

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**FILMES DE ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO OBTIDOS ATRAVÉS DO
ÁCIDO PEROXOTUNGSTICO EM MEIO AQUOSO TENDO COMO
AGENTE ESTRUTURANTE O SURFACTANTE DODECILSULFATO
DE SÓDIO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

JULIA CRISTINA OLIVEIRA PAZINATO

Porto Alegre, setembro de 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JULIA CRISTINA OLIVEIRA PAZINATO

**FILMES DE ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO OBTIDOS ATRAVÉS DO
ÁCIDO PEROXOTUNGSTICO EM MEIO AQUOSO TENDO COMO
AGENTE ESTRUTURANTE O SURFACTANTE DODECILSULFATO
DE SÓDIO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof.^a Dr.^a Irene Teresinha Santos Garcia
Orientadora

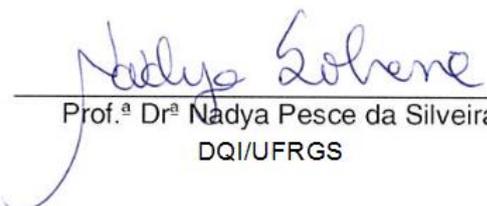
Porto Alegre, setembro de 2016

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre 08/2014 e 09/2016, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Irene Teresinha Santos Garcia. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Marcos Antonio Villetti
CCNE/UFSM



Prof.ª Dr.ª Nadya Pesce da Silveira
DQI/UFRGS



Prof.ª Dr.ª Tania Maria Haas Costa
DQI/UFRGS



Prof.ª Dr.ª Irene Teresinha Santos
Garcia
DFQ/UFRGS



Julia Cristina Oliveira
Pazinato

“ Descobri como é bom chegar quando se tem paciência.

*E para se chegar, onde quer que seja, aprendi
que não é preciso dominar a força, mas a razão.*

É preciso, antes de mais nada, querer.”

Amyr Klink

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me concedido a vida e força para lutar todos os dias.

Aos meus pais, por todo amor incondicional que me foi concedido e por terem feito de mim a pessoa que me tornei.

A minha orientadora Prof.^a Irene, por todos os ensinamentos e bons conselhos dados durante este percurso.

À UFRGS, por ter proporcionado ensino de qualidade.

Ao Laboratório de Microeletrônica, do Instituto de Física da UFRGS, por ceder o equipamento para a deposição dos filmes.

À professora Naira Maria Balzaretto, do Instituto de Física da UFRGS pela realização das análises de Microscopia Raman.

Ao professor Marcos Antônio Villetti e à Francieli da UFSM, pela ajuda com as medidas de tensão superficial e análises de espalhamento de luz dinâmica.

Ao Diego Moura, pela amizade construída no laboratório e pelo apoio.

À Camila Martins e ao Allan Polidoro, pela amizade que se estende desde o início da graduação.

À Caroline Dutra (Carolís), pelas conversas descontraídas e pelo apoio nos momentos difíceis nesta reta final.

A todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para o meu crescimento.

À CAPES, pela bolsa de mestrado.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA DISSERTAÇÃO

APRESENTAÇÕES EM CONGRESSO

PAZINATO, J. C. O.; MOURA, D. S.; GARCIA, I. T. S.; Structured films obtained from tungstic acid/sodium dodecyl sulfate system. The XIV Brazilian MRS Meeting, outubro/2015, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

PAZINATO, J. C. O.; MOURA, D. S.; GARCIA, I. T. S.; Structuring of peroxotungstic acid with sodium dodecyl sulfate. The 9th Brazilian-German Workshop on Applied Surface Science, abril/2016, Maresias, SP, Brasil.

PAZINATO, J. C. O.; MOURA, D. S.; GARCIA, I. T. S.; Structuring peroxotungstic acid in aqueous medium with sodium dodecyl sulfate. The XV Brazil MRS Meeting, setembro/2016, Campinas, SP, Brasil.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	13
RESUMO.....	14
ABSTRACT.....	15
1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1. OBJETIVOS.....	18
1.1.1. Objetivo Geral.....	18
1.1.2. Objetivos Específicos.....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1. CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES DOS ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO.....	19
2.2. ESTRUTURAS DOS ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO.....	19
2.3. PREPARAÇÃO DE FILMES DE ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO.....	20
2.4. ÁCIDOS TUNGSTICOS COMO SISTEMAS PRECURSORES.....	22
2.5. TENSOATIVOS COMO AGENTES ESTRUTURANTES.....	24
2.5.1. Uso de tensoativos como agentes estruturantes na síntese de óxidos de metais de transição.....	27
2.5.2. Trabalhos que envolvem tensoativos aniônicos na obtenção de óxidos de tungstênio.....	30
3.1. MATERIAIS.....	34
3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	34
3.2.1. Preparação do sistema precursor.....	34
3.2.2. Caracterização do sistema precursor em meio aquoso.....	36
3.2.3. Preparação dos filmes de óxido de tungstênio.....	38
3.2.3.2. Preparação dos filmes a partir dos sistemas PTA/NaCl/SDS/água/EtOH.....	38
3.2.3.3. Calcinação do sistema precursor.....	39
3.2.4. Caracterização dos filmes de óxido de tungstênio.....	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS SISTEMAS PRECURSORES.....	41
4.2. CARACTERIZAÇÃO DA INTERAÇÃO DOS SISTEMAS PRECURSORES COM O SUBSTRATO DE SiO ₂ /Si.....	59
4.3. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS FILMES DE ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO.....	61
5. CONCLUSÃO.....	73

6. PROPOSTA DE CONTINUIDADE	75
7. REFERÊNCIAS	76
8. ANEXOS	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do ácido peroxotungstico (PTA).	24
Figura 2: Demonstração das variáveis utilizadas para obtenção do parâmetro de empacotamento crítico utilizando a estrutura de uma micela esférica.	25
Figura 3: Número de publicações usando as palavras-chave “tungsten oxide”, “WO ₃ ”, “sodium dodecyl sulfate” e “SDS” desde 2003 até os dias atuais. Fonte: ISI Web of Science, 27/08/2016.....	33
Figura 4: Diferentes sistemas utilizados no estudo físico-químico em fase aquosa e métodos de caracterização.	35
Figura 5: Diagrama ilustrativo do procedimento experimental utilizado no preparo do sistema precursor e obtenção dos filmes de óxido de tungstênio.	36
Figura 6: pH em função da concentração do PTA em água, na temperatura de 25 °C.	41
Figura 7: pH em função da concentração do SDS para os 3 sistemas em estudo na temperatura de 25 °C.	42
Figura 8: Condutividade em função da concentração de SDS do sistema SDS/H ₂ O/etanol na temperatura de 25 °C.....	44
Figura 9: Condutividade em função da concentração de SDS do sistema NaCl/SDS/H ₂ O/EtOH na presença e na ausência do PTA na temperatura de 25 °C.	46
Figura 10: Condutividade molar em função da raiz quadrada da concentração do PTA na temperatura de 25 °C.	48
Figura 11: Tensão superficial versus concentração do surfactante SDS para os 3 sistemas investigados a 25 °C.	51
Figura 12: Variação da intensidade dos espectros de emissão do pireno no sistema NaCl/SDS/H ₂ O/EtOH na concentração de 0,9 e 90,0 mmol.L ⁻¹ de SDS.	52
Figura 13: Variação da intensidade dos espectros de emissão do pireno no sistema NaCl/SDS/H ₂ O/EtOH em diferentes concentrações de SDS.	53
Figura 14: Variação da intensidade dos espectros de emissão do pireno no sistema PTA/NaCl/SDS/H ₂ O/EtOH em diferentes concentrações de SDS.....	53
Figura 15: Razão I ₁ /I ₃ do pireno em função da concentração de SDS na ausência do PTA.....	54

Figura 16: Razão I1/I3 do pireno em função da concentração de SDS para o sistema PTA/NaCl/SDS/H ₂ O/EtOH.....	55
Figura 17: Representação esquemática da interação entre PTA e SDS. C: esferas pretas; H: esferas cinzas; O: esferas vermelhas; S: esferas enxofre; W: esfera azul.	56
Figura 18: Curva de distribuição do tempo de relaxação $\log \tau(\mu\text{s}) \times \Gamma A(\tau)$ e da função de correlação $\log \tau(\mu\text{s}) \times g_2(\tau)^{-1}$ do sistema PTA/NaCl/SDS/H ₂ O/EtOH na concentração de 18 mmol.L ⁻¹ de SDS na temperatura de 25 °C.	57
Figura 19: Distribuição de tamanho de partícula dos sistemas NaCl/SDS/H ₂ O/EtOH e PTA/NaCl/SDS/H ₂ O/EtOH na temperatura de 25 °C a) SDS (2,7 mmol.L ⁻¹), b) SDS (45,0 mmol.L ⁻¹).....	58
Figura 20: Distribuição de tamanho de partícula dos sistemas NaCl/SDS/H ₂ O/EtOH e PTA/NaCl/SDS/H ₂ O/EtOH na temperatura de 50 °C a) SDS (2,7 mmol.L ⁻¹), b) SDS (45,0 mmol.L ⁻¹).....	58
Figura 21: Distribuição de tamanho de partícula do sistema PTA/NaCl/SDS/H ₂ O/EtOH nas temperaturas de 25 e 50 °C a) SDS (2,7 mmol.L ⁻¹), b) SDS (45,0 mmol.L ⁻¹).	59
Figura 22: Definição do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície.	60
Figura 23: Imagens das gotas sobre substrato de SiO ₂ /Si: a) PTA/SDS/H ₂ O/EtOH e b) PTA/NaCl/SDS/H ₂ O/EtOH, ambas na concentração de 45,0 mmol.L ⁻¹ de SDS. ..	60
Figura 24: Micrografia do substrato de SiO ₂ /Si: a) 5 mil X, b) 50 mil X.	62
Figura 25: Micrografia dos filmes de óxido de tungstênio obtidos a partir do sistema PTA/SDS/H ₂ O/EtOH com a concentração de 90,0 mmol.L ⁻¹ de SDS, ambos com ampliação de 500 X em diferentes regiões do filme.	62
Figura 26: Micrografias dos filmes de óxido de tungstênio obtidos com a concentração 0,90 mmol.L ⁻¹ de SDS (antes da cmc) em diferentes aumentos: a) 500 X e b) 30 mil X.	63
Figura 27: Micrografias dos filmes de óxido de tungstênio com aumento de 500 X obtidos com diferentes concentrações de SDS: a) 4,5 mmol.L ⁻¹ , b) 13,5 mmol.L ⁻¹ , c) 45,0 mmol.L ⁻¹ e 90,0 mmol.L ⁻¹	64
Figura 28: Micrografia do filme de óxido de tungstênio com aumento de 30 mil X obtido com a concentração de 4,5 mmol.L ⁻¹ . Enxerto: distribuição de tamanho de partícula.	65

Figura 29: Micrografia do filme de óxido de tungstênio com aumento de 30 mil X obtido com a concentração de 13,5 mmol.L⁻¹. Enxerto: distribuição de tamanho de partícula.65

Figura 30: Micrografia do filme de óxido de tungstênio com aumento de 30 mil X obtido com a concentração de 45,0 mmol.L⁻¹. Enxerto: distribuição de tamanho de partícula.66

Figura 31: Micrografia do filme de óxido de tungstênio com aumento de 30 mil X obtido com a concentração de 90,0 mmol.L⁻¹. Enxerto: distribuição de tamanho de partícula.66

Figura 32: Diâmetro de partícula dos filmes de óxido de tungstênio em função da concentração do surfactante SDS.67

Figura 33: Espectro Raman para o substrato de SiO₂/Si.68

Figura 34: Espectros Raman dos filmes obtidos com diferentes concentrações de SDS: a) 0,90 mmol.L⁻¹; b) 13,5 mmol.L⁻¹; c) 45,0 mmol.L⁻¹ e d) 90,0 mmol.L⁻¹.69

Figura 35: Espectro Raman dos filmes de WO₃ obtidos com as soluções precursoras refluxadas a 60 °C: a) SDS 0,90 mmol.L⁻¹ e b) SDS 45,00 mmol.L⁻¹.70

Figura 36: DRX dos filmes obtidos a partir do sistema PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH nas concentrações de SDS: a) 0,9 mmol.L⁻¹, b) 13,5 mmol.L⁻¹, c) 45,0 mmol.L⁻¹ e d) 90,0 mmol.L⁻¹.71

Figura 37: DRX dos filmes obtidos a partir do sistema preparado sob refluxo PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH nas concentrações de SDS: a) 0,9 mmol.L⁻¹ e b) 45,0 mmol.L⁻¹.72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Diferentes estruturas cristalinas do trióxido de tungstênio em diferentes faixas de temperatura.....	20
Tabela 2: Precursores utilizados para obtenção dos óxidos de tungstênio a partir do método sol-gel.....	22
Tabela 3: Estruturas micelares obtidas em função de diferentes formas de empacotamento crítico em meio aquoso.	26
Tabela 4: Óxidos de metais de transição obtidos utilizando-se surfactantes como agentes estruturantes.....	28
Tabela 5: Diferentes surfactantes aniônicos utilizados na preparação de óxidos de tungstênio.	30
Tabela 6: Condições experimentais da variação de temperatura no tratamento térmico realizado a pressão atmosférica e ar.....	39
Tabela 7: Parâmetros obtidos através das medidas de condutividades dos sistemas SDS/H ₂ O/EtOH, NaCl/SDS/H ₂ O/EtOH e PTA/NaCl/SDS/H ₂ O/EtOH na temperatura de 25 °C.....	49
Tabela 8: Valores dos ângulos de contato obtidos com diferentes concentrações de SDS no sistema PTA/SDS/H ₂ O/EtOH na ausência e presença de NaCl.	60
Tabela 9: Trabalho de adesão superficial W_a (mN.m ⁻¹) e coeficiente de espalhamento S_e das dispersões precursoras em diferentes concentrações de surfactante na ausência e presença de NaCl.	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- cmc:** concentração micelar crítica
- D:** coeficiente de difusão
- DRX:** difração de raios X
- K_B:** constante de Boltzmann
- MEV:** Microscopia Eletrônica de Varredura
- PTA:** ácido peroxotungstico
- EtOH:** álcool etílico
- Rh:** raio hidrodinâmico
- SDS:** dodecilsulfato de sódio
- W_a:** trabalho de adesão
- ΔG_m:** energia de Gibbs de micelização
- α:** estrutura tetragonal
- β:** estrutura ortorrômbica
- γ:** estrutura monoclinica I
- ε:** estrutura monoclinica II
- δ:** estrutura triclinica
- ε:** estrutura monoclinica II
- h:** estrutura hexagonal

RESUMO

A interação entre o precursor de óxido de tungstênio, ácido peroxotungstico (PTA) e o agente estruturante dodecil sulfato de sódio (SDS) em solução contendo cloreto de sódio, etanol e água foi investigada. Os sistemas aquosos foram estudados através das medidas de pH, condutividade, tensão superficial e ângulo de contato, bem como espectroscopia de fluorescência, espalhamento de luz dinâmico (DLS), sendo o efeito da concentração de SDS na estrutura final dos óxidos avaliado. O PTA foi responsável pela redução do valor do ΔG_m , de $-28,53 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para $-45,38 \text{ kJ.mol}^{-1}$, favorecendo o processo de micelização. Agregados com diferentes populações de partículas são observados por espalhamento de luz dinâmico. O aumento da temperatura provoca um aumento no tamanho dos agregados. Resultados obtido por medidas de fluorescência com sonda de pireno, juntamente com os resultados de pH e condutividade, permitem afirmar o SDS estabiliza os orbitais d do átomo de tungstênio promovendo sua fixação na parte externa das micelas. Os filmes foram obtidos a partir da deposição por *spin coating* em substratos de silício dos sistemas precursores PTA/SDS/ NaCl/H₂O/EtOH, secagem e posterior calcinação a 500 °C para remoção do material orgânico. A caracterização dos filmes obtidos foi realizada através das análises por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e Difração de Raios X. Foram obtidos filmes que recobriram totalmente o substrato na presença do NaCl. Esses apresentaram estruturas fractais, micrométricas, em todas as concentrações de surfactante acima da cmc. As estruturas fractais são compostas de nanoesferas com diâmetros entre 68 e 135 nm. O produto é uma mistura de tungstato de sódio, com fases triclínica e ortorrômbica, e óxido de tungstênio ortorrômbico. Também foi observado que a concentração do surfactante não afeta a estrutura cristalina do material formado.

Palavras-chave: óxido de tungstênio, dodecil sulfato de sódio, estruturação

ABSTRACT

The interactions between the tungsten oxide precursor, peroxotungstic acid (PTA) and the structuring agent sodium dodecyl sulfate (SDS) in solution containing sodium chloride, ethanol (EtOH) and water were investigated. The aqueous systems were studied by pH, conductivity, surface tension, and contact angle measurements, as well as fluorescence spectroscopy, dynamic light scattering and the effect of the SDS concentration in the final structure of the oxides was evaluated. PTA was responsible for the reduction in the ΔG_m values from $-28.53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ to $-45.38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, favoring the micelle formation. Aggregates with different populations of particles are observed using the dynamic light scattering analysis. An increase in the size of the aggregates occurs with the increase of the temperature. Fluorescence measurements with pyrene probe, with the results of pH and conductivity, permit to affirm that SDS stabilizes the d orbitals of the tungsten atoms, favoring the organization of the precursor at the external part of the micelles. The films were obtained by spin coating the precursor systems PTA/SDS/NaCl/H₂O/EtOH on silicon substrate, drying and subsequent calcination at 500 °C to remove the organic material. The characterization of the films obtained was performed by scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and X-ray diffraction analysis. Films which recover the substrate were obtained in presence of NaCl. They have shown micrometric fractal structures, for the surfactant concentrations higher than the cmc. The structures are composed of nanospheres with diameters that ranged from 68 to 135 nm. The products are a mixture of sodium tungstate, triclinic and orthorhombic, and orthorhombic tungsten oxide. It was also observed that the surfactant concentration does not affect the crystal structure of the products.

Keywords: tungsten oxide, sodium dodecylsulfate, structuring

1. INTRODUÇÃO

Os óxidos de tungstênio têm tido grande destaque nas últimas décadas devido as suas propriedades ópticas que mudam sob a ação de calor, campo elétrico ou radiação eletromagnética, dando origem aos fenômenos conhecidos como termocromismo [1], eletrocromismo [2] e fotocromismo [3], respectivamente.

Trabalhos mais recentes apontam o óxido de tungstênio como um semiconductor com ótimas qualidades para aplicação na degradação de compostos orgânicos e inorgânicos. O fato de ter um *band gap* menor, quando comparado ao TiO_2 , faz com que o óxido de tungstênio possa absorver radiação em uma faixa ampla do espectro visível, podendo assim aproveitar melhor a energia solar que é uma fonte de energia limpa [4, 5].

Com o advento da nanotecnologia, a síntese, caracterização e aplicação de nanoestruturas com diferentes morfologias tendo como base o óxido de tungstênio vem sendo estudadas [6,7,8]. Dependendo do método de obtenção, material precursor e agente estruturante são obtidas diferentes morfologias de óxido de tungstênio, tais como, nanofios [9], nanobastões [10], nanofibras [11], nanofolhas [12], nanoplacas [13] e nanoagulhas [14] são algumas das morfologias dos filmes de óxido de tungstênio, que possuem diferentes propriedades físicas e químicas.

Quanto ao método utilizado para sua obtenção, *sputtering* [15], eletrodeposição [16], anodização [17], hidrotérmico [18] e sol-gel [19] são alguns que podem ser citados. A síntese controlada de nanopartículas de óxido de tungstênio é um assunto ainda a ser explorado e muitos autores buscam encontrar metodologias que permitam o controle das características estruturais e morfológicas do material, bem como a reprodutibilidade.

O método sol-gel, aqui utilizado, tem como vantagem perante os demais métodos a simplicidade e o baixo custo para produção [20]. Permite o controle da composição, espessura, cristalinidade e porosidade dos materiais obtidos na forma de filmes, além de que uma ampla variedade de precursores podem ser utilizados. A utilização de agentes estruturantes no método sol-gel é bastante empregada e surfactantes podem ser usados como inibidores de aglomeração do precursor, controlando a nucleação, o crescimento das estruturas e a porosidade. Diferentes

tipos de tensoativos são utilizados, aniônicos, catiônicos e não iônicos, com diferentes tamanhos de cadeia e grupos funcionais [21, 22].

Um grande número de trabalhos utilizando o óxido de tungstênio e agentes estruturantes são encontrados na literatura, porém sem um prévio estudo físico-químico dos sistemas precursores na “fase” sol. A ausência desses estudos dificulta o entendimento do processo de obtenção de óxidos pelo método sol-gel. Este trabalho objetiva entender o comportamento do sistema precursor ácido peroxotungstico em meio solvente composto por etanol e água, avaliando seu comportamento físico-químico frente ao surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio, em condições controladas de força iônica e temperatura para melhor compreender as características finais do material obtido.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Este estudo tem por objetivo estabelecer um método de obtenção de filmes de óxido de tungstênio, tendo como precursor o ácido peroxotungstico (PTA) e como agente estruturante o surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS), bem como correlacionar o comportamento físico-químico dos sistemas aquosos precursores com as características estruturais dos filmes obtidos.

1.1.2. Objetivos Específicos

- a. Preparar sistemas precursores, à base de ácido peroxotungstico, em meio aquoso partindo-se do tungstênio em pó e utilizando o agente estruturante dodecil sulfato de sódio sob diferentes concentrações;
- b. Caracterizar os sistemas precursores quanto à capacidade de estruturação, bem como obter parâmetros físico-químicos relativos ao processo de micelização;
- c. Produzir, a partir desses sistemas, filmes de óxido de tungstênio;
- d. Caracterizar os filmes quanto a sua morfologia, estrutura química e estrutura cristalina.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES DOS ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO

Os óxidos de tungstênio são semicondutores do tipo-n com *band gap* indireto que varia entre 2,5 e 3,65 eV [23]. Estes óxidos têm sido amplamente estudados devido as suas propriedades termocrômicas [1], eletrocrômicas [2] e fotocrômicas [3].

Como materiais fotocrômicos, os óxidos de tungstênio são utilizados na confecção de “janelas inteligentes”, devido à alta transparência, boa eficiência de coloração e baixo tempo de resposta [24]. Apresentam também interessantes propriedades gasocrômicas, fazendo desses materiais sensores de gás [25]. Diferentes analitos podem ser detectados [26, 27], tais como os gases NO_x, NH₃, CO, H₂, O₃ e H₂S.

Como fotocatalisadores, os óxidos de tungstênio se destacam pelo fato de terem uma estabilidade notável em ambientes ácidos, o que os torna ideais para o tratamento de água contaminada por ácidos orgânicos. Suas atividades fotocatalíticas podem ser aumentadas consideravelmente a partir da nanoestruturação e da inclusão de dopantes. Destacam-se também por serem capazes de provocar a completa mineralização do poluente, terem uma faixa de temperatura de operação próxima à ambiente além de não ser necessária a adição de outros produtos químicos ao processo de degradação [2, 28].

2.2. ESTRUTURAS DOS ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO

A estrutura cristalina do óxido de tungstênio, em seu maior estado de oxidação, é composta por cadeias tridimensionais de octaedros WO₆ ligados pelos vértices. A fórmula química deste óxido é WO_{6/2} ou WO₃, isto é, cada oxigênio liga-se a dois octaedros [29].

O trióxido de tungstênio existe em diversas estruturas cristalinas que são caracterizadas pelas distorções do octaedro WO₆ e da cadeia tridimensional. Na **Tabela 1** são apresentadas as diferentes estruturas cristalinas, que variam com a temperatura na qual o óxido é submetido [30].

Tabela 1: Diferentes estruturas cristalinas do trióxido de tungstênio em diferentes faixas de temperatura.

Estrutura cristalina	Representação	Temperatura (°C)
Monoclínica II	ϵ -WO ₃	< -43
Triclínica	δ -WO ₃	-43 – 17
Monoclínica I	γ -WO ₃	17 – 330
Ortorrômica	β -WO ₃	330 – 740
Tetragonal	α -WO ₃	> 740

A estrutura cristalina do trióxido de tungstênio pode ser também encontrada com a fase hexagonal (*h*-WO₃). Esta fase foi obtida originalmente pela desidratação do WO₃.0,33H₂O. A fase hexagonal é metaestável e pode ser transformada em monoclínica quando recozida a temperaturas superiores a 400 °C [31, 32].

Os óxidos de tungstênio existem também na forma hidratada (WO₃.nH₂O) e são obtidos, geralmente, via síntese em fase líquida. As principais classes encontradas são os WO₃.2H₂O (di-hidrato), WO₃.H₂O (mono-hidrato), WO₃.0,5H₂O (hemi-hidrato), e WO₃.0,33H₂O [33].

2.3. PREPARAÇÃO DE FILMES DE ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO

Filmes de óxido de tungstênio podem ser sintetizados a partir do óxido de tungstênio em pó, através de processos que envolvam transformação física, classificados como PVD (deposição física de vapor) incluindo *sputtering* [15], evaporação térmica [34] e também através de precursores, por processos químicos. Os processos químicos podem ser em fase gasosa tal como a deposição química de vapor (CVD) [35] ou os processos químicos em fase líquida, que incluem eletrodeposição [16], anodização [17], sol-gel [19], spray pirólise [36] e hidrotérmico [18]. Embora os métodos físicos tenham como vantagens o controle da estequiometria e das propriedades do filme, as rotas químicas em fase líquida permitem o maior controle e reprodutibilidade da morfologia, cristalinidade, espessura e porosidade, além da maior flexibilidade na escolha do tipo de substrato e sistema precursor [37,38].

Dentre os métodos químicos em fase líquida, o processo sol-gel, ou pectização, é largamente utilizado na síntese de materiais, sendo um dos mais promissores para preparar filmes com elevada área superficial, utilizando equipamentos simples e baixo custo para produção. O método permite um controle da composição do filme, o que possibilita flexibilidade na obtenção dos materiais em termos de composição, cristalinidade e porosidade. Finalmente, o método sol-gel permite o uso de uma variedade de diferentes precursores [20, 21, 22, 39, 40].

O processo sol-gel é geralmente iniciado com uma solução de sistema precursor que posteriormente passa para a fase sol, formada por uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido. Durante a gelificação (processo de transformação do sol em gel), várias reações de hidrólise e policondensação ocorrem, a fase gel é responsável por imobilizar a fase líquida nos seus interstícios. [30, 41]. Esse processo pode ser usado tanto para a obtenção de pós quanto filmes sobre diferentes substratos. Entre os métodos de obtenção de filmes sobre substratos a partir do sistema precursor pelo método sol-gel destacam-se os revestimentos por imersão (*dip coating*) [39, 21], deposição sob substrato girante (*spin coating*) [42, 43], deposição do sol sobre o substrato (casting) e deposição do sol na forma de gotas sobre o substrato (*drop casting*) [22].

Diferentes precursores são utilizados para obtenção dos óxidos de tungstênio pelo método sol-gel. Na **Tabela 2** são listados os mais encontrados na literatura:

Tabela 2: Precursores utilizados para obtenção dos óxidos de tungstênio a partir do método sol-gel.

