica [19]. A combinação entre a escolha do reagente precursor e do método de síntese influencia diretamente em características do material, como morfologia, área superficial, cristalinidade e entre outras.

Outra variável que pode ser considerada para obter óxidos de tungstênio modificados é o uso de agentes estruturantes (AE). Estes reagentes atuam como quelantes, direcionadores de crescimento ou controladores de pH, influenciando também nas propriedades finais dos materiais. Os principais tipos de agentes estruturantes mais usados são surfactantes, ácidos orgânicos e polímeros. Alguns exemplos comuns de agentes estruturantes são: ácido cítrico [20], dodecil sulfato de sódio [21], ácido etilenodiaminotetraacético [22], polietilenoglicol [23], álcool polivinílico [24], etc. Um ácido orgânico pouco explorado neste contexto é o ácido L-tartárico (ALT), um material barato e biodegradável que possui grupos hidroxilas e carboxilas que permitem interações específicas com os íons tungstênios em solução.



Atualmente há poucos estudos que investigam a interação entre ALT como agente estruturante e AT como precursor para a síntese de óxidos de tungstênio. A proposta do uso de ALT como estruturante em precursores de óxido de tungstênio parte das seguintes hipóteses: o ALT pode atuar no controle da morfologia, como um agente estruturante, influenciando a formação de nanoestruturas específicas durante a síntese. Isso pode ser útil para ajustar propriedades como área superficial e porosidade; o ALT pode ajudar a estabilizar intermediários químicos durante o processo de síntese, garantindo maior reprodutibilidade e controle sobre as características finais do óxido de tungstênio; o ALT deve interagir com os precursores de tungstênio, formando complexos que direcionam a organização estrutural do material.

Material e Métodos

Os reagentes foram: peróxido de hidrogênio (50%, ÊXODO), hidróxido de amônio (25%, Synth), ácido túngstico (99%, Sigma-Aldrich) e o ácido L-tartárico (99,95%, NEON). Para a fotocatalise, foi utilizada solução de corante Azul de Metileno.

Os materiais foram sintetizados na proporção 1:5 (4 mmol de AT para 20 mmol de ALT). No sistema nomeado D15a, foi solubilizado 1 g de AT em 50 ml de H_2O_2 , mantendo agitação por 4 h. Logo, foi adicionado 3,0 g do ALT, com agitação constante por 3 h. A solução foi evaporada a 90 °C, obtendo um material sólido que foi calcinado a 550 °C por 3 h. O segundo sistema, D15b, foi obtido da mesma forma, mas com a adição de uma etapa de um refluxo térmico, por 5 h a 120 °C, antes da adição do ALT, pois após a etapa de evaporação foi observada uma quantidade de massa muito pequena para o primeiro sistema, onde o H_2O_2 pode ter oxidado todo o ALT, logo esta etapa tem como objetivo evitar este problema. No terceiro sistema, D15c, foi solubilizado o AT em 50 ml de NH_4OH . As demais etapas da síntese foram iguais. Para o quarto sistema, D15d, novamente solubilizou o AT em 50 ml de H_2O_2 . Antes da adição do ALT, foi adicionado 50 ml de NH_4OH em agitação constante para modificar o pH do meio. Após a adição do AE, se seguiram as mesmas etapas seguintes dos sistemas anteriores. No último sistema, D15e, após solubilizar o AT, foi adicionado 25 ml de NH_4OH e 25 ml de água ultrapura. As demais etapas também foram as mesmas.

Para caracterização, a Difração de Raios-X (XRD) foi realizada no difratômetro RIGAKU na faixa 2θ entre 10 e 100 °, com taxa de variação de ângulo de 0,02 °.s⁻¹, tempo de aquisição de dados de 3 s e fonte de raios-X com radiação $K\alpha$ do Cobre ($\lambda = 0,154$ nm). A espectroscopia Raman foi realizada num Espectrômetro Raman Confocal HORIBA, na faixa de 200 a 2000 cm⁻¹, com excitação da linha de 632,8 nm do laser HeNe e laser de diodo de 532 nm. A determinação das larguras de bandas (*band gap*) foi realizada pela espectroscopia de reflectância difusa, pelo método Tauc, com dados coletados pelo espectrômetro CARY 5000 na faixa de comprimento de onda 200 - 800 nm.

