

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DO
SERTÃO PERNAMBUCANO
IF SERTÃO – PE**

SILVIO FERNANDES DE ARAUJO JUNIOR

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE PÓS
CERÂMICOS DE α -TUNGSTATO DE PRATA (α -Ag₂WO₄) PELO
MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO.**

**OURICURI-PE
2014**

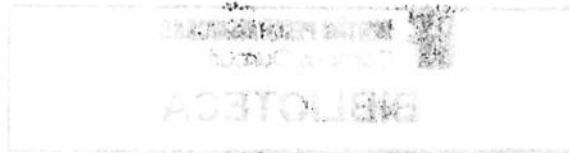
SILVIO FERNANDES DE ARAUJO JUNIOR



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE PÓS
CERÂMICOS DE α -TUNGSTATO DE PRATA (α -Ag₂WO₄) PELO
MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO**

Artigo apresentado ao curso de licenciatura plena em química do Instituto Federal de Educação Ciências e Tecnologia do Sertão Pernambucano como pré-requisito para obtenção do Título de Licenciado em Química.

Orientadores: M. Sc Jardel Meneses Rocha e M. Sc. Arthur Francisco de Paiva Alcântara.



ARAÚJO JUNIOR, Silvio Fernandes.

Síntese e caracterização estrutural de pós-cerâmicos de α -tungstato de prata (α -Ag₂WO₄) pelo método de co-precipitação. / Silvio Fernandes de Araujo Junior. - 2014.

08 f. : tab., fig., color.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação - Curso Licenciatura plena em Química) – Instituto federal de Educação, Ciências e Tecnologia – IF SERTÃO PE, 2014.

Orientador: M. Sc Jardel Meneses Rocha
M. Sc. Arthur Francisco de Paiva Alcântara.

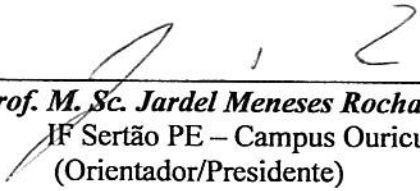
**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE PÓS CERÂMICOS
DE α -TUNGSTATO DE PRATA (α -Ag₂WO₄) PELO MÉTODO DE CO-
PRECIPITAÇÃO**

Sílvio Fernandes de Araújo Júnior

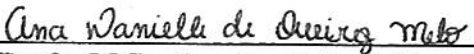
Trabalho de Conclusão de Curso submetido à Coordenação do Curso de Licenciatura em Química/Campus Ouricuri – Departamento de Ensino do Instituto Federal do Sertão Pernambucano, como parte dos requisitos necessários e obrigatórios à obtenção do grau de Licenciado em Química.

NOTA:9,0

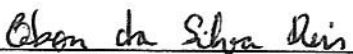
Aprovado por:



Prof. M. Sc. Jardel Meneses Rocha
IF Sertão PE – Campus Ouricuri
(Orientador/Presidente)

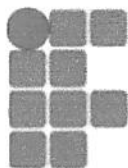


Profa. M.Sc. Ana Danielle de Queiroz Melo
Instituto Federal do Ceará
(Examinador)



Prof. Edson da Silva Reis
IF Sertão PE – Campus Ouricuri
(Examinador)

Ouricuri, 19 de novembro de 2014



INSTITUTO FEDERAL DE
EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
SERTÃO PERNAMBUCANO
CAMPUS OURICURI

Ministério da Educação
Secretaria de Educação Profissional
e Tecnológica

Síntese e caracterização estrutural de pós cerâmicos de α -tungstato de prata (α -Ag₂WO₄) pelo método de co-precipitação

Silvio Fernandes de Araujo Junior¹, Arthur Francisco de Paiva Alcântara¹, Jardel Meneses Rocha¹.

1. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano – IF SERTÃO PE, Estrada vicinal do Tamboril, s/n, CEP: 56200-000, E-mail:

silviofernandes7@yahoo.com.br.

