

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

**REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

**ANAIS DO VI WORKSHOP – 2012**

Maria Alice Martins  
Morsyleide de Freitas Rosa  
Men de Sá Moreira de Souza Filho  
Nicodemos Moreira dos Santos Junior  
Odílio Benedito Garrido de Assis  
Caue Ribeiro  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

**Editores**

Fortaleza, CE  
2012

## Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

### **Embrapa Instrumentação**

Rua XV de Novembro, 1452,  
CEP 13560-970 – São Carlos, SP  
Fone: (16) 2107-2800  
Fax: (16) 2107-2902  
<http://www.cnpdia.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpdia.embrapa.br](mailto:sac@cnpdia.embrapa.br)

### **Embrapa Agroindústria Tropical**

Rua Dra. Sara Mesquita, 2270,  
CEP 60511-110 – Fortaleza, CE  
Fone: (85) 3391-7100  
Fax: (85) 3391-7109  
<http://www.cnpat.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpat.embrapa.br](mailto:sac@cnpat.embrapa.br)

### **Comitê de Publicações da Embrapa Instrumentação**

Presidente: João de Mendonça Naime  
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, Washington Luiz de Barros Melo, Sandra Protter Gouvêa, Valéria de Fátima Cardoso.  
Membro suplente: Paulo Sérgio de Paula Herrmann Júnior

### **Comitê de Publicações da Embrapa Agroindústria Tropical**

Presidente: Antonio Teixeira Cavalcanti Júnior  
Secretário-Executivo: Marcos Antonio Nakayama  
Membros: Diva Correia, Marlon Vagner Valentim Martins, Arthur Cláudio Rodrigues de Souza, Ana Cristina Portugal Pinto de Carvalho, Adriano Lincoln Albuquerque Mattos e Carlos Farley Herbster Moura

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto

Capa: Mônica Ferreira Laurito, Pedro Hernandes Campaner

Imagens da capa:

Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão, Viviane Soares

Imagem de MEV de Eletrodeposição de cobre – Luiza Maria da Silva Nunes, Viviane Soares

Imagem de MEV de Colmo do sorgo – Fabrício Heitor Martelli, Bianca Lovezutti Gomes, Viviane Soares

Imagem de MEV-FEG de HPMC com nanopartícula de quitosana – Marcos Vinicius Lorevice, Márcia Regina de Moura Aouada, Viviane Soares

Imagem de MEV-FEG de Vanadato de sódio – Waldir Avansi Junior

Imagem de MEV de Fibra de pupunha – Maria Alice Martins, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2012): tiragem 300

#### **Todos os direitos reservados.**

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº. 9.610).

#### **CIP-Brasil. Catalogação na publicação.**

**Embrapa Instrumentação**

---

Anais do VI Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio 2012 – São Carlos: Embrapa Instrumentação; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012.

Irregular

ISSN: 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Rosa. Morsyleide de Freitas. III. Souza Filho, Men de Sá Moreira de. IV. Santos Junior, Nicodemos Moreira dos. V. Assis, Odílio Benedito Garrido de. VI. Ribeiro, Caue. VII. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. VIII. Embrapa Instrumentação. IX. Embrapa Agroindústria Tropical.



---

# AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE WO<sub>3</sub> PELO MÉTODO HIDROTHERMAL

---

Isabela A. Castro<sup>1</sup>, Waldir Avansi<sup>2</sup>, Caue Ribeiro<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, Brasil.

<sup>3</sup> Embrapa CNPDIA, São Carlos, SP, Brasil.

isacastro25@gmail.com

**Projeto Componente:** PC: 5

**Plano de Ação:** 3

---

## Resumo

Nanopartículas de WO<sub>3</sub> foram sintetizadas pelo método dos peróxidos oxidantes, através da rota hidrotermal, utilizando H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> como precursor. A variação nos parâmetros de síntese durante o tratamento hidrotermal exerceu grande influência na fase cristalina e em sua morfologia. A fase ortorrômbica do WO<sub>3</sub> foi revelada por difratometria de raios X, a partir de 160°C de tratamento na célula hidrotermal durante 24h. Uma morfologia cúbica foi observada por microscopia eletrônica de varredura, com diâmetro médio de 150 nm, para o material tratado a 200°C/24h na célula hidrotermal na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na razão molar de 1:100.

**Palavras-chave:** Síntese hidrotermal, óxido de tungstênio, nanopartículas

## Publicações relacionadas

7º Simpósio Internacional de Materiais Avançados e Nanoestruturas, Sorocaba-SP, 2012

---

---

## Introdução

Nanopartículas de WO<sub>3</sub> tem sido foco de muitas pesquisas devido à possibilidade de aplicação em diversas áreas de estudo como em baterias, sensores de gás, fotocatalisadores, dispositivos de energia solar, na produção de hidrogênio, entre outras aplicações. [1] Vários métodos de síntese têm sido propostos na obtenção de nanopartículas de WO<sub>3</sub>, como por exemplo, o método sol-gel [2], solvotermal [3], hidrotermal [4], etc. Dentre estes, o método hidrotermal tem se destacado devido à capacidade de obtenção de nanoestruturas em determinada fase cristalina com tamanho e morfologia controlada. Dessa

forma, este trabalho pretende avaliar a influência dos parâmetros de síntese como temperatura, concentração do precursor e de peróxido de hidrogênio durante a síntese hidrotermal na morfologia e cristalinidade das nanopartículas de WO<sub>3</sub> sintetizadas.