Para avaliar a fotocatalise, foram realizados testes de degradação do corante Azul de Metileno (AM). O sistema de irradiação é formado por um simulador solar com lâmpada de



Xenon (300 W de potência), marca Excelitas e modelo PE300BFM. O reator possui parede retangular de Quartzo (7,5 x 4,2 cm) posicionada a 22 cm da fonte de luz. A avaliação das concentrações foi realizada num espectrofotômetro UV-vis no comprimento de onda de máxima absorção do AM. Testes de fotólise também foram realizados.

Resultados e Discussão

As análises de XRD apontam a formação de óxidos de tungstênio monoclinicos ou ortorrômnicos, como pode ser observado na **Figura 1**. As fases monoclinicas foram favorecidas em solução com precursor com pH menor que 1,5 ou maior que 12 (D15a, D15b e D15c). Quando o pH da solução com precursor está entre 6,5 e 7,5 há a formação da fase ortorrômbrica (D15d e D15e). A equação de Scherrer (equação 1) foi aplicada para calcular o tamanho médio de cristalito (D) utilizando parâmetros obtidos dos difratogramas.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{equação 1})$$

Onde k é o fator de forma (0,9), λ é o comprimento de onda utilizado no XRD ($\text{Cu-K}\alpha_1 = 0,15406 \text{ nm}$), β é a largura à meia altura da intensidade máxima (FWHM), em radianos, e θ é o ângulo de Bragg, também em radianos. Foram considerados para este cálculo a média do valor de cada um dos três picos de maior intensidade para cada sistema. Os diâmetros de cristalito encontrados através deste método variaram entre 13,3 e 38,3 nm. Os resultados calculados estão apresentados na **Tabela 1**, assim como os picos usados para base dos cálculos, as fases cristalinas e respectivas referências no COD.

Tabela 1. Tamanho médio de cristalito (D) e respectivas fases cristalinas.

Sistema	Picos	D (nm)	Desvio Padrão (nm)	Fases Cristalinas	Referências
D15a		18,0	8,86		
D15b	0 0 2 0 2 0 2 0 0	21,8	12,9	monoclinicas	96-152-8916
D15c		38,3	3,90		
D15d	0 0 2 2 0 0	13,3	5,12	ortorrômnicas	96-210-7313
D15e	0 2 0	21,5	1,37		

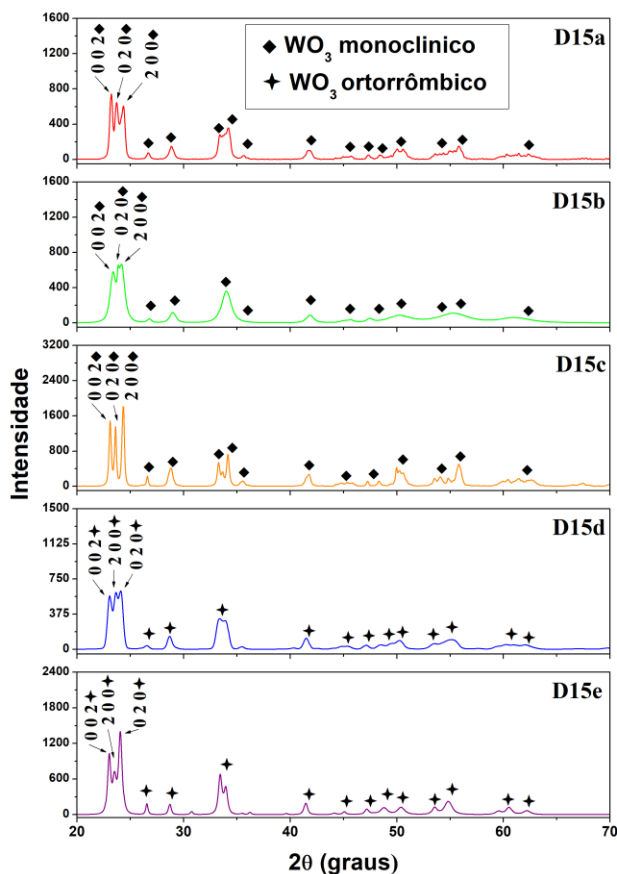


Figura 1. Difrátogramas para os óxidos de tungstênio obtidos.