RESUMO: Neste trabalho, é reportada a síntese de partículas de α -tungstato de prata (α -Ag₂WO₄) preparados pelo método da co-precipitação em diferentes proporções de solventes (água/metanol) e processados a 60 °C por 4 horas sob agitação constante. Os cristais foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de espalhamento Raman. Os difratograma e os espectros Raman mostraram que houve uma evolução estrutural em função da variação da proporção dos solventes sendo observado que a formação de fases secundárias quando usado 100% de água. Os resultados apontam que o melhor sistema para a síntese do material é utilizando 75/25 % e 50/50 % de metanol/água.

Palavras chave: Solventes, evolução estrutural, co-precipitação.

Synthesis and structural characterization of ceramic powders of α -silver tungstate (α -Ag₂WO₄) by co-precipitation method

ABSTRACT: In this study, it is reported the synthesis of particles of α -silver tungstate (α -Ag₂WO₄) prepared by the co-precipitation method in different solvent ratios (water / methanol) and processed at 60 °C for 4 hours under constant agitation. The crystals were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Raman scattering spectroscopy. The XRD patterns and Raman spectra showed that there was a structural change due to the variation of the ratio of solvents was observed that the formation of secondary phases when used 100% water. The results show that the best system for the synthesis of the material is using 75/25% and 50/50% methanol / water.

Keywords: solvents, structural evolution, co-precipitation.

Introdução

O Ag_2WO_4 é um material inorgânico e que apresenta uma grande variedade de polimorfos, dentre os quais se encontram: $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ com estrutura ortorrômbica e grupo espacial $Pn2n$, $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ com estrutura hexagonal e grupo espacial $P63/m$ e $\gamma\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ com grupo espacial $Fd3m$ (Vandenberg et al., 1982; Skatstad et al., 1975). Essas matérias estão sendo muito estudadas devidos as suas amplas aplicações tecnológicas. Dentre as várias aplicações do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, destaca-se a propriedade antimicrobiana do material devido ao íon prata. As partículas de prata tem a vantagem de cobrir grande parte da superfície afetada se ligando eficientemente com os microorganismos, fornecendo assim uma ação antimicrobiana melhorada em comparação com antimicrobianos convencionais (Rai et al., 2009; Magana et al., 2008; Joya et al., 2011).

Em relação a outros metais, as partículas de prata são menos tóxicas para células humanas (Li et al., 2010). Como uma tendência geral, tem-se assumido que as partículas de prata aderem à superfície negativamente carregada da membrana celular, o que faz com que a desnaturação de proteínas e subsequente a morte celular (Dal Lago et al., 2011). Por outro lado, Panacek et al., 2006. propôs que estas nanopartículas podem penetrar no interior das bactérias e causar danos às células por interação com os compostos de enxofre e de fósforo, tais como proteínas e DNA.

Os pós de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ apresentam uma estrutura cristalina ortorrômbica formada por uma rede complexa composta por $[\text{WO}_6]$ e $[\text{AgO}_y]$ ($y = 7, 6, 4$ e 2), como grupos constitutivos deste material cuja espectros de vibração internas fornecem informações sobre a estrutura e efeitos ordem-desordem em cristais reticulados (Phuruangrat et al., 2009;). Esta estrutura padrão é uma característica fundamental para um entendimento completo das potencialidades do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

O método de co-precipitação corresponde à denominação dada à preparação de soluções contendo os cátions e a subsequente precipitação estequiométrica desse sistema multicomponente simultaneamente na forma de hidróxidos, oxalatos, e outros compostos; esse método é bastante empregado para a obtenção de óxidos simples ou mistos, misturas e sais, permitindo a preparação de pós com elevado grau de homogeneidade química (Alcântara, 2010). Esse método consiste na dissolução de um sólido em uma solução, geralmente aquosa, com a formação de espécies iônicas. Na sequência, as espécies iônicas formadas darão origem aos precursores quando forem novamente precipitadas na forma e quantidade ideal. Ele consiste em dois processos: a nucleação (formação dos centros de nucleação) e o crescimento subsequente das partículas. As taxas relativas desses dois processos determinam o tamanho e a polidispersão das partículas obtidas (Ribeiro, 2008). Após a etapa de precipitação, o material obtido deverá ser filtrado e lavado para ser secado.