Precursor	Fórmula molecular	Morfologia do sistema	Referências
Tungstato de sódio dihidratado	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Nanofios, nanodiscos	[44, 45, 46]
Hexacloreto de tungstênio	WCl_6	Mesoporos, macroporos	[47, 48, 49, 50]
Tungstênio em pó	W	Mesoporos, nanoplaquetas	[19, 20, 22, 39, 42, 51]
Metatungstato de amônio	$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$	Macroporos	[52]
Óxido de Tungstênio	WO_3	Granular	[53]
Ácido tungstico	H_2WO_4	Mesoporos	[21, 54]

Os precursores mais utilizados para preparo de óxidos de tungstênio pelo método sol-gel são o tungstato de sódio e o tungstênio em pó.

O tungstato de sódio é utilizado como precursor gerando ácido tungstico pela acidificação de sua solução aquosa. Durante o processo de envelhecimento da solução de ácido tungstico precipitação pode ocorrer devido condensação do H_2WO_4 na forma cristalina de partículas de $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [44, 45, 46].

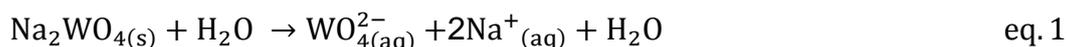
O tungstênio elementar em pó é o material mais amplamente utilizado na síntese de óxido de tungstênio pelo método sol-gel. Nesta metodologia o tungstênio é dissolvido em uma solução de peróxido de hidrogênio, produzindo o ácido peroxotungstico (PTA, $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$). Outros Trabalhos partem já do ácido tungstico, reagindo-o com o peróxido de hidrogênio para produzir o PTA. [19, 20, 22, 30, 39, 42, 51].

2.4. ÁCIDOS TUNGSTICOS COMO SISTEMAS PRECURSORES

O ácido tungstico (H_2WO_4) e o ácido peroxotungstico (PTA, $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) são bastante utilizados como sistemas precursores na síntese de óxido de tungstênio em processos que se desenvolvem em fase aquosa.

O H_2WO_4 pode ser obtido a partir da reação do Na_2WO_4 com água e ácido, que acontece de acordo com as seguintes reações [45, 55, 56]:

- Dissociação em água do Na_2WO_4 formando o íon tungstato:



- Acidificação do meio para formação do H_2WO_4 :



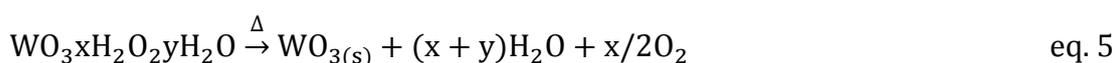
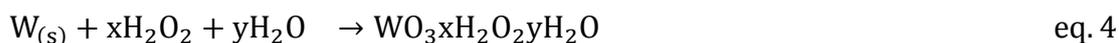
Para obtenção do óxido faz-se necessário o tratamento térmico para eliminação da água de hidratação:



Como reações secundárias, pode ocorrer a formação de politungstatos através da interação de diversos ânions tungstatos [57].

O ácido peroxotungstico (PTA), apresenta várias formas empíricas na literatura, onde x e y podem variar ($\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) [58], sendo difícil encontrar uma fórmula única para o PTA.

No método sol-gel, o tungstênio é dissolvido no peróxido de hidrogênio para se obter o ácido peroxotungstico (PTA). A dissolução do pó de tungstênio em H_2O_2 é exotérmica, de modo que a reação deve ser controlada através da adição de pequenas quantidades de tungstênio em pó e pela condução da reação em banho de gelo [19, 42, 59]. A síntese de PTA é muito difícil pois a precipitação de ácido tungstico, ocorre facilmente durante a etapa de evaporação para eliminação de água e peróxido, durante este processo, a temperatura da solução deve ser mantida entre 60-80 °C [39]. Assim como no ácido tungstico, estruturas de associação podem ocorrer formando o ácido poliperoxotungstico.



Alguns estudos obtêm PTA pelo tratamento de solução de ácido tungstico com peróxido de hidrogênio. [21, 60]. A estrutura do PTA está representada na **Figura 1**.

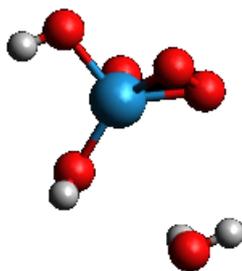


Figura 1: Estrutura do ácido peroxotungstico (PTA).

2.5. TENSOATIVOS COMO AGENTES ESTRUTURANTES

Surfactantes ou tensoativos são moléculas anfifílicas, que possuem uma porção hidrofílica polar ligada a uma cadeia hidrocarbônica hidrofóbica. Essas moléculas, quando dispersas em água, se associam de forma espontânea a partir da concentração micelar crítica (cmc) formando agregados moleculares com dimensões coloidais, chamados micelas. Abaixo da cmc, o tensoativo está predominantemente na forma de monômero, porém próximo da cmc, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas. Esses agregados podem assumir diferentes formas, como esférica, cilíndrica, bicamada, dependendo da natureza da molécula anfifílica, das condições da solução (concentração, temperatura, pH, salinidade, entre outras) [61, 62, 63].

Os surfactantes são classificados conforme a natureza do grupo hidrofílico que apresentam e a estrutura da cadeia [64]:

a) Catiônicos: Possuem a parte hidrofílica da molécula constituída por um átomo ou grupo carregado positivamente. Ex.: brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), cloreto de hexadeciltrimetilamônio (HTAC).

b) Aniônicos: Apresentam na parte hidrofílica da molécula um átomo ou grupo carregado negativamente. Ex.: dodecilsulfato de sódio (SDS), dodecilbenzenossulfonato de sódio (SDBS).

c) Zwitteriônicos: A classe mais conhecida possui grupamentos com características ácidas ou básicas e passam a ter o comportamento aniônico ou catiônico dependendo do pH do meio. Ex.: 1-sulfato (SB-12), 4-(dodecildimetil amônio) butirato (DAB).

d) Não-iônicos: Caracterizam-se por ter uma estrutura polar que interage fortemente com a água, principalmente por ligações de hidrogênio. Ex.: Tween-60, Brij56, copolímero de 3 blocos (P123).

Líquidos iônicos também desempenham o papel de surfactante. Nesse sentido os líquidos iônicos do tipo Bola-form, que apresentam duas cabeças hidrofílicas, uma em cada ponta da cadeia hidrocarbônica, tendo como exemplo o 1,12-diaminododecano. Também os líquidos iônicos do tipo Gemini, caracterizados por possuírem duas cabeças hidrofílicas intercalados por três cadeias hidrocarbônicas podem ser usados, um exemplo para este tipo de líquido iônico é o etanodiilo-1,3-bis (brometo de didecildimetilamônio (12-3-12)).

A forma que a micela irá adotar pode ser prevista a partir de seu parâmetro de empacotamento crítico, Equação 6 [117]:

$$R = \frac{v}{a_0 l_c} \quad \text{eq. 6}$$

onde, v é o volume da cadeia hidrocarbônica, a_0 a área da porção hidrofílica e l_c o comprimento crítico da cadeia.

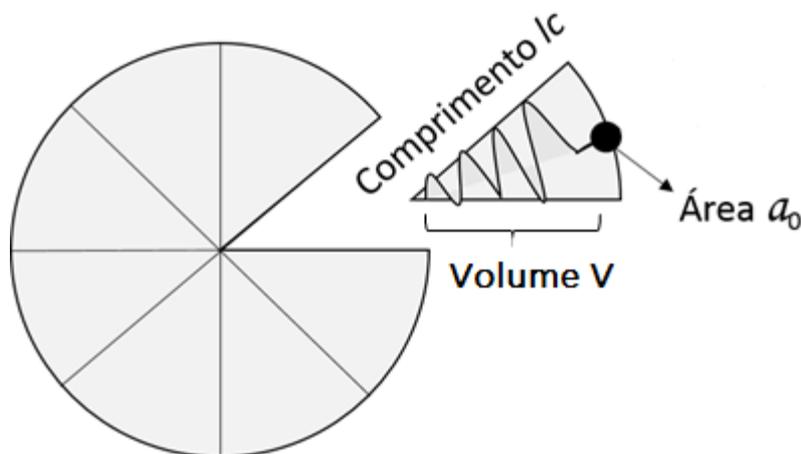


Figura 2: Demonstração das variáveis utilizadas para obtenção do parâmetro de empacotamento crítico utilizando a estrutura de uma micela esférica.

As diferentes estruturas micelares formadas em função do valor do fator de empacotamento estão descritas na **Tabela 3**.

Tabela 3: Estruturas micelares obtidas em função de diferentes formas de empacotamento crítico em meio aquoso.

Parâmetro de empacotamento Crítico ($\frac{v}{a_0 l_c}$)	Forma do empacotamento crítico	Estruturas formadas
<1/3	Cone	Micelas esféricas
1/3-1/2	Cone truncado	Micelas cilíndricas
1/2-1	Cone truncado	Bicamadas flexíveis, vesículas
≈ 1	Cilindro	Bicamadas planares
< 1	Cone truncado invertido ou cunha	Micelas inversas

a) Efeito da concentração do surfactante: Com o aumento da concentração do surfactante, a quantidade de água disponível para associação com o grupo de cabeça do surfactante diminui, diminuindo assim sua hidratação. A hidratação reduzida dos grupos de cabeça conduz a uma diminuição da área eficaz grupo de cabeça. Sendo fixo o comprimento da cauda do surfactante ocorre uma diminuição do fator de empacotamento, favorecendo estruturas em fases lamelares.

b) Efeito do comprimento da cadeia: O aumento do comprimento da cadeia do tensoativo tem um efeito similar ao do aumento da concentração de agente tensoativo. Neste caso, a área do grupo da cabeça é fixa. Tanto o volume e o comprimento da cadeia aumenta, mas os seus efeitos sobre a geometria não se anulam. Analisando uma micela esférica, pode ser visto que, para um número fixo de tensoativos dentro de uma área de grupo de cabeça fixa, quando o comprimento da cadeia é aumentado a geometria esférica não será mais estável. Isso implica em um aumento do parâmetro de empacotamento com o aumento da cadeia. Salmaoui e colaboradores [65] investigaram esse efeito, utilizando três surfactantes com cabeça sulfônica e diferentes tamanho de cadeia, diferentes estruturas com diferentes tamanhos foram obtidas.

c) Efeito do co-solvente: Solventes polares, tendem a se associar aos grupos de cabeça e reduzir a tendência que as moléculas de agente tensoativo tem de se associarem. Na verdade, a adição de álcoois em uma solução de gente tensoativo

pode fazer com que a cmc desapareça completamente. Por outro lado, moléculas de solventes não-polares tendem a associar-se com as cadeias hidrofóbicas do tensoativo. A adição dos grupos não polares irá, por conseguinte, aumentar o volume de agente tensoativo, aumentando assim o parâmetro de empacotamento crítico [66, 67, 68].

d) Efeito de sais e espécies iônicas: Para os íons que não se ligam especificamente à cabeça carregada do surfactante, o aumento da força iônica tem um efeito de blindagem sobre o grupo de cabeça. O efeito de blindagem reduz a energia repulsiva entre os grupos de cabeça, reduzindo assim a área do grupo de cabeça, isto leva a um aumento do parâmetro de embalagem. Para as espécies iônicas que se ligam fortemente ao grupo de cabeça, um aumento significativo no parâmetro de empacotamento crítico também será observado, porém mais acentuado do que o verificado com as espécies não iônicas, podendo levar à formação de vesículas maiores, estruturas em bicamada, e mesmo micelas inversas [69, 70].

2.5.1. Uso de tensoativos como agentes estruturantes na síntese de óxidos de metais de transição

As propriedades semicondutoras dos filmes de óxidos de metais de transição são determinadas pelas características de superfície, especialmente o tamanho de grão e a estrutura cristalina dos materiais. Durante a síntese destes materiais, os agentes tensoativos são frequentemente utilizados para melhorar a qualidade dos produtos. Devido à natureza anfifílica, os surfactantes têm um papel decisivo sobre as nanoestruturas formadas e sobre o crescimento dos filmes. Portanto, variando a estrutura do surfactante, seja o tipo de cabeça ou tipo e tamanho de cauda, pode se variar o tamanho das nanopartículas de óxido de tungstênio formadas. [43, 71]. Na **Tabela 4** é apresentada uma revisão sobre a síntese de diferentes óxidos de metais de transição com o uso de surfactantes.

Tabela 4: Óxidos de metais de transição obtidos utilizando-se surfactantes como agentes estruturantes.

Óxido	Surfactante	Classificação	Referência
Fe ₂ O ₃	CTAB, PVP, F127, SDBS	Catiônico, não-iônicos, aniônico	[72]
WO ₃	CPyC, CPyB, HTAC, TTAB	Catiônicos	[73]
WO ₃	DSS, SDS, STS	Aniônicos	[65]
NiO	PEG, PVP, SDS	Não-iônicos e aniônico	[74]
Cu ₂ O	SDS	Aniônico	[75]
MoO ₃	CTAB	Catiônico	[76]
Sb ₂ O ₃	CTAB	Catiônico	[77]
ZnO	CTAB, PVA, SDS	Catiônico, não iônico, aniônico	[78, 79]
TiO ₂	SDS	Aniônico	[80,81]

*brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), polivinilpirrolidona (PVP), polietileno glicol) -bloco-poli (propileno glicol) -bloco-poli (etileno-glicol)F127, dodecilbenzenossulfonato de sódio (SDBS), cloreto de cetilpiridínio (CPyC), brometo de cetilpiridínio (CPyB), cloreto de hexadeciltrimetilamônio (HTAC), Brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB), decil sulfato de sódio (DSS), dodecil sulfato de sódio (SDS) e tetradecil sulfato de sódio (STS), polietileno glicol (PEG), álcool polivinílico (PVA).

Dalavi e colaboradores [74] utilizaram o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) juntamente com polivinilpirrolidona (PVP) e polietileno glicol (PEG) no preparo de filmes de NiO, sendo que estes desempenharam um papel crucial ajustando as características morfológicas da superfície. Os filmes obtidos com o dodecilsulfato de sódio obtiveram o melhor desempenho eletrocromico devido à formação de estrutura favorável formada por uma superfície compacta de nanoporos.

A influência de tensoativos aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS) e catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio (HTAB) na obtenção de filmes de SnO₂, TiO₂ e WO₃ foi investigada por Enesca e colaboradores [82]. Análises de microscopia de força atômica (AFM) mostraram a formação de grãos regulares e pequena rugosidade nos filmes que utilizaram SDS como surfactante. Esta é uma consequência da estrutura deste surfactante, que possui uma cauda de hidrocarboneto linear, com doze átomos de carbono, que favorece uma distribuição

uniforme de núcleos na superfície do substrato. As amostras nas quais foi adicionado o HTAB, caracterizaram-se por uma morfologia não homogênea com alta rugosidade. O HTAB promove impedimento estérico e a formação de pequeno número de núcleos favorece o processo de crescimento de agregados maiores. A maior eficiência catalítica na degradação do corante azul de metileno foi observada nos filmes sintetizados com o surfactante catiônico HTAB. Esta eficiência é consequência da produção de óxidos com maior área disponível ao processo de oxidação.

Kharade e colaboradores [45,87] sintetizaram nanoestruturas de WO_3 através da técnica de deposição por dip coating, utilizando tungstato de sódio e sulfato de dietila como precursores inorgânicos. Surfactantes, como polietileno-glicol, dodecilsulfato de sódio e cloreto de sódio, foram utilizados para melhorar a uniformidade das amostras de WO_3 . Foi possível obter microestruturas do tipo cadeia, placas circulares com alguns grãos espalhados irregularmente em toda a superfície, grãos e nanoplacas compostas por nanofios. Os valores de *gap óptico* aumentaram com a diminuição do tamanho de partícula e um melhor desempenho eletrocromico foi observado nas amostras de WO_3 obtidas com o uso de surfactante quando comparado aos resultados obtidos com os filmes que não fizeram uso de agentes tensoativos.

Outras substâncias, além dos surfactantes, podem auxiliar no processo de estruturação, como por exemplo a adição de álcoois. O efeito do álcool etílico na micelização do surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio foi investigado por Javadian e colaboradores [66]. Foi observado que a concentração micelar crítica (cmc) do surfactante em água decresce com a adição de álcool a baixas concentrações, em relação à cmc em água pura. Altas concentrações de álcool por sua vez provocam aumento da cmc. Este efeito pôde ser explicado pelo fato do álcool reduzir a constante dielétrica do solvente e o grau de estruturação, favorecendo assim a formação de pequenos agregados e, conseqüentemente, os grupos de cabeça carregados são mais afastados. Estes agregados menores provavelmente terão uma grande porcentagem de moléculas de álcool associadas, orientadas na interface hidrocarboneto-solvente. Quando a concentração de álcool aumenta, agregados cada vez menores são formados e, quando uma determinada concentração de álcool é alcançada, a agregação não é mais observada. Neste

caso estruturação do solvente foi destruída de uma forma tão eficaz que o efeito hidrofóbico não domina mais. Acima de 40 % v/v álcool não há mais formação de micelas, a força motriz para a micelização decresce até o ponto em que os íons de surfactantes permanecem livres em solução.

2.5.2. Trabalhos que envolvem tensoativos aniônicos na obtenção de óxidos de tungstênio

Na **Tabela 5** encontra-se uma revisão dos trabalhos que utilizaram surfactantes aniônicos para a preparação de óxidos de tungstênio, juntamente com o precursor e método de obtenção utilizado.

Tabela 5: Diferentes surfactantes aniônicos utilizados na preparação de óxidos de tungstênio.

Precursor	Método de obtenção	Surfactante aniônico	Morfologia	Referência
W em pó	Eletrodeposição	SDS	Mesoporos	[83, 84, 85]
W em pó	Eletrodeposição	SDS	Agulhas	[4]
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	Eletrodeposição	DSS, SDS, STS	Nanofibras e nanoagulhas	[65, 86]
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	Deposição por banho químico	SDS	Placas circulares	[87]
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	Hidrotérmico	SDBS	microflores nanofolhas	[88]
WCl ₆	Emulsão	Aerosol-OT	Esférica	[89]
WCl ₆	Sol-gel	DBSA		[90, 91]
H ₂ WO ₄	Eletrodeposição	SDBS	Nanoesferas e nanofibras	[60]

*decil sulfato de sódio (DSS), dodecil sulfato de sódio (SDS), tetradecil sulfato de sódio (STS), dodecilbenzenossulfonato de sódio (SDBS), dioctil sulfosuccinato de sódio (aerossol-OT) ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA).

O efeito do comprimento da cadeia do surfactante foi investigado por Salmaoui e colaboradores [65]. Nanocristais hexagonais de WO₃·1/3H₂O foram sintetizados através de processo hidrotérmico a 180 °C durante 3 dias. Tungstato de sódio foi utilizado como precursor inorgânico e três surfactantes de sulfato de sódio com cadeia n-álquil (n = 10, 12, 14) como agentes estruturantes. O comprimento da cadeia alquil do surfactante teve um efeito marcante sobre a morfologia e o tamanho das partículas

do material. Nanofibras com 50 nm de diâmetro e 1,5 µm de comprimento foram obtidas quando utilizado o surfactante decil sulfato de sódio (DSS), nanoagulhas com 60 e 80 nm de diâmetro e 5 e 8 µm de comprimento foram obtidas quando da utilização dos surfactantes dodecil sulfato de sódio (SDS) e tetradecil sulfato de sódio (STS), respectivamente.

O surfactante como agente estruturante pode ser também usado em outros processos além do sol-gel. Por exemplo, Deepa e Razzaghi, utilizaram o surfactante SDS como agente estruturante na obtenção de WO₃ mesoporosos partindo do tungstênio em pó como precursor e obtiveram filmes através do processo de eletrodeposição. A utilização do SDS e solução de isopropanol como solvente no preparo dos filmes, por Razzaghi e colaboradores, levou à formação de mesoporos esféricos de aproximadamente 5 nm, modelados pelas micelas esféricas do surfactante. Deepa e colaboradores obtiveram filmes de óxido de tungstênio com estruturas híbridas compreendendo nanobastões, nanofios e nanovaretas, neste caso solução de etanol como solvente e tratamento térmico realizado a 100 °C foram utilizados [83, 84, 85].

Baeck e colaboradores [4] produziram filmes de WO₃ com diferentes morfologias, utilizando isopropanol no primeiro sistema e, no segundo, SDS como agente estruturante. A adição do SDS alterou significativamente a morfologia dos filmes, alterando os padrões de crescimento do cristal durante o processo de deposição. As estruturas tiveram uma transição de esferas para o formato de agulhas.

Filmes de WO₃ com estruturas em formato de flores formadas por numerosas nanofolhas foram sintetizadas por processo hidrotérmico utilizando Na₂WO₄·2H₂O como precursor de tungstênio e dodecilbenzenossulfonato de sódio (SDBS) como agente tensoativo. Tratamento ácido do sistema precursor foi realizado com HNO₃ (4 mol.L⁻¹) em diferentes tempos (1, 6, 12, 21 h). Os autores observaram diferença na morfologia das estruturas obtidas a partir dos diferentes tempos de tratamento ácido. À medida que o tempo de reação foi estendido até 21 horas, a arquitetura das estruturas em forma de flor foi totalmente desenvolvida. O efeito do agente estruturante SDBS não foi discutido neste trabalho para explicar a morfologia das estruturas obtidas [88].

Nanopartículas (NPs) de WO₃ foram preparadas via técnica de emulsão utilizando como tensoativo o aerossol-OT (Dioctilsulfossuccinato de Sódio). O produto

obtido teve forma aproximadamente esférica, essencialmente monodisperso e com alguma aglomeração. No entanto, alguns agregados soltos maiores foram também observadas, que pode ser devido à agregação durante o processo de lavagem, apresentaram também alta cristalinidade. O tamanho de partícula variou entre 5-30 nm e a média de tamanho foi de 17 nm. Pode-se concluir que pelo método proposto, nanoestruturas de WO_3 puro podem ser obtidas com tamanho de partícula relativamente pequeno [89].

Em alguns casos o surfactante foi proposto como dopante, pois continuou fazendo parte da estrutura, segundo os autores para intensificar uma propriedade do óxido de tungstênio. Nanocompósitos de PPy- WO_3 (polipirrol- WO_3) híbridos foram modificados utilizando como dopante o surfactante aniônico DBSA a serem usados como um sensor de NO_2 . O papel do surfactante aniônico DBSA como dopante, neste trabalho, foi modificar o material em termos da sua natureza estrutural e química e a criação de centros mais ativos a fim de aumentar o comportamento de detecção de gás. A morfologia do filme formada com 20 % de DBSA apresentou minúsculos glóbulos com um grande número de sítios porosos disponíveis, tal tipo de morfologia é adequado para detecção de gás e resulta em um aumento da resposta do gás [91, 92].

A revisão da literatura mostrou que existe um maior número de trabalhos que empregam surfactantes catiônicos na obtenção de óxidos de tungstênio. Poucos trabalhos utilizando o surfactante aniônico SDS foram encontrados e, em nenhum deles, o método proposto neste trabalho foi utilizado. Na **Figura 3**, encontram-se o número de publicações utilizando as palavras-chave “tungsten oxide” ou “ WO_3 ” em combinação com “SDS” ou “sodium dodecyl sulfate”. A pesquisa envolveu publicações catalogadas no site da ISI Web of Science desde 1945, sendo que o primeiro artigo encontrado com essas palavras-chave foi publicado no ano de 2003.

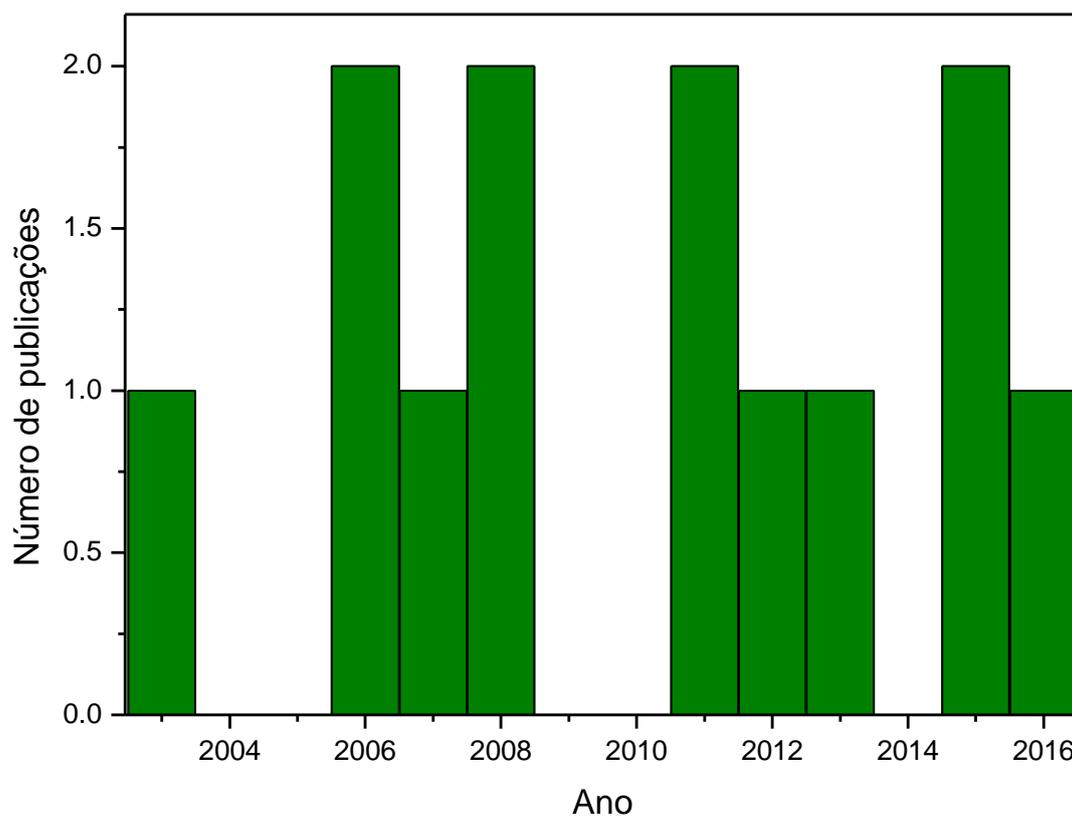


Figura 3: Número de publicações usando as palavras-chave “tungsten oxide”, “ WO_3 ”, “sodium dodecyl sulfate” e “SDS” desde 2003 até os dias atuais. Fonte: ISI Web of Science, 27/08/2016.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS

Tungstênio em pó (99,9 %, Aldrich) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (29 %, Synth) foram empregados para produzir ácido peroxotúngstico (PTA), um dos precursores do óxido de tungstênio. Como agente estruturante foi utilizado o tensoativo aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS) (90 %, Synth). Para o sistema solvente foram utilizados água Milli-Q (resistividade 18 M Ω cm), álcool etílico absoluto (99,5%, Synth) e NaCl (99,5 %, Fmaia). O substrato utilizado para deposição do sistema foi o Silício (100).

