

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

***“PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DO
CuMoO₄”***

Valdemir dos Santos

São Carlos – SP
2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DO CuMoO_4 ”

Valdemir dos Santos*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências, área de concentração Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo da Silva

*** Empregado CLT (Angelus Indústria de produtos Odontológicos S/A)**

São Carlos – SP
2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S237pf

Santos, Valdemir dos.

Propriedades fotoluminescentes do CuMoO_4 / Valdemir dos Santos. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
91 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Físico-química. 2. Potencial zeta. 3. Hidrotérmico
Microondas. 4. Pentaquocobre II. 5. Ordem-desordem
estrutural. I. Título.

CDD: 541.3 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato **Valdemir dos Santos**, realizada em 19 de dezembro de 2011:*



Prof. Dr. Elson Longo da Silva



Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho



Prof. Dr. Mario Cilense



Dr. Carlos Alberto Alves Cairo



Prof. Dr. Máximo Siu Li

“A ordem é o prazer da razão, mas a desordem é a delícia da imaginação”

André Malraux (1901-1976).

Escritor e político Francês.

“Há um tempo em que é preciso abandonar as roupas usadas, que já tem a forma do nosso corpo, e esquecer os nossos caminhos, que nos levam sempre aos mesmos lugares. É o tempo da travessia: e, se não ousarmos fazê-la, teremos ficado, para sempre, à margem de nós mesmos.”

Fernando Pessoa

“Estudar sempre!

“O estudo liberta da ignorância e favorece a criatura com discernimento. O estudo e o trabalho são as asas que facilitam a evolução do ser.

O conhecimento é um bem que, por mais que seja armazenado, jamais toma qualquer espaço, pelo contrario, faculta mais ampla facilidade para novas aquisições.

O homem que ignora, caminha às escuras.”

Joanna de Ângelis

Dedico esta dissertação...

... aos meus maravilhosos pais, Romilda e Alfredo, pelo apoio e amor a mim demonstrado durante toda a minha vida.

... aos meus irmãos Ana, Checo e Tuco, pelo amor e amizade, mas além disso por cuidarem de nossos pais na minha ausência.

Hiago, Nycolas, Nicoló, Natalia e todos os familiares que sempre contribuíram com muito amor e carinho.

... a querida Gidalva, pela paciência, compreensão e carinho, além me dar um herdeiro.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Elson Longo, pela confiança, orientação, aprendizado e amizade, mas principalmente por sempre tentar ensinar o caminho da busca pela resposta, ao invés de fornecê-la gratuitamente.

Ao Profº. Dr. Milton Mattos, por sua disposição em ajudar de forma nobre e verdadeira.

Ao Profº. Dr. Adhemar Ruvolo Filho, por seus ensinamentos ao longo deste trajeto de 6 anos (Mestrado e Doutorado).

Ao Profº. Dr. Máximo Siu Li, por sua ajuda com as medidas de fotoluminescência e Raman além de estar sempre pronto a ajudar.

A empresa Angelus Indústria de Produtos Odontológicos pelo suporte dado ao longo deste trabalho.

A todo corpo técnico e administrativo do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos-UFSCar

A todos os professores do Departamento de Química da UFSCar.

Aos meus amigos do LIEC: ZIZO, DANI, MADALENA, RORI, TATY, ELIDIA, VALÉRIA, RENILSON, MARCO AURÉLIO, RODOLFO, LEILANE, MARIO, PRISCILA, LARRISA, LEILANE, TATY, YURI, ADRIANA, GIOVANI, DIOGO, RAFINHA, RICAS, CLEOCIR, VAL, ZAMPA, ISMAEL e em especial a TATY ARANTES e ao GORUP, por estarem sempre disponíveis e dispostos a ajudar. Um fraterno obrigado ao trio **JULIO CESAR SCZANCOSKI**, **LAECIO SANTOS CAVALCÂNTE**, **ELAINE CRISTINA PARIS**. O Julio e o Laércio colaboraram desde o início da tese com suas discussões que muito foram pertinentes, a Elaine também contribuiu muito com a discussão, mas seu feito mais notável foi sua incansável boa vontade em tentar refinar os dados de DRX, mesmo sabendo que todos que tentaram antes dela não tiveram êxito, fez que fez que refinou.

Aos amigos da Angelus: MARCIO, CESAR, ROBERTO, LUCIANA, JOÃO, WILLIAM, CRIS, FABRICIO, PATRICIA, CARLA.

Agradeço a todos pela amizade, incentivo, colaboração e momentos descontraídos durante todos esses anos de convívio.

A todos os amigos dos Laboratórios Vizinhos.

A todos que puderam contribuir para que este trabalho fosse realizado.

LISTA DE ABERVIAÇÕES

APC	Aquo Complexo Penta Coordenado
TG	Análise Termodiferencial
DRX	Difração de Raios X
LIEC	Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
m	Monoclínico
PI	Ponto Isoelétrico
E_{gap}	Energia do Gap
PZ	Potencial Zeta
t	Triclínico
FC	Forno Convencional
TG	Termogravimetria
$\text{CuMoO}_4(\text{Acetato})$	CuMoO_4 cujo sal de cobre de partida foi o Acetato
$\text{CuMoO}_4(\text{Cloro})$	CuMoO_4 cujo sal de cobre de partida foi o Cloro
$\text{CuMoO}_4(\text{Nitrato})$	CuMoO_4 cujo sal de cobre de partida foi o Nitrato
Gap	Níveis de energia entre as Bandas
DSC	(<i>Differential Scanning Calorimetry</i>),
Xanes	Absorção de raio x próximo a borda de absorção do material
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ABO_4	Representação estequiométrica do composto
FL	Fotoluminescência
Clusters	Conjunto de átomos representando a coordenação local de cada cátion que compõem a estrutura molecular do material
Cu	Cobre
Mo	Molibdênio
(a,b e c)	Parâmetros de rede
(x, y e z)	Posição atômica
nm	Abreviação para dimensão nanométrica 10^{-9}
eV	Abreviação para elétron volt
l	Abreviação para comprimento de onda
$K_{\alpha 1}$	Linha de difração correspondente a emissão de raio x da camada K do átomo do cobre

JCPDS	Joint Commytee on Powder Diffraction Standard
ICDD	International Center for Difrraction Date
DLVO	Teoria criada por de Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek
E_g e T_{2g}	Estados eletronicos formados pela perda de degenerencenci dos orbitais 3d do Cobre.
STE	Self Trapped Exciton

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Representação esquemática dos processos de decaimento radioativo e não-radioativo para um material hipotético [12].	3
FIGURA 1.2 - Principais modelos teóricos para a interpretação do fenômeno da fotoluminescência. (a) modelo de Blasse, (b) modelo de Korzhiz e (c) modelo de Leonelli [5].	5
FIGURA 1.3 - Representação esquemática do modelo banda larga: (a) antes da excitação, (b) excitação e formação do STE, (c) após a excitação e recombinação do par elétron–buraco [15].	5
FIGURA 1.4 - Modelo hipotético de estrutura ordenada (a) e desordenada (b) [16].	6
FIGURA 1.5 - Modelo hipotético de organização a curta, média e longa distância [19].	7
FIGURA 1.6 – Representação esquemática de um modelo de célula hidrotermal acoplada a um sistema de processamentos por hidrotermal-microondas.	9
FIGURA 1.7 - Modelo hipotético para estrutura octaédrica do Cu^{2+} com seis águas coordenadas [32].	10
FIGURA 1.8 – Modelo de solvatação proposto por Pasqualoto [34].	11
FIGURA 1.9 - Representação esquemática de uma estrutura tetragonal do tipo “scheelita” de SrMoO_4 .	13
FIGURA 1.10 – Mineral <i>Lindgrenite</i> em jazida no Chile (a), na rocha (b) e beneficiado (c)[64].	14
FFIGURA 3.1 - Representação esquemática do procedimento experimental empregado na síntese e processamento dos pós de CuMoO_4 .	21
FIGURA 4.1 - Potencial zeta dos sais usados na reação.	29
FIGURA 4.2 - Influência do pH na formação dos CuMoO_4 .	30
FIGURA 4.3 - Potencial Zeta do CuMoO_4 .	32
FIGURA 4.4 - DRX dos materiais obtidos em diferente valores de pH.	33
FIGURA 4.5 - DRX dos CuMoO_4 e seus respectivos sais de partida.	34
FIGURA 4.6. - DRX do CuMoO_4 com os dados de refinamento Rietveld.	35
FIGURA 4.7 - Representação esquemática da célula unitária do CuMoO_4 , na fase triclinica, utilizando-se do programa JSV(<i>Java Structure Viewer</i>)	36
FIGURA 4.8 - Representação esquemática da célula unitária do CuMoO_4 , na fase monoclinica, utilizando-se do programa JSV(<i>Java Structure Viewer</i>)	37

FIGURA 4.9 - Infravermelho do CuMoO_4 formados com os respectivos sais de cobre de partida.	38
FIGURA 4.10 - Infravermelho do CuMoO_4 com os respectivos sais de cobre de partida na faixa de $1100\text{-}400\text{ cm}^{-1}$	39
FIGURA 4.11 – Análise térmica do CuMoO_4	40
FIGURA 4.12 – Deslocamento Raman para CuMoO_4 em $\text{pH} = 6,5$	42
FIGURA 4.13 - Efeito do valor de pH do meio reacional e seus reflexos na fotoluminescência, onde em A está o $\text{CuMoO}_4(\text{Cloreto})$ e em B $\text{CuMoO}_4(\text{Nitrato})$	45
FIGURA 4.14 - Efeito do valor de pH do meio reacional $\text{CuMoO}_4(\text{Acetato})$ e seus efeitos na fotoluminescência.....	46
FIGURA 4.15 - Emissão das FL dos $\text{CuMoO}_4(\text{Acetato}, \text{Cloreto e Nitrato})$ em $\text{pH} = 6,5$	47
FIGURA 4.16 - Processo de derivação da banda de FL com o auxílio do software Peakfitt, para o sal de partida acetato de cobre.	48
FIGURA 4.17 - Processo de derivação da banda de FL com o auxílio do software Peakfitt, para o sal de partida cloreto de cobre.	49
FIGURA 4.18 - Processo de derivação da banda de FL com o auxílio do software Peakfitt, para o sal de partida nitrato de cobre.....	50
FIGURA 4.19 - Espectro de absorção ótica em função da energia do fóton para o $\text{CuMoO}_4(\text{Acetato})$, na faixa de pH de análise.	52
FIGURA 4.20 - Espectro de absorção ótica em função da energia do fóton para o CuMoO_4 , na faixa de pH de 4,5- 7,5(Comparativo entre os sais de partida).	53
FIGURA 4.21 - Efeito do pH do meio reacional na formação do $\text{CuMoO}_4(\text{Cloreto de cobre})$ e seus reflexos na morfologia dos materiais formado.	54
FIGURA 4.22 - Efeito do pH do meio reacional na formação do $\text{CuMoO}_4(\text{Nitrato})$ e seus reflexos na morfologia dos materiais formado.	55
FIGURA 4.23 - Efeito do pH do meio reacional na formação do $\text{CuMoO}_4(\text{Acetato})$ e seus reflexos na morfologia dos materiais formado.	56
FIGURA 4.24 – Mecanismo proposto para a alteração da morfologia na região de floculação.	57
FIGURA 4.25 - Constante dielétrica da água em função da variação da pressão e temperatura[108]	59
FIGURA 4.26 – DRX dos CuMoO_4 frente ao tempo de exposição as microondas cujo sal de partida foram: [a]: $\text{CuMoO}_4(\text{Cloreto})$, [b] $\text{CuMoO}_4(\text{Acetato})$ e [c] $\text{CuMoO}_4(\text{Nitrato})$	60