---

## Materiais e métodos

Nanopartículas de WO<sub>3</sub> foram obtidas a partir do tratamento hidrotermal do peróxido complexo [5]. Em um procedimento típico de síntese, 1g de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> foi solubilizado em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, na proporção molar de 1:100, e tratado na célula hidrotermal a 200°C durante 24h. A influência do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (da presença e da ausência durante a síntese), da temperatura de síntese (120, e

160°C) e concentração do precursor (0,5 e 0,3g) foi avaliada, mantendo-se constante os outros parâmetros. A análise estrutural e morfológica dos materiais foram realizadas por difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## Resultados e discussão

Através dos padrões de difração de raios X obtidos para o material usado como precursor e os materiais tratados na presença e na ausência de  $H_2O_2$  a 200°C/24h na célula hidrotérmica (Figura 1) é possível observar transições de fase. Para o  $H_2WO_4$  todos os picos de difração foram indexados para fase ortorrômbica ( $o-H_2WO_4$ ) JCPDS No. 18-1418. Após o tratamento hidrotérmico em água deionizada, a fase monoclinica deste óxido foi encontrada (JCPDS No. 83-0951). No entanto, após o tratamento hidrotérmico com  $H_2O_2$ , a fase ortorrômbica foi obtida para o  $WO_3$  ( $o-WO_3$ ) (JCPDS No. 35-0270). Uma diminuição no tamanho de cristalito também foi observada após o tratamento hidrotérmico na presença de  $H_2O_2$ , como nos planos (020) para  $H_2WO_4$  e  $WO_3/H_2O_2$ , obtendo valores de 21,27 e 17,93 nm respectivamente, calculados a partir da equação de Sherrer a partir de dados de DRX, como apresentado na Tabela 1.

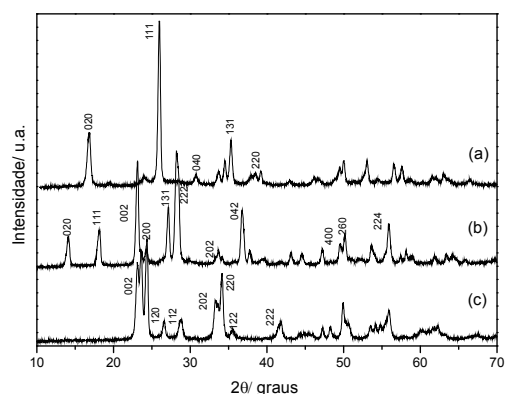


Fig. 1. DRX para o precursor ( $H_2WO_4$ ) (a) e materiais tratados na presença (b) e ausência de  $H_2O_2$  (c).

Tabela 1: Tamanho de cristalito (nm) para  $H_2WO_4$  e materiais tratados na ausência de  $H_2O_2$  ( $WO_3/H_2O$ ) e na presença de  $H_2O_2$  ( $WO_3/H_2O_2$ ).

2 $\theta$	hkl	$H_2WO_4$	$WO_3/H_2O$	$WO_3/H_2O_2$
14,06	020	21,17		
18,03	111	20,37		
23,12	002	11,30		
28,20	040	16,81		
26,65	120		24,46	
28,71	112		16,34	
35,51	122		19,82	
41,85	222		14,43	
16,39	020			17,93
25,58	111			25,66
34,96	131			24,03

Após o tratamento hidrotérmico do  $H_2WO_4$  foi observada maior regularidade, assim como uma diminuição no tamanho das partículas, através de imagens por microscopia eletrônica de varredura (Figura 2), corroborando com os dados de DRX. Após o tratamento com  $H_2O_2$  uma morfologia cúbica é obtida (Figura 2c).

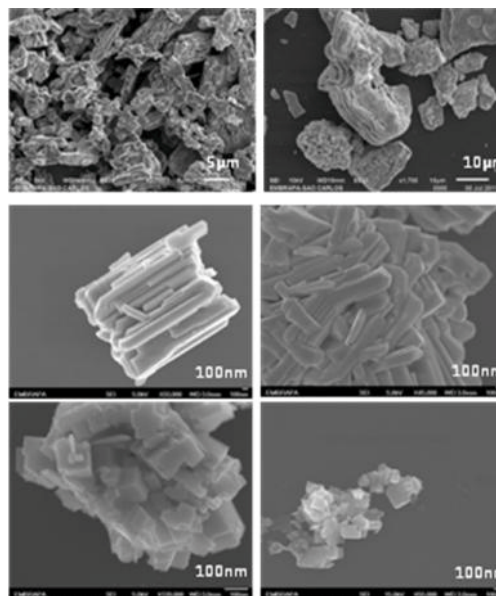


Fig. 2. MEV para o precursor ( $H_2WO_4$ ) (a) e materiais tratados na ausência (b) e na presença de  $H_2O_2$  (c).