3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1. Preparação do sistema precursor

Uma suspensão de ácido peroxotungstico ($WO_3 \cdot xH_2O_2 \cdot yH_2O$) foi preparada a partir da reação de 2,2980 g de tungstênio em pó com 30 mL de H_2O_2 29 % v/v. A reação ocorreu em banho de gelo devido ao seu caráter exotérmico. O sistema ficou sob agitação por 3 horas e repouso durante 24 horas. Após reação, foram adicionados 2,9220 g de NaCl e o volume final de 250 mL foi completado com água Milli-Q e álcool etílico em uma proporção 3:1. O sistema ficou sob agitação durante duas horas. A concentração dessa solução foi de 50 mmol.L⁻¹ de PTA e 200 mmol.L⁻¹ de NaCl.

A suspensão de SDS foi preparada a partir da dissolução de 14,4190 g de dodecilsulfato de sódio e 2,9200 g de NaCl em 250 mL de solução de água e álcool etílico 3:1. O sistema ficou sob agitação durante 3 horas e repouso por 24 horas. A concentração foi de 180 mmol.L⁻¹ SDS e 200 mmol.L⁻¹ de NaCl.

Para o estudo em fase líquida, 3 sistemas foram preparados: um sistema inicial, para fins de comparação, contendo somente SDS, água e álcool etílico (Sistema 1), um segundo sistema contendo SDS, água, álcool etílico e NaCl (Sistema 2) e o sistema contendo o precursor, composto de PTA, SDS, NaCl, álcool etílico e água (Sistema 3).

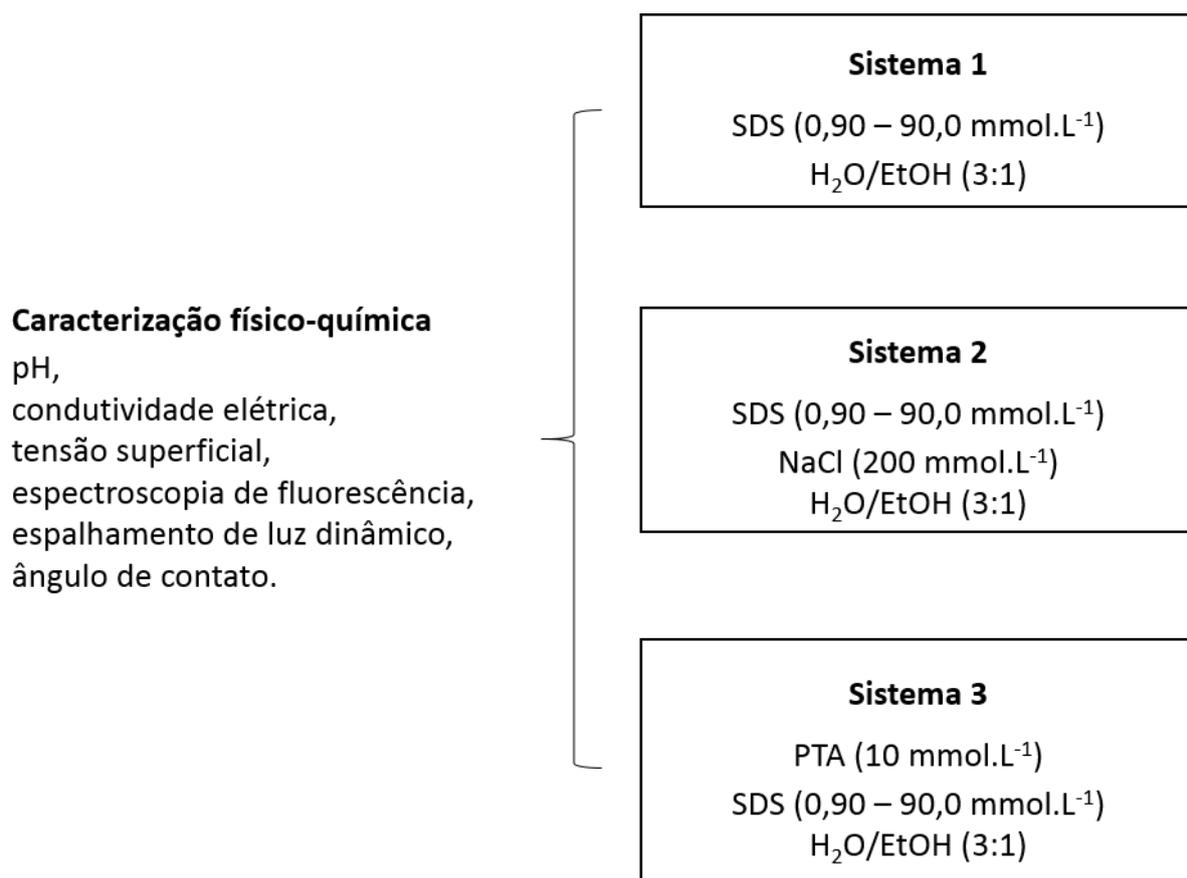


Figura 4: Diferentes sistemas utilizados no estudo físico-químico em fase aquosa e métodos de caracterização.

Para todos os três sistemas, 18 subsistemas foram preparados, variando-se a concentração do SDS desde 0,9 até 90,0 mmol.L⁻¹ e as concentrações de PTA e NaCl, 10 mmol.L⁻¹ e 200 mmol.L⁻¹, respectivamente foram mantidas constantes.

A **Figura 5** mostra o procedimento experimental para obtenção dos subsistemas pertencentes ao sistema 3, bem como o procedimento para a obtenção dos filmes.

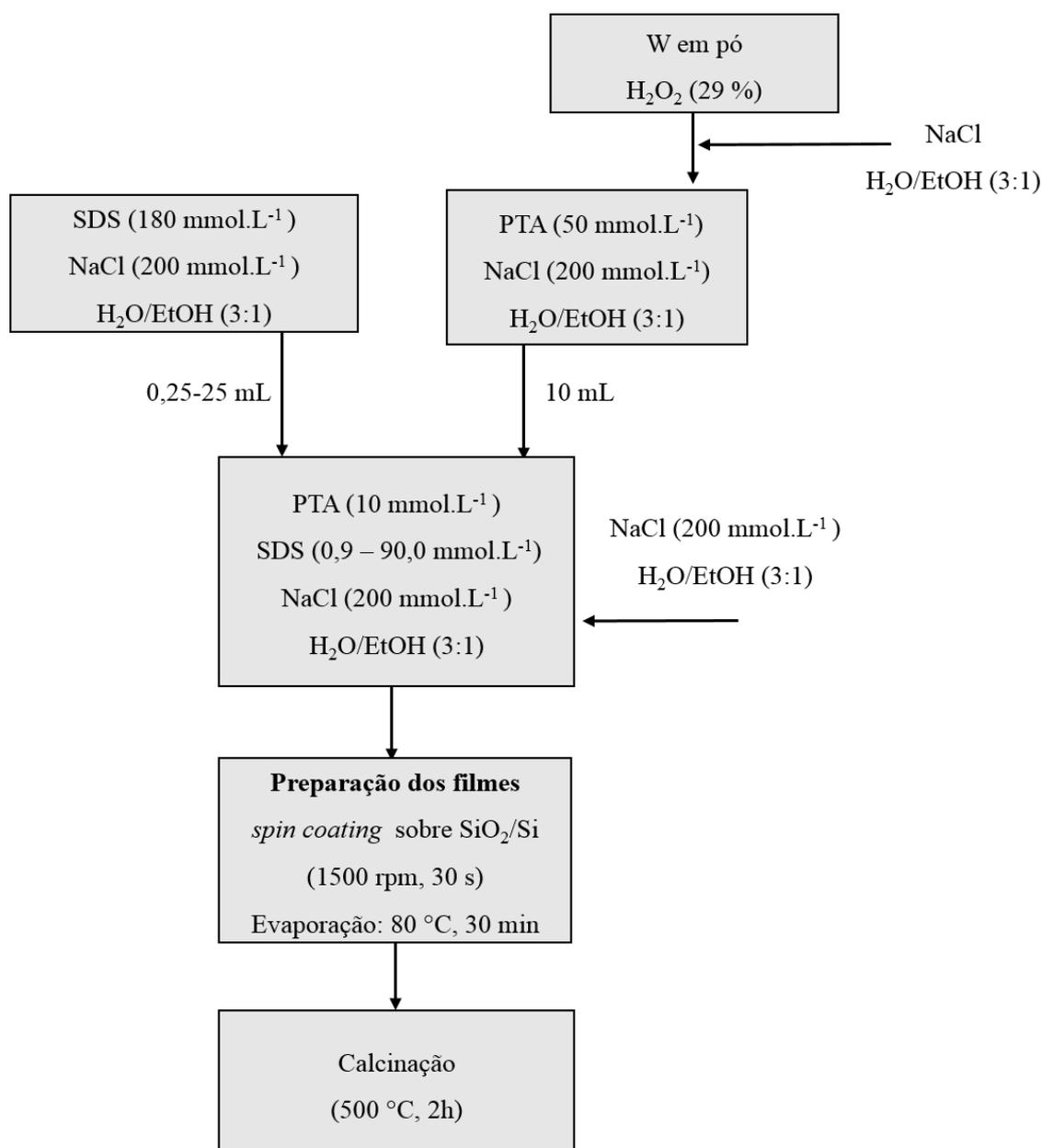


Figura 5: Diagrama ilustrativo do procedimento experimental utilizado no preparo do sistema precursor e obtenção dos filmes de óxido de tungstênio.

3.2.2. Caracterização do sistema precursor em meio aquoso

Os diferentes sistemas foram caracterizados através de medidas de pH, condutividade elétrica, tensão superficial, espalhamento de luz dinâmico e espectrometria de fluorescência.

Os valores de pH das suspensões foram determinados no pHmetro DM-20 (Digimed) na temperatura de 25 °C. As medidas de condutividade foram realizadas

em um condutivímetro da marca ION, modelo DDS-12DW na temperatura de 25 °, constante de célula de 1 cm.

As medidas de tensão superficial foram realizadas usando o método do anel Du Nöuy na temperatura de 25 °C. O equipamento utilizado foi o tensiômetro Krüss GmbH K20 Easy Dyne acoplado a um circulador de resfriamento/aquecimento Julabo F12.

Espectroscopia de fluorescência foi realizada utilizando o espectrofotômetro Fluoromax-4 (Horiba, Jobin Yvon) no comprimento de onda de excitação de 336 nm e abertura de fenda de 2 nm. A faixa de comprimentos de ondas de emissão foi de 350 a 450 nm. A razão das intensidades da primeira e terceira bandas vibrônicas do espectro de emissão do pireno, situadas respectivamente em 372 e 383 nm foi utilizada para determinar a micropolaridade do meio. Foram investigados os sistemas contendo NaCl/SDS/H₂O/EtOH e PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH. A concentração do pireno foi mantida constante em 20×10^{-7} mmol.L⁻¹. As soluções utilizadas nas medidas foram preparadas da seguinte maneira: 20 µL de solução de pireno 1×10^{-6} mol.L⁻¹ em acetona foram pipetados para frascos de vidro e deixados evaporar, para que somente o pireno restasse. Foram adicionados 10 mL dos sistemas em estudo aos frascos contendo pireno e deixados sob agitação durante 6 horas. Os espectros de emissão foram obtidos na temperatura de 25 °C.

Medidas de Espalhamento de luz dinâmico (DLS) foram realizadas nas temperaturas de 25 e 50 °C utilizando um sistema de dispersão de luz dinâmica (Brookhaven Instruments Corporation, NY, USA), fonte de laser He-Ne num comprimento de onda de 637 nm e operando a um ângulo fixo de 90°. As suspensões foram previamente filtradas (NYLON, 0,45 µm). As distribuições de tempos de relaxação, dadas como $\Gamma A(\tau)$ versus $\log \tau(\mu s)$, foram obtidas a partir da função de autocorrelação da intensidade de luz espalhada, utilizando o programa GENDIST que emprega o algoritmo REPES.

A molhabilidade da superfície do substrato de SiO₂/Si pelo sistema precursor foi avaliada por medidas de ângulo de contato. Foi utilizado o método de gota séssil (estática), o qual consiste em depositar uma microgota do líquido em questão, com uma microseringa, sobre o substrato em uma temperatura média de 25 °C. As imagens foram digitalizadas utilizando o equipamento Drop Shape Analysis System, da Krüss DSA 30.

3.2.3. Preparação dos filmes de óxido de tungstênio

3.2.3.1. Crescimento da camada de óxido de silício sobre o substrato

O substrato de silício utilizado para a deposição dos filmes recebeu uma camada de óxido em sua superfície. Previamente a este procedimento, foi realizada a limpeza dos substratos para remoção de material orgânico e íons metálicos utilizando solução de água Milli-Q, hidróxido de amônio (NH_4OH) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na proporção 4:1:1, a temperatura da solução foi estabilizada em 80 °C e os substratos imersos durante 10 minutos. Após foram lavados com água Milli-Q e imersos em solução de HF 1% durante 1 minuto para remoção da camada de óxido nativo e lavados novamente com água Milli-Q.

A aplicação da camada de óxido ocorreu através da reação do oxigênio em contato com a superfície de silício produzindo dióxido de silício. Este procedimento foi realizado na sala limpa do Laboratório de Microeletrônica da UFRGS (L μ E), o crescimento foi realizado a seco. Após limpeza, os substratos foram dispostos dentro do forno, aquecido previamente, na posição em que a temperatura alcançava 1000 °C, permaneceram nesta temperatura durante 42 minutos. A temperatura e o tempo de crescimento foram definidos através de calibração prévia correspondendo aos parâmetros nos quais o crescimento da camada de óxido ficaria em torno de 50 nm.

O substrato de silício recoberto com 50 nm de SiO_2 passou a ser denominado SiO_2/Si .

Antes da deposição da solução precursora, os substratos de SiO_2/Si foram limpos e ativados. O tratamento ocorreu conforme as seguintes etapas:

- 1) imersão em ácido nítrico 10 % durante 15 minutos;
- 2) imersão em acetona durante 10 minutos;
- 3) secagem em estufa durante 30 minutos a 120 °C.

3.2.3.2. Preparação dos filmes a partir dos sistemas PTA/NaCl/SDS/água/EtOH

A suspensão contendo o sistema precursor de óxido de tungstênio foi depositada sobre substrato de silício utilizando a técnica de *spin coating*. As diferentes

suspensões foram gotejadas sobre o substrato e rotacionadas durante 30 segundos na velocidade de 1500 rpm. Após deposição, os filmes foram dispostos em uma chapa de aquecimento na temperatura de 80 °C durante 30 min. Este procedimento foi realizado para evitar a perda brusca de água durante o processo de calcinação e a consequente ruptura do filme.

Os filmes utilizados nas análises de Microscopia Raman e Difração de Raios X tiveram a deposição de mais uma camada do sistema precursor. Este procedimento foi realizado por *drop-casting*. Os filmes foram em seguida calcinados 500 °C. Este procedimento foi realizado pois a camada de filme existente sobre o substrato tinha pouca espessura, dificultando desta forma as análises. Para remover o excesso de sal, os filmes após calcinação foram imersos em solução acidificada com HCl em pH 3 durante 2 horas e secos em estufa na temperatura de 200 °C durante mais duas horas.

3.2.3.3. Calcinação do sistema precursor

A calcinação foi realizada nos filmes para remoção de água e material orgânico e consequente obtenção do óxido de tungstênio. O procedimento de calcinação foi realizado em forno (Sanchis Ltda.) na temperatura de 500 °C durante 2 horas, pressão atmosférica e ar.

Tabela 6: Condições experimentais da variação de temperatura no tratamento térmico realizado a pressão atmosférica e ar.

T inicial	Taxa de aquecimento	Patamar	Taxa de resfriamento	T final
25 °C	5,3 °C min ⁻¹ (90 min)	500 °C (2h)	- 5,3 °C min ⁻¹ (90 min)	25 °C

3.2.3.4. Efeito da temperatura

Para investigar o efeito da temperatura sobre o sistema precursor, 4 amostras do sistema PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH (SDS= 0,9; 4,5; 18,0 e 45,0 mmol.L⁻¹) foram submetidas a refluxo na temperatura de 60 °C durante 90 minutos. A deposição e calcinação seguiu o mesmo procedimento utilizado para as demais amostras como consta neste procedimento experimental.

3.2.4. Caracterização dos filmes de óxido de tungstênio

Os filmes de óxido de tungstênio foram caracterizados através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Raman e Difração de Raios X (DRX).

A investigação da morfologia dos filmes de óxido de tungstênio foi realizada através da análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) executadas no Microscópio Digital EVO-50HV-WDS (Carl Zeiss), com voltagem de 15kV. As amostras foram previamente cobertas com uma camada de carbono de aproximadamente 15-20 nm.

Os espectros de Raman foram obtidos no espectrômetro Horiba Jobin pela incidência pontual do laser He-Ne de 10 mW no comprimento de onda de 632,9 nm.

As estruturas cristalinas foram caracterizadas através da análise de difração de Raios X (DRX), foi utilizado um difratômetro D500 da Siemens, fonte de radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 0.1542$ nm). A faixa analisada variou entre 10° e 60° , tempo de aquisição em cada ângulo de 1 s e o intervalo de ângulo medido foi de $0,05^\circ \text{s}^{-1}$. Para interpretação dos Difratogramas de Raios X foi utilizado o programa "CrystallographicaSearch-Match".

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS SISTEMAS PRECURSORES

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos dos sistemas precursores, avaliando as alterações físico-químicas causadas por efeito das diferentes concentrações de surfactante e interações com os demais componentes do sistema.

Para melhor avaliar o sistemas com a adição de SDS, foram avaliados inicialmente os valores de pH de soluções aquosas com diferentes concentrações de PTA, **Figura 6**. Na concentração de 10 mmol.L⁻¹ de PTA, valor de PTA usado nos demais sistemas, o valor de pH foi de 2,4.

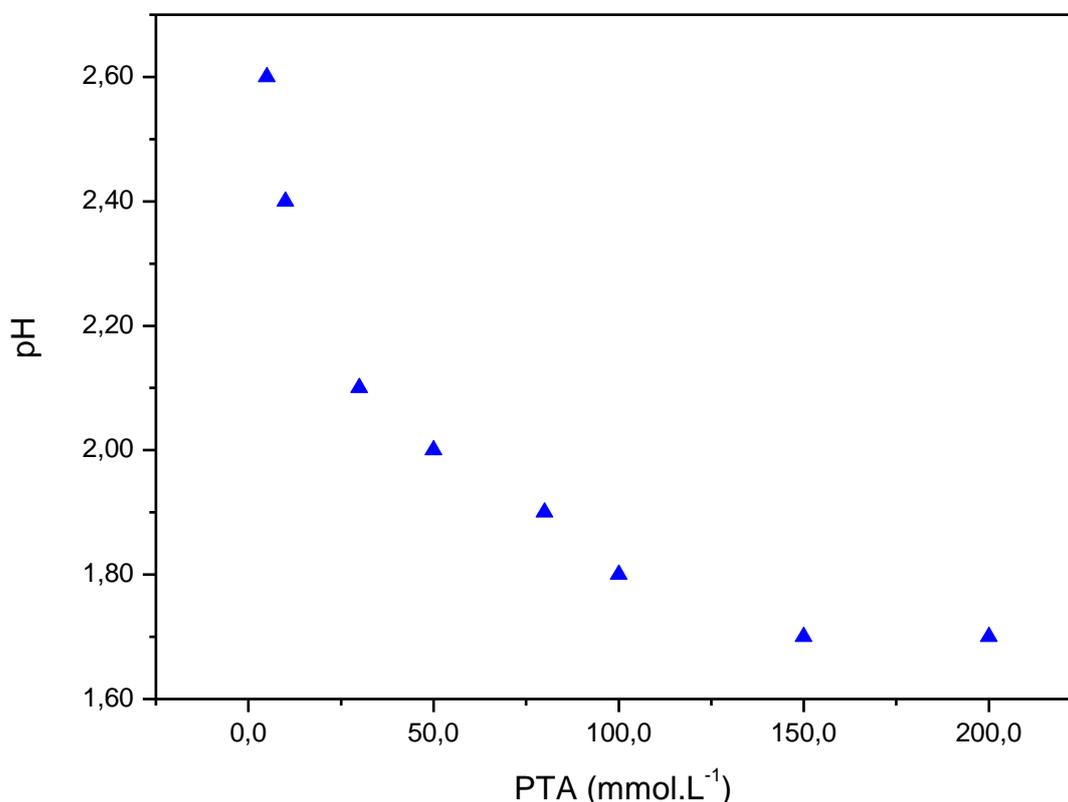


Figura 6: pH em função da concentração do PTA em água, na temperatura de 25 °C.

O pH foi avaliado nos 3 sistemas, SDS/H₂O/EtOH (sistema 1), NaCl/SDS/H₂O/EtOH (sistema 2), PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH (sistema 3) em função da concentração do surfactante, como pode ser observado na **Figura 7**.

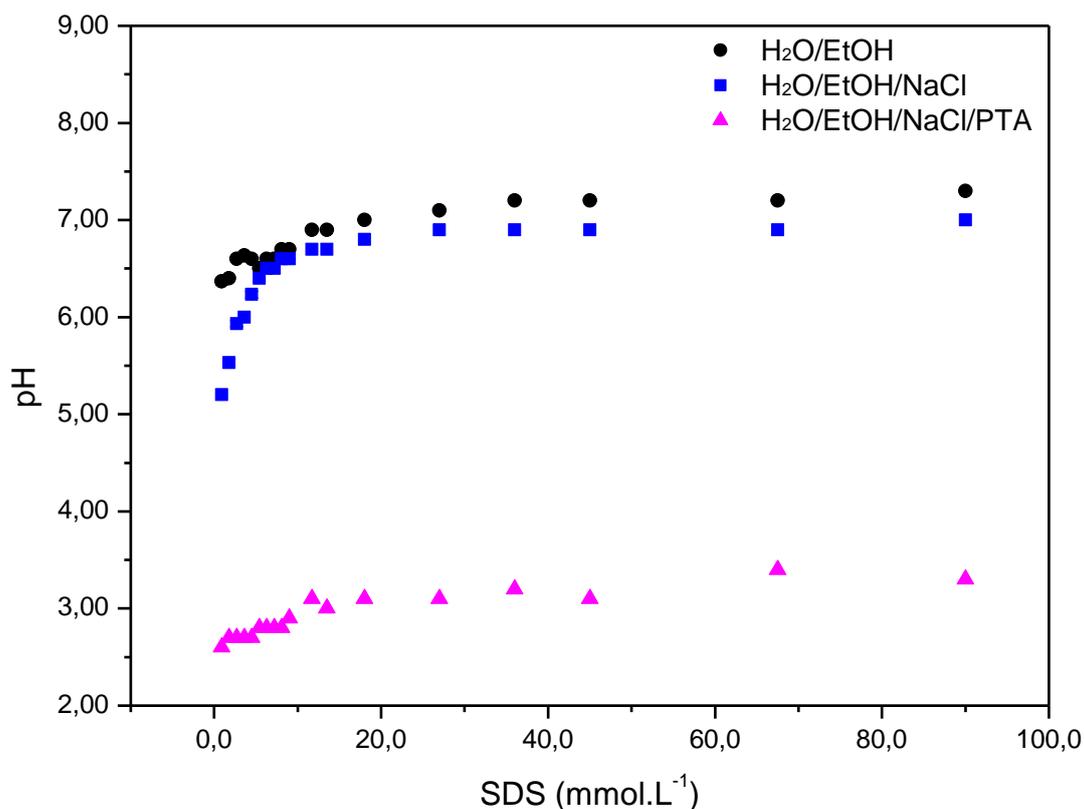


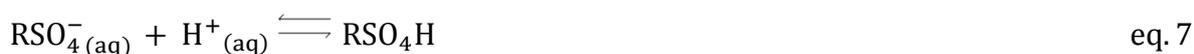
Figura 7: pH em função da concentração do SDS para os 3 sistemas em estudo na temperatura de 25 °C.

Comparando o valor de pH obtido para o PTA em água com o sistema 3, conclui-se que a adição de surfactante aumenta o pH devido à interação do grupo sulfato do SDS com os orbitais d vazios do PTA e consequente diminuição da acidez do meio.

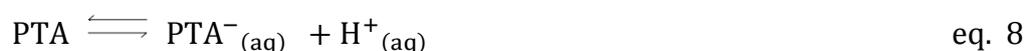
No sistema 1, SDS/H₂O/EtOH, os valores de pH variaram entre 6,3 e 7,3. A presença de NaCl (sistema 2) deixa o intervalo de pH maior, variando entre 5,2 e 7,0.

Observando-se as regiões de baixa concentração de surfactante, nos sistemas 1 e 2, observa-se que no sistema contendo sal a redução na acidez do meio é mais acentuada. Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento da força iônica e da polaridade do meio pelo sal. Isto favorece a ionização do etanol, cujo pKa em água é 15,5 [93].

Todavia, conforme a concentração de SDS aumenta, os hidrogênios ácidos do álcool atraem os grupos sulfatos do surfactante, fazendo com que o SDS apresente efeito tampão (Equação 7) e os valores de pH se estabilizam.



Na presença do ácido peroxotungstico 10 mmol.L⁻¹ o pH cai para valores entre 2,6 e 3,4. Os valores de pH, na região de baixa concentração de surfactante, não tiveram uma mudança tão grande com a adição do SDS como a verificada no sistema NaCl/SDS/H₂O/EtOH. Neste caso, a ionização do ácido peroxotungstico predomina sobre a ionização do álcool. O ácido peroxotungstico se dissocia em água (Equação. 8) reduzindo o valor do pH. Isso leva à conclusão que, à medida que o grupo sulfato oriundo do surfactante se coordena aos orbitais d, pertencentes ao tungstênio do PTA (Equação 9), por efeito indutivo, o PTA torna-se menos ácido. A redução do caráter ácido do PTA é observada através da elevação no valor do pH do meio. À medida que a concentração do surfactante aumenta, a saturação dos orbitais d pelo grupo sulfato. Assim, após a concentração de 18 mmol.L⁻¹ de SDS ao sistema, não se observa alteração significativa na acidez do meio, e o pH tende a permanecer praticamente constante mas em valores ainda próximos de 3,0.



As medidas de condutividade dos diferentes sistemas, em função da concentração do surfactante, permitiram a determinação da concentração micelar crítica (cmc), **Figuras 8 e 9**. A cmc é obtida do ponto de intersecção [94] das duas retas provenientes da regressão linear, que apresentam diferentes inclinações devido ao comportamento do sistema antes e depois da formação dos agregados. Alternativamente, a cmc poderia ser obtida através do método de Carpena [95], porém este não apresentou um resultado satisfatório para os sistemas estudados.

Para efeito de comparação, foi obtida a cmc da mistura SDS/H₂O, o valor encontrado foi de 7,96 mmol.L⁻¹ sendo bastante coerente com o valor mencionado na literatura (8,10 mmol.L⁻¹) [96].

Na **Figura 8** pode-se observar o comportamento da condutividade do sistema surfactante/água/etanol à medida que se aumenta a concentração do surfactante.