Quanto ao efeito das proporções de solventes utilizados na preparação de partículas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ processados em sistema de co-precipitação, existem poucos relatos na literatura. Neste sentido, o presente trabalho relata a síntese de partículas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ pelo método da co-precipitação com diferentes proporções de solventes ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$) e processados a 60°C por 4h em um agitador magnético com chapa aquecedora. Estas partículas foram analisadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia de espalhamento Raman com transformada de Fourier (FT-Raman).

Material e Métodos

Todos os precursores utilizados nas sínteses das partículas de α -tungstato de prata pelo método da co-precipitação são de grau analítico. Suas fórmulas químicas, bem como fornecedores e respectivos níveis de pureza são resumidas na Tabela 1.

TABELA 1: Reagentes utilizados nas sínteses das nanopartículas de α -Ag₂WO₄.

Reagentes	Fórmulas	Fornecedores	Pureza %*
Acetato de prata	AgC ₂ H ₃ O ₂	Sigma-Aldrich	99
Tungstato de sódio	Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	Sigma-Aldrich	99,5
Metanol	CH ₃ OH	Isofar	99,8

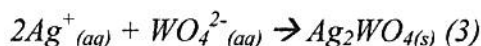
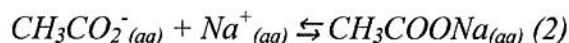
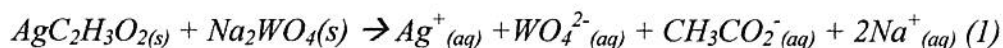
* dado informado pelo fabricante do respectivo reagente

Os pós de α -Ag₂WO₄ foram sintetizados pelo método da co-precipitação à temperatura de 90 °C durante 4 horas, utilizando diferentes proporções em volume de água deionizada e metanol. Foi utilizado o seguinte procedimento: 2,0 mmol de acetato de prata e 1,0 mmol de tungstato de sódio dihidratado foram dissolvidos em uma mistura contendo um total de 100 mL de diferentes proporções em volume de solventes sendo identificados por AW01, AW02, AW03, AW04 e AW05, como mostra a Tabela 2.

TABELA 2: Proporção e suas respectivas identificações de solvente usado na síntese do material.

Identificação	Solvente	Proporção %
AW01	Metanol	100
AW02	Metanol/Água	75/25
AW03	Metanol/Água	50/50
AW04	Metanol/Água	25/75
AW05	Água	100

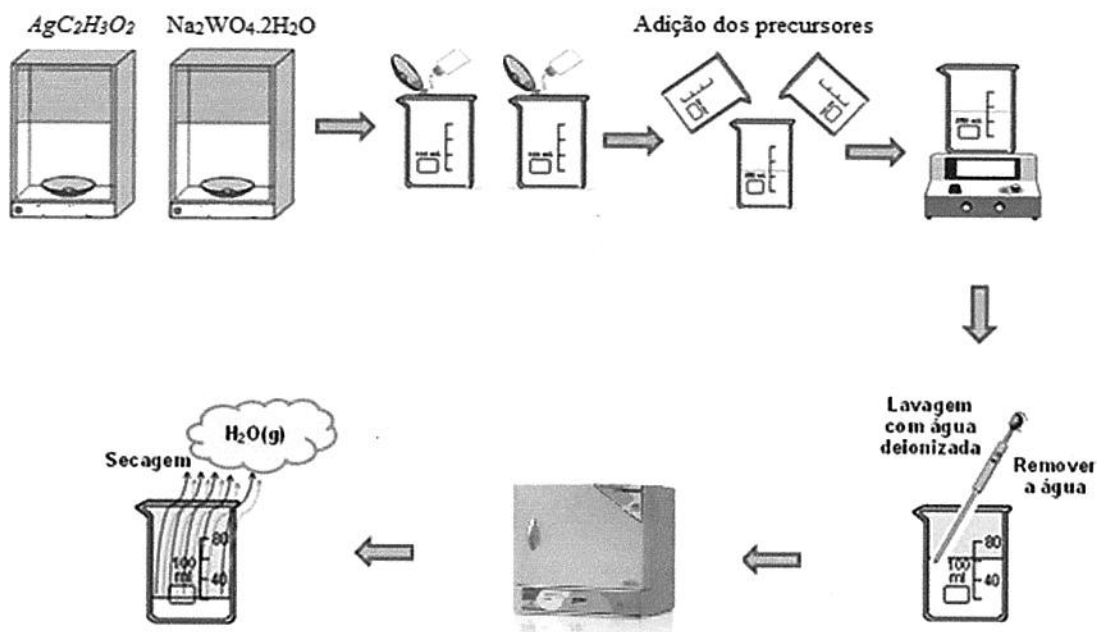
Na reação de precipitação, os cátions Ag⁺ são aceptores de elétrons (ácidos de Lewis), enquanto os ânions WO₄²⁻ são doadores de elétrons (bases de Lewis). A reação entre estas duas espécies químicas nas soluções contendo diferentes quantidades dos solventes (H₂O e CH₃OH) resulta na formação do α -Ag₂WO₄, como mostra as seguintes equações:



Colocou-se o tungstato de sódio na presença do solvente por 1 hora, após a dissolução do primeiro precursor, adicionou-se o acetato de prata no qual permaneceu sob constante agitação magnética por 3 horas. O precipitado resultante foi lavado e finalmente foram coletados e secos por algumas horas em estufa convencional a 65 °C. O procedimento de síntese encontra-se ilustrado na Figura 1.

Para as análises dos materiais foi utilizado um equipamento de Raman da marca senterra, com um laser de comprimento de onda de 785 nm, espectro range de 85 a 1760 cm⁻¹, objetivas 20x Raman com numero de integração 10 s. Para as análises de DRX foi usado um difratômetro de raios-X de marca Shimadzu, modelo XRD 7000.

FIGURA 1 - Esquema da síntese e processamento das partículas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$

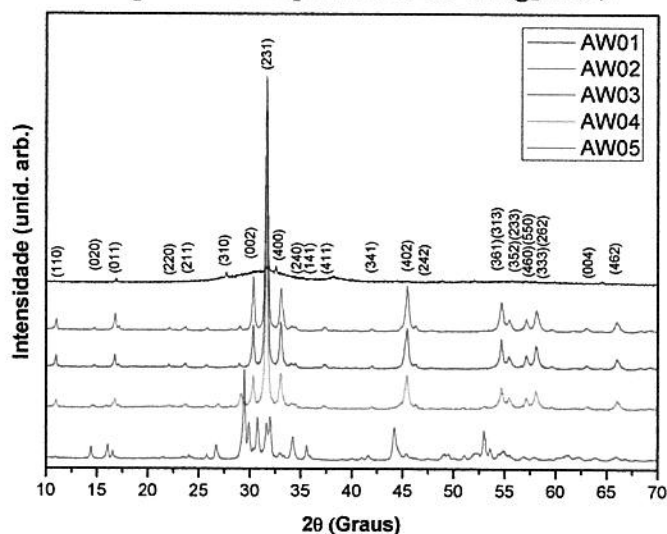


Fonte: Alcântara, 2010

Resultados e Discussão

A Figura 2 destaca os difratogramas referentes às partículas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sintetizados pelo método da co-precipitação à temperatura de 60 °C sob agitação magnética constante por 4h com diferentes proporções de solventes ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$).

FIGURA 2: Padrões de DRX para as nanopartículas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.