Todos os espectros Raman apresentam bandas fundamentais para caracterizar óxidos de tungstênio (**Figura 2**). Os picos relacionados ao alongamento simétrico W-O se encontram em $\sim 712 \text{ cm}^{-1}$ e os picos que se referem ao alongamento assimétrico W=O se localizam em $\sim 805 \text{ cm}^{-1}$ [25]. A região que compreende entre 270 e 330 cm^{-1} corresponde às distorções de rede W-O-W [26]. Os sistemas D15a, D15b e D15c possuem picos mais intensos e definidos, característicos da fase monoclinica, o que está de acordo com os difratogramas de XRD [27]. A intensidade e resolução dos picos diminuem para os sistemas D15d e D15e, possivelmente pela redução do estado de oxidação (W^{6+} para W^{5+}) ou pela presença de hidroxilas terminais [28].

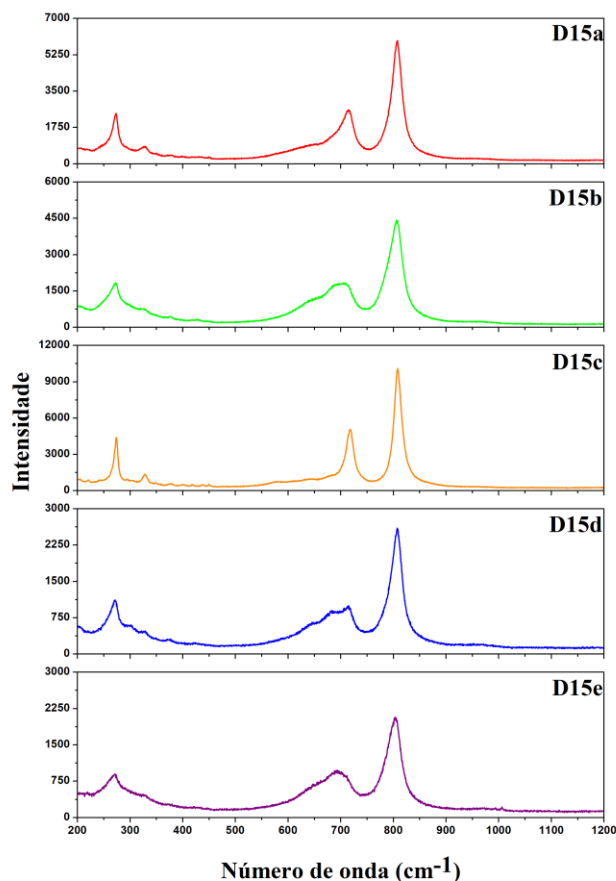


Figura 2. Espectros Raman para os óxidos de tungstênio obtidos.

A espectroscopia de reflectância difusa obteve dados que foram tratados através do método Tauc (equação 2), sendo possível construir um gráfico em função da Energia (eV). A partir dos gráficos resultantes, foi aplicada a função sigmoideal de Boltzmann (equação 3), e quando y é igualado à 0, pode-se obter o valor do *band gap* para os sistemas isolando x (equação 4).

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E)^n \quad (\text{equação 2})$$

$$y = A_2 + \frac{A_1 + A_2}{1 + e^{(x - x_0)/dx}} \quad (\text{equação 3})$$

$$x = \ln\left(\frac{-A_1}{A_2}\right) \cdot dx + x_0 \quad (\text{equação 4})$$

Na **Tabela 2**, encontram-se os valores calculados para os *band gaps* de cada sistema, além de seus respectivos desvios padrão e seus coeficientes de determinação (R^2). Os sistemas apresentaram valores de largura de bandas entre 2,40 e 2,58 eV, ou seja, todos os sistemas são capazes de absorver radiação visível do espectro eletromagnético (fótons com energias entre 1,63 e 3,26 eV). Portanto, os óxidos sintetizados são materiais com potencial para o uso na fotocatalise.



Tabela 2. *Band gaps* calculados a partir da função de Boltzmann e da relação de Tauc.