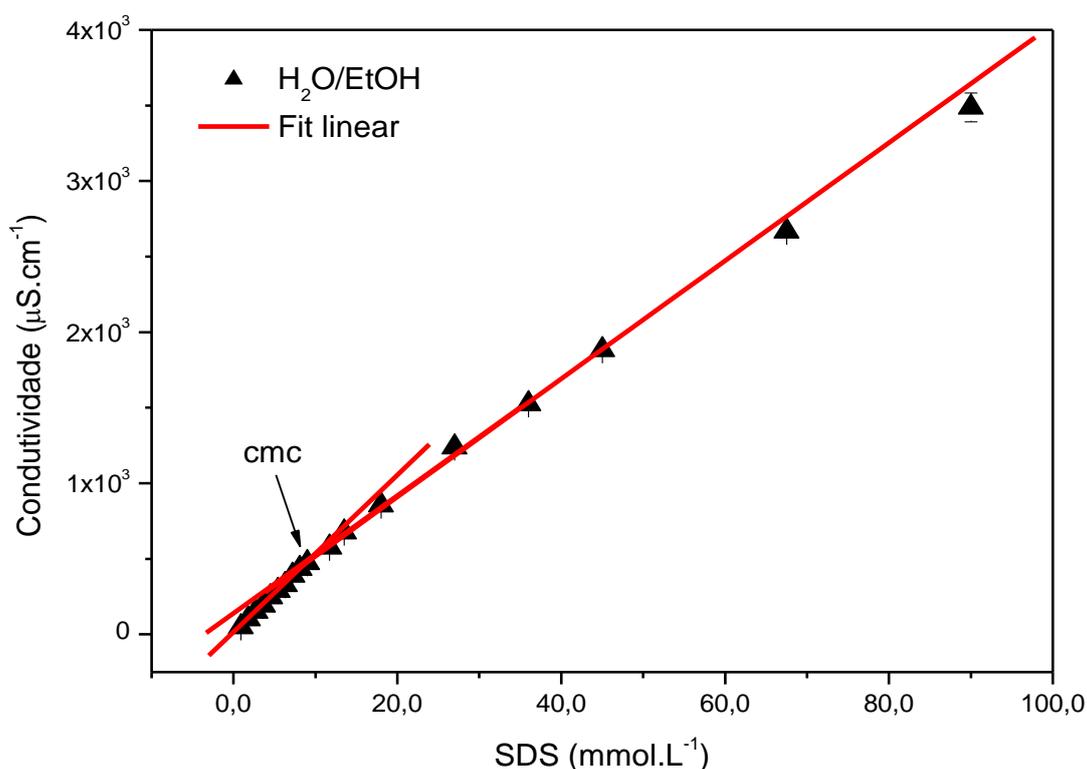


Figura 8: Condutividade em função da concentração de SDS do sistema SDS/H₂O/etanol na temperatura de 25 °C.

O aumento da condutividade com a adição do surfactante pode ser explicado pela sua dissociação em água (solúvel em água, 520 mmol.L⁻¹ a 20 °C), conforme a equação:



Inicialmente esta dissociação contribui para um aumento da condutividade com o aumento da concentração do surfactante, pois um número maior de íons encontram-se no meio aquoso. Contudo, a partir da cmc, quando a formação de micelas começa a ocorrer, há uma diminuição da mobilidade dos íons em solução e a condutividade aumenta de forma menos intensa com a concentração do surfactante. Observa-se então uma mudança na inclinação da curva de condutividade.

O valor da cmc do sistema SDS/H₂O/EtOH foi de 8,69 mmol.L⁻¹, valor maior do que o encontrado quando somente água foi utilizada como solvente. Para explicar

este comportamento, é necessário entender como o álcool como co-solvente pode interferir na interação entre as moléculas do surfactante com a água.

O etanol tem constante dielétrica 30, estando em proporção 1:3 em água, reduz a constante dielétrica do meio. Em menores concentrações, as moléculas de etanol se introduzem principalmente na zona polar da micela, e isto causa uma diminuição nas repulsões eletrostáticas dos grupos de cabeça. Consequentemente, a micelização é promovida devido a uma redução na densidade de carga superficial das micelas. Por outro lado, em concentrações mais elevadas do álcool, como resultado da redução da constante dielétrica, a repulsão eletrostática entre os grupos de cabeça aumenta, este efeito dificulta o processo de agregação dos monômeros e muda a cmc para regiões com maiores concentrações de SDS [66, 67, 68].

Neste trabalho, foi utilizado 25 % em volume de álcool como solvente. Esta quantidade foi suficiente para retardar o início da formação de micelas no sistema. Com o aumento da concentração do etanol, a cadeia hidrocarbônica do álcool passa a interagir com a parte apolar do surfactante, estabilizando o SDS em água e retardando o início da micelização.

Na **Figura 9**, encontram-se os resultados de condutividade em função da concentração de SDS para o sistema NaCl/SDS/H₂O/EtOH na ausência (sistema 2) e presença do ácido peroxotungstico (PTA) (sistema 3).

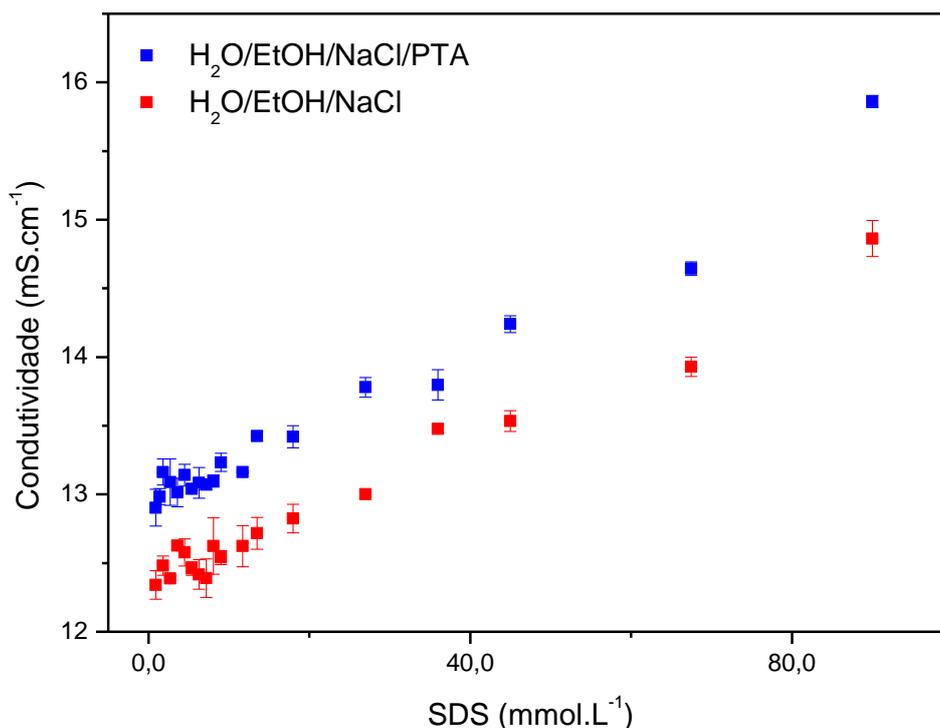


Figura 9: Condutividade em função da concentração de SDS do sistema NaCl/SDS/H₂O/EtOH na presença e na ausência do PTA na temperatura de 25 °C.

Os valores de condutividade foram maiores do que aqueles encontrados quando somente água e álcool estavam fazendo parte do sistema junto ao surfactante SDS. A adição do sal aumentou muito a força iônica do meio, justificando esta diferença nos valores. A adição de PTA (10,0 mmol.L⁻¹) também aumentou os valores de condutividade como pode ser observado na **Figura 9**. Os sistemas contendo NaCl com e sem PTA, apresentam comportamento diverso do apresentado pelo SDS em solução água/etanol.

Analisando a **Figura 9** é possível observar um aumento brusco dos valores de condutividade com a concentração de SDS e, após uma determinada concentração, ocorre uma queda acentuada, passando por um mínimo. Logo em seguida a condutividade passa a aumentar novamente. Uma possível explicação para este comportamento está no meio fortemente polar no qual se encontra o surfactante. A polaridade é tão elevada devido à presença do sal (e do PTA) que a repulsão hidrofóbica sofrida pela cadeia hidrocarbônica do surfactante força a formação das primeiras micelas, mesmo a baixas concentrações de surfactante. Nos dois casos é

possível observar uma mudança bastante acentuada na cmc dos sistemas. A adição de sal diminui a concentração necessária de surfactante para dar início ao processo de micelização, pois ocorre uma diminuição da área efetiva polar do grupo de cabeça do surfactante, reduzindo a repulsão eletrostática entre as micelas e favorecendo a agregação [69, 70]. Os monômeros que ainda se encontram em solução estão estabilizados pelo sal e pelo solvente, reduzindo sua mobilidade e, desta forma, observa-se uma pequena redução da condutividade em uma faixa estreita de concentração de SDS. Com o aumento da concentração do surfactante, o maior número de cadeias de SDS que não estão formando as micelas passa a contribuir para o aumento da condutividade, e é observado o terceiro comportamento da curva, que ascende com o incremento de SDS.

A partir das medidas de condutividade é possível obter importantes parâmetros físico-químicos que estão relacionados à interface micelar, como o grau de ionização das micelas (α), grau de ligação do contra-íon à micela (β) e a energia de Gibbs de micelização (ΔG_m) [68, 97, 98]. O grau de ionização das micelas é obtido através da razão entre os coeficientes lineares das retas ajustadas do gráfico de condutividade em função da concentração do surfactante, após a cmc (S_2) e antes da cmc (S_1) [99].

$$\alpha = \frac{S_2}{S_1} \quad \text{eq. 11}$$

Encontrando o valor de α é possível calcular o grau de ligação do contra-íon à micela:

$$\beta = (1 - \alpha) \quad \text{eq. 12}$$

O valor da energia de micelização (ΔG_m) foi obtido utilizando o modelo da ação das massas para a formação de micelas a partir de surfactantes aniônicos. Este parâmetro, informa a estabilidade dos agregados formados em relação à forma livre dos monômeros quando em solução [100] e, para um surfactante convencional (com um grupo ionizável) é dado pela Equação 13.

$$\Delta G_m = RT(1 + \beta)\ln a_{\pm} \quad \text{eq. 13}$$

onde R é a constante dos gases, T a temperatura em Kelvin na qual as medidas foram realizadas e a , a atividade do SDS, que é função da sua fração molar na cmc e dos demais componentes do sistema.

A atividade iônica média foi calculada utilizando o coeficiente de atividade iônico médio e a fração molar do SDS na cmc:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot x_{\text{cmc}} \quad \text{eq. 14}$$

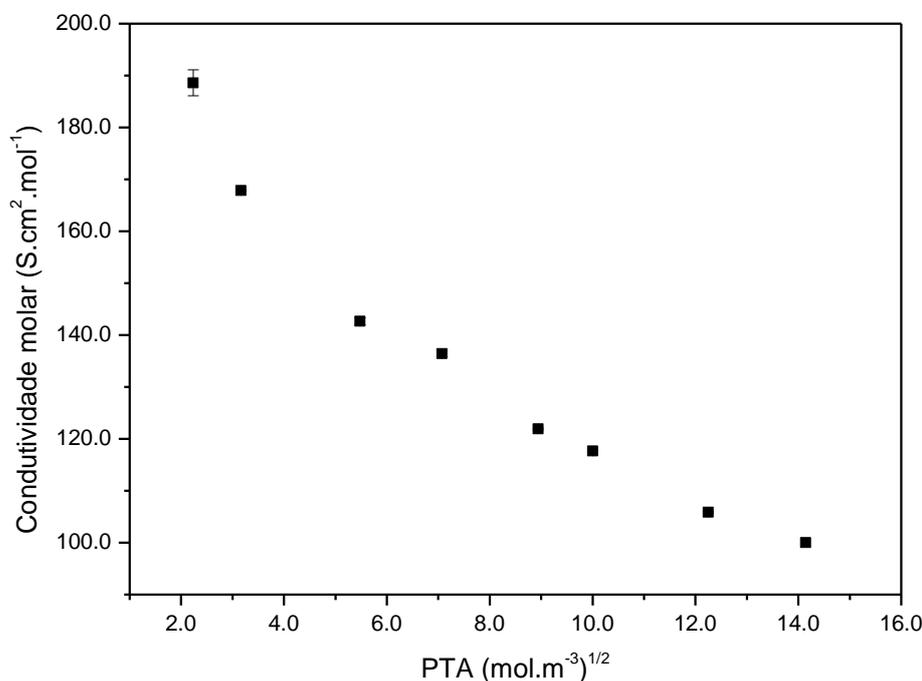


Figura 10: Condutividade molar em função da raiz quadrada da concentração do PTA na temperatura de 25 °C.

O grau de ionização do PTA foi determinado através da razão entre a condutividade molar (Λ) do PTA em água, na concentração de 10 mmol.L⁻¹, a mesma que foi utilizada no sistema contendo PTA/NaCl/SDS, pelo seu valor de condutividade molar à diluição infinita (Λ_0) (Equação 15).

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad \text{eq. 15}$$

A Λ_0 é obtida através da lei da migração independente de íons de Kohlrausch, obtida por aproximação ao ácido tungstico através dos eletrólitos tungstato de sódio, ácido clorídrico e cloreto de sódio.

Na **Tabela 7** encontram-se os parâmetros relacionados aos sistemas SDS/H₂O/EtOH, NaCl/SDS/H₂O/EtOH/ e PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH. A adição do sal provocou uma redução no ΔG_m quando comparado com o sistema contendo apenas o surfactante em água e etanol, coerente com a discussão anterior. A redução da

energia de Gibbs foi ainda maior na presença do PTA. A presença do ácido tende a diminuir a energia de Gibbs de micelização do sistema, denotando a sua influência na estabilização das micelas de SDS. Na **Tabela 7** também observamos a diminuição do grau de ionização das micelas com a adição de PTA (e conseqüente aumento do coeficiente β). O aumento do coeficiente β , juntamente com a diminuição da energia de Gibbs de micelização podem ser explicados pela interação dos grupos sulfato, provenientes da cabeça aniônica do surfactante, com os orbitais d vazios do átomo de tungstênio do PTA.

Tabela 7: Parâmetros obtidos através das medidas de condutividades dos sistemas SDS/H₂O/EtOH, NaCl/SDS/H₂O/EtOH e PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH na temperatura de 25 °C

Sistema	S ₁	S ₂	α	β	cmc (mmol.L ⁻¹)	ΔG_m (kJ.mol ⁻¹)	a_{\pm}
SDS/H ₂ O/EtOH	532	391	0,73	0,27	8,69	-27,4	1,65x10 ⁻⁴
NaCl/SDS/H ₂ O/EtOH	94	81	0,86	0,14	3,60	-30,25	2,23x10 ⁻⁵
PTA/NaCl/SDS/H ₂ O/EtOH	311	83	0,27	0,73	1,80	-42,92	4,48x10 ⁻⁵

Os valores de tensão superficial em função da concentração molar do surfactante SDS encontram-se na **Figura 11**.

Em concentrações de SDS próximas a zero, podemos comparar os sistemas SDS/H₂O/EtOH, NaCl/SDS/H₂O/EtOH e PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH. No sistema SDS/H₂O/EtOH, é possível verificar que ocorre uma redução significativa na tensão superficial (45 mNm⁻¹), em relação à tensão superficial da água (72 mNm⁻¹), devido à utilização do álcool. O abaixamento é maior quando NaCl é adicionado ao sistema (31,2 mNm⁻¹). O NaCl em água pura atua, através de uma interação íon dipolo permanente, contribuindo para o aumento da tensão superficial [101]. A interação com o álcool ocasionou a redução da tensão superficial do meio. No sistema contendo PTA e NaCl observa-se um leve aumento da tensão superficial, para 32 mNm⁻¹, quando comparado àquele sem o PTA. Esse comportamento é ocasionado, provavelmente, pelas interações de hidrogênio do ácido com a água e maior organização desta.

Em todos os sistemas analisados foi possível observar a redução na tensão superficial com o aumento da concentração de SDS. Este comportamento é esperado

devido ao arranjo das moléculas de modo a minimizar a repulsão entre os grupos hidrofóbicos e a água. Inicialmente os grupos sulfato de SDS ficam em contato com a solução aquosa, próximos à superfície, e a cauda hidrocarbônica fica na interface água-ar. Este arranjo gera uma diminuição na tensão superficial do sistema, devido à desorganização que causa na estrutura da água na superfície. Quando a concentração micelar crítica é atingida, as micelas, ao contrário dos monômeros, ficam dispersas em toda a solução devido a saturação da interface, não apresentando mais o efeito sobre a tensão superficial como anteriormente, e seu valor se estabiliza.

No sistema SDS/H₂O/EtOH é clara a observação da concentração micelar crítica, vista através da mudança no comportamento das retas obtidas através dos pontos experimentais. O valor da cmc nesse sistema foi 6,7 mmol.L⁻¹ de SDS.

Para os outros sistemas, NaCl/SDS/H₂O/EtOH e PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH, observa-se, na região de mais baixa concentração de SDS, um início de mudança no comportamento da curva de tensão superficial, evidenciando o início da agregação, porém, dentro das concentrações de surfactante utilizadas neste trabalho, a tensão superficial não permitiu a determinação inequívoca da cmc.

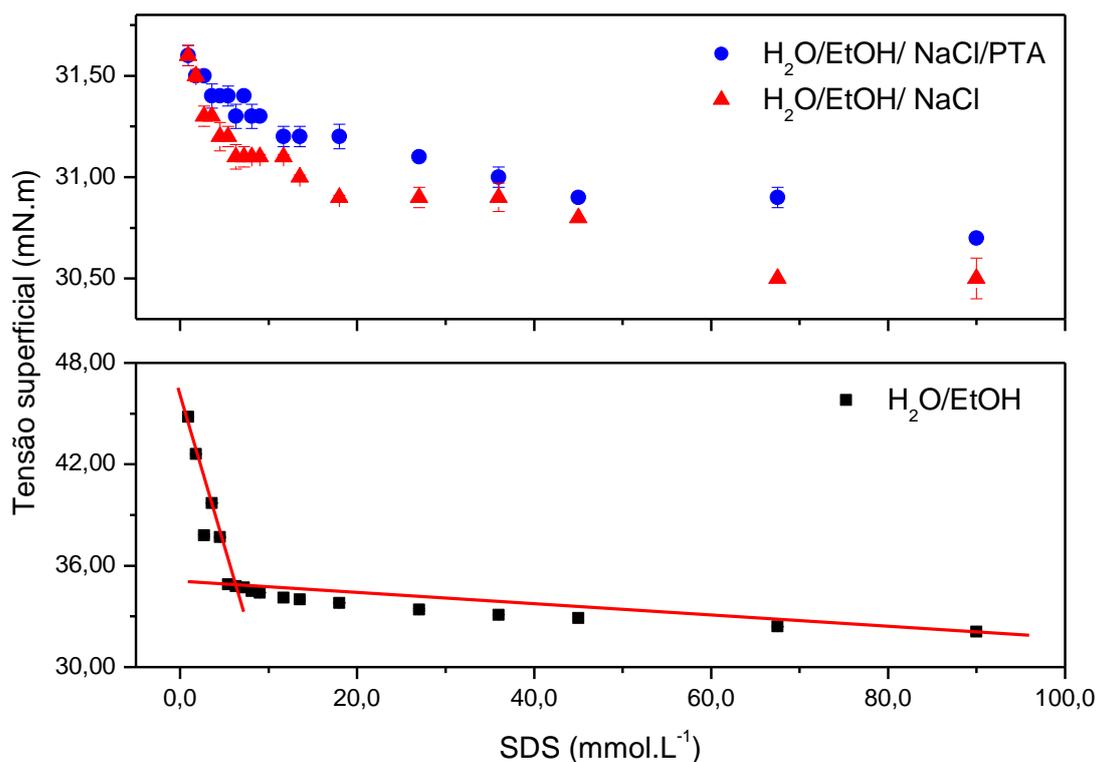


Figura 11: Tensão superficial versus concentração do surfactante SDS para os 3 sistemas investigados a 25 °C.

A espectroscopia de fluorescência foi utilizada também para investigação dos sistemas precursores. O pireno como sonda de fluorescência, tem sido amplamente utilizado para a estimativa da cmc, devido a suas características de exibir fluorescência na região UV do espectro eletromagnético e a sensibilidade à micropolaridade do meio [102, 103]. O pireno, quando excitado em 336 nm, apresenta espectro de emissão característico, como mostra a **Figura 12**. Na **Figura 12** I_1 e I_3 são, respectivamente, a intensidade da primeira e terceira bandas vibrônicas do seu espectro de emissão. A cmc pode ser prevista a partir do método da razão I_1/I_3 do pireno [104, 105]. Em solventes polares o pireno mostra I_1/I_3 próximas e maiores que 1.

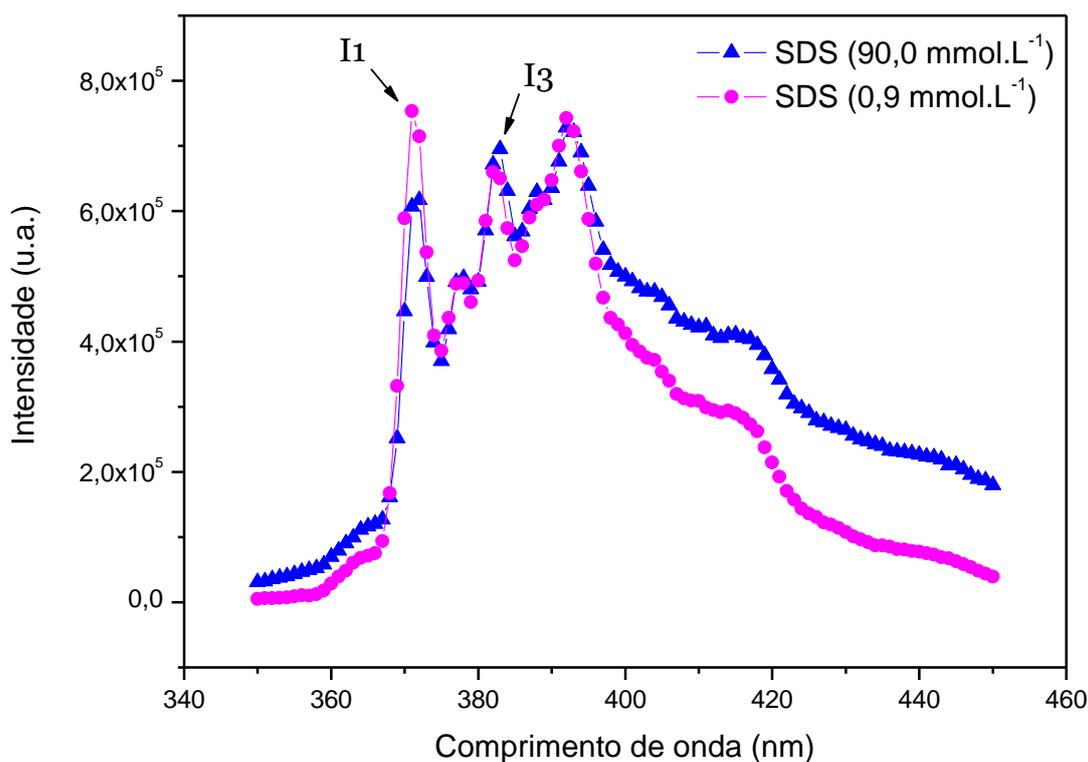


Figura 12: Variação da intensidade dos espectros de emissão do pireno no sistema NaCl/SDS/H₂O/EtOH na concentração de 0,9 e 90,0 mmol.L⁻¹ de SDS.

Na ausência de micelas (abaixo da cmc), o pireno detecta o ambiente polar de moléculas de água e etanol. Acima da cmc, quando as micelas estão presentes, e, devido a elevada hidrofobicidade das moléculas de pireno, estas são solubilizados no interior da fase micelar. Sendo assim, o ambiente detectado pelo pireno é menos polar, por conseguinte, a proporção I_1/I_3 diminui [106].

Na **Figura 12** é possível também visualizar claramente a mudança na intensidade dos picos I_1 e I_3 de emissão do pireno quando este se encontra em um ambiente polar (0,9 mol.L⁻¹ SDS, antes da cmc) e em um ambiente fracamente polar (90 mol.L⁻¹ SDS, após a cmc) [104].

Os espectros de fluorescência para o pireno em face dos sistemas na ausência e presença do PTA encontram-se nas **Figuras 13** e **14**, respectivamente.

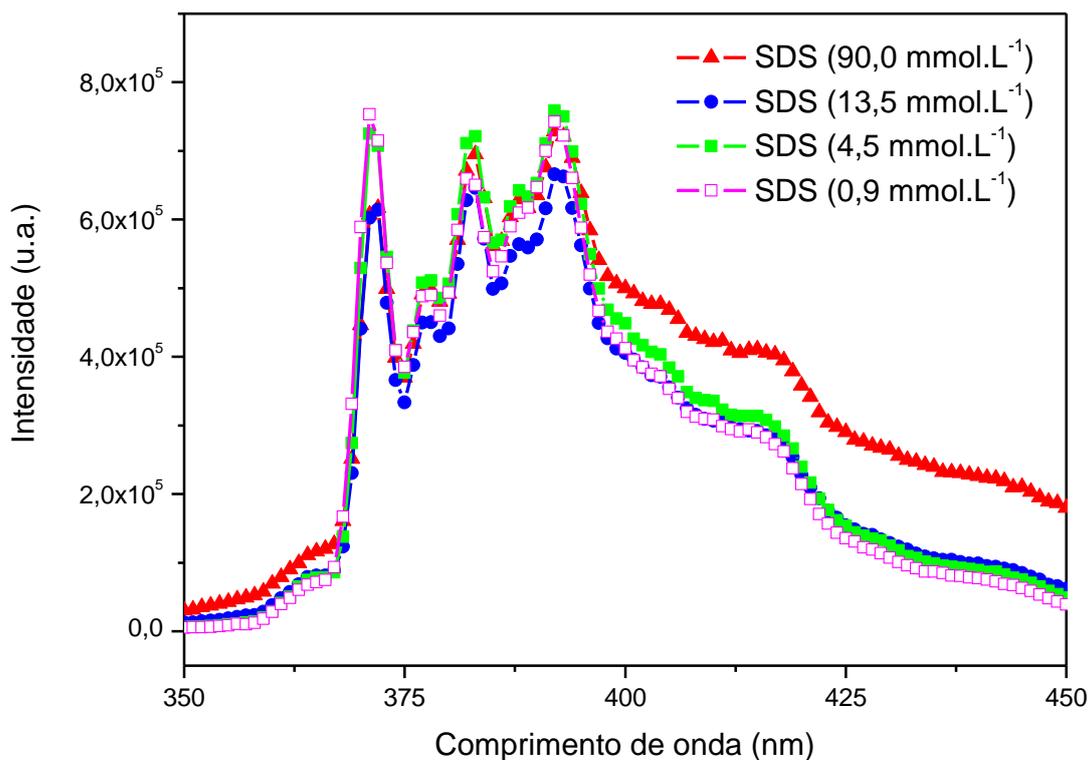


Figura 13: Variação da intensidade dos espectros de emissão do pireno no sistema NaCl/SDS/H₂O/EtOH em diferentes concentrações de SDS.