FIGURA 4.27 – Deslocamento Raman para CuMoO_4 (Nitrato) frente ao tratamento térmico via HM.....	61
FIGURA 4.28 – Imagem representativa dos clusters dos formadores de rede (Mo_4 e Mo_6) durante o tempo de tratamento HM.....	62
FIGURA 4.29 – Deslocamento Raman para CuMoO_4 (Acetato) frente ao tratamento térmico via HM.....	63
FIGURA 4.30 – Deslocamento Raman para CuMoO_4 (Cloreto) frente ao tratamento térmico via HM.....	64
FIGURA 4.31 – Efeito do tratamento térmico via HM ao longo do tempo para o CuMoO_4 (Acetato).....	65
FIGURA 4.32 – Efeito do tratamento térmico via HM ao longo do tempo para o CuMoO_4 (Nitrato).....	66
FIGURA 4.33 – Processo de emissão durante a mudança de fase do CuMoO_4 obtida com auxílio de um Forno convencional (FC).....	67
FIGURA 4.34 – Efeito do tratamento térmico via HM ao longo do tempo para o CuMoO_4 (Cloreto).....	68
FIGURA 4.35 - Espectro de absorção ótica em função da energia do fóton para o CuMoO_4 (Acetato e Nitrato) durante o processo térmico via HM.	69
FIGURA 4.36 - Espectro de absorção ótica em função da energia do fóton para o CuMoO_4 (Nitrato) durante o processo térmico via HM.....	70
FIGURA 4.37 - Efeito do tratamento térmico via HM sobre o CuMoO_4 (Nitrato) e seus reflexos na morfologia.....	71
FIGURA 4.38 - Efeito do tratamento térmico via HM sobre o CuMoO_4 (Acetato) e seus reflexos na morfologia.....	72
FIGURA 4.39 - Efeito do tratamento térmico via HM sobre o CuMoO_4 (Cloreto) e seus reflexos na morfologia.....	72

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 - Reagentes usados na síntese.....	20
TABELA 4.1 - Dados dos Sistemas Cristalográficos das estruturas obtidas.....	35
TABELA 4.2: Modos ativos Raman.....	43

RESUMO

“PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DO CuMoO_4 ”. Neste trabalho foi realizada a síntese e caracterização de pós de CuMoO_4 que se cristaliza em duas estruturas do tipo monoclinica e triclinica. O material foi sintetizado via precipitação, com controle efetivo de pH do meio reacional devido a sua importância no processo de formação dos CuMoO_4 . O pó foi processado a 140°C por diferentes tempos em hidrotérmico assistido por irradiação de microondas (HM), o que permite obter material com diferentes graus de organização na mesma estrutura. As propriedades estruturais e morfológicas dos materiais foram analisadas por intermédio de difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, emissão fotoluminescente, potencial zeta dentre outras. Estas técnicas permitiram observar a influência do pH na solução e seu reflexo no desenvolvimento estrutural, onde há duas estruturas concorrentes competindo na solução (Triclinica e Monoclinica) A organização destas estruturas direciona o mecanismo de Fotoluminescência (FL), pela relação de ordem desordem estrutural. A evolução da desordem estrutural a curta distância foi controlada por uso do HM, e seu reflexo poderam ser observado na FL. As emissões fotoluminescentes na região do azul e vermelho foram atribuídos aos *clusters* $[\text{Mo}_4]$ e $[\text{Mo}_6]$ e sua posição na estrutura, que foram modificadas por HM. A diferença entre os máximos e mínimos de emissão foi atribuída aos mecanismos de fotoemissão distintos que estão relacionados com a estrutura eletrônica desses materiais.

ABSTRACT

PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF CuMoO₄. In this study, CuMoO₄ were synthesized, characterized and crystallized into powders in two structures: monoclinic and triclinic. CuMoO₄ powder were synthesized by precipitation, and the reaction's pH were controlled due to the importance of pH in the process of development CuMoO₄. The powder was processed at 140°C at different times in hydrothermal assisted by microwave irradiation, it is possible to prepare materials that have different structure organization degrees. The structural and morphologic properties of these materials were analyzed through X ray diffraction, transmission electronic microscopy, photoluminescence spectroscopy and zeta potential, among others. Using those techniques, it was possible to observe the pH's influence in the solution and its reflex in the structural development, where there are two different structures competing in solution (Triclinic and Monoclinic). The structural organization leads the mechanisms of FL by its cluster position (order disorder). The evolution of the structural disorder at short range was controlled by using the HM, and its reflexes could be observed in the FL. The photoluminescent emissions in blue and red were attributed to clusters [Mo₄] and [Mo₆] and its space position, which were modified by HM. The difference between the emission maxima and minimal was assigned to distinct photoemission mechanisms that are related to the electronic structure of these materials

SUMÁRIO

1) Introdução.....	1
1.1) Considerações Iniciais.....	1
1.2) Luminescência.....	2
1.3) Ordem/Desordem Estrutural	6
1.4) Sistema Hidrotérmico Assistido por Microondas	7
1.5) Cobre	10
1.6) Molibdatos.....	12
1.7) Molibdato de Cobre (CuMoO_4)	14
2) Objetivos	18
2.1) Objetivos Específicos	18
3) Parte Experimental	20
3.1) Preparação do CuMoO_4	20
3.2) Procedimentos de Caracterização Empregados.....	21
3.2.1) Análises Térmicas	22
3.2.2) Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão (STEM)	22
3.2.3) Medidas do Potencial Zeta (ζ).....	22
3.2.4) Espectroscopia Raman	23
3.2.5) Difração de Raios X (DRX).....	24
3.2.6) Refinamento pelo Método de Rietveld.....	24
3.2.7) Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível	25
3.2.8) Cálculo da Energia de “Band Gap” Óptico.....	25
3.2.9) Espectroscopia de Fotoluminescência.....	26
3.2.10) Espectroscopia de Infra Vermelho	26
4) Resultados e Discussões.....	28
4.1) A Influência do pH Reacional para Obtenção do CuMoO_4 e sua Relevância na Fotoluminescência	28
4.1.1) Potencial Zeta.....	29
4.1.2) Difração de Raio X.....	32
4.1.3) Absorção na Região do Infravermelho.....	38
4.1.4) Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	40
4.1.5) Espectroscopia Raman	41
4.1.6) Espectroscopias de Fotoluminescência	44

4.1.7) Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível	51
4.1.8) Microscopia Eletrônica de Transmissão/Varredura (STEM).....	53
4.2) O Efeito do Tratamento Hidrotérmico Através das Microondas Sobre o CuMoO_4 e Seus Reflexos na Fotoluminescência	58
4.2.1) Otimização dos Parâmetros Físico-Químicos para o Sistema HM	58
4.2.2) Difração de Raio X.....	60
4.2.3) Espectroscopia Raman	61
4.2.4) Espectroscopias de Fotoluminescência	64
4.2.5) Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível	69
4.2.6) Microscopia Eletrônica de Transmissão/Varredura (STEM)	70
5) Conclusões	75
6) Sugestões Para Trabalhos Futuros	78
7) Referências Bibliográficas	80

INTRODUÇÃO

1) Introdução

1.1) Considerações Iniciais

Atualmente há uma tendência mundial em tornar produtos já existentes, ou novos, em produtos inovadores, ou seja, atribuir-lhes qualidades que possam ser observadas pelo mercado.

O processo de inovação garante a permanência do produto ou serviço no mercado comercial competitivo, gerando saúde financeira e maior potencial de competitividade às empresas que buscam esse diferencial.

A pesquisa científica em diferentes partes do mundo, já há alguns anos, caminha nesta direção, onde se busca o desenvolvimento de materiais que sejam capazes de oferecer atrativas propriedades físicas/químicas a produtos, gerando assim inovação que pode ser baseada fundamentalmente na melhoria das propriedades dos materiais. Incrementar estas propriedades é de importância estratégica para o desenvolvimento de diversos setores industriais devido à crescente necessidade de gerar novas tecnologias e de aumentar a eficiência de dispositivos e/ou de equipamentos que possam suprir as necessidades da sociedade.

Há uma tendência nas indústrias de eletroeletrônicos, comunicação dentre outras, dentro do segmento de tecnologia, a buscarem inovações de forma sistêmica e dinâmica para aplicarem aos seus produtos, isso devido a concorrência acirrada e a velocidade com que as alterações ocorrem nestes seguimentos de mercado. Em particular, destaca-se o desenvolvimento de setores industriais responsáveis pela fabricação de telefones celulares e de aparelhos de DVD. Para atender as exigências destes setores, os padrões industriais modernos buscam alguns aspectos fundamentais, tais como [1-3]:

- Reduzir as dimensões dos componentes eletrônicos;
- Aumentar a eficiência dos dispositivos emissores de luz visível;
- Incrementar ou obter novos materiais com propriedades luminescentes, principalmente com emissões na região azul ou verde do espectro eletromagnético;
- Utilizar técnicas de baixo custo na fabricação de dispositivos optoeletrônicos.

Considerando às propriedades luminescentes, os molibdatos pertencem a uma classe de materiais com um grande potencial para o desenvolvimento de novos dispositivos ópticos, devido a capacidade de emitir luz na região azul e/ou verde do espectro eletromagnético visível [2, 4-7], com destaque na região do azul pois os novos equipamentos

eletrônicos usa esse região de emissão para nova tecnologia *blue-ray* [8], que desde 2008 caminha na direção de substituir o atual DVD, com a vantagem da maior capacidade de armazenamento [9]. O caminho para obter equipamentos que possam servir a essas novas tecnologias depende do processo pesquisa e desenvolvimento, para obtenção de materiais que tenham características de emitir radiação eletromagnética na região desejada.