Sistema	D15a	D15b	D15c	D15d	D15e
<i>Band gap</i> (eV)	2,53	2,41	2,58	2,50	2,40
Desvio padrão	0,0021	0,0020	0,0031	0,0021	0,0019
R²	0,9991	0,9993	0,9989	0,9993	0,9993

Para os testes de fotólise e fotocatalise, um corante foi usado para avaliar a atividade fotocatalítica preliminar das nanopartículas de óxidos de tungstênio sintetizadas. O Azul de Metileno (AM) foi o escolhido por ser bastante usado na literatura para este fim, além de ser fácil e rápido de avaliar sua degradação por UV-vis. Os resultados mostraram altas taxas de degradação do AM para os óxidos obtidos, com destaque maior para o sistema D15d, com 97,2% de degradação do AM em 90 minutos, como pode ser observado na **Figura 3**. Em comparação com a fotólise, que degradou 74,5%, todas os sistemas apresentaram maior eficiência na degradação do AM, com resultados entre 81,6% e 89,2%, em 90 minutos de exposição à luz. Observou-se também que o óxido proveniente da rota D15d degrada 85,2% do AM em 45 minutos, basicamente uma degradação igual aos demais sistemas na metade do tempo. Essa alta eficiência em destaque pode ser explicada pelo tamanho das partículas deste óxido ser, em média, bem menor do que nos demais óxidos. Com menores tamanhos de partículas, espera-se uma alta área superficial disponível para contato com o AM em solução, proporcionando assim maior eficiência na degradação.

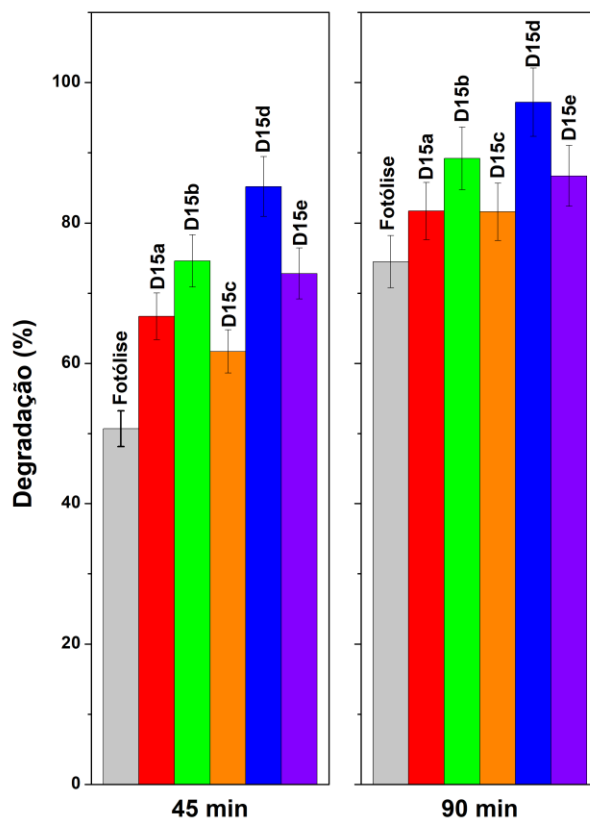


Figura 3. Degradação do AM em função do tempo, a 25 °C, para fotólise e óxidos sintetizados.

Conclusões

Foram sintetizados óxidos de tungstênio e investigadas cinco propostas de síntese com uso do ácido tartárico como agente estruturante em meio aquoso. O ácido tartárico atuou de forma eficiente como estruturante, influenciando cristalinidade e morfologia. Logo após, foram caracterizados os produtos quanto à estrutura, morfologia e atividade fotocatalítica. Observou-se, através do XRD, formação de duas fases cristalinas: monoclinica, nos óxidos sintetizados pelas rotas D15a, D15b e D15c, e ortorrômbica para os obtidos nas rotas D15d e D15e. A fase ortorrômbica foi favorecida com uso de NH_4OH nas soluções de H_2O_2 com o precursor H_2WO_4 dissolvido. A proporção 50% NH_4OH e 50% NH_4OH (v/v) formou materiais nanoestruturados com tamanho médio de partícula menores (D15d), de acordo com os cálculos da equação de Scherrer, com tamanho médio máximo de 38 nm (D15c). A espectroscopia de reflectância difusa mostrou que todos os sistemas possuem *band gaps* que se encontram dentro da absorção do visível, tornando todos os materiais aptos para uso na fotocatalise. A Espectroscopia Raman confirmou as ligações típicas estruturais de óxidos de tungstênio, com menor intensidades de picos para as rotas D15d e D15e, sugerindo um estado parcialmente reduzido ($\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{5+}$) com vacâncias de oxigênio, que podem atuar como sítios



ativos. Todos os sistemas degradaram AM acima de 80%, mas o sistema D15d atingiu 97,2% em 90 min, associada ao menor tamanho de partícula e fase ortorrômbica. É evidente que as condições de síntese influenciaram diretamente a eficiência fotocatalítica, assim como a proporção de NH_4OH usada durante a reação.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Referências