Figura 13: Variação da intensidade dos espectros de emissão do pireno no sistema NaCl/SDS/H₂O/EtOH em diferentes concentrações de SDS.

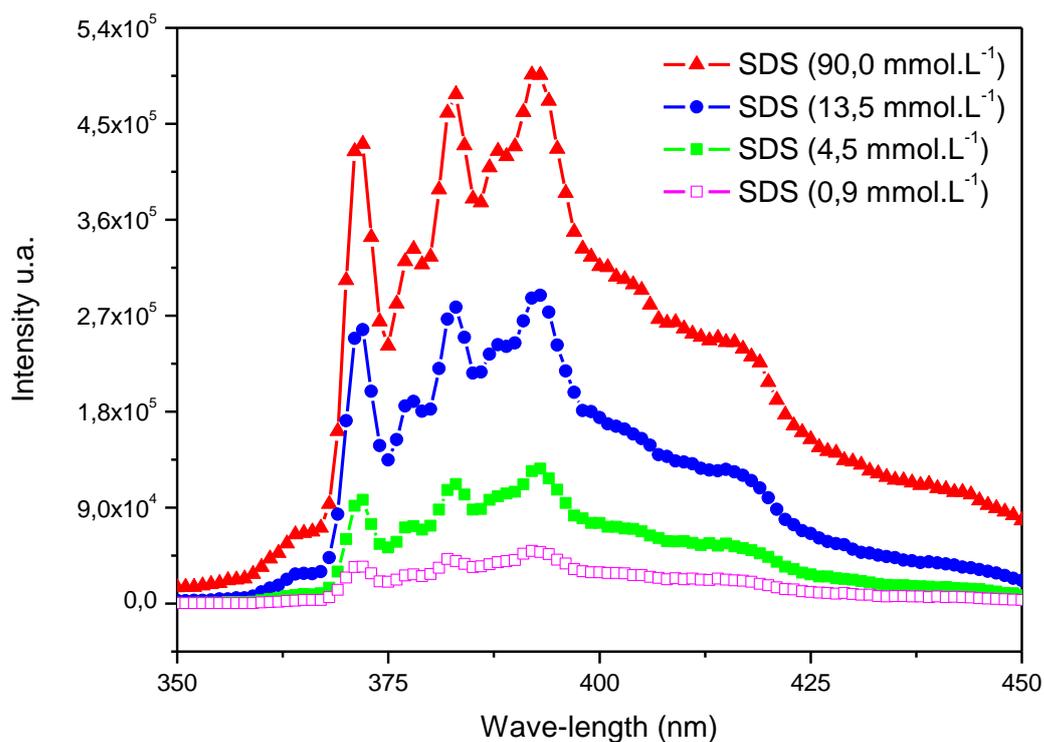


Figura 14: Variação da intensidade dos espectros de emissão do pireno no sistema PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH em diferentes concentrações de SDS.

Na **Figura 13**, a intensidade de fluorescência do pireno frente ao sistema NaCl/SDS/H₂O/EtOH não apresenta mudanças significativas em seu valor, contudo, no sistema contendo PTA (**Figura 14**) observa-se um aumento na intensidade de fluorescência do pireno conforme aumento da concentração do surfactante. Este fato deve ocorrer pois, em menores concentrações de surfactante, o PTA encontra-se disperso no meio interferindo na fluorescência do pireno e, por isso, a menor intensidade observada. Quando a concentração de SDS aumenta, e um maior número de micelas encontram-se disponíveis no meio, o PTA irá se coordenar com a cabeça dos surfactantes e a interferência causada na fluorescência do pireno será menor, observando-se assim bandas de fluorescência mais intensas.

Na **Figura 15** encontram-se os valores da razão das intensidades I_1/I_3 em função da concentração do surfactante SDS dos sistemas NaCl/SDS/H₂O/EtOH. A razão I_1/I_3 na ausência do PTA diminuiu gradualmente com o incremento de surfactante, passando por valores maiores que um em regiões abaixo da cmc e menores que um para as regiões acima da cmc. O valor da cmc encontrado para este sistema foi de 5,38 mmol.L⁻¹ de SDS, sendo próximo ao encontrado através da técnica de condutividade (3,60 mmol. L⁻¹)

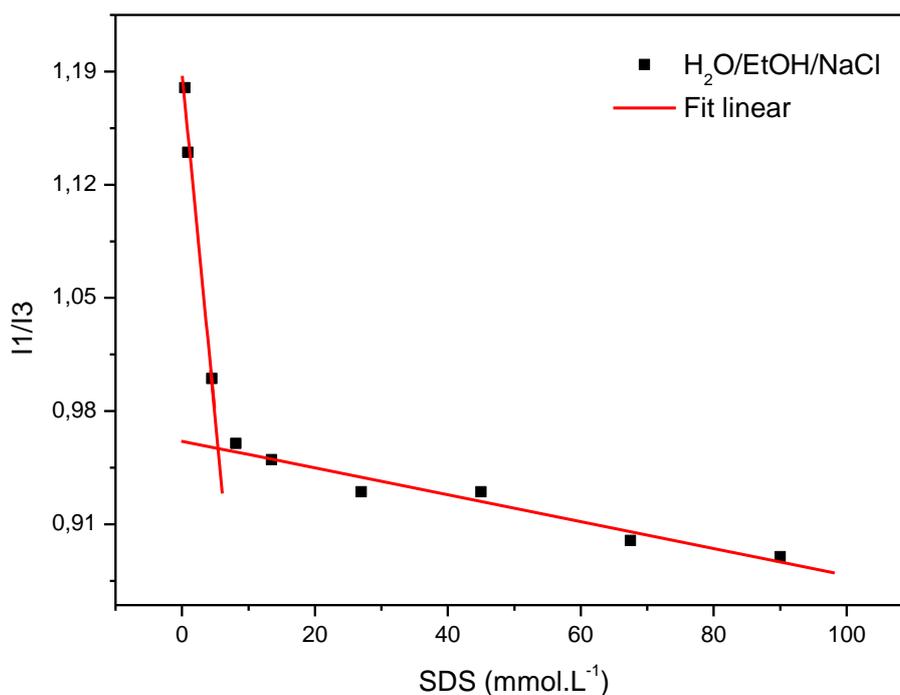


Figura 15: Razão I_1/I_3 do pireno em função da concentração de SDS na ausência do PTA.

Na **Figura 16** encontram-se os valores das razões das intensidades I_1/I_3 em função da concentração do surfactante SDS do sistema PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH.

Embora em todas as concentrações os valores da razão I_1/I_3 sejam menores que um, evidenciando a presença do pireno dentro das regiões micelares, observa-se um pequeno aumento desta razão com o acréscimo de SDS até a concentração de 13,5 mmol.L⁻¹ de SDS, onde passa por um patamar e então os valores de razão I_1/I_3 passam a reduzir. Esse comportamento pode ser provocado pela redução de intensidade de fluorescência, e portanto, de sensibilidade, nos sistemas contendo PTA. Uma explicação para o comportamento do sistema contendo ácido está na possível interação do pireno com o PTA. Em baixas concentrações de surfactante, o PTA encontra pouco surfactante disponível para interação e passa a absorver parte da radiação emitida pelo pireno, já a concentrações mais elevadas de SDS, a interação do surfactante via doação de densidade eletrônica do grupo sulfato para os orbitais d vazios do tungstênio ocorre até que todo o PTA tenha reagido, visto que sua concentração é constante, passando então a não mais interferir na fluorescência do pireno e as razões I_1/I_3 passam a diminuir como é esperado, pois com aumento da concentração do SDS um maior número de micelas com núcleos apolares estão disponíveis para abrigar as moléculas de pireno. Por este motivo não foi possível observar a cmc do sistema PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH.

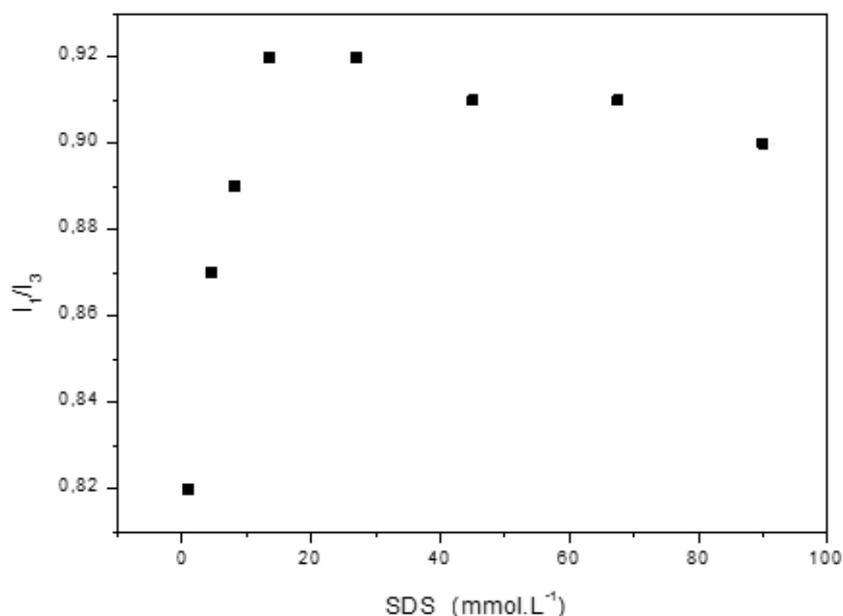


Figura 16: Razão I_1/I_3 do pireno em função da concentração de SDS para o sistema PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH.

Considerando os resultados de medidas de pH, condutividade e fluorescência podemos propor um modelo de interação entre surfactante e precursor, de acordo com a **Figura 17**.

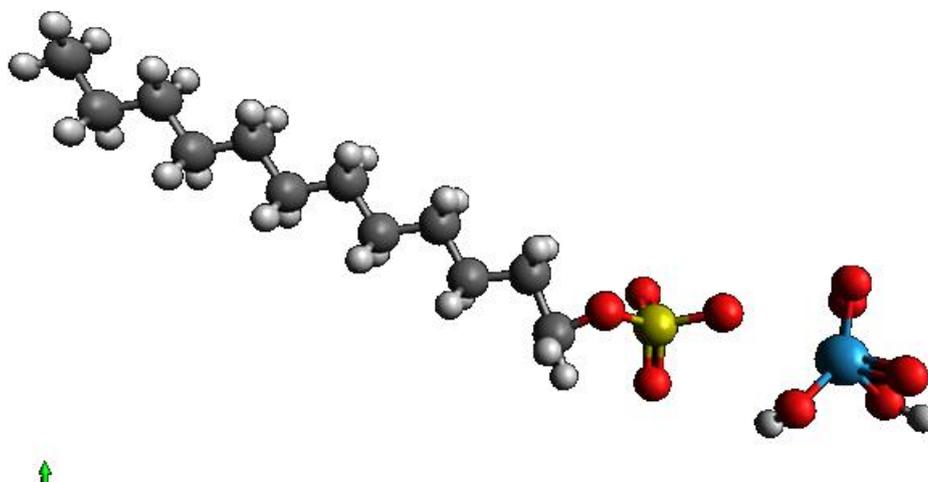


Figura 17: Representação esquemática da interação entre PTA e SDS. C: esferas pretas; H: esferas cinzas; O: esferas vermelhas; S: esferas enxofre; W: esfera azul.

As análises de espalhamento de luz dinâmico permitem, dentro do limite da técnica, caracterizar o tamanho das estruturas em meio aquoso.

Na **Figura 18**, está representada a curva de relaxação temporal e a distribuição de tamanho de partículas, constituída por vários picos correspondendo às diferentes populações de partículas em uma mesma amostra.

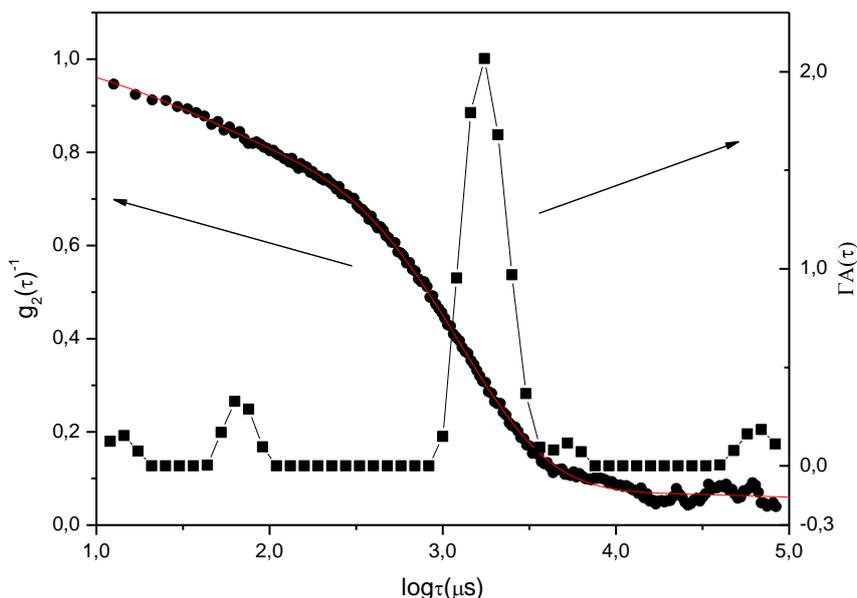


Figura 18: Curva de distribuição do tempo de relaxação $\log\tau(\mu\text{s}) \times \Gamma A(\tau)$ e da função de correlação $\log\tau(\mu\text{s}) \times g_2(\tau)^{-1}$ do sistema PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH na concentração de 18 mmol.L⁻¹ de SDS na temperatura de 25 °C.

Nos resultados seguintes, o tempo de relaxação foi convertida em distribuição de tamanho de agregado (nm) através das relações apresentadas abaixo [107].

O coeficiente de difusão (D) da partícula é dado através da relação da frequência de relaxação (Γ) pelo quadrado do vetor de espalhamento (q^2):

$$D = \frac{\Gamma}{q^2} \quad \text{eq. 16}$$

E o Raio hidrodinâmico:

$$Rh = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad \text{eq. 17}$$

onde: k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura na qual foi realizada a medida e η a viscosidade do solvente.

Substituindo a equação do coeficiente de difusão na equação do raio hidrodinâmico:

$$Rh = \frac{k_B T q^2}{6\pi\eta \Gamma} \quad \text{eq. 18}$$

Na **Figura 19** podemos observar o efeito da adição de PTA aos sistemas NaCl/SDS/H₂O/EtOH. Até a concentração de SDS de 36,0 mmol.L⁻¹ (**ver Anexo**) a adição de PTA causou o deslocamento no tamanho dos agregados para menores diâmetros. A partir de 45,0 mmol.L⁻¹ de SDS, este comportamento se inverte, e a adição de PTA aumenta o tamanho dos agregados. Uma provável causa para este comportamento é o aumento da força iônica do meio provocar segregação das partículas de SDS do meio aquoso e conseqüente incorporação às micelas.

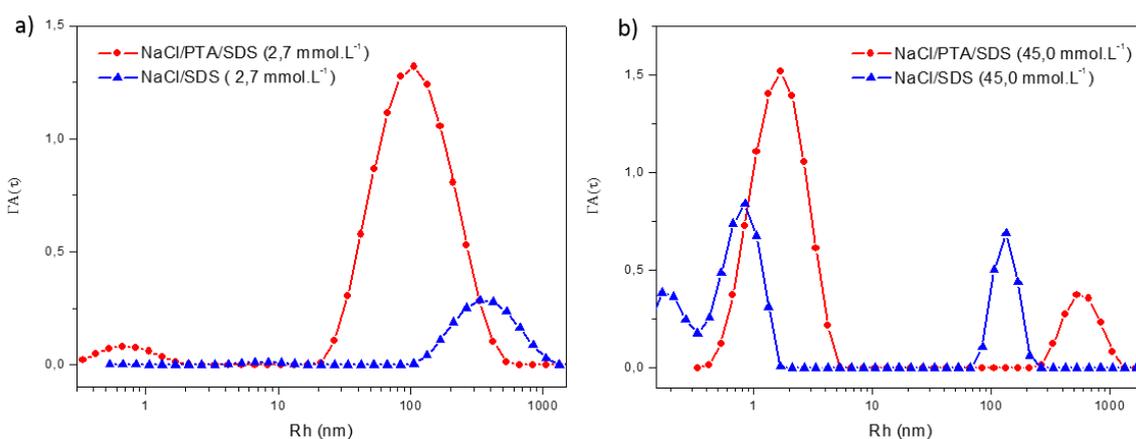


Figura 19: Distribuição de tamanho de partícula dos sistemas NaCl/SDS/H₂O/EtOH e PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH na temperatura de 25 °C a) SDS (2,7 mmol.L⁻¹), b) SDS (45,0 mmol.L⁻¹).

Na **Figura 19-a**, observa-se que abaixo da cmc no sistema contendo NaCl/SDS/H₂O/EtOH, ocorreu a formação de agregados. Considerando-se que a concentração do surfactante está abaixo da cmc (3,6 mmol.L⁻¹) pode ter havido um erro nesta determinação. Quanto às medidas de espalhamento de luz dos sistemas NaCl/SDS/H₂O/EtOH e PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH realizadas na temperatura de 50 °C (**Figura 20**), não foi possível observar uma regularidade na mudança no tamanho dos agregados com a adição de PTA.

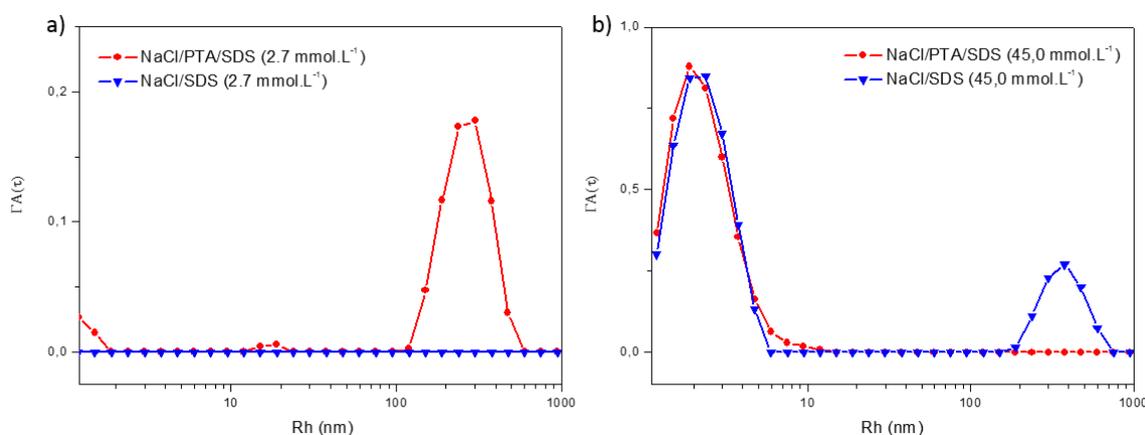


Figura 20: Distribuição de tamanho de partícula dos sistemas NaCl/SDS/H₂O/EtOH e PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH na temperatura de 50 °C a) SDS (2,7 mmol.L⁻¹), b) SDS (45,0 mmol.L⁻¹).

O efeito da temperatura foi investigado no sistema PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH, ficando claro que o aumento da temperatura aumenta o tamanho dos agregados, como pode ser verificado através do deslocamento da distribuição de tamanhos. As distribuições em todas as concentrações de surfactante encontram-se disponíveis no **Anexo 1**.

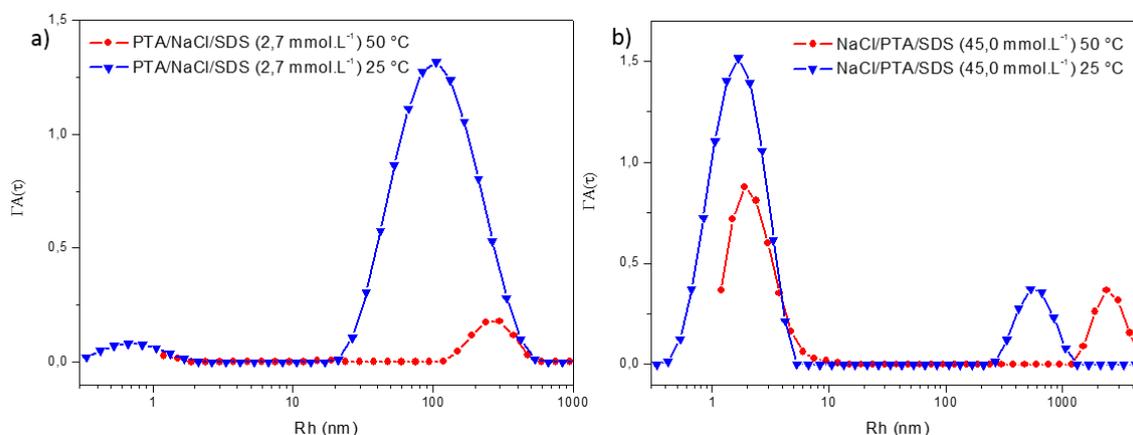


Figura 21: Distribuição de tamanho de partícula do sistema PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH nas temperaturas de 25 e 50 °C a) SDS (2,7 mmol.L⁻¹), b) SDS (45,0 mmol.L⁻¹).

Em todos os sistemas foi observado que o aumento da concentração do surfactante ocasionou redução do tamanho de agregados e um aumento na formação de micelas livres.

Os valores de raios hidrodinâmico menores do que 2 nm, não estão dentro do limite detectável pela técnica de espalhamento de luz dinâmica.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DA INTERAÇÃO DOS SISTEMAS PRECURSORES COM O SUBSTRATO DE SiO₂/Si

A interação do sistema precursor com o substrato SiO₂/Si foi avaliada por medidas de ângulo de contato que, juntamente com as medidas de tensão superficial, permitiram obter o trabalho de adesão entre os precursores e o substrato.

Devido à dificuldade de aderência da suspensão aquosa sem a presença do NaCl, à superfície de SiO₂/Si foi realizada a análise de ângulo de contato com o sistema precursor em diferentes concentrações de SDS na presença e ausência do NaCl.

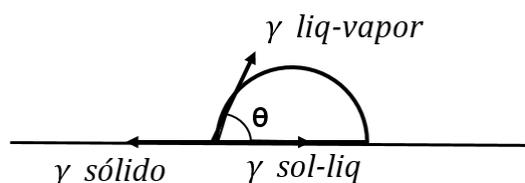


Figura 22: Definição do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície.

Maior redução do ângulo de contato foi causada quando o sal foi adicionado, como pode ser visto na **Figura 23**. Os valores de ângulo de contato encontram-se na **Tabela 8**.

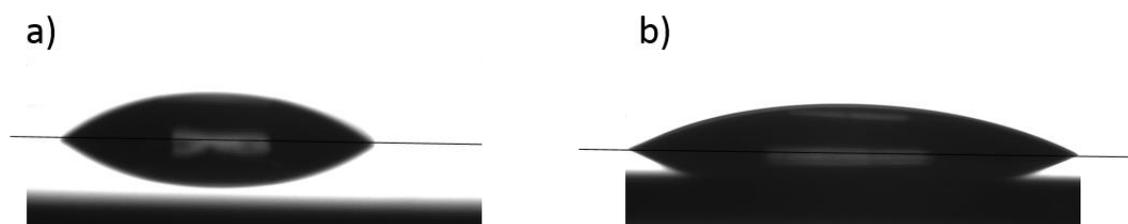


Figura 23: Imagens das gotas sobre substrato de SiO_2/Si : a) PTA/SDS/ H_2O /EtOH e b) PTA/NaCl/SDS/ H_2O /EtOH, ambas na concentração de $45,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ de SDS.

Tabela 8: Valores dos ângulos de contato obtidos com diferentes concentrações de SDS no sistema PTA/SDS/ H_2O /EtOH na ausência e presença de NaCl.

SDS (mmol.L^{-1})	0,9	13,5	27,0	45,0	90,0
θ (ausência de NaCl)	43,5	35,0	38,0	34,9	32,7
θ (presença de NaCl)	31,5	20,3	19,6	20,8	4,5

θ : ângulo de contato

Considerando que a gota do sistema precursor esteja em equilíbrio sobre o substrato, a equação de Young-Duprè permite calcular o trabalho de adesão:

$$W_a = \gamma_{LV} (\cos\theta + 1) \quad \text{eq. 19}$$

O trabalho de adesão foi calculado a partir dos resultados obtidos das análises de tensão superficial e ângulo de contato do sistema PTA/SDS/H₂O/EtOH na ausência e presença do NaCl (**Tabela 9**).

O trabalho de coesão é dado pela seguinte relação:

$$W_c = 2\gamma_{LV} \quad \text{eq. 20}$$

Sendo o coeficiente de espalhamento dado pelo trabalho de adesão menos o trabalho de coesão, temos:

$$S_e = W_a - 2\gamma_{LV} \quad \text{eq. 21}$$

Tabela 9: Trabalho de adesão superficial W_a (mN.m⁻¹) e coeficiente de espalhamento S_e das dispersões precursoras em diferentes concentrações de surfactante na ausência e presença de NaCl.

Concentração de SDS	(mmol.L ⁻¹)	0,900	13,5	27,0	45,0	90,0
Na ausência de NaCl	W_a (mN.m ⁻¹)	77,3	61,8	59,7	59,9	59,1
	S_e (mN.m ⁻¹)	-12,3	-6,2	-7,1	-5,9	-5,1
Na presença de NaCl	W_a (mN.m ⁻¹)	58,5	60,3	60,0	59,6	60,9
	S_e (mN.m ⁻¹)	-4,7	-2,1	-2,2	-2,2	-0,5

Como era esperado, houve aumento no coeficiente de espalhamento com o aumento da concentração de surfactante e também com a adição do NaCl, justificando o melhor recobrimento do sistema precursor sobre o substrato de SiO₂/Si.

4.3. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS FILMES DE ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO

Os filmes de óxido de tungstênio foram analisados através de microscopia eletrônica de varredura para investigar o efeito da concentração do SDS sobre a morfologia das estruturas formadas.

Na **Figura 24**, encontram-se as micrografias do substrato de SiO₂/Si com aumento de 5 e 50 mil vezes, para comparação com as imagens obtidas com o

sistema precursor. O óxido de silício forma estruturas granulares sobre a superfície do silício.

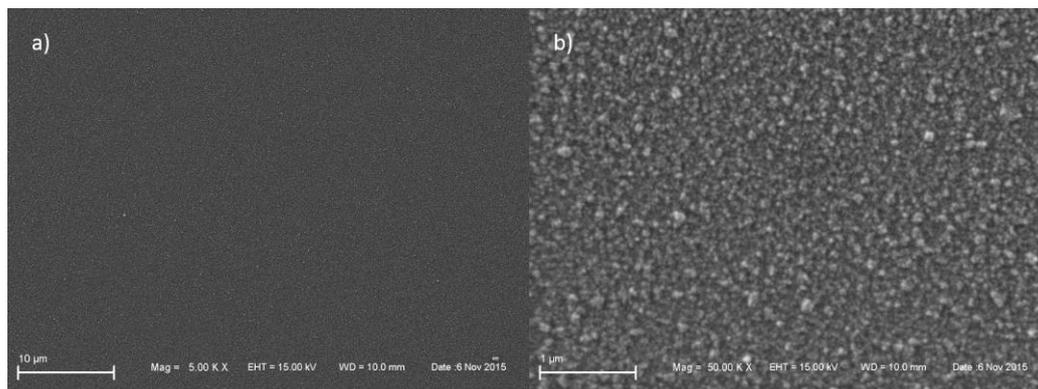


Figura 24: Micrografia do substrato de SiO₂/Si: a) 5 mil X, b) 50 mil X.