1.2) Luminescência

A palavra luminescência é definida como o fenômeno relacionado com a capacidade de certas substâncias em converter determinados tipos de energia na forma de radiação eletromagnética.

A radiação emitida geralmente ocorre na região visível do espectro eletromagnético, mas também pode ser verificada em regiões do ultravioleta e/ou do infravermelho [10]. Em geral, a luminescência recebe várias atribuições de acordo com o tipo de energia responsável pelo processo de excitação de elétrons de um determinado material, tais como [10]:

- a) eletroluminescência: o processo de excitação ocorre por meio de tensões elétricas;
- b) quimiluminescência: a excitação de elétrons acontece através da energia proveniente de reações químicas;
- c) triboluminescência: o processo de excitação ocorre devido à influência da energia mecânica exercida sobre um sólido;
- d) luminescência por raios X: os raios X são empregados como fontes de excitação dos materiais;
- e) fotoluminescência: o processo de excitação ocorre por meio de fótons, cujos comprimentos de onda estão localizados na região visível ou ultravioleta do espectro eletromagnético.

Com relação aos diversos tipos de luminescência, a que tem despertado um maior interesse da comunidade científica é a fotoluminescência (FL). A FL abrange tanto a fluorescência como a fosforescência. Na fluorescência, a energia responsável pela transição eletrônica não envolve a mudança de spin eletrônico (estado singleto) e, portanto, isto resulta em um curto tempo de vida ($<10^{-5}$ a 10^{-8} segundos). Em contraste, uma mudança de spin eletrônico (estado tripleto) acompanha as emissões fosforescentes, as quais apresentam um maior tempo de decaimento ou tempo de vida ($>10^{-4}$ segundos) [11].

A Figura 1.1 ilustra uma representação esquemática dos mecanismos responsáveis pela fotoluminescência de um material hipotético. [12].

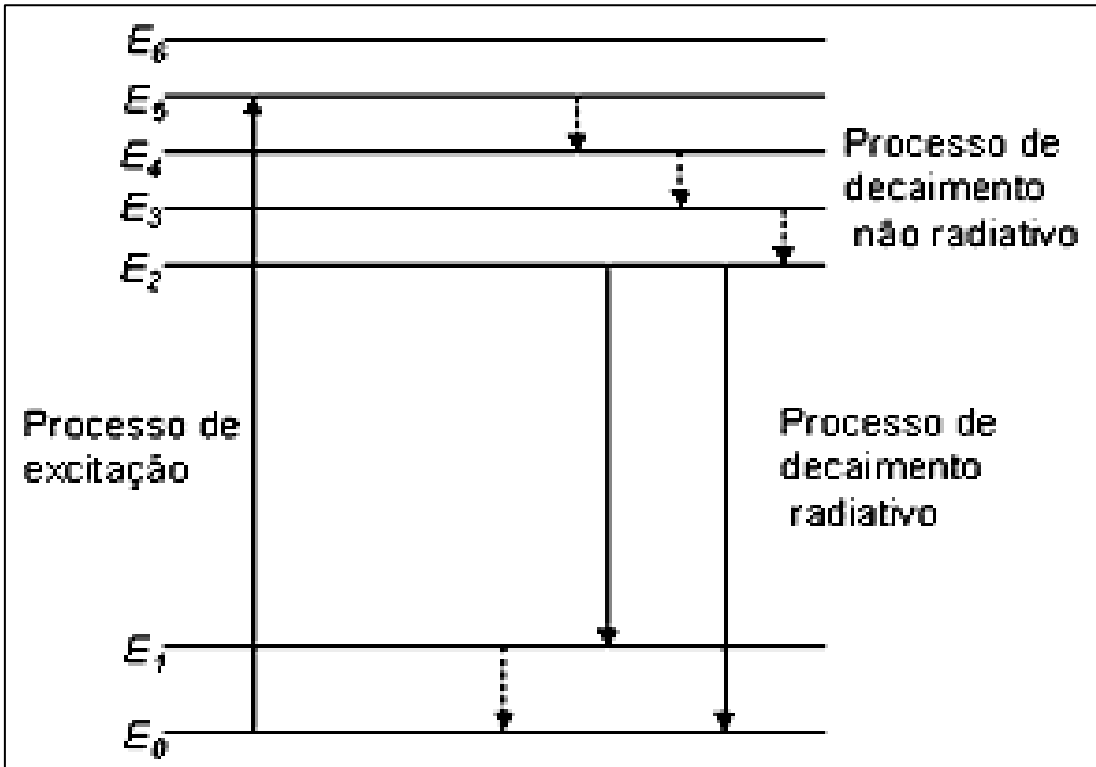


FIGURA 1.1 - Representação esquemática dos processos de decaimento radioativo e “não-radioativo” para um material hipotético [12].

Na Figura 1.1, E_0 corresponde à energia do estado fundamental e os níveis de energia de E_1 até E_5 representam os estados excitados. Os intervalos de energia entre os níveis de E_2 até o E_5 são pequenos, enquanto que o maior intervalo é verificado para o nível de energia entre E_2 e E_1 . Em baixas temperaturas e na ausência de uma energia de excitação somente o nível E_0 é ocupado.

Após o processo de excitação, os elétrons são excitados para o nível E_5 . Se o decaimento destes elétrons ocorrerem do estado excitado E_5 para o próximo nível adjacente E_4 , onde o intervalo de energia é pequeno, ocorrerá um processo de decaimento não-radioativo e a energia será dissipada pela vibração e/ou aquecimento da rede cristalina do material.

O processo de decaimento “não-radioativo” também pode ser visualizado na Figura 1.1 para os decaimentos compreendidos entre os níveis de energia de E_4 para E_3 e de E_3 para E_2 . No caso de um decaimento radioativo, a emissão de um fóton ocorre somente quando há um grande intervalo de separação entre o estado excitado e o estado de menor energia. Na Figura 1.1, o processo de decaimento radioativo pode ser visualizado para as situações onde os elétrons decaem do estado E_2 para E_1 ou de E_2 para E_0 .

A fotoluminescência em sólidos semicondutores vem sendo associada à presença de impurezas e/ou defeitos estruturais que resultam no surgimento de níveis de

energia intermediários dentro do *band gap* óptico dos materiais. Neste caso, quando um elétron da banda de valência (BV) é transferido para a banda de condução (BC), ocorre a formação de uma lacuna (buraco) ou nível incompleto na mesma. Se a rede contiver defeitos que possam dar origem a níveis de energia entre estas bandas (*gap*), poderá ocorrer de um elétron da BC ou de um nível de energia inferior a esta, preencher o buraco deixado na BV [13, 14].

Nos últimos anos, a literatura tem reportado vários modelos que buscam interpretar os mecanismos responsáveis pelo processo de emissão FL. Neste caso, destacam-se alguns importantes modelos propostos por alguns autores [5]:

- a) BLASSE *et al*: o modelo é baseado na transferência de cargas de um elétron que possui uma maior contribuição na banda de valência para um dos estados da banda de condução. Após a excitação, este elétron pode decair “não-radioativamente” para um dos estados na BC e ao retornar para a BV ocorre à emissão de um fóton.
- b) KORZHIK *et al*: sugere que existem estados localizados acima da banda de valência e abaixo da banda de condução devido à presença de defeitos localizados, como as vacâncias de oxigênio.
- c) LEONELLI: sugere a formação de pequenos *polarons* quando alguns elétrons são promovidos para a BC pela absorção de fótons. Esses *polarons* interagem com os buracos auto-armadilhados no cristal (defeitos e impurezas) e formam *excitons* auto-armadilhados (*self-trapped excitons* – STE) que tendem a influenciar no comportamento da emissão de FL.

A Figura 1.2 ilustra os modelos propostos por BLASSE *et al*, KORZHIK *et al* e LEONELLI para a explicação da emissão de FL.

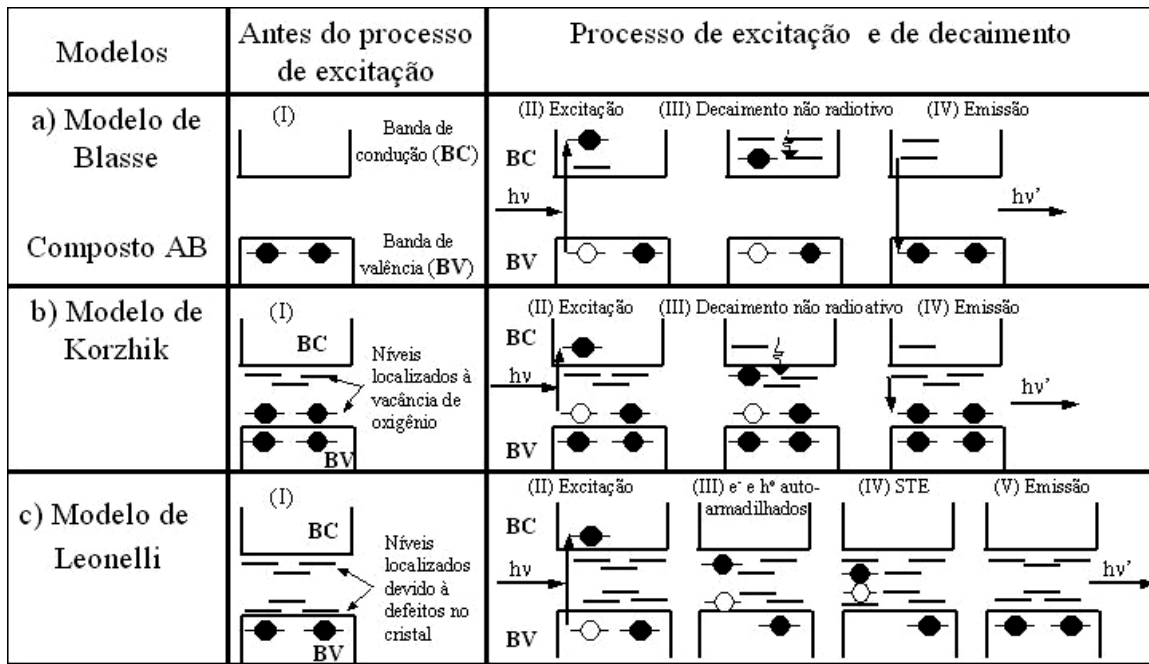


FIGURA 1.2 - Principais modelos teóricos para a interpretação do fenômeno da fotoluminescência. (a) modelo de Blasse, (b) modelo de Korzhik e (c) modelo de Leonelli [5].

Recentemente, CAVALCANTE *et al* [15] reportaram um novo modelo teórico para a explicação da emissão de FL nos materiais, o qual foi chamado de modelo de banda larga. A Figura 1.3 ilustra uma representação esquemática deste modelo.