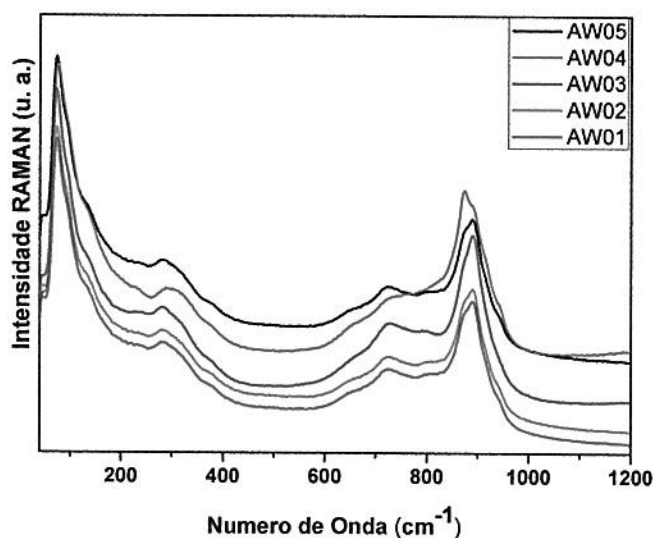
O DRX mostra que as amostras AW02, AW03, AW04 e AW05 formam cristais com estrutura ortorrômbica, nos quais os átomos se organizam em clusters $[\text{AgO}_7]$, $[\text{AgO}_6]$, $[\text{AgO}_4]$,

[AgO₂] e [WO₆] nos quais possuem estruturas deltaédrica, octaédrica, tetraédrica, angular e octaédrica, respectivamente. As amostras AW02, AW03 e AW04 mostram que os picos se encaixam perfeitamente na estrutura ortorrômbica que apresenta o grupo espacial *Pn2n* e algumas fases deletérias de acordo com o banco de dados de estruturas de cristalinas inorgânicos (ICSD) (n° 416525) e a literatura (Stone et al, 2010). O material sintetizado com o solvente 100% de etanol (AW01) não formou fases cristalinas, como pode ser observado no gráfico. Observou-se a presença de fases cristalinas secundárias, com o auxílio do software *Match (phase identification from powder diffraction)*, a fase secundária pôde ser analisada, mostrando que os picos podem ser indexados como sendo fase do tungstato de prata também. As demais amostras, todos os picos forma indexados de α -Ag₂WO₄ segundo o software. Os picos intensos indicam que as partículas apresentam uma evolução estrutural.

De acordo com a proporção dos solventes (H₂O/CH₃OH), observa-se uma evolução estrutural a partir da amostra AW02. O DRX mostra que os cristais são formados quando há diferentes proporções dos solventes, em contra partida, as sínteses usando 100% de H₂O ou de CH₃OH formaram cristais amorfos ou fases secundárias. A viscosidade pode ser um dos fatores que influenciou na evolução estrutural dos cristais, pois líquidos altamente viscosos escoam lentamente e retardam o movimento de objetos através deles. A viscosidade de uma solução aumenta pela presença de solutos macromoleculares (Artkins, 2012). A água é um solvente mais viscoso que o metanol, o que deve afetar a energia cinética dos íons em solução e, portanto, as colisões efetivas entre os mesmos.

A Figura 3 apresenta os modos vibracionais obtidos por meio da espectroscopia Raman dos materiais sintetizados. Os espectros dos pós sintetizados mostram modos vibracionais, que indicam uma desordem estrutural dos cristais formados de α -Ag₂WO₄ com grupo pontual de simetria C_{2v}^{10} à temperatura ambiente, presença de bandas largas. Esta desordem estrutural do material aumenta de acordo com a proporção de solvente usado. A desordem pode estar relacionada à polaridade dos solventes utilizados, preparação do método e interação das forças entre os íons (Sczancoski ET al., 2008).

FIGURA 3: Espectro Raman de α -Ag₂WO₄ preparados em diferentes proporções de solventes pelo método de co-precipitação.