Micrografias dos filmes de óxido de tungstênio obtidas a partir do sistema PTA/SDS/H₂O/EtOH com aumento de 500 vezes podem ser observadas na **Figura 25**. As Figuras a e b possuem a mesma ampliação, porém estão localizadas em regiões diferentes do filme. Foi possível observar claramente que a cobertura do substrato não foi uniforme, ficando a maior parte deste sem a presença de filme.

Durante o processo de deposição foi verificado que, após a deposição por *spin coating*, a dispersão coalescia sobre o substrato, não formando uma camada homogênea de filme.

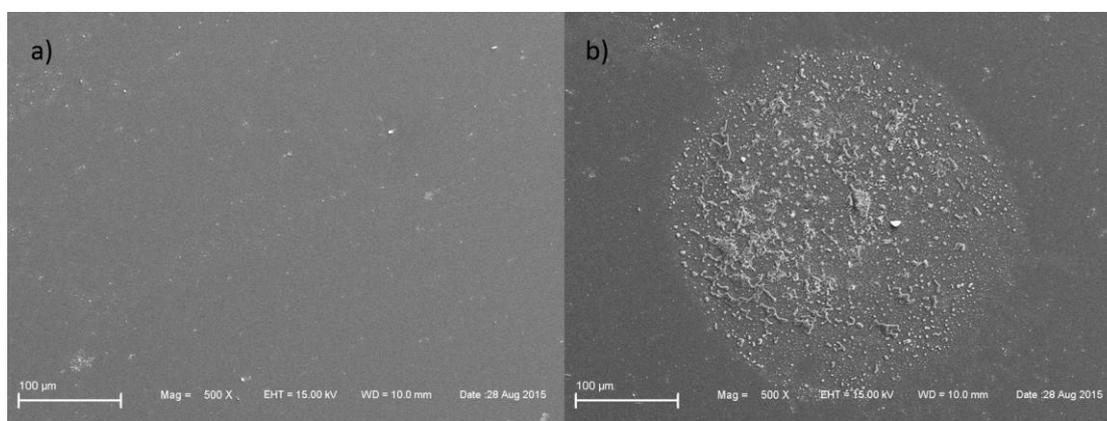


Figura 25: Micrografia dos filmes de óxido de tungstênio obtidos a partir do sistema PTA/SDS/H₂O/EtOH com a concentração de 90,0 mmol.L⁻¹ de SDS, ambos com ampliação de 500 X em diferentes regiões do filme.

Com a adição de NaCl ao sistema precursor, conforme previsto pelas medidas de ângulo de contato, facilitou o espalhamento da suspensão aquosa sobre o substrato, uma camada homogênea de filme cobrindo toda a superfície foi formada.

As micrografias abaixo foram obtidas dos filmes de óxido de tungstênio calcinados a 500 °C, preparados com diferentes concentrações de surfactante, antes da cmc (0,90 mmol.L⁻¹) e após a cmc (4,5-90,0 mmol.L⁻¹).

Na **Figura 26**, são apresentadas as micrografias dos filmes obtidos com a concentração de SDS de 0,90 mmol.L⁻¹. Na primeira imagem, com aumento de 500 vezes, observa-se algumas estruturas não definidas e em pequeno número, pois nessa concentração, a cmc ainda não havia sido alcançada. Com o maior aumento é possível observar partes descobertas do substrato, que apresenta estruturas com morfologia esférica. O tungstênio existente acaba por se aglomerar em algumas regiões do substrato formando os agregados.

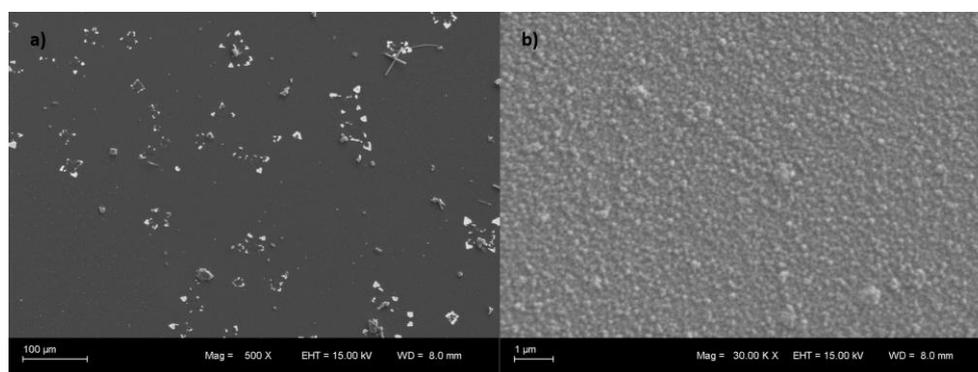


Figura 26: Micrografias dos filmes de óxido de tungstênio obtidos com a concentração 0,90 mmol.L⁻¹ de SDS (antes da cmc) em diferentes aumentos: a) 500 X e b) 30 mil X.

Os filmes obtidos com concentrações de SDS acima da cmc podem ser visualizados na **Figura 27** com um aumento de 500 X. A formação de agregados do surfactante SDS e a coordenação da cabeça aniônica do surfactante formada pelo íon sulfato ao metal tungstênio do PTA deu origem a estruturas fractais. O efeito do aumento da concentração a-d), pode ser notado pela diminuição no tamanho destas estruturas, sem perda na morfologia, e maior cobertura do substrato com o tungstênio na forma de “microárvores”.

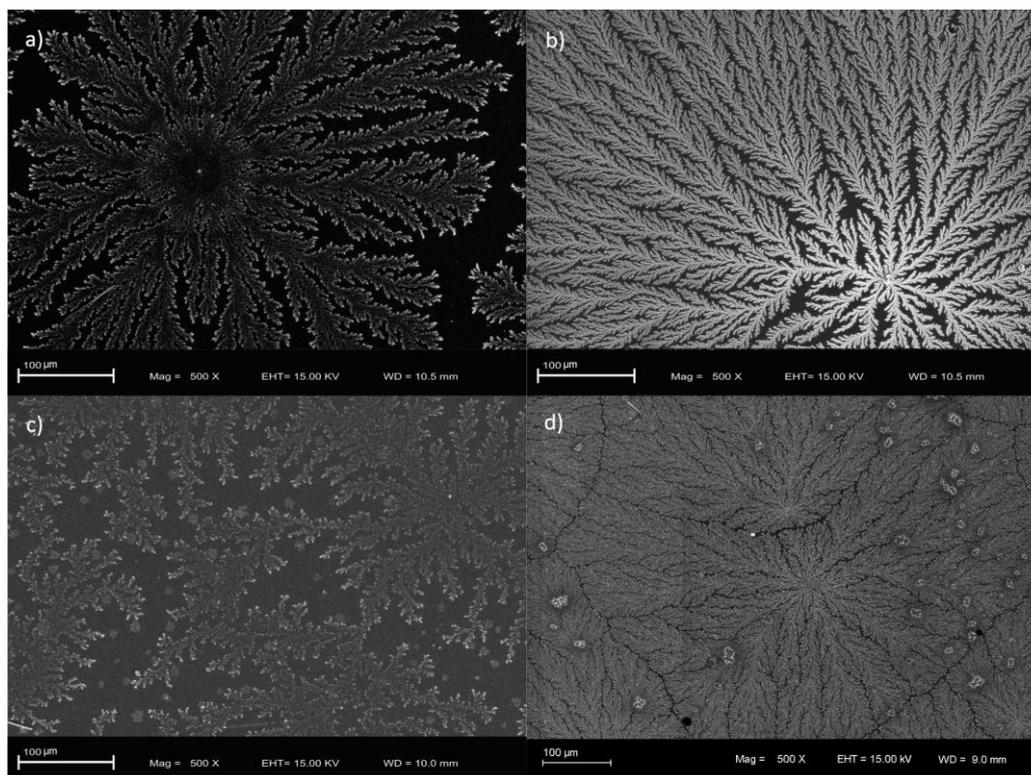


Figura 27: Micrografias dos filmes de óxido de tungstênio com aumento de 500 X obtidos com diferentes concentrações de SDS: a) 4,5 mmol.L⁻¹, b) 13,5 mmol.L⁻¹, c) 45,0 mmol.L⁻¹ e 90,0 mmol.L⁻¹.

Nas imagens com aumento de 30 mil vezes (**Figuras 28-31**), pode-se observar a formação de nanoesferas de óxido de tungstênio, que juntas, dão origem as microestruturas formadas pela ação do SDS.

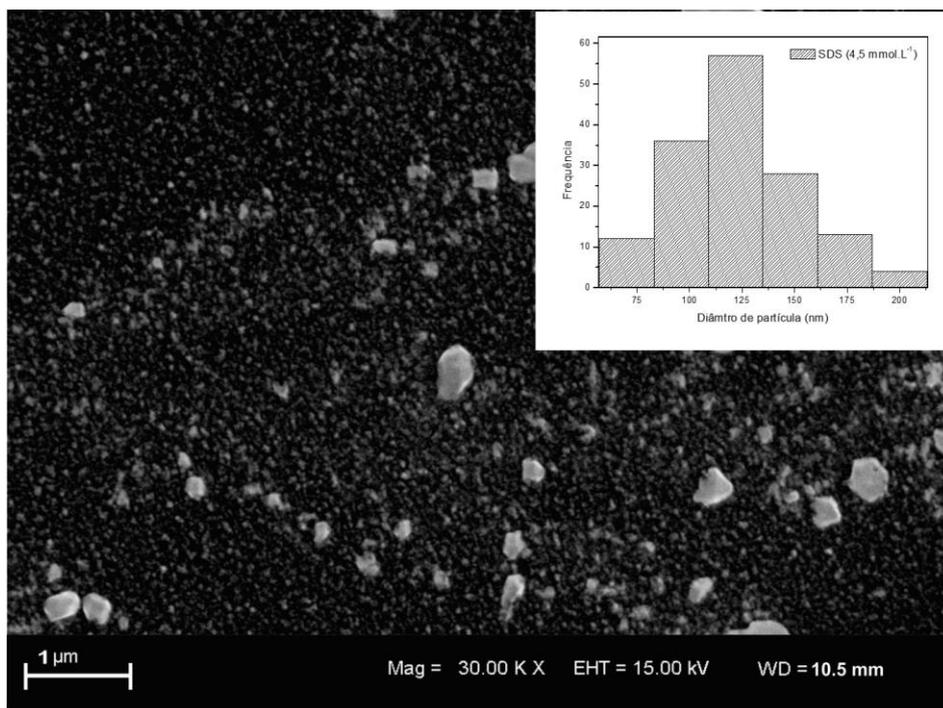


Figura 28: Micrografia do filme de óxido de tungstênio com aumento de 30 mil X obtido com a concentração de 4,5 mmol.L⁻¹. Enxerto: distribuição de tamanho de partícula.

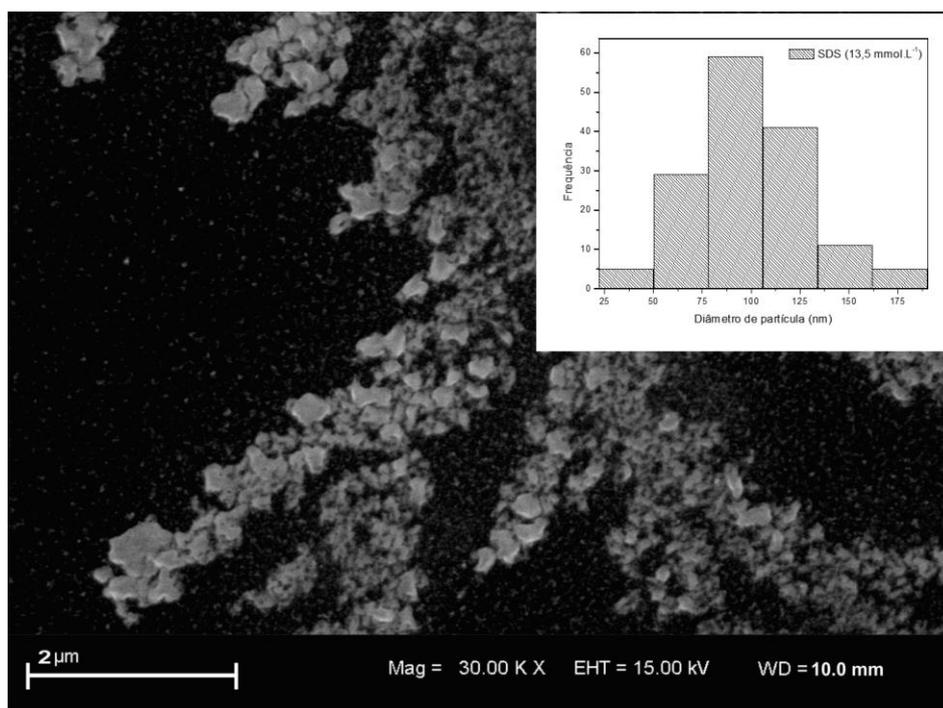


Figura 29: Micrografia do filme de óxido de tungstênio com aumento de 30 mil X obtido com a concentração de 13,5 mmol.L⁻¹. Enxerto: distribuição de tamanho de partícula.

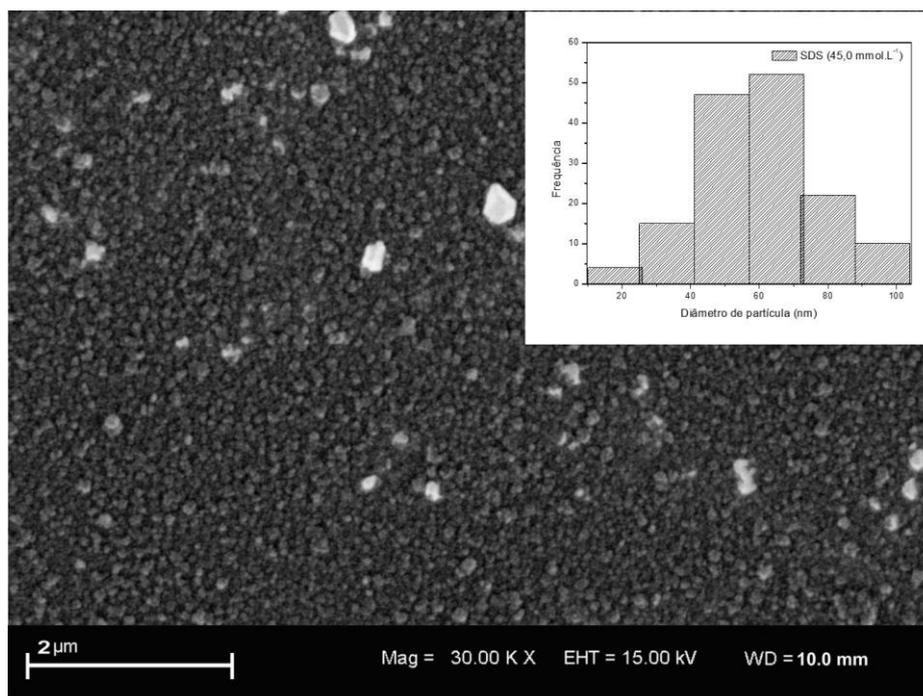


Figura 30: Micrografia do filme de óxido de tungstênio com aumento de 30 mil X obtido com a concentração de 45,0 mmol.L⁻¹. Enxerto: distribuição de tamanho de partícula.

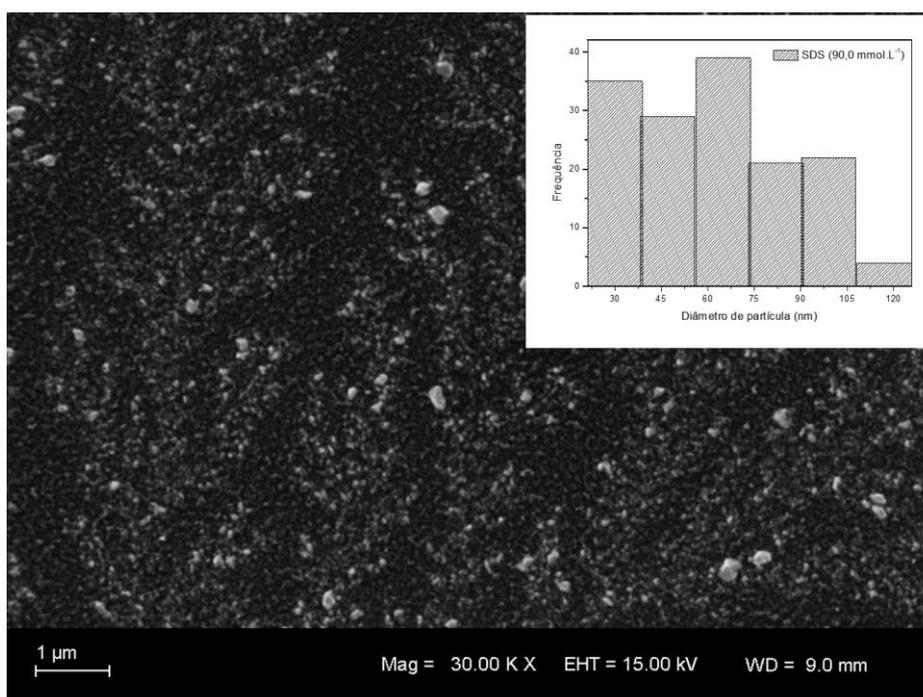


Figura 31: Micrografia do filme de óxido de tungstênio com aumento de 30 mil X obtido com a concentração de 90,0 mmol.L⁻¹. Enxerto: distribuição de tamanho de partícula.

A distribuição do diâmetro de partículas está representando como enxerto nas **Figuras (28-31)**, referentes as estruturas circulares visualizadas com a maior ampliação da imagem. Os valores calculados utilizando o programa “ImageJ” foram, respectivamente, 135 nm (SDS 4,5 mol.L⁻¹), 115 nm (SDS 13,5 mol.L⁻¹), 68 nm (SDS 45,0 mol.L⁻¹) e 72 nm (SDS 90,0 mol.L⁻¹). Com exceção ao pequeno aumento no diâmetro da partícula dos filmes obtidos com a maior concentração de surfactante, é possível verificar uma diminuição do diâmetro médio de partícula com o aumento da concentração do surfactante. O aumento na quantidade do agente estruturante gera um maior número de sítios para interação com o PTA, ocasionando a redução de tamanho observada nas estruturas. Na **Figura 32** encontra-se a distribuição do diâmetro de partícula em função da concentração de SDS, onde pode ser observado claramente este comportamento. Estes resultados corroboram àqueles obtidos através das medidas de espalhamento de luz.

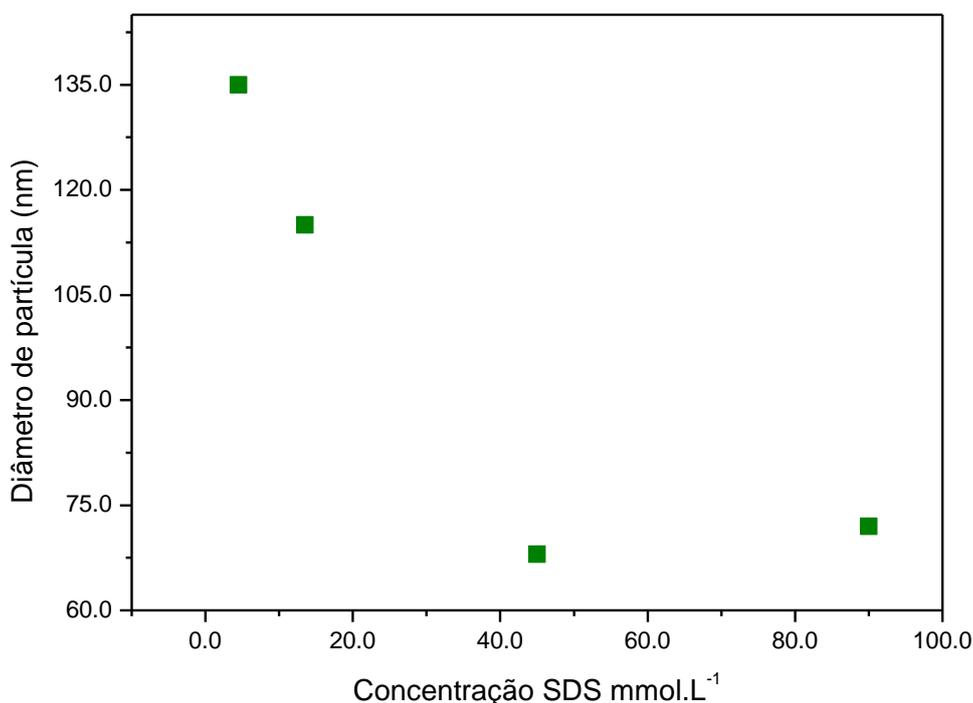


Figura 32: Diâmetro de partícula dos filmes de óxido de tungstênio em função da concentração do surfactante SDS.

As análises de espectroscopia Raman, feita na superfície do material e substrato, permitem identificar as principais estruturas formadas.

O espectro Raman referente ao substrato de SiO_2/Si encontra-se na **Figura 33**. As bandas características estão localizadas em 522 e 950 cm^{-1} [34, 108, 109].

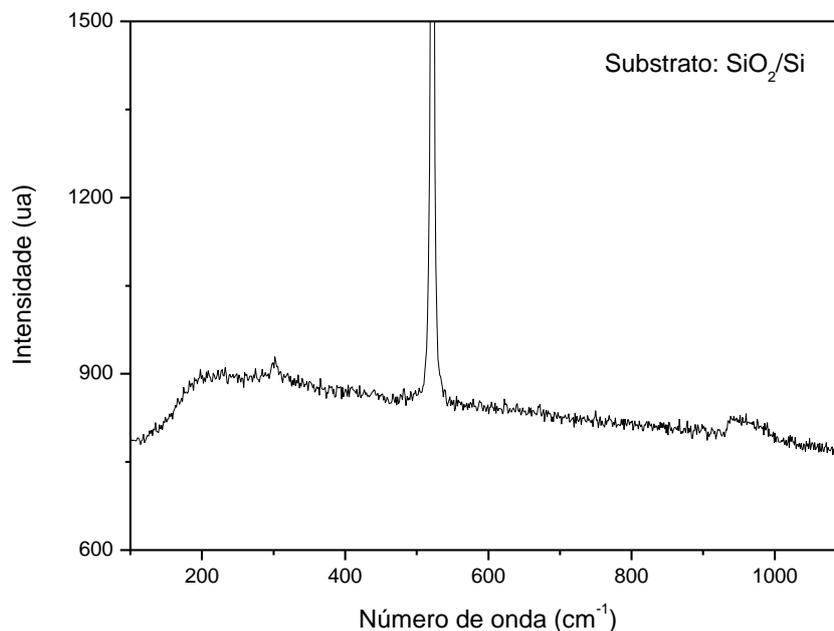


Figura 33: Espectro Raman para o substrato de SiO_2/Si .

Na **Figura 34**, encontram-se os espectros referentes aos filmes de óxido de tungstênio obtidos com as diferentes concentrações de surfactante. Comparando os espectros da **Figura 34** com o referente ao substrato é possível notar a redução na intensidade das bandas características do SiO_2/Si devido a camada de óxido de tungstênio depositada sobre o substrato. A banda em 950 cm^{-1} , contudo, teve um aumento em sua intensidade, pois essa banda corresponde também ao estiramento da ligação terminal $\text{W}^{\text{VI}+}=\text{O}$, observada em todas as concentrações de surfactante [110, 111, 112, 113].

A banda larga em 648 cm^{-1} , é atribuída ao estiramento da ligação O-W-O [114, 115]. A banda em 776 cm^{-1} , observada nas **Figuras 34 b) e d)** é característica da molécula de $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{WO}_3$ [116]. As bandas que aparecem abaixo de 200 cm^{-1} são características de vibrações de rede do óxido de tungstênio.

A diferença na intensidade em algumas bandas e até mesmo a existência de bandas não encontradas em todas as concentrações de surfactante, pode ser

atribuída à região do filme que foi analisada, pois dependendo da região a espessura pode variar, diferenciando-se nas diferentes regiões do filme.

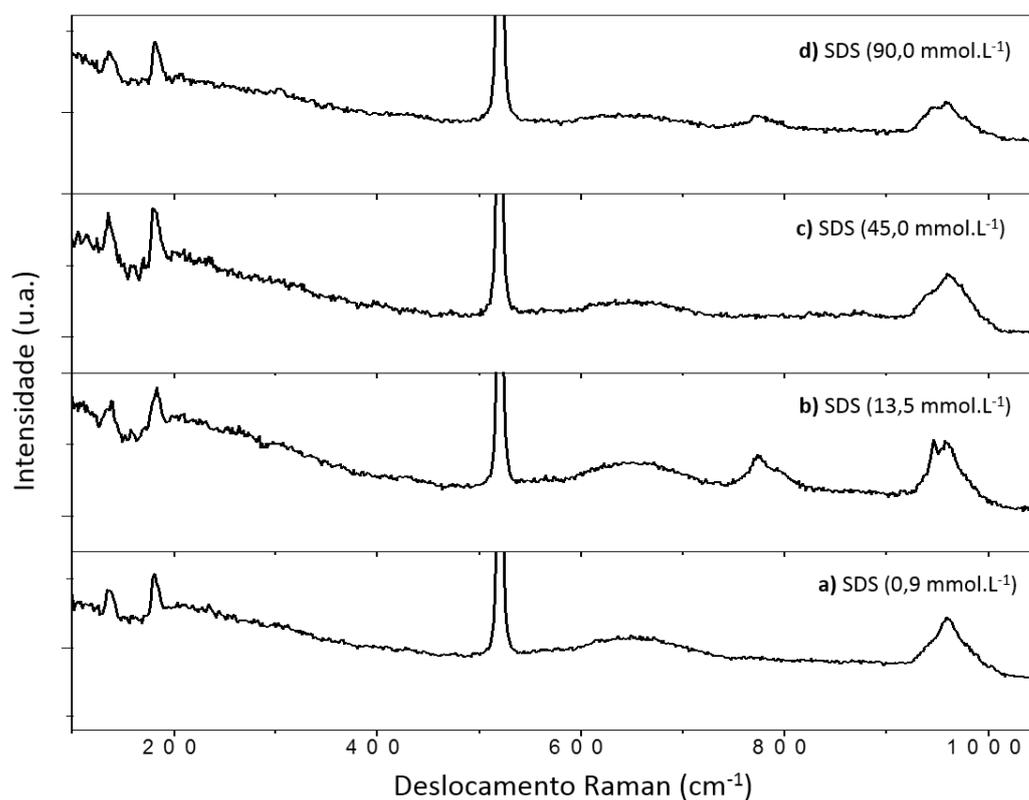


Figura 34: Espectros Raman dos filmes obtidos com diferentes concentrações de SDS: a) 0,90 mmol.L⁻¹; b) 13,5 mmol.L⁻¹; c) 45,0 mmol.L⁻¹ e d) 90,0 mmol.L⁻¹.