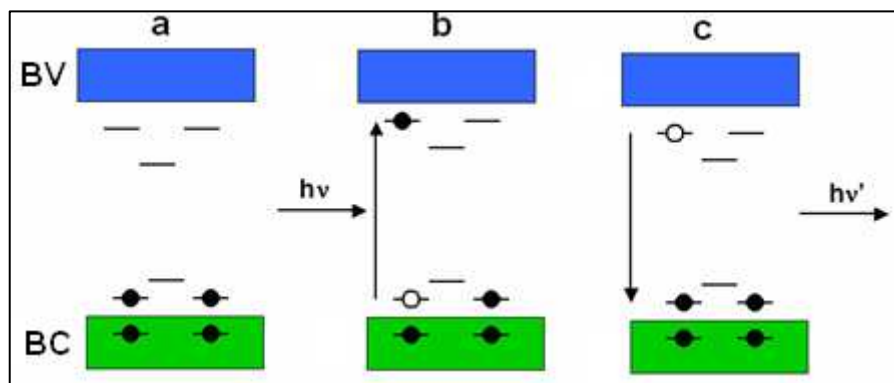


FIGURA 1.3 - Representação esquemática do modelo banda larga: (a) antes da excitação, (b) excitação e formação do STE, (c) após a excitação e recombinação do par elétron–buraco [15].

Neste modelo proposto, a principal característica é a consideração de que já existem estados localizados e energeticamente distribuídos dentro do *band gap* do material devido à presença de defeitos pontuais, tais como as vacâncias de oxigênio. Estes estados

intermediários localizados acima da BV e abaixo da BC resultam em uma redução do *band gap* do material e também favorecem a formação de pequenos *polarons*. Os *polarons* interagem com os buracos aprisionados no cristal (defeitos ou impurezas) e formam os STE que contribuem para a emissão fotoluminescente dos materiais.

A presença de estados localizados entre a BV e a BC e seus defeitos associados estão relacionados à ordem estrutural do material.

1.3) Ordem/Desordem Estrutural

Os materiais são classificados de acordo com a regularidade com que seus átomos estão arranjados uns em relação aos outros [16]. Os materiais, em estado sólido, são classificados em cristalino ou amorfo dependendo da organização espacial dos seus átomos íons ou moléculas. Os materiais cristalinos possuem um padrão periódico por um longo período, essa periodicidade caracteriza a ordem estrutural a longa distância, já o material amorfo não possui esse padrão de repetibilidade, Figura 1.4.

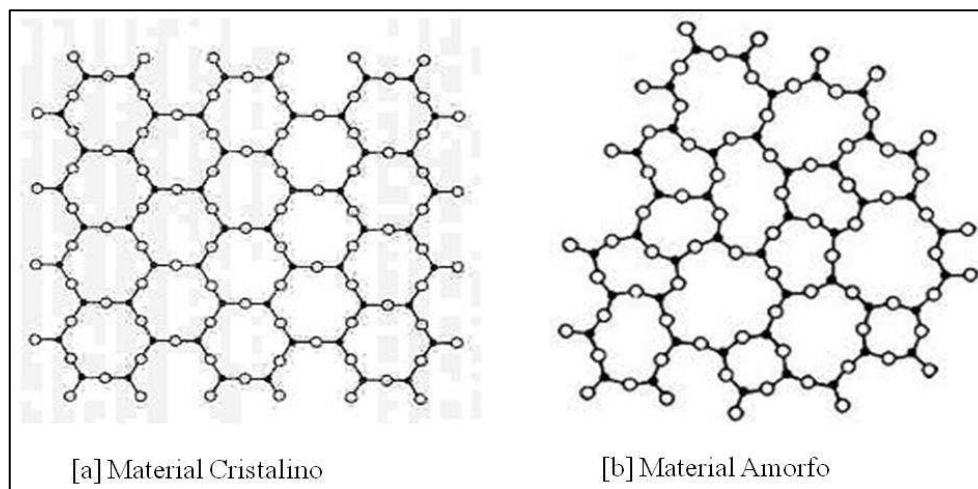


FIGURA 1.4 - Modelo hipotético de estrutura ordenada (a) e desordenada (b) [16].

O material amorfo não possui organização estrutural a longa distância, porém pode possuir alguma organização local ou a curta distância. A curta distância se entende a vizinhança entre poucos átomos. A Figura 1.5 ilustra um modelo hipotético de organização a curta, média e longa distância.

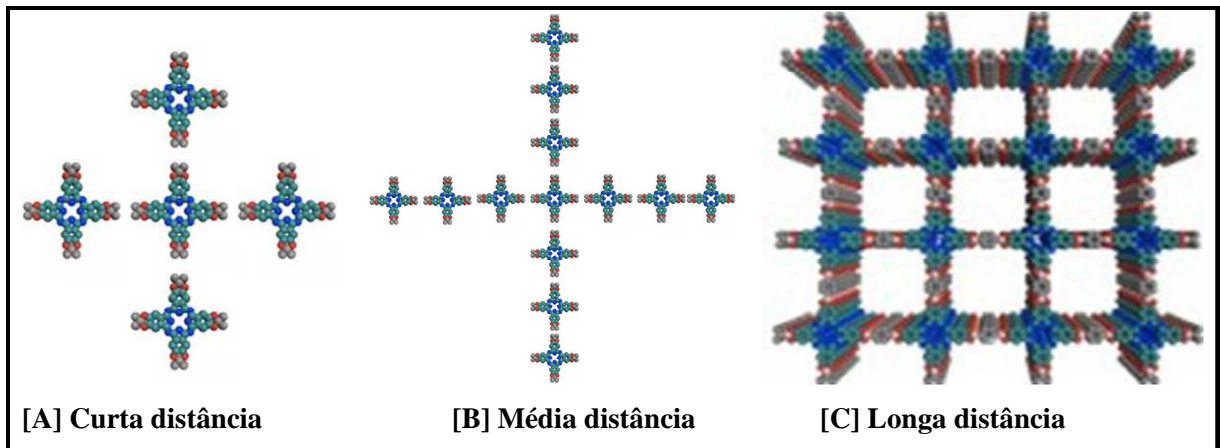


FIGURA 1.5 - Modelo hipotético de organização a curta, média e longa distância [19].

O modelo de organização indica que em um sólido pode haver diversos graus de organização (a curta, média e longa distância), com isso há possibilidade de vários graus de organização entre o completamente desorganizado e o organizado. O processo de desorganização a curta distancia reflete o empacotamento em ordem imperfeita, onde pode ter havido uma retirada randômica de uma das posições de equilíbrio periódica [17].

ANICETE *et al* [6], com seu modelo periódico de célula primitiva para o PbWO_4 , otimizou o processo de FL atribuindo uma relação de ordem/desordem ao processo. A melhor relação obtida foi com o material ordenado a longa distância e desordenado a curta distância.

O controle do processo de organização, segundo ANICETE *et al* [6], foi realizado em um forno convencional, onde o material foi aquecido de 500 a 700°C. Até 500°C, o material estava organizado a longa distância e desorganizado a curta distância, a 600°C (máxima FL) ouve o início do processo de organização a curta distância e a 700°C estava organizado a curta, média e longa distância. Deste modo ANICETE *et al* [6] atribuiu a relação ordem/desordem estrutural, controlada com auxilio da temperatura, como uma rota para maximizar o processo de FL.

1.4) Sistema Hidrotérmico Assistido por Microondas

Atualmente, o processamento de materiais requer o uso de equipamentos caros e sofisticados com altas temperaturas de tratamento térmico, longo períodos de processamento e um alto consumo de energia elétrica [18].

MARQUES *et al* [19] observou para os titanatos de cálcio uma diminuição do tempo e da temperatura de aquecimento como auxílio de um forno com aquecimento via microondas. A temperatura final passou de 550°C por 120 min para 450°C por 30 min, contudo a FL do sistema foi mantida.

Uma possível alternativa para a redução destes fatores pode ser o uso de métodos de processamento hidrotérmico. O hidrotérmico convencional (HC) é um método eficiente de baixa temperatura que permite a formação de pós com um alto grau de cristalinidade e com uma fácil dispersão em meio aquoso [20]. Em contraste, a principal desvantagem desta técnica é a sua baixa cinética de reação, independente da temperatura de processamento a ser utilizada [21].

O uso da energia de microondas nos sistemas de HC possibilitou o desenvolvimento de uma nova técnica capaz de propiciar um rápido aquecimento com elevadas taxas de cristalização [22]. Em um típico processamento por hidrotérmico assistido por microondas (HM), o fator “aceleração da reação química” é promovido pela alta frequência da radiação eletromagnética (2,45 GHz) que interage com os dipolos permanentes da fase líquida. O movimento dos dipolos permanentes ou induzidos na fase dispersa resulta em um rápido aquecimento das partículas e conseqüentemente favorece o aumento da temperatura de reação. Por este mecanismo, ocorre o acoplamento entre os reagentes envolvidos na reação química, os quais resultam na formação dos produtos [22].

Os processamentos por HM, Figura 1.6, oferece as seguintes vantagens em relação ao HC: a cinética de reação pode ser aumentada por uma ou duas ordens de magnitude, novas fases podem ser obtidas, rápida taxa de aquecimento, reduzido tempo de processamento e baixo consumo de energia elétrica [22, 24].

Recentemente, THONGTEN *et al.* [7] reportaram o uso de um sistema de solvotermal assistido por microondas (HM), onde estudaram o efeito da radiação de microonda sobre a formação de diferentes molibdatos com estrutura tetragonal do tipo *scheelita*. Os resultados obtidos por estes autores indicaram a formação de molibdatos com diferentes morfologias sob as mesmas condições experimentais.

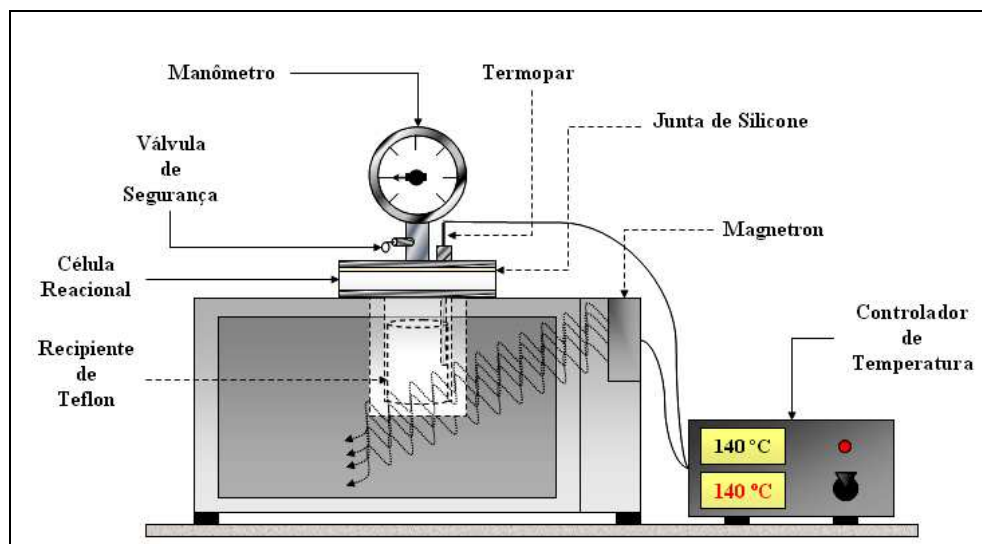


FIGURA 1.6 – Representação esquemática de um modelo de célula hidrotérmica acoplada a um sistema de processamentos por hidrotérmico-microondas.