Variações na fase cristalina e no tamanho de cristalito (Tabela 2) não foram observadas com a variação na concentração do precursor (0.3, 0.5 e 1g de  $H_2WO_4$ ). Apenas a fase ortorrômbica é obtida nesta condição de síntese.

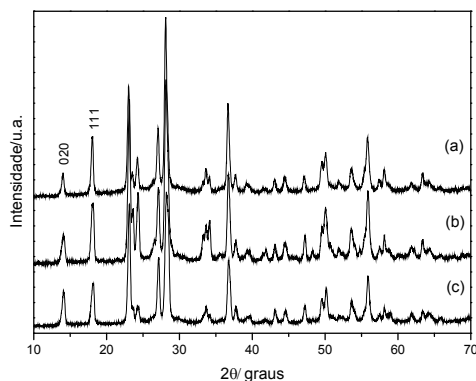


Fig. 3. DRX para síntese com 0,3g de precursor (a), 0,5g (b) e 1g (c).

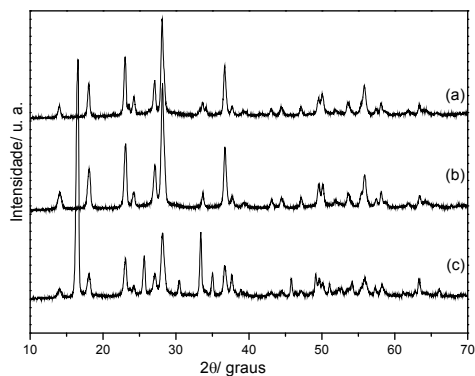


Fig. 4 DRX para materiais tratados a 200°C (a), 160°C (b) e 120°C (c).

Tabela 2: Tamanho de cristalito (nm) para síntese variando a massa do precursor de 0.3, 0.5 e 1g.

2 $\theta$	hkl	0,3g	0,5g	1g
14,00	020	23,89	17,55	23,65
18,00	111	27,51	21,08	27,35
28,02	222	22,73	18,41	21,82
36,76	042	25,29	23,49	25,23
55,80	224	18,36	21,72	19,10

Como pode ser observado na Figura 4, a temperatura exerce grande influencia na fase cristalina, no tamanho de cristalito e na cristalinidade dos materiais durante o tratamento hidrotermal. A partir de 160°C/24h de tratamento hidrotermal a fase ortorrômbica do  $\text{WO}_3$  é obtida. Entretanto, em menores temperaturas de tratamento, 120°C, uma mistura de fases é encontrada, apresentando difrações referentes ao precursor,  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , e a fase ortorrômbica do  $\text{WO}_3$ . Foi observado um aumento no tamanho de cristalito com o aumento na temperatura de síntese (Tabela 3), o que pode ser devido aos mecanismos de crescimento de cristal, que envolvem as etapas de nucleação e crescimento. Logo, o aumento na temperatura favorece o crescimento dos cristais durante a síntese.

Tabela 3: Tamanho de cristalito (nm) para os materiais tratados em diferentes temperaturas (120°C, 160°C e 200°C).

2 $\theta$	hkl	120°	160°C	200°C
14,00	020	16,71	16,83	23,65
18,00	111	20,31	20,70	27,35
22,92	002	23,49	23,78	30,78

## Conclusões

Alterações na fase cristalina, na cristalinidade e na morfologia foram obtidas, variando alguns parâmetros de síntese. A temperatura de síntese e o peróxido de hidrogênio foram fatores determinantes para obtenção da fase cristalina desejada.

## Agradecimentos

FAPESP, CNPq, FINEP, EMBRAPA.

## Referências

1. D. J. Ham; A. Phuruangrat; S. Thongtem; J. S. Lee. *Chem. Eng. J.* 2010, 165, 365.
2. J. D. Kuntz; O. G. Cervantes; A. E. Gash; Z. A. Munir. *Combust. Flame.* 2010, 157, 1566.
3. Y. Quin; W. Shen; X. Li; M. Hu. *Sens. Actuators, B.* 2011, 155, 646.
4. L. Zhou; J. Zou; M. Yu; P. Lu; J. Wei; Y. Qian; Y. Wang; C. Yu. *Cryst. Growth Des.* 2008, 8, 3993.
5. C. Ribeiro, C. M. Barrado, E. R. Camargo, E. Longo, E. R. Leite, *Chem.- A Eur. J.* 2009, 15, 2217.