Observando os espectros Raman dos filmes cujo sistema precursor foi submetido à refluxo na temperatura de 60 °C (**Figura 35**), é possível notar o mesmo comportamento verificado naqueles cujo sistema precursor foi obtido na temperatura de 25 °C. Logo, a temperatura de 60 °C não modifica a estrutura final do produto.

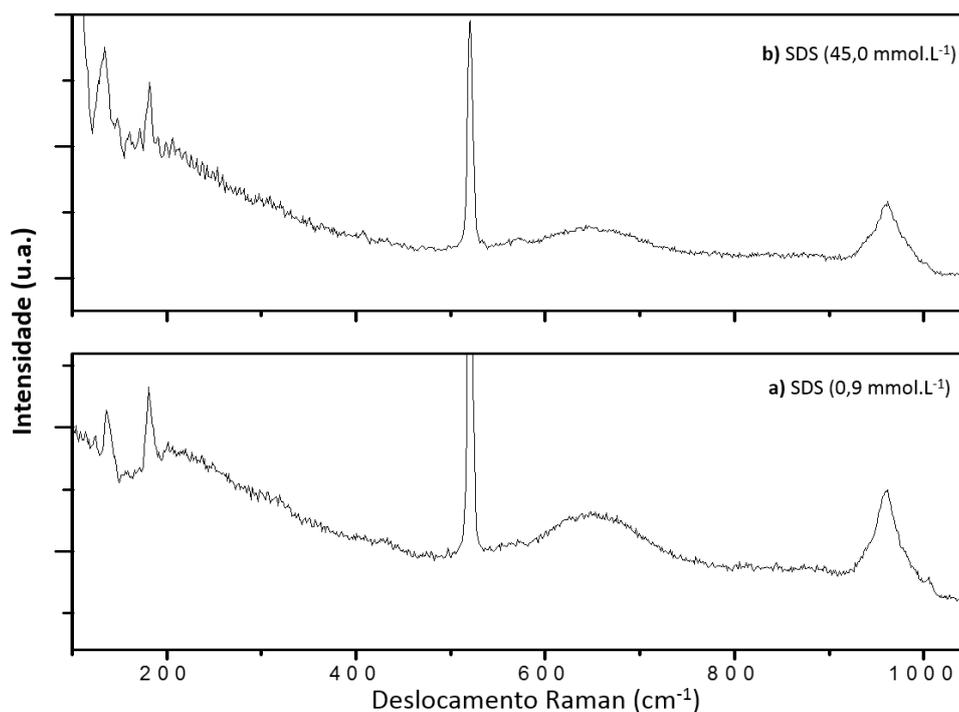


Figura 35: Espectro Raman dos filmes de WO_3 obtidos com as soluções precursoras refluxadas a $60\text{ }^\circ\text{C}$: a) SDS $0,90\text{ mmol.L}^{-1}$ e b) SDS $45,00\text{ mmol.L}^{-1}$.

As análises de Raios X foram realizadas nos filmes obtidos com o sistema PTA/NaCl/SDS/ H_2O /EtOH em 4 concentrações de SDS (**Figura 36**) caracterizar a estrutura cristalina dos filmes formados e para verificar se a concentração do surfactante teve influência sobre a estrutura cristalina dos filmes. Além disso, também foi investigado se a temperatura de processamento superior ($60\text{ }^\circ\text{C}$) influenciou na estrutura cristalina resultante. Nos filmes obtidos com o sistema precursor refluxado (**Figura 37**), duas concentrações foram analisadas.

Os filmes foram depositados sobre substrato de silício, nas análises de Raios X aparece um pico em 2θ próximo a 33° com alta e baixa intensidades, dependendo da amostra, que corresponde ao Si na fase cúbica (Si, JCPDS: 72-1088).

Nos difratogramas, a-d) foi encontrado uma mistura de tetratungstato de sódio com fase triclinica e óxido de tungstênio com fase ortorrômbica.

Assim como foi observado nas análises de espectroscopia Raman, não foi obtido apenas óxido de tungstênio como estrutura final, sendo o tetratungstato de sódio parte da composição do filme.

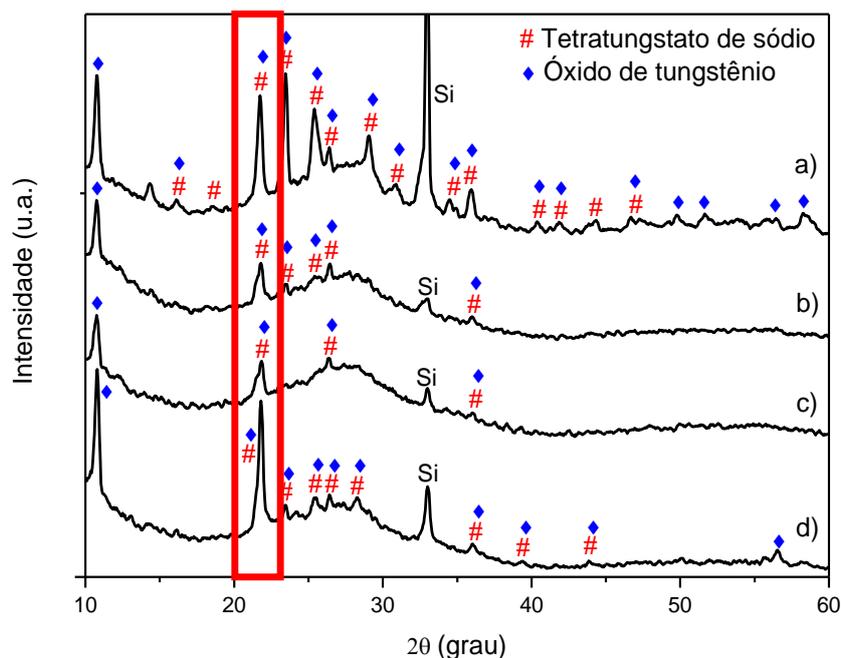


Figura 36: DRX dos filmes obtidos a partir do sistema PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH nas concentrações de SDS: a) 0,9 mmol.L⁻¹, b) 13,5 mmol.L⁻¹, c) 45,0 mmol.L⁻¹ e d) 90,0 mmol.L⁻¹.

Nos difratogramas obtidos com o sistema precursor refluxado (**Figura 37**) foi também encontrada uma mistura de tetratungstato de sódio com fase triclinica e óxido de tungstênio com fase ortorrômbica. Em todos os difratogramas foi observada também a presença de fase amorfa.

Através da análise dos difratogramas, constatou-se que a concentração do surfactante não teve influência sobre a estruturação das fases cristalinas dos filmes obtidos.

O tamanho do cristal foi calculado através da equação de Scherrer utilizando o pico de maior intensidade de cada amostra.

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{eq. 22}$$

onde d é o tamanho do cristal, $k = 0,9$, $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 0,1542 \text{ nm}$, θ é a metade do ângulo de Bragg e β é a contribuição dada pelo tamanho do cristalito à largura a meia-altura do pico de difração correspondente em radianos.

O tamanho dos cristalitos calculados para as estruturas de óxido de tungstênio e tetratungstato de sódio, (**Figura 36**) em ordem crescente da concentração de surfactante utilizada na preparação do sistema precursor foram respectivamente, 22,5 nm, 16,2 nm, 14,5 nm e 23,1 nm. Para os cristalitos obtidos a partir do sistema

submetido ao tratamento de refluxo (**Figura 37**) os valores foram 8,1 nm e 12,6 nm para concentrações crescentes de surfactante, respectivamente.

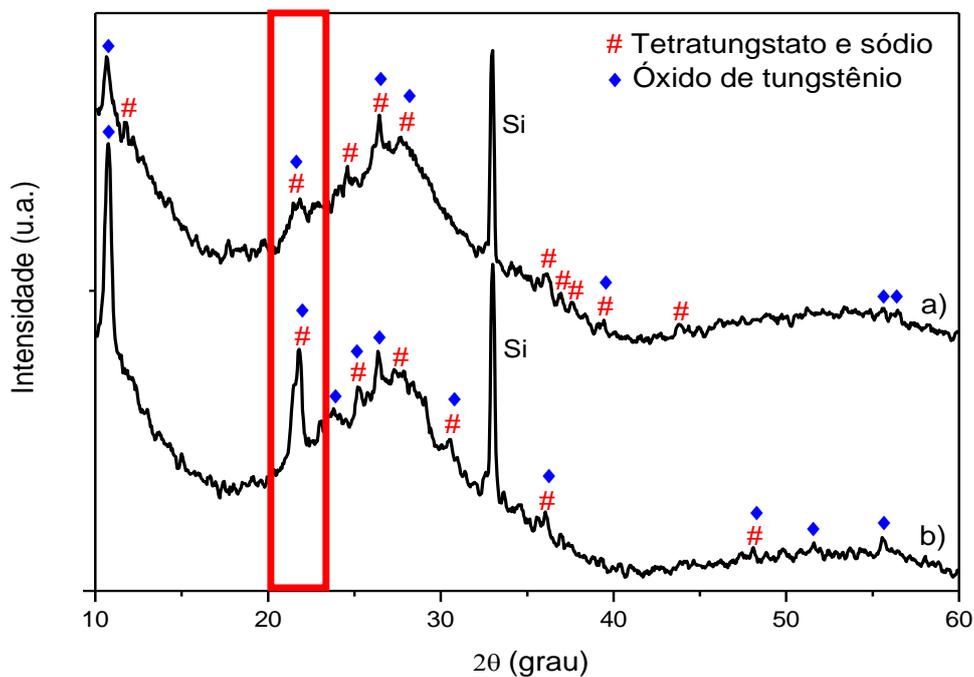


Figura 37: DRX dos filmes obtidos a partir do sistema preparado sob refluxo PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH nas concentrações de SDS: a) 0,9 mmol.L⁻¹ e b) 45,0 mmol.L⁻¹.

5. CONCLUSÃO

A partir dos estudos em fase aquosa, foi constatado a redução do valor da concentração micelar crítica (cmc) do sistema contendo PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH, em relação ao sistema SDS/H₂O. A redução na cmc é consequência da diminuição da hidratação do surfactante que ocorre devido à diminuição do tamanho da dupla camada elétrica na parte polar do surfactante com a adição dos eletrólitos. A diminuição da dupla camada favorece as interações de curto alcance. O PTA é um ácido fraco, que normalmente é insolúvel em água, podendo ser estabilizado em solução NaCl/EtOH/água/SDS.

Os resultados das medidas de fluorescência do pireno, que mostraram aumento da intensidade com o aumento da concentração do surfactante, juntamente com os resultados das medidas de pH e condutividade, permitem afirmar que o SDS estabiliza os orbitais d do átomo de tungstênio promovendo a fixação do precursor na parte externa das micelas. Esse resultado mostrou também que o PTA pode ser usado como um supressor de fluorescência.

Os dados de espalhamento de luz (DLS) comprovam a existência de diferentes populações de partículas, como pode ser observado também nas diferentes distribuições de tamanho das análises de micrografia. As medidas de DLS realizadas na temperatura de 50 °C quando comparadas aquelas a 25 °C revelam o deslocamento das populações de agregados para valores de maior dimensão com o aumento da temperatura. Contudo, essa análise permite observar apenas uma janela de tamanho de partículas e percebemos que, durante a análise, populações maiores de agregados foram formadas.

Filmes com estruturas fractais milimétricas foram obtidos em todas as concentrações do surfactante SDS acima da cmc. Estas estruturas tiveram uma diminuição em seu tamanho com aumento da concentração do SDS, sem perda na morfologia. Com maior aumento das micrografias foi possível visualizar sobre o substrato a formação de estruturas esféricas, os diâmetros médios destas estruturas também tiveram redução com o incremento de surfactante.

Os filmes obtidos depois da calcinação apresentaram uma mistura de tetratungstato de sódio com fase triclinica e óxido de tungstênio com fase ortorrômbica, não houve mudança de fase cristalina com a mudança da concentração

do surfactante, a presença de fase amorfa foi observada nos filmes. O diâmetro médio de cristal variou entre 8,1 e 23,1 nm. O tratamento realizado em meio ácido para remoção do NaCl não foi eficiente, pois foi constatado ainda a presença de tetratungstato de sódio na composição dos filmes.

Diante dos resultados obtidos neste trabalho, é possível afirmar que os objetivos propostos para esta dissertação foram alcançados. Foi possível compreender os processos de interação que ocorrem em meio aquoso correlacionando-os entre si e assim entender melhor o sistema estudado antes e depois da obtenção dos filmes contendo óxido de tungstênio e tetratungstato de sódio.

6. PROPOSTA DE CONTINUIDADE

Várias direções podem ser seguidas a partir deste trabalho.

Quanto aos estudos em fase aquosa:

- As interações entre as espécies poderiam ser estudadas por ressonância magnética de prótons em água deuterada e etanol deuterado;
- Realizar um acompanhamento das medidas de espalhamento de luz no tempo desde o instante inicial da obtenção da mistura para acompanhar a cinética dos processos de agregação;
- Investigar o efeito da temperatura nos sistemas e obter ΔH e ΔS .

Quanto aos filmes obtidos poderão ser investigadas:

- Caracterizar a lixiviação para que seja usado em meio aquoso como fotocatalisador;
- Realização de ensaios fotocatalíticos na degradação de compostos orgânicos.

7. REFERÊNCIAS

1. Deng, J.; Gu, M.; Di, J.; Electrochromic properties of WO₃ thin film onto gold nanoparticles modified indium tin oxide electrodes. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, 5903-5907.
2. Liu, X.; Wang, F.; Wang, Q.; Nanostructure-based WO₃ photoanodes for photoelectrochemical water splitting. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 7894-7911.
3. Zheng, H.; et al.; Nanoporous WO₃ from anodized RF sputtered tungsten thin films. *Electrochem. Commun.* **2009**, 11, 768-771.
4. Baeck, S. H.; et al. Enhancement of photocatalytic and Electrochromic Properties of Electrochemically Fabricated Mesoporous WO₃ Thin Films. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1269-1273.
5. Kim, H.; Senthil, K.; Yong, K.; Photoelectrochemical and photocatalytic properties of tungsten oxide nanorods grown by thermal evaporation. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, 120, 452-455.
6. Rajagopal, S.; et al.; Controlled Growth of WO₃ Nanostructures with Three Different Morphologies and Their Structural, Optical, and Photodecomposition Studies. *Nanoscale Res. Lett.* **2009**, 4, 8-14.
7. Huang, K.; et al.; Controllable synthesis of hexagonal WO₃ nanostructures and their application in lithium batteries. *J. Phys. D-Appl. Phys.* **2008**, 41, 155417-155420.
8. Sungpanich, J.; Thongtem, T.; Thongtem, S.; Fabrication of WO₃ nanofibers by high voltage electrospinning. *Mater. Lett.* **2011**, 65, 3000-3004.
9. Li J.; et al.; In-situ growth of pine-needle-like tungsten oxide nanowire arrays on carbon nanofibers. *Mater. Lett.* **2013**, 99, 131-133.
10. Tonga, P. V.; et al.; Diameter controlled synthesis of tungsten oxide nanorod bundles for highly sensitive NO₂ gas sensors. *Sens. Actuator B-Chem.* **2013**, 183, 372-380.
11. Nguyena, T. A.; et al.; Polycrystalline tungsten oxide nanofibers for gas-sensing applications. *Sens. Actuator B-Chem.* **2011**, 160, 549-554.
12. Yan, J.; et al.; Tungsten Oxide Single Crystal Nanosheets for Enhanced Multichannel Solar Light Harvesting. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 1580-1586.
13. Fabra, M. G.; et al.; Continuous flow synthesis of tungsten oxide (WO₃) nanoplates from tungsten (VI) ethoxide. *Chem. Eng. J.* **2013**, 226, 22-29.

14. Stoycheva, T.; et al.; Micromachined gas sensors based on tungsten oxide nanoneedles directly integrated via aerosol assisted CVD. *Sens. Actuator B-Chem.* **2014**, 198, 210-218.
15. Stankova, M.; et al.; Influence of the annealing and operating temperatures on the gas-sensing properties of rf sputtered WO₃ thin-film sensors. *Sens. Actuator B-Chem.* **2005**, 105, 271-277.
16. Evecan, D.; Gurcuoglu, O.; Zayim, E. O.; Electrochromic device application of tungsten oxide film with polymer electrolytes. *Microelectron. Eng.* **2014**, 128, 42-47.
17. Costa, N. B. D.; et al.; Tungsten oxide thin films obtained by anodisation in low electrolyte concentration. *Thin Solid Films.* **2015**, 578, 124-132.
18. Sungpanich, J.; Thongtem, T.; Thongtem, S.; Large-scale synthesis of WO₃ nanoplates by a microwave-hydrothermal method. *Ceram. Int.* **2012**, 38, 1051-1055.
19. Wu, C. L.; et al.; Electrochromic properties of nanostructured tungsten oxide films prepared by surfactant-assisted sol-gel process. *Surf. Coat. Technol.* **2013**, 231, 403-407.
20. Hemati, A.; et al.; GasochromictungstenoxidefilmswithPdCl₂ solution asan aqueous Hydrogencatalyst A. Hemati. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2013**, 108, 105-112.
21. Wang, W.; Pang, Y.; Hodgson, S. N. B.; On key factors for the fabrication of mesoporous tungsten oxide films from tungstic acid. *J Sol-Gel Sci Technol.* **2011**, 58, 135-141.
22. Yang, B; et al.; Tungsten Trioxide Films with Controlled Morphology and Strong Photocatalytic Activity via a Simple Sol-Gel Route. *Catal Lett.* **2007**, 118, 280-284.
23. Zheng, F.; et al.; Effects of morphology, size and crystallinity on the electrochromic properties of nanostructured WO₃ films. *Cryst. Eng. Comm.* **2015**, 17, 5440-5450.
24. More, A. J.; et al.; Electrodeposition of nano-granular tungsten oxide thin films for smart window application. *Mater. Lett.* **2014**, 134, 298-301.
25. Kukkola, J.; et al.; Gas sensors based on anodic tungsten oxide. *Sens. Actuator B-Chem.* **2011**, 153, 293-300.
26. Hieu, N. V.; et al.; A morphological control of tungsten oxide nanowires by thermal evaporation method for sub-ppm NO₂ gas sensor application. *Sens. Actuator B-Chem.* **2012**, 171-172, 760-768.
27. Szilágyi, I. M.; et al.; Preparation of hexagonal WO₃ from hexagonal ammonium tungsten bronze for sensing NH₃. *Mater. Res. Bull.* **2009**, 44, 505-508.

28. Sui, C.; et al. Fabrication of tungsten oxide microfibers with photocatalytic activity by electrospinning from PVA/H₃PW₁₂O₄₀ gel. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, 8600-8604.
29. Vogt, T.; Woodward, P. M.; Hunter, B. A.; The High-Temperature Phases of WO₃. *J. Solid State Chem.* **1999**, 144, 209-215.
30. Zheng, H.; et al.; Nanostructured Tungsten Oxide – Properties, Synthesis, and Applications. *Adv. Funct. Mater.* 2011, 21, 2175-2196.
31. Gerand, B.; et al.; Structural Study of a New Hexagonal Form of Tungsten Trioxide. *J. Solid State Chem.* **1979**, 29,429-434.
32. Balaji, S.; et al.; Hexagonal Tungsten Oxide Based Electrochromic Devices: Spectroscopic Evidence for the Li Ion Occupancy of Four-Coordinated Square Windows. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 1381-1389.
33. Kuti, L. M; Bhella, S. S.; Thangadurai, V; Revisiting Tungsten Trioxide Hydrates (TTHs) Synthesis - Is There Anything New? *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 6804-6811.
34. Corrêa, D. S.; et al.; Tungsten Oxide Thin Films Grown by Thermal Evaporation with High Resistance to Leaching *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, 25, 822-830.
35. Arcos, T; et al.; Influence of process parameters on the crystallinity, morphology and composition of tungsten oxide-based thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition *Thin Solid Films.* **2012**, 522, 11-16.
36. Bertus, L. M.; Enesca, A.; Duta, A.; Influence of spray pyrolysis deposition parameters on the optoelectronic properties of WO₃ thin films. *Thin Solid Films.* **2012**, 520, 4282-4290.
37. Bertus, L. M.; et al.; Synthesis and characterization of WO₃ thin films by surfactant assisted spray pyrolysis for electrochromic applications. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, 140, 49-59.
38. Bertus, L. M.; Duta, A.; Synthesis of WO₃ thin films by surfactant mediated spray pyrolysis. *Ceram. Int.* **2012**, 38, 2873-2882.
39. Kim, C. Y.; et al.; WO₃ thin film coating from H₂O-controlled peroxotungstic acid and its electrochromic properties. *J. Sol-Gel Sci Technol.* **2010**, 53, 176-183.
40. Işık, D.; Ak, M.; Durucan, C.; Structural, electrochemical and optical comparisons of tungsten oxide coatings derived from tungsten powder-based sols. *Thin Solid Films.* **2009**, 518, 104-111.
41. Alfaya, A. A. S.; Kubota, L. T.; A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Quim. Nova.* **2002**, 25, 835-841.

42. Wu, C. L.; et al.; Annealing induced structural evolution and electrochromic properties of nanostructured tungsten oxide films. *Thin Solid Films*. **2013**, 549, 258-262.
43. Memar, A.; Phan, C. M.; Tade, M. O.; Controlling particle size and photoelectrochemical properties of nanostructured WO₃ with surfactants. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 305, 760-767.
44. Kharade, R. R.; et al.; Novel microwave assisted sol-gel synthesis (MW-SGS) and electrochromic performance of petal like h-WO₃ thin films. *Mater. Res. Bull.* **2012**, 47, 1787-1793.
45. Kharade, R. R.; et al.; Synthesis and characterization of chemically grown electrochromic tungsten oxide. *J Sol-Gel Sci Technol.* **2010**, 56, 177-183.
46. Papynov, E. K.; et al.; Peculiarities of formation of phase composition, porous structure, and catalytic properties of tungsten oxide-based macroporous materials fabricated by sol-gel synthesis. *Mater. Charact.* **2014**, 88, 42-51.
47. Lai, W.H.; et al.; Effect of copolymer and additive concentrations on the behaviors of mesoporous tungsten oxide. *J. Alloy. Compd.* **2005**, 396, 295-301.
48. Djaoued, Y.; et al.; Synthesis and Characterization of Macroporous Tungsten Oxide Films for Electrochromic Application. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, 28, 235-244.
49. Kaper, H.; et al.; Ionic liquid- and surfactant-controlled crystallization of WO₃ films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 18138-18145.
50. Zhao, Z. G.; Miyauchi, M. J. Shape Modulation of Tungstic Acid and Tungsten Oxide Hollow Structures *Phys. Chem. C.* **2009**, 113, 6539-6546.
51. Sone, B. T.; et al.; Synthesis and structural characterization of tungsten trioxide nanoplatelet-containing thin films prepared by Aqueous Chemical Growth. *Thin Solid Films.* **2012**, 522, 164-170.
52. D'Arienzo, M.; et al.; Macroporous WO₃ Thin Films Active in NH₃ Sensing: Role of the Hosted Cr Isolated Centers and Pt Nanoclusters. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5296-5304.
53. Leftheriotis, G.; et al.; Structural and electrochemical properties of opaque sol-gel deposited WO₃ layers. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, 218, 275-280.
54. Wang, W.; Pang, Y.; Hodgson, S. N. B.; Preparation, characterisation and electrochromic property of mesostructured tungsten oxide films via a surfactant templated sol-gel process from tungstic acid. *J Sol-Gel Sci Technol.* **2010**, 54, 19-28.

55. Ahmadi, M.; et al.; WO₃ nano-ribbons: their phase transformation from tungstite (WO₃H₂O) to tungsten oxide (WO₃). *J Mater Sci.* **2014**, 49, 5899-5909.
56. Patil, V. B.; et al.; Oxalic acid induced hydrothermal synthesis of single crystalline tungsten oxide nanorods. *J. Alloy. Compd.* **2014**, 590, 283-288.
57. Aveston, J.; Hydrolysis of Tungsten(VI) : Ultracentrifugation, Acidity Measurements, and Raman Spectra of Polytungstates. *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 981-986.
58. Pecquenard, B.; et al.; Structure of Hydrated Tungsten Peroxides [WO₂(O₂)H₂O]_nH₂O. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1882-1888.
59. Hepel, M.; Redmond, H; Large cation model of dissociative reduction of electrochromic WO_{3-x} films. *Cent. Eur. J. Chem.* **2009**, 7, 234-245.
60. Zou, B.; et al.; Tungsten Oxide and Polyaniline Composite Fabricated by Surfactant-Templated Electrodeposition and Its Use in Supercapacitors. *J. Nanomater.* **2014**, 2014, 1-9.
61. Moraes, S. L.; Rezende, M. O. R.; Determinação da concentração micelar crítica de ácidos húmicos por medidas de condutividade e espectroscopia. *Quim. Nova.* **2004**, 27, 701-705.
62. Pelizzeiti, E.; pramauro, E.; Analytical applications of organized molecular assemblies. *Anal. Chim. Acta.* **1986**, 169, 1-29.
63. Maniasso, N.; Ambientes micelares em química analítica. *Quim. Nova.* **2001**, 24, 87-93.
64. Mishra, M.; et al.; Basics and Potential Applications of Surfactants – A Review. *Int. J. Pharm. Tech Research.* **2009**, 1, 1354-1365.
65. Salmaoui, S.; et al.; Hexagonal hydrated tungsten oxide nanomaterials: Hydrothermalsynthesis and electrochemical properties. *Electrochim. Acta.* **2013**, 108, 634-643.
66. Javadian, S.; et al.; Determination of the physico-chemical parameters and aggregation number of surfactant in micelles in binary alcohol–water mixtures. *J. Mol. Liq.* **2008**, 137, 74-79.
67. Motin, M. A.; Mia, M. A. H.; Islam, A. K. M. N.; Thermodynamic properties of Sodium Dodecyl Sulfate aqueous solutions with Methanol, Ethanol, n-Propanol and iso-Propanol at different temperatures. *J. Saudi Chem. Soc.* **2015**, 19, 172-180.
68. Banipal, T. S.; Kaur, H.; Banipal, P. K.; Investigations on micellization and surface properties of sodium dodecyl sulfate in aqueous solutions of triflupromazine hydrochloride at different temperatures. *J. Mol. Liq.* **2016**, 218, 112-119.