Em outro trabalho, THONGTEN *et al.* [25] relataram a preparação de molibdato de estrôncio usando a mesma técnica experimental do HM, onde o propósito do trabalho foi investigar a influência de pH, potência de microondas e tempos de processamento sobre as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos pós.

PAVANI *et al* [26] mostraram que a estrutura do molibdato pode ser alterada dependendo da base de Lewis usada no meio, esta informação é muito importante, pois cria um mecanismo para alterar a estrutura final do CuMoO_4 , podendo levar a uma alteração significativa na fotoluminescência do material.

Segundo HU e YU [27] o uso do sistema HM permite uma nucleação uniforme para os materiais, além de criar condições para o preparo de material em escala industrial, fator de suma importância para a indústria.

O sistema HM é um sistema sustentável, pois permite o uso em larga escala, não gera danos aos usuários e não agride o meio ambiente, em especial porque o solvente deste trabalho é a água que pode e deve ser reutilizada.

VOLANTI *et al* [28,29] mostraram que o cobre em solução aquosa sob a influência da frequência de radiação eletromagnética das microondas, levou à formação de diferentes estruturas como flores e ouriços.

1.5) Cobre

O hidróxido de cobre, usado por VOLANTI *et al* [28,29] em seus experimentos, mostrou-se suscetível a ação das microondas alterando assim a organização dos dipolos do mesmo. Já no caso do óxido de cobre, produto da reação, há polarização estrutural: onde o processo ocorre devido a alteração na orientação dos *clusters* organizados a curta distância, pelo efeito das microondas [30].

O cobre possui dois estados de oxidação Cu^{++} e Cu^+ , porém devido à baixa estabilidade frente à luz do Cu^+ , neste trabalho será usado apenas o íon cúprico, ou seja, Cu^{++} como reagente. A estabilidade do íon Cu^{++} é devido a sua configuração eletrônica d^9 com um elétron desemparelhado, deste modo formando compostos paramagnéticos [31].

A configuração eletrônica d^9 foi descrita como octaédrica cuja maior estabilidade relacionava-se com a distorções de Jhan-Teller [32].

Na estrutura octaédrica, Figura 1.7 o íon cobre⁺⁺ possui seis moléculas de água coordenadas ao cobre (II).

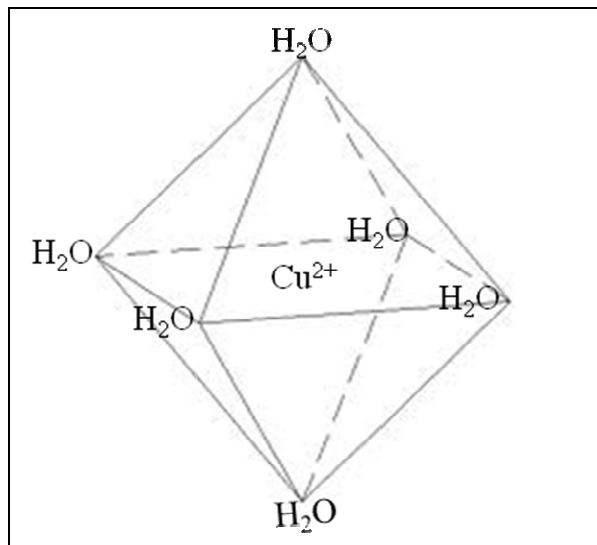


FIGURA 1.7 - Modelo hipotético para estrutura octaédrica do Cu^{2+} com seis águas coordenadas [32].

O teorema de Jahn Teller descreve que não pode haver orbitais ocupados desigualmente, com isso há uma distorção (compressão ou alongamento de ligação) que gera perda de simetria do sistema. Estas distorções são mais sentidas na ocupação dos orbitais eg, o que é favorecido para configuração eletrônica d^9 [31].

O efeito Jhan-Teller é dependente do ligante coordenado ao metal, e a constante de estabilidade do complexo formado é dependente do metal, do ligante e da posição que o ligante ocupa na esfera de coordenação do metal [32].

O cobre coordenado com grupo NH_3 é mais estável do que somente coordenado com água, deste modo o complexo Hexaquo cobre (II), cujo modelo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ é menos estável que o complexo Tetraquo diamin Cobre (II), cujo modelo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, onde os grupos estando na posição *cis*, são menos estáveis que o mesmo complexo na posição *trans*. [33]

PASQUALOTO *et al* [34] com auxílio de difração de neutrons, XANES, etc observaram que o aquo complexo de cobre, onde segundo a teoria de Jhan-Teller deveria ser octaédrico, era na verdade uma mistura de duas estruturas concorrentes penta coordenadas com água, formando dois complexos distintos, sendo um com estrutura do tipo bipirâmide trigonal e outro pirâmide de base quadrada, como mostra a Figura 1.8.

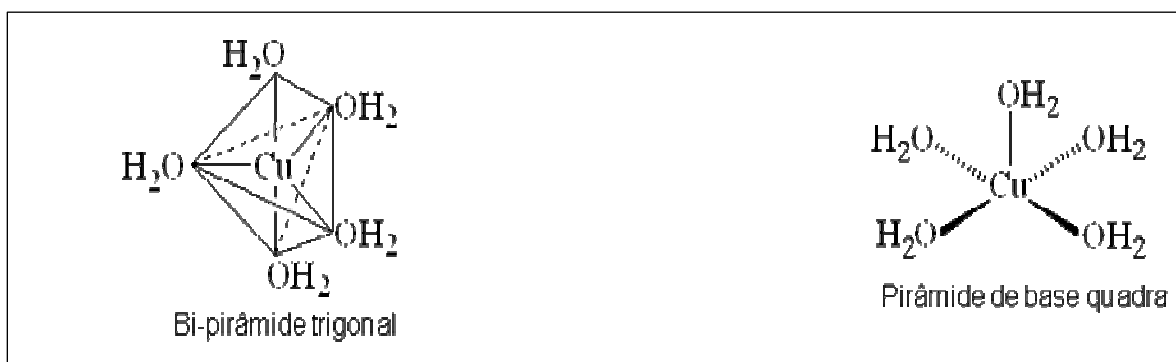


FIGURA 1.8 – Modelo de solvatação proposto por Pasqualoto [34].

A quantificação das estruturas bipirâmide trigonal e pirâmide de base quadrada não foi possível com o método proposto por PASQUALOTO *et al* [34].

A presença de duas estruturas do complexo Aquo Penta Coordenado de cobre (II), (APC) que são concorrentes e estão no seio da solução, direcionam o entendimento das mais variadas e flexíveis estruturas formadas com este *template*.

A flexibilidade do cobre aliada a capacidade de se coordenar a vários ligantes, em especial no meio aquoso, cria condição para a formação de diversas estruturas com diferenciadas isomerias e geometrias. A riqueza de estruturas de cobre pode ser vista nas mais diversas áreas do conhecimento, onde há aplicações na medicina para controle de diabetes [35], catalise [36], na construção de compostos quirais que representam desde remédios a produtos naturais [37], supercondutores [38] etc.

1.6) Molibdatos

Os molibdatos têm despertado um grande interesse de diversos pesquisadores devido as suas interessantes aplicações tecnológicas, às quais se incluem: detectores de cintilação, fibras ópticas, sensores de umidade, lasers de estado sólido, dispositivos controlados por microondas, catalisadores, dispositivos fotoluminescentes [39, 5, 40-47].

A química do molibdênio é muito proeminente tanto na indústria como em sistemas biológicos, mesmo estes últimos estando em sua “fase embrionária” de pesquisa e desenvolvimento, a literatura traz comprovação de atividade antiviral [48] e como parte fundamental no metabolismo de bactérias [49].

O conhecimento das atividades e aplicações destes materiais passa pelo conhecimento da estrutura, em particular, os molibdatos possuem estruturas do tipo *scheelita* e são caracterizados por pertencerem ao grupo espacial $I4_1/a$ (nº 88) com grupo pontual C_{4h}^6 e por serem descritos por uma fórmula química geral do tipo ABO_4 [7, 50-54].

Nesta fórmula, os íons maiores A (sistemas modificadores da rede) estão ligados a oito átomos de oxigênio formando uma simetria dodecaédrica. Os íons menores B (sistema formador de rede) estão cercados por quatro átomos de oxigênio (O) em uma configuração tetraédrica [55, 56]. A Figura 1.9 ilustra uma típica estrutura tetragonal do tipo *scheelita*.

Neste tipo de estrutura, os sistemas formadores de rede são basicamente constituídos por átomos de molibdênio (Mo) com ligações de natureza covalente [57]. Por sua vez, os sistemas modificadores de rede são compostos por cátions metálicos que preferencialmente tendem a formar ligações iônicas com os átomos de oxigênio, por exemplo, com o estrôncio (Sr), o bário (Ba), o cálcio (Ca) e o chumbo (Pb) [57].

Os molibdatos quando submetidos a altas pressões (≈ 20 GPa) podem apresentar transições de fase de *scheelita* para *volframita* ou *fergusonita*. Neste caso, a pressão tende a modificar a organização do arranjo estrutural do material por meio de distorções entre as ligações M-O e pela diminuição do volume da célula unitária devido a redução nas dimensões dos parâmetros de rede [56].

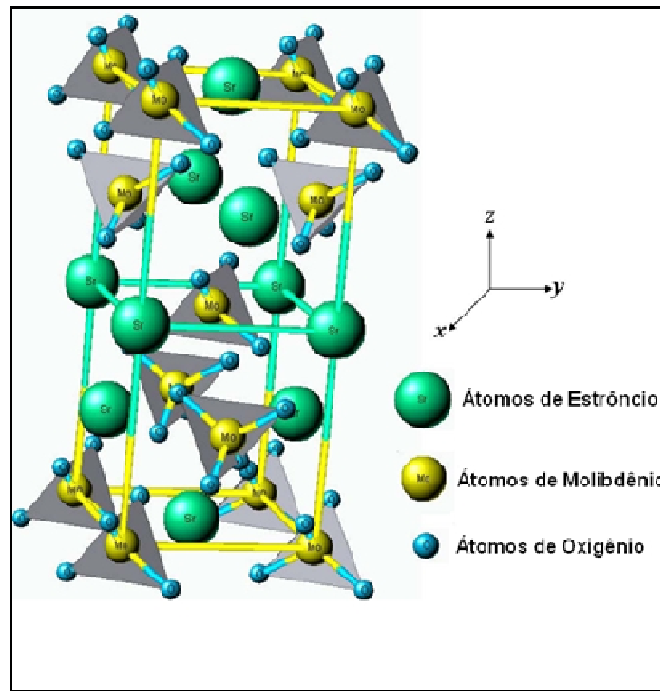


FIGURA 1.9 - Representação esquemática de uma estrutura tetragonal do tipo “scheelita” de SrMoO_4 .