Os modos vibracionais do Raman caracterizam a estrutura da fase octaédrica dos cristais de α -Ag₂WO₄. Os modos ativos A_{1g} (abaixo de 57 cm⁻¹) correspondem a fônons externos associados ao movimento do cátion Ag, provavelmente devido à rigidez da célula unitária. As vibrações internas

estão associadas ao movimento dentro do grupo molecular $[WO_6]$ (Cavalcante et al., 2014). Os cristais sintetizados de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ possuem modos vibracionais que estão relacionados às vibrações ($\leftarrow O \leftarrow W \rightarrow O \rightarrow$) das ligações do cluster $[WO_6]$ atribuído pelo modo Raman 890 cm^{-1} (Cavalcante et al., 2014). Os picos compreendidos entre 912 cm^{-1} e 785 cm^{-1} pode ser referente ao alojamento simétrico e assimétrico do $[WO_6]$ e envolve a movimentação o átomo de oxigênio. As bandas fracas de 700 a 750 cm^{-1} pode ser associados a alojamentos assimétricos do $[WO_6]$ que neste caso, envolve movimentos equatorial dos átomos de oxigênio dentro da camada (Maczka et al., 2008). O pico maior, a 75 cm^{-1} pode ser referido as vibrações ($\leftarrow Ag \leftarrow O \rightarrow W \rightarrow$). Métodos de preparação, tamanho médio de cristal, as forças de interação entre os íons, ou o grau de ordem estrutural na rede podem causar mudanças de posições de modo vibracionais (Sczancoski et al., 2008).

Conclusões

Tomando-se como base os estudos realizados nas amostras de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtidos neste trabalho podemos inferir que as partículas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ foram sintetizadas com sucesso pelo método de co-precipitação. Os espectro de DRX e Raman indicam que os cristais $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ são ordenados a curto e logo alcance com estrutura ortorrômbica.

O Raman mostra modos vibracionais característicos do material, 890 cm^{-1} se refere ao alojamento simétrico e assimétrico do $[WO_6]$ e o pico mais intenso, 75 cm^{-1} , pode ser referente a vibrações externas do metano com o oxigênio. O sistema com 100% de metanol mostrou ser incapaz de formar fases, sendo que pode observar que o AW02 e AW03 tornam-se efetivos na síntese do material.

O uso de diferentes proporções de solventes ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$) interfere na evolução estrutural dos cristais, devido ao aumento da viscosidade.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por todas as alegrias, pela saúde e pela força que me concedeu, para que conseguisse chegar até aqui.

Agradeço o apoio da equipe do GERATEC/UESPI e a equipe do LIMAVE/UFPI. A técnica em química, Edinaira Deodato Nunes, do IF SERTÃO, ao bolsista responsável pelo Raman do LIMAVE, Francisco Xavier Nobre, e ao professor Laécio S. Cavalcante.

Agradeço aos meus orientadores, Arthur Francisco de Paiva Alcântara e Jardel Meneses Rocha por todo apoio e por ter ajudado durante o processo.

Agradeço aos meus colegas de Licenciatura em Química 2010.2 pelos 4 anos de convivência e de amizade.

Agradeço em especial a minha namorada, Géssica Fernanda, pela paciência, pela motivação, pelo o apoio e por tudo que fez por mim.

Também gostaria de agradecer a meus pais, Maria Zeneide dos Santos Silva e Silvio Fernandes de Araujo por tudo aquilo que me ensinaram e pelos muitos momentos de dificuldades que enfrentamos, mas que não impediram que me dessem todos os apoios necessários.

Referência

Alcântara, A. F. P. **efeito das proporções de solventes sobre o crescimento das partículas e comportamento da fotoluminescência de molibdato de cálcio**. 2010. 103 f. dissertação

(mestrado) - curso de química, departamento de centro de ciências da natureza, universidade federal do piauí, teresina, 2010.

Atkins, P. W., Paula, J., **Físico-Química**, 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008., vol. 01.

Dal Lago, V.; de Oliveira, L. F.; Goncalves, K. D.; Kobarg, J.; Cardoso, M. B. **Size-selective Silver Nanoparticles: Future Of Biomedical Devices With Enhanc.**

Joya, Y. F.; Liu, Z.; Wang, T. **Characterization And Antibacterial Functions Of Ag-Tio₂ And W-Tio₂ Nanostructured Thin Films Prepared By Sol-Gel/Laser-Induced Technique.** Appl. Phys. B-Lasers Opt 2011, 105, 525–536.