69. Imperatore, R.; et al.; Effects of Salts on the Micellization of a Short-Tailed Nonionic Ethoxylated Surfactant: An Intradiffusion Study. *J Solut. Chem.* **2014**, 43, 227-239.
70. Liu, J.; Zhang, X.; Zhang, H.; Water/AOT/IPM/alcohol reverse microemulsions: Influence of salts and nonionic surfactants on structure and percolation behavior. *J. Chem. Thermodyn.* **2014**, 72, 1-8.
71. Zhuo, Y.; et al.; Surfactant-assisted synthesis of Ag nanostructures and their self-assembled films on copper and aluminum substrate. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, 10395-10401.
72. Ming, H.; et al.; Surfactant-Assisted Synthesis of Fe₂O₃ Nanoparticles and F-Doped Carbon Modification toward an Improved Fe₃O₄@CF_x/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Battery. *Appl. Mater. Interfaces.* **2014**, 6, 15499-15509.
73. Shukla, S.; et al. Surfactant functionalized tungsten oxide nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Chem. Eng. J.* **2016**, 288, 423-431.
74. Dalavi, D. S.; et al.; Efficient maximization of coloration by modification in morphology of electrodeposited NiO thin films prepared with different surfactants. *J. Solid State Electrochem.* **2012**, 16, 253-263.
75. Yang, Y.; et al.; Controllable Morphology and Conductivity of Electrodeposited Cu₂O Thin Film: Effect of Surfactants. *Appl. Mater. Interfaces.* **2014**, 6, 22534-22543.
76. Quintana, A.; et. al.; Structurally and mechanically tunable molybdenum oxide films and patterned submicrometer structures by electrodeposition. *Electrochim. Acta.* **2015**, 173, 705-714.
77. Ge. S.; et al.; Self-assembled flower-like antimony trioxide microstructures with high infrared reflectance performance. *J. Solid State Chem.* **2013**, 200, 136-142.
78. Anas, S.; et al.; Microwave accelerated synthesis of zinc oxide nanoplates and their enhanced photocatalytic activity under UV and solar illuminations. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 355, 98-103.
79. Sharma, S.K.; Morphology dependent dye-sensitized solar cell properties of nanocrystalline zinc oxide thin films. *J. Alloy. Compd.* **2011**, 509, 2127-2131.
80. Spataru, T.; et al.; Role of surfactant-mediated electrodeposited titanium oxide substrate in improving electrocatalytic features of supported platinum particles. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 288, 660-665.
81. Darkins, R; et al.; Adhesion of Sodium Dodecyl Sulfate Surfactant Monolayers with TiO₂ (Rutile and Anatase) Surfaces. *Langmuir.* **2013**, 29, 11609-11614.

82. Enesca, A.; Andronic, L.; Duta, A.; The influence of surfactants on the crystalline structure, electrical and photocatalytic properties of hybrid multi-structured (SnO_2 , TiO_2 and WO_3) thin films. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, 258, 4339-4346.
83. Deepa, M.; et al.; Nanostructured mesoporous tungsten oxide films with fast kinetics for electrochromic smart Windows. *Nanotechnology.* **2006**, 17, 2625-2630.
84. Razzaghi, F.; et. al.; Ion intercalation dynamics of electrosynthesized mesoporous WO_3 thin films studied by multi-scale coupled electrogravimetric methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 14773-14787.
85. Deepa, M.; Srivastava, A. K.; Agnihotry, S. A.; Influence of annealing on electrochromic performance of template assisted, electrochemically grown, nanostructured assembly of tungsten oxide. *Acta Mater.* **2006**, 54, 4583-4595.
86. Salmaoui, S.; Sediri, F.; Large-scale synthesis and electrochemical properties of hydrated tungsten trioxide-based hierarchical microstructures. *J. Alloy. Compd.* **2016**, 661, 82-91.
87. Kharade, R. R.; et al.; Synthesis and electrochromic application of surfactants tailored WO_3 nanostructures. *Opt. Mater.* **2011**, 34, 322-326.
88. Wang, C.; et al.; Hierarchical flower-like WO_3 nanostructures and their gas sensing properties. *Sens. Actuator B-Chem.* **2014**, 204, 224-230.
89. Abazari, R.; Sanati, S.; Room temperature synthesis of tungsten (VI) tri-oxide nanoparticles with one-pot multi-component reaction in emulsion nanoreactors stabilized by aerosol-OT. *Mater. Lett.* **2013**, 107, 329-332.
90. Mane, A. T.; et al.; Synthesis and structural, morphological, compositional, optical and electrical properties of DBSA-doped PPy- WO_3 nanocomposites. *Prog. Org. Coat.* **2015**, 87, 88-94.
91. Mane, A. T.; Navale, S. T.; Patil, V. B.; Room temperature NO_2 gas sensing properties of DBSA doped PPy- WO_3 hybrid nanocomposite sensor. *Org. Electron.* **2015**, 19, 15-25.
92. Mane, A. T.; et al.; Nitrogen dioxide (NO_2) sensing performance of p-polypyrrole/n-tungsten oxide hybrid nanocomposites at room temperature. *Org. Electron.* **2015**, 16, 195-204.
93. Lide, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, Copyright CRC Press LLC, Nova York, **2005**, p. 1276.
94. Villetti, M. A.; et al.; Physicochemical Properties of Methylcellulose and Dodecyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Medium. *J. Phys. Chem. B.* **2011**, 115, 5868-5876.

95. Carpena, P.; et al.; Problems Associated with the Treatment of Conductivity Concentration Data in Surfactant Solutions: Simulations and Experiments. *Langmuir*. **2002**, 18, 6054-6058.
96. Ali, A.; Ansari, N. H.; Studies on the Effect of Amino Acids/Peptide on Micellization of SDS at Different Temperatures. *J. Surfact. Deterg.* **2010**, 13, 441-449.
97. Banipal, T. S.; et al.; Effect of Head Groups, Temperature, and Polymer Concentration on Surfactant—Polymer Interactions. *J. Surfact. Deterg.* **2014**, 17, 1181-1191.
98. Bhardwaj, V.; et al.; Thermodynamic, FTIR, ¹H-NMR, and acoustic studies of butylated hydroxyanisole and sodium dodecyl sulfate in ethanol, water rich and ethanol rich solutions. *J. Mol. Liq.* **2013**, 180, 192-199.
99. Naskar, B.; Dey, A.; Moulik, S. P.; Counter-ion Effect on Micellization of Ionic Surfactants: A Comprehensive Understanding with Two Representatives, Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) and Dodecyltrimethylammonium Bromide (DTAB). *J Surfact Deterg*, **2013**, 16, 785-794.
100. Ray, G. B.; et al. Self-Aggregation of Alkyltrimethylammonium Bromides (C₁₀⁺, C₂₁⁺, C₁₄⁺, and C₁₆TAB) and Their Binary Mixtures in Aqueous Medium: A Critical and Comprehensive Assessment of Interfacial Behavior and Bulk Properties with Reference to Two Types of Micelle Formation. *Langmuir*. **2005**, 21, 10958-10967.
101. Yu, Y. X.; Gao, G. H.; Li, Y. G.; Surface tension for aqueous electrolyte solutions by the modified mean spherical approximation. *Fluid Phase Equilib.* **2000**, 173, 23-38.
102. Nakajima, A. Effects of Isomeric Solvents on Vibronic Band Intensities in Fluorescence Spectrum of Pyrene. *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, 61, 467-469.
103. Van, D. D. A.; et al.; Nanosecond time-resolved fluorescence spectroscopy in the physical chemistry laboratory: Formation of the pyrene excimer in solution. *J. Chem. Educ.* **1998**, 75, 615-620.
104. Turro, N. J.; et al.; Surface and Bulk Interactions of Ionic and Nonionic Surfactants. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 288-291.
105. Aguiar, J.; et al.; On the determination of the critical micelle concentration by the pyrene 1:3 ratio method. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 258, 116-122.
106. Mitsionis, A. I.; Vaimakis, T. C.; Estimation of AOT and SDS CMC in a methanol using conductometry, viscometry and pyrene fluorescence spectroscopy methods. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 547, 110-113.
107. Yue, H.; Guo, P.; Guo, R.; Phase Behavior and Structure Properties of the Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)/Brij 30/Water System. *J. Chem. Eng. Data.* **2009**, 54, 2923-2929.

108. Mollick, S. A.; et al.; Synthesis of SiGe layered structure in single crystalline Ge substrate by low energy Si ion implantation. *Vacuum*. **2014**, 101, 387-393.
109. Zhang, P.; et al.; Interface state-related linear and nonlinear optical properties of nanocrystalline Si/SiO₂ multilayers. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 292, 262-266.
110. Gotic, M.; et al.; Synthesis of tungsten trioxide hydrates and their structural properties. *Mater. Sci. Eng. B77*. **2000**, B77, 193-201.
111. Ramana, C. V.; et al; Structural Stability and Phase Transitions in WO₃ Thin Films. *J. Phys. Chem. B*. **2006**, 110, 10430-10435.
112. Lee, S. H.; et al.; Raman spectroscopic studies of gasochromic α -WO₃ thin films. *Electrochim. Acta*. **2001**, 46, 1995-1999.
113. Hsieh, Y. T.; et al.; Growth and optical properties of uniform tungsten oxide nanowire bundles via a two-step heating process by thermal evaporation. *Thin Solid Films*. **2010**, 519, 1668-1672.
114. Szilágyi, I. M.; et. al.; WO₃ photocatalysts: Influence of structure and composition. *J. Catal.* **2012**, 294, 119-127.
115. Santato, C.; et al.; Crystallographically Oriented Mesoporous WO₃ Films: Synthesis, Characterization, and Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10639-10649.
116. Schofield, K.; A New Method to Minimize High-Temperature Corrosion Resulting from Alkali Sulfate and Chloride Deposition in Combustion Systems. I. Tungsten Salts. *Energy Fuels*. **2003**, 17, 191-203.
117. Israelachvili, J. N. Intermolecular and Surface Forces, 2^o edição; Academic Press, San Diego, **1992**, p. 366-394.

8. ANEXOS

Tabela A1: Raios hidrodinâmicos (Rh) dos agregados do sistema NaCl/SDS/H₂O/EtOH obtidos a partir das medidas de DLS na temperatura de 25° C.

SDS (mol L ⁻¹)	Rh (nm) Distribuição 1	Rh (nm) Distribuição 2	Rh (nm) Distribuição 3
9.00.x10 ⁻⁴		57.44 ± 0.87	746.27 ± 0.68
2.70x 10 ⁻³	8.62 ± 0.29		384.76 ± 0.20
4.50x10 ⁻³			577.37 ± 0.88
6.30x10 ⁻³			
8.10x10 ⁻³	4.05 ± 0.33	41.19 ± 0.67	343.41 ± 0.70
11.70x10 ⁻³	3.24 ± 0.62		105.03 ± 0.74
			488.04 ± 0.64
13.50x10 ⁻³	3.53 ± 0.52		364.30 ± 0.75
18.00x10 ⁻³	3.16 ± 0.24	58.86 ± 0.48	
27.00x10 ⁻³			676.13 ± 0.06
36.00x10 ⁻³	2.79 ± 0.31	58.93 ± 0.46	470.15 ± 0.51
45.00x10 ⁻³			151.91 ± 0.46
67.50x10 ⁻³			186.01 ± 0.30
90.00x10 ⁻³			

Tabela A2: Raios hidrodinâmicos (Rh) dos agregados do sistema NaCl/SDS/H₂O/EtOH obtidos a partir das medidas de DLS na temperatura de 50° C.

Concentração SDS mol L ⁻¹	Raio hidrodinâmico (nm) Distribuição 1	Raio hidrodinâmico (nm) Distribuição 2	Raio hidrodinâmico (nm) Distribuição 3
9.00 x 10 ⁻⁴	6.68 ± 1.04		134.46 ± 0.98
2.70x 10 ⁻³			
4.50x10 ⁻³			
6.30x10 ⁻³			330.47 ± 1.14
8.10x10 ⁻³		75.99 ± 0.53	513.08 ± 0.37
11.70x10 ⁻³	2.13 ± 0.46	55.49 ± 0.88	346.38 ± 0.82
13.50x10 ⁻³			466.20 ± 0.24
18.00x10 ⁻³			117.69 ± 0.55
27.00x10 ⁻³		31.87 ± 0.28	207.30 ± 0.07
			305.34 ± 0.15
36.00x10 ⁻³		56.59 ± 0.87	446.03 ± 0.56
45.00x10 ⁻³			232.88 ± 0.36
67.50x10 ⁻³		62.58 ± 0.29	
90.00x10 ⁻³			411.52 ± 0.50

Tabela A3: Raios hidrodinâmicos (Rh) dos agregados do sistema PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH/SDS obtidos a partir das medidas de DLS na temperatura de 25° C.

Concentração SDS mol L ⁻¹	Raio hidrodinâmico (nm) Distribuição 1	Raio hidrodinâmico (nm) Distribuição 2	Raio hidrodinâmico (nm) Distribuição 3
9.00x10 ⁻⁴		118.88 ± 0.32	
2.70x 10 ⁻³			
4.50x10 ⁻³		85.98 ± 0.15	
6.30x10 ⁻³		92.25 ± 0.23	
8.10x10 ⁻³	2.87 ± 0.50		160.95 ± 0.40
11.70x10 ⁻³		49.14 ± 0.42	320.92 ± 0.37
13.50x10 ⁻³	3.01 ± 0.33		177.94 ± 0.26
18.00x10 ⁻³	3.35 ± 0.47		194.74 ± 0.30
			198.85 ± 0.28
			809.72 ± 0.62
27.00x10 ⁻³	3.39 ± 0.51		210.22 ± 0.55
36.00x10 ⁻³	3.24 ± 0.45		243.07 ± 0.42
45.00x10 ⁻³			650.19 ± 0.31
67.50x10 ⁻³	2.82 ± 0.87		190.48 ± 0.62
90.00x10 ⁻³			429.18 ± 0.42

Tabela A4: Raios hidrodinâmicos (Rh) dos agregados do sistema PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH obtidos a partir das medidas de DLS na temperatura de 50° C.

Concentração SDS mol L ⁻¹	Raio hidrodinâmico (nm) Distribuição 1	Raio hidrodinâmico (nm) Distribuição 2	Raio hidrodinâmico (nm) Distribuição 3
9.00x10 ⁻⁴		97.75 ± 0.65	
2.70x 10 ⁻³		11.28 ± 0.87	167.00 ± 0.33
4.50x10 ⁻³			122.08 ± 0.60
			928.50 ± 0.51
6.30x10 ⁻³		99.50 ± 0.29	286.12 ± 0.09
			552.18 ± 0.20
8.10x10 ⁻³			211.55 ± 1.02
11.70x10 ⁻³	3.08 ± 0.51		874.13 ± 0.51
13.50x10 ⁻³	4.15 ± 0.41		265.82 ± 0.37
18.00x10 ⁻³			162.73 ± 0.16
			315.96 ± 0.08
27.00x10 ⁻³	2.06 ± 0.25	70.03 ± 0.48	377.93 ± 0.34
36.00x10 ⁻³			308.17 ± 0.28
45.00x10 ⁻³			
67.50x10 ⁻³	2.56 ± 0.37		260.28 ± 0.34
90.00x10 ⁻³			

Tabela A5: Raios hidrodinâmicos (Rh) dos agregados do sistema PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH obtido sob refluxo a 60 °C a partir das medidas de DLS na temperatura de 25° C e 50° C.

Concentração SDS mol L ⁻¹	Raio hidrodinâmico (nm) Distribuição 1	Raio hidrodinâmico (nm) Distribuição 2	Raio hidrodinâmico (nm) Distribuição 3
25 °C			
9.00.x10 ⁻⁴		20.08 ± 2.82	
4.50x10 ⁻³	5.2 ± 0.27	78.25 ± 0.30	
18.00x10 ⁻³	2.34 ± 0.16		100.99 ± 0.17
4.50x10 ⁻³	3.20 ± 0.32		136.82 ± 0.28
50 °C			
9.00.x10 ⁻⁴			123.62 ± 0.60
4.50x10 ⁻³		14.60 ± 0.36	245.04 ± 0.38
18.00x10 ⁻³			111.22 ± 0.26
4.50x10 ⁻³			137.85 ± 0.36

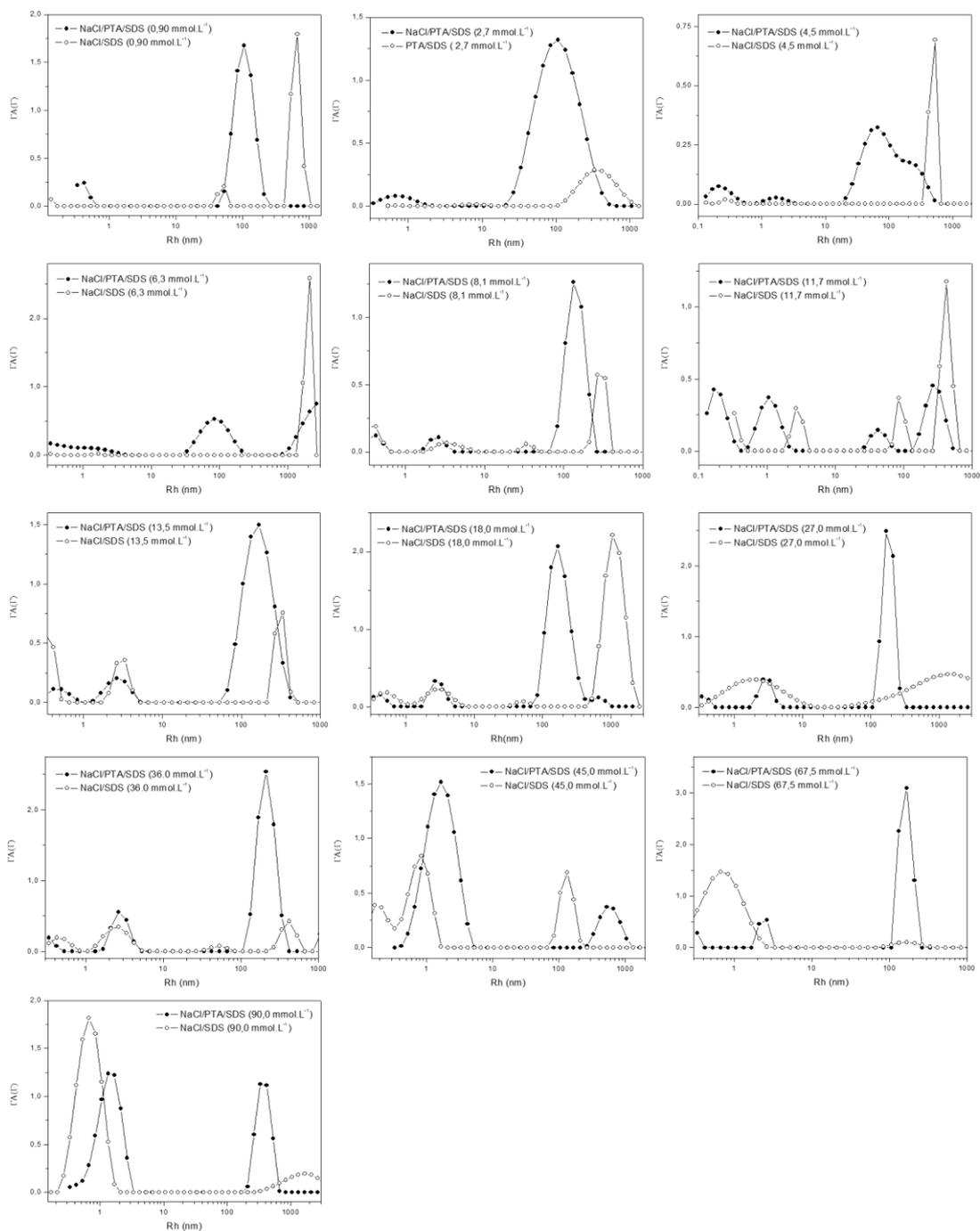


Figura A638: Distribuição do tamanho de agregado do sistema NaCl/SDS/H₂O/EtOH na presença e na ausência de PTA na temperatura de 25 °C

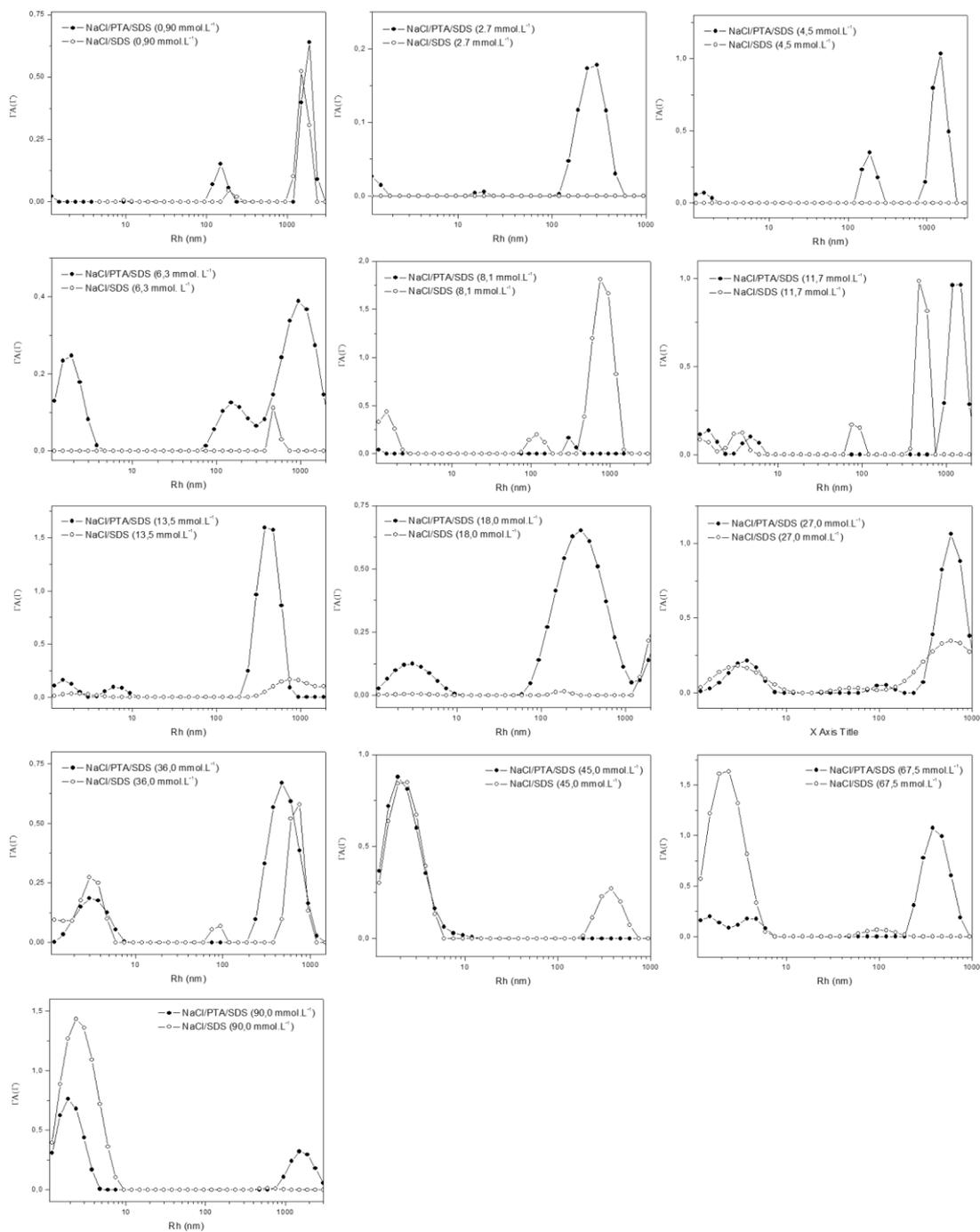


Figura A7: Distribuição do tamanho de agregado do sistema NaCl/SDS/H₂O/EtOH na presença e na ausência de PTA na temperatura de 50 °C

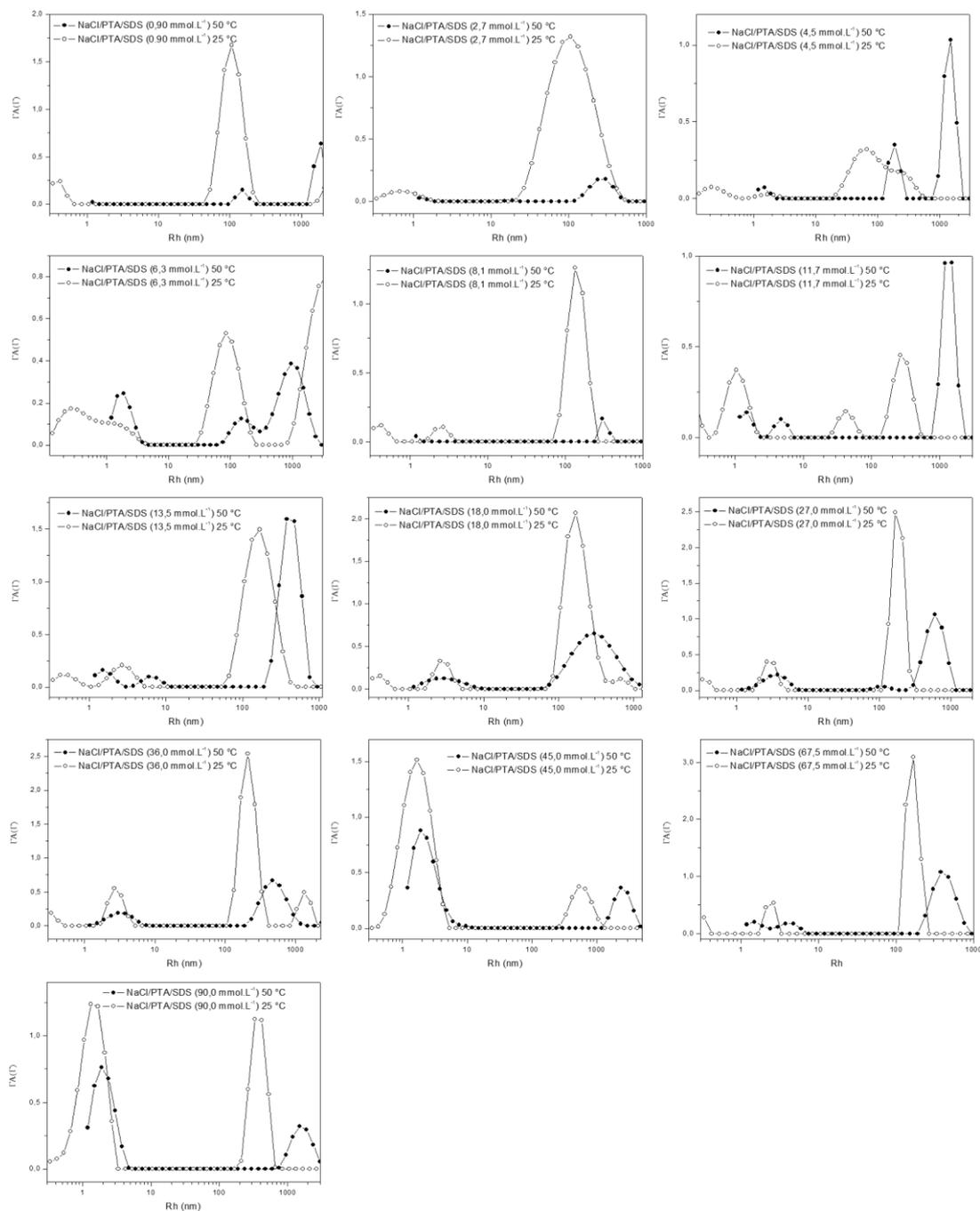


Figura 39: Distribuição do tamanho de agregados do sistema PTA/NaCl/SDS/H₂O/EtOH nas temperaturas de 25 °C e 50 °C.