As propriedades químicas e físicas dos molibdatos ainda não foram muito exploradas até o presente momento. A estrutura do SrMoO_4 possui uma célula cujo volume é aproximadamente $349,78 \text{ \AA}^3$ e parâmetros de rede com os valores: $a = b = 5,3944 \text{ \AA}$ e $c = 12,02 \text{ \AA}$ [6, 51, 56, 10]. Em temperatura ambiente o SrMoO_4 apresenta uma densidade de aproximadamente $4,7 \text{ g/cm}^3$ [58].

O BaMoO_4 apresenta vários níveis de energia que podem ser alcançados dependendo da energia de fonte excitadora, esses níveis de energia quando alcançado alteram a intensidade e localização das bandas de emissão das FL [59]. Esta característica do molibdato o torna um forte candidato na busca para obter máxima eficiência em FL.

Outra maneira de obter-se melhora no processo de emissão das FL deriva do controle da morfologia dos materiais [60], XU *et al* mostrou que CaMoO_4 possui alta eficiência nas emissões de FL, em especial quando a morfologia do material apresenta-se como esfera homogêneas, porque apresentam maior quantidade de defeitos.

Os modificadores de rede direcionam a morfologia dos materiais [61], em especial para os (Sr e Ca), onde os molibdatos são preparados em solução aquosa.

As formações de vários molibdatos sofrem influência do pH do meio reacional, refletindo na sua síntese e estrutura [62]. Um bom exemplo é o BaMoO_4 , pois quando altera-se o valor de pH da solução de 6 para 9 há uma alteração da morfologia de esferas para lingotes [60].

Em meio ácido, seguindo a rota PECHINI [63], também foi obtido o BaMoO_4 , porém seguindo esta rota apenas após a perda do material orgânico houve o processo de emissão da FL na região do azul [42], confirmando a versatilidade dos molibdatos frente a ampla faixa de pH de trabalho.

A ampla faixa de pH e a versatilidade com que os molibdatos interagem com outros íons em solução aquosa, permite que haja formação de minerais com esse metal nas mais diversas condições, bastando para isso a presença dos íons e o meio aquoso.

1.7) Molibdato de Cobre (CuMoO_4)

O CuMoO_4 é um mineral chamado de *Lindgrenite*, conhecido desde 1935, onde teve sua primeira jazida descoberta no Chile na década de 50, Figura 1.10(a). Outras jazidas foram descobertas no Canadá e nos Estados Unidos, em especial no Arizona [64].



FIGURA 1.10 – Mineral *Lindgrenite* em jazida no Chile (a), na rocha (b) e beneficiado (c)[64].

Atualmente o mineral *Lindgrenite* tem sido largamente usado com retardante de fogo [65,66], porém este uso do mineral possui baixo valor agregado, gerando pouco retorno financeiro, além de uso restrito a região de extração do mineral. O mineral é relativamente raro [64] logo algumas tentativas de torná-lo mais atraente a luz de outras aplicações foi tentada, dentre elas na catálise, óptica, piezocroísmo, dicroísmo e condutibilidade [67- 70].

Em todas as tentativas buscou-se sintetizar o mineral devido às dificuldades em separação das impurezas presentes no mesmo.

O processo de síntese destes materiais, na busca de novas aplicações, não foi muito produtivo, pois os trabalhos indicam que há necessidade do uso de alta temperatura de síntese ou o rendimento é baixo com presença de impurezas [67-70].

Estudos tratam do processo de dicroísmo e piezocroísmo [67,68], relacionando este processo com a mudança de fase de alfa (triclínica) para gama com o aumento da temperatura, onde há também mudança de cor. Este processo dura uns poucos ciclos, o que torna o material pouco atraente industrialmente.

XU *et al* [71], propuseram que a estrutura não é triclínica e sim monoclínica, tornando a discussão ainda mais conflitante.

Segundo EHRENBERG *et al* [47] a estrutura do CuMoO_4 obtido por forno convencional é uma *Wolframita* do tipo ABO_4 descrita como hexagonal, com oxigênios embalados na metade dos interstícios octaédricos seguidos por cátion A e B em cadeia de *zig-zag*. Esta estrutura difere das *scheelita* [58] apresentada pelos molibdatos com outros modificadores de rede, tais como Sr, Ba etc.

O processo de mudança de fase e definição da fase é confuso para esses materiais, pois o mesmo material pode ser chamado de triclínico e Alfa [68].

TADEUSZ *et al* [72], identificaram 5 formações possíveis para CuMoO_4 onde montou um diagrama de fase indicando em quais condições cada estrutura é mais favorável.

WIESMANN *et al* [73] estudaram o diagrama de fase destes materiais com especial interesse na região de mudança das fase alfa, gama e CuMoO_4 –III e suas interações.

As rotas de síntese usada pelos autores citados acima, foi a rota via mistura de óxidos em diferentes temperaturas e pressões. Apesar desta rota já ser usada por vários autores e apresentar várias estruturas e variados graus de pureza, DORFMAN, *et al*, [74] patentearam esta rota de síntese via mistura de óxido.

MOINI *et al* [75] buscaram a rota via sistema Hidrotérmico em pH básico, obtendo mistura de óxidos no produto final.

Na busca de se obter uma rota alternativa para desenvolvimento do CuMoO_4 buscou-se trabalhar com ligantes orgânicos, porém estes materiais direcionaram a formação de novos materiais híbridos, que estão sendo testados para catálise [76,77].

Há falta de entendimento na literatura de uma rota correta para obter um material puro e em escala industrial. Esta dificuldade se observa pelo pequeno número de artigos na área e a abordagem que é dada a estrutura, assim a única aplicação deste material até este momento seria a o uso no retardar o fogo.

Inconformado com essa única possibilidade e acreditando no potencial deste material, este trabalho busca obter o controle da rota via sistema HM, com controle efetivo de pH, pureza, e FL.

Quando se alinha estas características a uma rota limpa (HM), o material torna-se sustentável, ou seja, não agride o meio ambiente além de ser financeiramente viável.

OBJETIVOS

2) Objetivos

Obter pós de CuMoO_4 , através dos métodos de hidrotermal-microondas com a máxima eficiência no processo de emissão FL. As atividades atreladas ao objetivo são:

2.1) Objetivos Específicos

- Analisar a influência dos diferentes contra íons (acetato, nitrato e cloreto) de Cobre II na formação do CuMoO_4 .
- Analisar o efeito do pH na formação do CuMoO_4 e seus reflexos nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas.
- Analisar o efeito do sistema hidrotermal-microondas nos CuMoO_4 ao longo do tempo.

PARTE
EXPERIMENTAL

3) Parte Experimental

3.1) Preparação do CuMoO_4

Os reagentes utilizados para a síntese do CuMoO_4 , estão descritos na Tabela 3.1.

TABELA 3.1 - Reagentes usados na síntese.

Reagente	Origem	% Impurezas
Acetato de Cobre	Vetec	98
Nitrato de Cobre	Vetec	99
Cloreto de Cobre	Vetec	99
Hidróxido de Sódio	Synth	97
Ácido Clorídrico	Synth	38
Molibdato de Sódio	Vetec	99

Para a pesagem das massas de reagentes necessárias em cada etapa de síntese foi utilizada uma balança Marte, modelo AY 220.

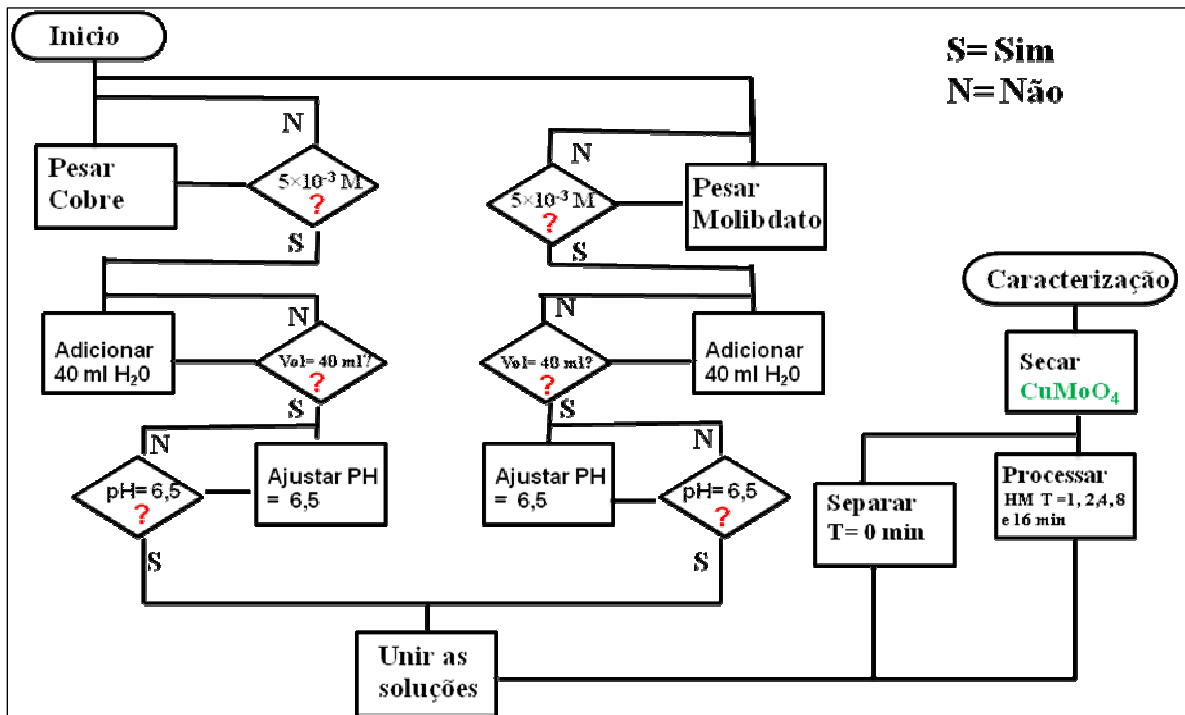
O forno HM usado na etapa de síntese foi um modelo Forno Microondas adaptado para a frequência da radiação eletromagnética fixa em (2,45 GHz), com um reator de teflon, cuja temperatura máxima atingida é de 140°C. Para controle de pH foi usado um pHmetro modelo B474 da Micronal.