Li, W. R.; Xie, X. B.; Shi, Q. S.; Zeng, H. Y.; Ou-Yang, Y. S.; Chen, Y. B. **Antibacterial Activity And Mechanism Of Silver Nanoparticles On Escherichia Coli.** Appl. Microbiol. Biotechnol. 2010, 85, 1115–1122.

Magana, S. M.; Quintana, P.; Aguilar, D. H.; Toledo, J. A.; Angeles-Chavez, C.; Cortes, M. A.; Leon, L.; Freile-Pelegrin, Y.; Lopez, T.; Sanchez, R. M. T. **Antibacterial Activity Of Montmorillonites Modified With Silver.** J. Mol. Catal. A-Chem. 2008, 281, 192–199.

M. Maczka, L. Macalik, K. Hermanowicz, L. Kepinski, P. Tomaszewski, J. **Raman Spectrosc.** 41(2010)1059–1066.

M. Maczka, L. Macalik, S. Kojima, J. Phys.: **Condens. Matter** 23(2011)405902. H.C. Gupta, V. L. Archana, J. Mol. Struct. 1005(2011)53–58.

M. Maczka, L. Macalik, J. Hanuza, J. **Raman Spectrosc.** 40(2009)2099–2103.

M. Maczka, J. Hanuza, W. Paraguassu, A. G. Souza Filho, P. T. C. Freire, J. Mendes Filho, **Appl. Phys. Lett.** 92(2008)112911.

Panacek, A.; Kvitek, L.; Prucek, R.; Kolar, M.; Vecerova, R.; Pizurova, N.; Sharma, V. K.; Nevecna, T.; Zboril, R. **Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, And Their Antibacterial Activity.** J. Phys. Chem. B 2006, 110, 16248–16253.

Phuruangrat, A.; Thongtem, T.; Thongtem, S. **Synthesis of Lead Molybdate And Lead Tungstate Via Microwave Irradiation Method.** J. Cryst. Growth 2009, 311, 4076–4081.

Rai, M.; Yadav, A.; Gade, A. **Silver Nanoparticles As A New Generation Of Antimicrobials.** Biotechnol. Adv. 2009, 27, 76–83.

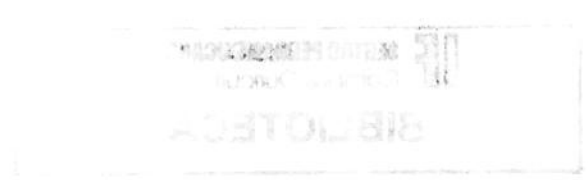
Szczancoski, J. C.; Cavalcante, L. S.; Joya, M. R.; Varela, J. A.; Pizani, P. S.; Longo, E. **SrMoO₄ Powders Processed In Microwave Hydrothermal: Synthesis, Characterization And Optical Properties.** Chem. Eng. J. 2008, 140, 632–637.

Ribeiro, T. G. D. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxidos mistos de MnFe₂O₄ recobertas com quitosana. Estudos da influência da dopagem com Gd³⁺ nas propriedades estruturais e magnéticas.** 2008, 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

Skarstad, P. M.; Geller, S. (W4O16)⁸⁻ **Polyion in High-Temperature Modification Of Silver Tungstate.** Mater. Res. Bull. 1975,10, 791–799.

Stone, D.; Liu, J.; Singh, D. P.; Muratore, C.; Voevodin, A. A.; Mishra, S.; Rebholz, C.; Ge, Q.; Aouadi, S. M. **Layered Atomic Structures of Double Oxides for Low Shear Strength at High Temperatures.** Scr. Mater. 2010, 62, 735–738.

Vandenberg, A. J.; Juffermans, C. A. H. **The Polymorphism of Silver Tungstate Ag-2W₆O₄.** J. Appl. Crystallogr. 1982, 15, 114–116.



Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