- [1] Y. Yang, Y. H. Li, Y. F. Zhao, P. W. Li, and Q. X. Li, "Pd/ WO_3 /C nanocomposite with APTMS-functionalized tungsten oxide nanosheet for formic acid electrooxidation enhancement," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 20, no. 1, Jan. 2018, doi: 10.1007/s11051-017-4116-z.
- [2] N. Goel, K. Kunal, A. Kushwaha, and M. Kumar, "Metal oxide semiconductors for gas sensing," *Engineering Reports*, vol. 5, no. 6, pp. 1–22, 2023, doi: 10.1002/eng2.12604.
- [3] S. J. Lu, C. Wang, H. Wang, J. B. Liu, and H. Yan, "Excellent electrochromic properties of tungsten oxide films with a mesoporous structure," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 14, pp. 10049–10055, 2017, doi: 10.1007/s10854-017-6764-2.
- [4] Z. F. Huang, J. Song, L. Pan, X. Zhang, L. Wang, and J. J. Zou, "Tungsten oxides for photocatalysis, electrochemistry, and phototherapy," *Advanced Materials*, vol. 27, no. 36, pp. 5309–5327, 2015, doi: 10.1002/adma.201501217.
- [5] Y. Kim *et al.*, "High Rate Lithium Ion Battery with Niobium Tungsten Oxide Anode," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 168, no. 1, p. 010525, Jan. 2021, doi: 10.1149/1945-7111/abd919.
- [6] H. T. Masood *et al.*, "Back contact buffer layer of WO_3 nanosheets in thin-film CdTe solar cell," *J. Alloys Compd.*, vol. 887, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.161367.
- [7] O. Oulhakem *et al.*, "Effect of water intercalation into tungsten trioxide structure ($\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ($x = 0,1,2$): Correlation between structure and photocatalytic performances," *J. Catal.*, vol. 427, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.jcat.2023.115109.
- [8] Y. E. Firat, "Pseudocapacitive energy storage properties of rGO- WO_3 electrode synthesized by electrodeposition," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 133, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.mssp.2021.105938.
- [9] G. Zhang *et al.*, "Effects of annealing temperature on optical *band gap* of sol-gel tungsten trioxide films," *Micromachines (Basel)*, vol. 9, no. 8, Jul. 2018, doi: 10.3390/mi9080377.
- [10] S. P. Gupta *et al.*, "Morphology and crystal structure dependent pseudocapacitor performance of hydrated WO_3 nanostructures," *Mater. Adv.*, vol. 1, no. 7, pp. 2492–2500, 2020, doi: 10.1039/d0ma00518e.