O processo teve início a partir sal de cobre (5×10^{-3} mol) que foi pesado e adicionado em um béquer de 100 mL, logo depois adicionou-se 40 mL água deionizada a temperatura ambiente. O passo seguinte foi a correção do valor do pH do meio para 6,5, com adição de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio, conforme necessidade do meio (Formação do Aquo Complexo de Cobre II).

Em outro Becker de 100 mL repetiu-se o procedimento acima, apenas trocando o sal de cobre pelo sal de molibdato de sódio.

As soluções foram misturadas, uma parte foi separada e seca para servir de referência, aqui chamada de T=0, o restante do material foi e levado ao sistema HM nos tempos de 2^n , onde $n = 0, 1, 2, 3$ e 4. O tempo foi medido em minutos.

A solução final para todos os tempos foi um precipitado verde claro, sendo estocada em recipiente adequado. A Figura 3.1 representada a síntese do CuMoO_4 .



FFIGURA 3.1 - Representação esquemática do procedimento experimental empregado na síntese e processamento dos pós de CuMoO_4 .

3.2) Procedimentos de Caracterização Empregados

Para a determinação das fases cristalinas foi utilizada difração de raios X (DRX) e Raman. A caracterização dos eventos térmicos ocorridos durante a preparação dos materiais foi realizada a partir de análises Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Para a caracterização da morfologia das partículas utilizou-se Microscopia Eletrônica de Transmissão/Varredura (STEM).

Os valores de Potencial Zeta (PZ) (ζ) medidos foram empregados para buscar uma maior estabilidade eletrostática das suspensões e usar a influência do contra íon na superfície do material para criar interações ou repulsões eletrostáticas entre dois ou mais materiais, com pontos isoelétricos diferentes, dependendo da necessidade.

Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-VIS) suporte para cálculo do *band gap* dos materiais.

3.2.1) Análises Térmicas

As análises térmicas realizadas durante o trabalho foram: Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). A análise termogravimétrica mede a variação de massa de uma amostra sobre uma balança, em função da variação da temperatura o que possibilitou o estudo da decomposição térmica das amostras, com precisão da ordem de $\pm 0,1$ mg.

A análise Calorimetria Exploratória Diferencial baseia-se no aquecimento do material e concomitantemente comparando-se com um padrão de comportamento conhecido, estável termicamente com a variação da temperatura, o que permite a análise quantitativa de eventos que ocorrem com a variação da temperatura, tais como: mudança da estrutura cristalina, fusão etc. pois tais eventos diferem da temperatura da amostra padrão, que no caso foi a α -Alumina.

As análises Termogravimétricas e Calorimetria Exploratória Diferencial foram realizadas simultaneamente em equipamento NETZCH modelo Geratbau GnbH, tendo como procedimento padrão um fluxo de ar sintético de $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ e uma taxa de aquecimento $10^\circ\text{C}/\text{min}$, variando de 25°C a 750°C tendo como suporte um cadinho de alumina.

3.2.2) Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão (STEM)

A amostra foi preparada por dispersão dos materiais em água, com o auxílio da ponteira ultra-sônica durante um período de 60 segundos a 30% da potencia do equipamento, logo após esta etapa, gotejou-se uma pequena fração deste material sobre uma grade de níquel, com aproximadamente 3 mm de diâmetro, recoberta com um filme de carbono. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução FEG-MEV; Zeiss, modelo Supra 35, equipado com módulo de transmissão-varredura (STEM).

3.2.3) Medidas do Potencial Zeta (ζ)

Na teoria DLVO, desenvolvida por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek no final da década de 40 [70], uma camada iônica é formada pela interação de uma partícula em suspensão com o ambiente iônico em solução [70]. Quando a partícula carregada encontra-se

em suspensão, uma camada de contra íons fortemente ligados irá se formar na superfície da partícula devido às interações eletrostáticas.

Esta camada é conhecida como camada de Stern, a seguir há uma segunda camada, conhecida como difusa que é formada por certa concentração de contra íons (menor que a de Stern) e de co-íons.

A medida que se distânciamos da superfície da partícula, a concentração de contra íons deve diminuir, enquanto a concentração de co-íons deve aumentar. O balanceamento entre as concentrações de contra íons e co-íons, na superfície da partícula em suspensão, definirá o potencial elétrico resultante.

O potencial zeta (ζ) é um parâmetro muito importante, sendo definido como o potencial elétrico no ponto de encontro entre a camada de Stern e a camada difusa. Os valores de potencial zeta são relacionados à estabilidade das suspensões. Um potencial de aproximadamente 20 mV, em valor absoluto e à temperatura ambiente (25°C), é necessário para assegurar a estabilização eletrostática de suspensões pouco concentradas devido ao processo de repulsão eletrostática entre as partícula. [70,80].

Para o estudo do Potencial Zeta usou-se o equipamento automático Zeta Plus (Zeta Potential Analyzer) da Brookhaven. As amostras foram dispersas com concentração de 0,05 mg/ml em solução aquosa contendo KCl (milimolar), como eletrólito, onde posteriormente foram dispersas com o auxílio de uma ponteira ultra-sônica durante 180 segundos a 30%. O pH das dispersões foi ajustado utilizando soluções de KOH e de HCl. As medidas foram realizadas em triplicatas de 5 corridas cada uma e o valor considerado foi a média com erro relativo igual ao desvio padrão dessas medidas.

3.2.4) Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização de materiais que consiste no espalhamento inelástico da luz visível pela matéria. O resultado deste fenômeno físico pode ser uma mudança de frequência entre a luz incidente e a espalhada. Esta diferença corresponde a energia necessária para promover a vibração da rede. O processo de vibração da rede depende do material, logo a espectroscopia Raman fornece uma assinatura do material, permitindo identificá-lo. O equipamento utilizado foi um Witec (modelo Alpha 300 A/R) de Laser He-Ne: 632.8 nm, em uma Grade: 600 g/mm com uma Objetiva: 20 X e Potência do laser: 2 mW durante tempo de integração: 20s.

Cada medida foi feita ao longo de uma linha de 60 microns (um espectro a cada 12 microns). Ao todo foram feitos 5 espectros em cada medida e tirada a média.

3.2.5) Difração de Raios X (DRX)

Difração de Raios X é uma técnica amplamente utilizada na caracterização estrutural de materiais, devido à riqueza de informações que podem ser obtidas com essa técnica, dentre elas podemos citar o tipo de fase presente nas amostras, o que permite avaliar se o material apresenta apenas a estrutura desejada ou possui fases concorrentes.

A relação de Bragg permite relacionar os ângulos de incidência do feixe de raios X, com os espaçamentos interplanares, considerando que os planos cristalinos agem como uma rede de difração óptica [81]. Considerando-se que a distância entre dois planos atômicos seja d , que o ângulo de incidência do feixe de raios X seja θ e que as interferências construtivas ocorram quando a diferença de graus entre dois feixes for um número inteiro de comprimento de ondas, tem-se que $2d\sin\theta = n\lambda$, onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada na medida.

O cálculo do tamanho médio dos cristalitos (domínio de coerência cristalográfica) dos materiais, através da equação de Scherrer [81]:

$$T = 0,9\lambda / B \cos\theta$$

sendo que:

$$B^2 = (B_{\text{obs}})^2 - (B_p)^2$$

onde B é a largura a meia altura do pico de difração observado para o B_{obs} e medido de um padrão de um nonocristalito externo, analisado nas mesmas condições da amostra para o B_p . Os cálculos foram realizados por métodos computacionais que usou uma função do tipo gaussiana, pois foi a que melhor se adequou aos picos de difração.

Utilizou-se um difratômetro marca Rigaku modelo DMax 2000, 40Kv e 150 mA, varrendo-se o intervalo entre $[5-110^\circ]$ para 2θ espaçada de $0,02^\circ$ e tempo de exposição de 1s. A radiação utilizada foi a $\text{CuK}\alpha$, com comprimento de onda de $0,15456 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{K}\alpha 1}$).

Para as análises das fases cristalinas os picos dos difratogramas foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS e ICSD.

3.2.6) Refinamento pelo Método de Rietveld

O refinamento Rietveld [82] permitiu refinar os parâmetros estruturais e micro-estruturais simultaneamente através dos mínimos quadrados, onde o perfil do pico foi

modelado usando uma função pseudo-Voigt descrita por FINGER *et al* [83] e o *background* foi ajustado por uma função polinomial. O programa usado para os cálculos foi o General Structure Analysis System (GSAS).

O método de Rietveld permite realizar análises em mais de uma fase simultaneamente, sem a necessidade de padrão interno ou curva de calibração. O princípio desta análise quantitativa consiste no fato de que cada material cristalino produz um padrão de difração característico e em uma mistura de fase, as intensidades relativas dos picos de cada fase são proporcionais á massa de cada fase presente na amostra. A partir do difratograma obtido as estruturas são refinadas de modo que o difratograma calculado se aproxime da melhor maneira do difratograma obtido. A verificação deste método e feita pelos índices de concordância R_{Bragg} ou R_p e R_{WP} onde :

R_p . Função das intensidades integradas é o parâmetro para avaliar a qualidade do modelo estrutural, já que a intensidade integrada esta relacionada com a estrutura;

R_{WP} . Função que relaciona as medias ponderadas das intensidades calculadas e experimentais, indica o quão bom ficou o refinamento.

Em geral, um bom refinamento os valores de R_p e R_{WP} ficam no intervalo entre 2 e 3, ficando cada vez melhor com a diminuição dos valores.

3.2.7) Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) dos pós foram realizadas com um equipamento da marca Varian Cary, modelo 5G, com um comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm e programado para o modo de refletância difusa. Um porta-amostra especial foi empregado para as medidas dos pós. O óxido de magnésio (MgO) foi adotado como o material de referência. A partir dos resultados obtidos dos espectros de reflectância do pó de CuMoO_4 será possível estimar o valor de energia do *band gap* óptico desses materiais.

3.2.8) Cálculo da Energia de “Band Gap” Óptico

O *band gap* óptico dos pós cerâmicos foram determinados através dos espectros de UV-vis utilizando a equação proposta por WOOD e TAUC [84]. De acordo com estes autores, a energia do *gap* óptico está relacionada com a absorbância e com a energia do fóton pela seguinte equação:

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_g)^2$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência, α é a absorvância e E_g é a energia de *band gap* óptico.