- [11] N. A. Arzaee *et al.*, “Accelerating the controlled synthesis of WO₃ photoanode by modifying aerosol-assisted chemical vapour deposition for photoelectrochemical water splitting,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 252, p. 117294, 2022, doi: 10.1016/j.ces.2021.117294.
- [12] I. T. S. Garcia, D. S. Corrêa, D. S. de Moura, J. C. O. Pazinato, M. B. Pereira, and N. B. D. da Costa, “Multifaceted tungsten oxide films grown by thermal evaporation,” 2015. doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.10.053.
- [13] B. K. Mandlekar, A. L. Jadhav, S. L. Jadhav, A. Khan, and A. V. Kadam, “Binder-free room-temperature synthesis of amorphous-WO₃ thin film on FTO, ITO, and stainless steel by electrodeposition for electrochromic application,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 136, no. November 2022, p. 113460, 2023, doi: 10.1016/j.optmat.2023.113460.
- [14] N. L. Pham, T. L. A. Luu, H. L. Nguyen, and C. T. Nguyen, “Effects of acidity on the formation and adsorption activity of tungsten oxide nanostructures prepared via the acid precipitation method,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 272, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.125014.
- [15] M. Aliannezhadi, M. Abbaspoor, F. Shariatmadar Tehrani, and M. Jamali, “High photocatalytic WO₃ nanoparticles synthesized using Sol-gel method at different stirring times,” *Opt. Quantum Electron.*, vol. 55, no. 3, pp. 1–18, 2023, doi: 10.1007/s11082-022-04540-8.
- [16] R. Abazari, A. R. Mahjoub, L. A. Saghatforoush, and S. Sanati, “Characterization and optical properties of spherical WO₃ nanoparticles synthesized via the reverse microemulsion process and their photocatalytic behavior,” *Mater. Lett.*, vol. 133, pp. 208–211, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.07.032.
- [17] H. Ahmadian, F. S. Tehrani, and M. Aliannezhadi, “Hydrothermal synthesis and characterization of WO₃ nanostructures: Effects of capping agent and pH,” *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 10, 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab3826.
- [18] R. M. Fernández-Domene, A. Cháfer-Ortega, J. A. Lombana-Fernández, R. Sánchez-Tovar, and B. Solsona, “Ionic liquids and nanotechnology: Synthesis of WO₃ nanostructures by anodization as photoelectrocatalysts,” *Ceram. Int.*, vol. 49, no. 10, pp. 15434–15441, 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.01.128.
- [19] J. Zhang *et al.*, “WO₃ Rich in Oxygen Vacancies Through Ion-Exchange Reaction for Enhanced Electrochemical N₂ Reduction to NH₃,” *ChemCatChem*, vol. 13, no. 4, pp. 1146–1151, Feb. 2021, doi: 10.1002/cctc.202001769.
- [20] S. M. Park and C. Nam, “Dye-adsorption properties of WO₃ nanorods grown by citric acid assisted hydrothermal methods,” 2017. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.09.111.
- [21] D. S. de Moura *et al.*, “Structuring of sodium tungstate with sodium dodecyl sulphate in aqueous media and its implications for advanced materials development,” *Ceram. Int.*, vol. 50, no. 20, pp. 39837–39845, 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.07.362.
- [22] L. Zhao *et al.*, “Bi/Bi₂O₃/WO₃ composite: A bifunctional plasmonic heterostructure for detection and degradation pollutions in wastewater,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 3, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.107643.



- [23] M. S. Kim, J. H. Yoon, H. K. Lee, T. Hirose, Y. Takeda, and J. P. Kim, "Binder-enhanced reversible photochromic films by tungsten oxide hybrid composites for advanced applications," *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 703, Nov. 2024, doi: 10.1016/j.colsurfa.2024.135118.
- [24] D. S. de Moura, J. C. O. Pazinato, M. B. Pereira, O. Mertins, E. R. Silva, and I. T. S. Garcia, "Poly(vinyl alcohol) as a structuring agent for peroxotungstic acid," *J. Mol. Liq.*, vol. 269, pp. 92–100, 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.08.015.
- [25] S. Thanakkasaranee *et al.*, "Synthesis of Tungsten Oxide Nanoflakes and Their Antibacterial and Photocatalytic Properties," *Fermentation*, vol. 9, no. 1, Jan. 2023, doi: 10.3390/fermentation9010054.
- [26] S. K. Yadav, P. Yadav, A. K. Vishwakarma, and L. Yadava, "Study of microstructural, Raman spectra, and gas sensing properties of tungsten oxide," *Journal of Porous Materials*, 2025, doi: 10.1007/s10934-025-01771-4.
- [27] R. J. Sáenz-Hernández, G. M. Herrera-Pérez, J. S. Uribe-Chavira, M. C. Grijalva-Castillo, J. T. Elizalde-Galindo, and J. A. Matutes-Aquino, "Correlation between Thickness and Optical Properties in Nanocrystalline γ -Monoclinic WO_3 Thin Films," *Coatings*, vol. 12, no. 11, Nov. 2022, doi: 10.3390/coatings12111727.
- [28] G. Escalante, R. López, F. N. Demesa, G. Villa-Sánchez, V. H. Castrejón-Sánchez, and I. Vivaldo de la Cruz, "Correlation between Raman spectra and color of tungsten trioxide (WO_3) thermally evaporated from a tungsten filament," *AIP Adv.*, vol. 11, no. 5, May 2021, doi: 10.1063/5.0045190.