3.2.9) Espectroscopia de Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência dos pós de CuMoO_4 foram analisadas em temperatura ambiente usando um monocromador Monospec 27 (Thermal Jarrel Ash, Estados Unidos) acoplado a uma fotomultiplicadora R446 (Hamamatsu Photonics, Japão). Um *laser* de criptônio (Coherent Innova 90 K, USA) com comprimento de onda de 350 nm foi empregado como fonte de excitação, mantendo a sua máxima potência de saída em 200 mW. Um ponto importante a ser destacado é que os espectros de FL das amostras foram normalizados em termos de volume. Neste caso, foi colocado aproximadamente o mesmo volume de pó sobre a porta-amostra com a intenção de poder analisar com maior precisão o comportamento dos perfis de FL

3.2.10) Espectroscopia de Infra Vermelho

Os CuMoO_4 foram analisados por meio de espectroscopia de infravermelho em um espectrômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) Bruker modelo EQUINOX 55 programado em modo de transmitância com um acessório de ATR (*Attenuated Total Reflection* : monocristal de ZnSe) como porta amostra. As condições de operação foram: região 400-4000 cm^{-1} , com 32 varreduras.

***RESULTADOS E
DISCUSSÕES***

4) Resultados e Discussões

Devido as características do cobre, que em meio aquoso forma aquo complexo de cobre II, e sua importância no processo de formação do CuMoO_4 , os resultados e discussões foram divididos em duas etapas:

- A influência do pH reacional para obtenção do CuMoO_4 e sua relevância na fotoluminescência;
- O efeito do tratamento hidrotérmico através das microondas sobre o CuMoO_4 e seus reflexos na fotoluminescência.

4.1) A Influência do pH Reacional para Obtenção do CuMoO_4 e sua Relevância na Fotoluminescência

A rota de síntese proposta para o desenvolvimento do CuMoO_4 , por ser via aquosa, proporciona ao cobre a possibilidade de formar aquo complexo de cobre II dentro de uma faixa de pH específica, ou seja o mais próxima de $\text{pH} = 7,0$ deste modo a água estará pouco dissociada podendo coordenar-se ao cobre com maior facilidade (Formar o APC).

Esta faixa de pH pode ter pequenas oscilações devido aos sais de cobre usados (Cloreto, Nitrato e Acetato), porém fora desta faixa há formação de intermediários de reação indesejáveis, tais como o hidróxido de cobre II, que quando aquecido forma o óxido de cobre.

A presença do aquo complexo de cobre como intermediário de reação, durante o processo de formação do CuMoO_4 , sofre o efeito das microondas gerando períodos de stress local que poderá alterar a organização estrutural do produto.

A presença da água coordenada ao cobre formando o APC foi o único caminho que obteve êxito para a formação do CuMoO_4 . Isto se justifica pelas tentativas de se obter o CuMoO_4 por rotas alternativas, onde foram testados inúmeros solventes de alta pureza (grau HPLC) tais como acetonitrila, metanol, etanol, porém apenas em solução aquosa ou em pelo menos 8% de água houve o início do processo de formação do CuMoO_4 .

Na busca de obter a máxima eficiência no processo de síntese e devido a complexidade apresentada pelo cobre em água (possui duas estruturas espaciais concorrentes, Figura 1.8), e por ser o modificador na estrutura do CuMoO_4 , torna-se imprescindível a escolha de um valor ótimo de pH para o sistema reacional, deste modo os trabalhos iniciam-se com o estudo do potencial zeta dos sais de cobre de partida.

4.1.1) Potencial Zeta

A análise de potencial zeta dos precursores foi realizado com o intuito de direcionar o melhor valor de pH para obter APC livre do hidróxido de cobre.

Os valores de potencial zeta dos reagentes são mostrados na Figura 4.1, onde se observa que o molibdato de sódio permanece com sua superfície carregada negativamente ao longo da faixa de pH, porem ficando estável apenas para valores de pH acima de 10.

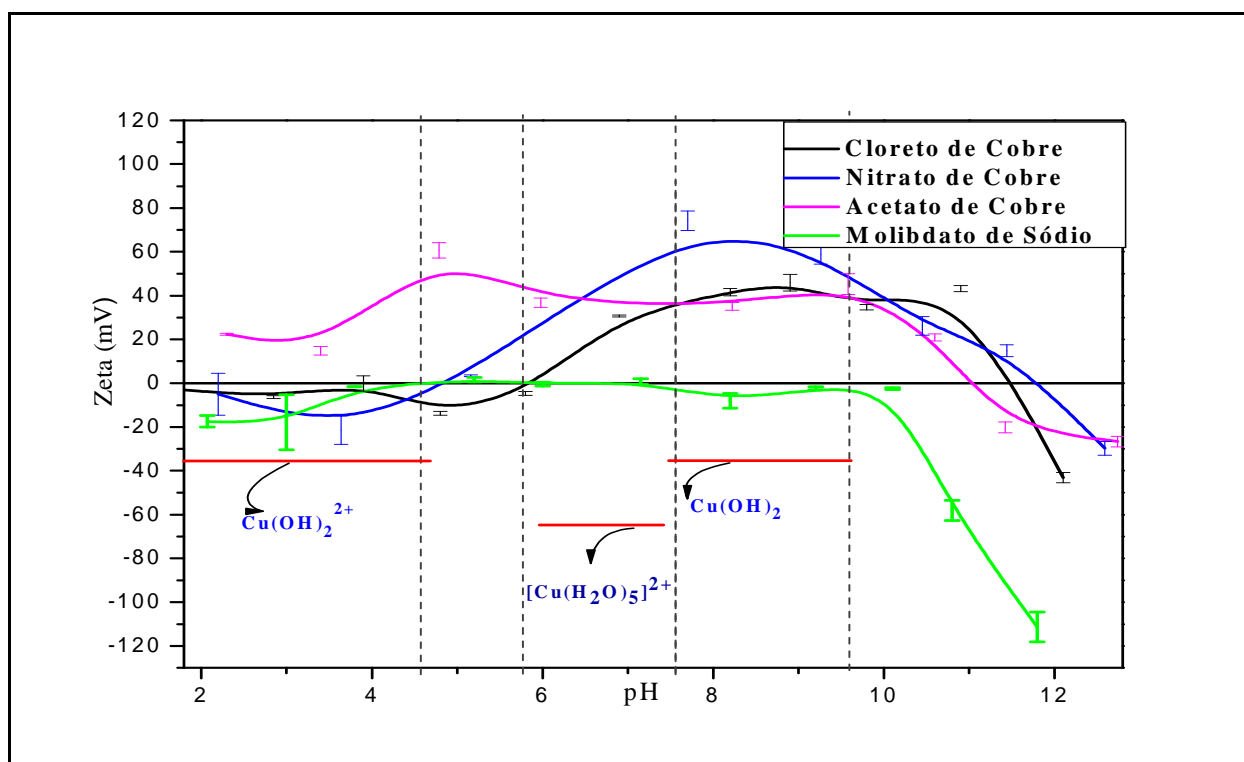


FIGURA 4.1 - Potencial zeta dos sais usados na reação.

A análise dos dados de potencial zeta indicou a formação de hidróxido de cobre para pH acima de 7,5 para todos os sais de cobre testados, o que está em acordo com a literatura [85], com isso gerou-se um segundo ponto isoelétrico nas proximidades do pH = 11 como mostra a Figura 4.1, para todos os sais de cobre usados. O primeiro ponto isoelétrico ocorre somente para os sais de cobre cujo contra íon é negativo (Cloreto e Nitrato) e está em pH= 4,9 para o nitrato e 5,8 para o cloreto de cobre.

O produto desejado é o CuMoO_4 de cor verde, a cor azul é característica da presença do Cu(OH)_2 , Figura 4.2. O hidróxido de cobre quando aquecido leva a formação de óxido de cobre [85].

A faixa de pH utilizável, dentro da proposta do projeto, encontra-se entre (5,8-7,0), pois dentro deste intervalo de pH há uma maior interação eletrostática entre o molibdato de sódio (superfície levemente negativa) e os sais de cobre usados neste trabalho (acetato, cloreto e nitrato), cuja superfícies estão carregadas positivamente, além de já iniciar o processo de formação do APC, que pode ser observado no início do processo de floculação para os sais de nitrato e cloreto de cobre e em pH= 4,5 para o acetato de cobre tendo como indicativo a formação de um ponto de máximo neste pH.

No processo que antecede a floculação, os contra íons e a água protonada, devido a faixa de pH, solvata o cobre com isso o valor de potencial zeta fica negativo, pois sua medida reflete a diferença entre a camada de Stern (negativa pela presença do contra íon) a difusa (levemente negativa pela presença da água protonada e do contra íons negativo). Já no início do processo de floculação a água envolve o cobre, deixando sua superfície carregada positivamente, pois a água não tem carga, deste modo ocorre a mudança observada na Figura 4.1 durante o processo de floculação.



FIGURA 4.2 - Influência do pH na formação dos CuMoO_4

A estabilidade do sistema reacional é muito importante, segundo YANG *et al* [78] valores de potencial zeta superiores a 20 mV em módulo confere estabilidade ao sistema, deste modo o valor de potencial aliado aos valores de emissão das fotoluminescência foram importantes para definir o valor de para $\text{pH} = 6,5$.

Para o valor de $\text{pH} = 6,5$ há pequenas mudanças reacionais relacionadas a relação repulsão/atração eletrostática (forças de Van der Waals), para os sais de nitrato e acetato, antes da formação do $\text{CuMoO}_4(\text{Nitrato})$ e $\text{CuMoO}_4(\text{Cloro})$ em especial por estarem uma região de floculação. Isso é devido a alteração de carga na superfície destes materiais, que geraram uma diminuição na repulsão eletrostática entre os APCs em solução, causando um tensão no intermediário de reação, que levava a reflexos na ordem estrutural do CuMoO_4 . [78-80].

Esse efeito foi sentido mais intensamente com o do sal de nitrato de cobre, pois para esse sal o processo de floculação se estendeu por uma faixa maior de pH , Figura 4.1.

O mesmo processo não ocorre com o acetato de cobre, devido a presença de carbono em sua estrutura que lhe confere menor eletronegatividade. Deste modo em $\text{pH} = 6,5$ não há processo de atração eletrostática, há apenas repulsão entre os APCs, pois a camada superficial deste íon estar carregada positiva em toda solução, com isso sua estabilidade é alta, como mostra a Figura 4.1.

O fato de acetato de cobre possuir uma superfície mais eletropositiva direciona a região de floculação do mesmo para valores de pH acima de 10.

A região de floculação para os sais nitrato e cloreto de cobre, geram uma perda de estabilidade e início do processo de aproximação entre as partículas, esse processo é minimizado para o valor de $\text{pH} = 6,5$ devido a sua estabilidade cinética que estes sais passam a possuir durante o final do processo de floculação [79].

O intervalo de pH entre [4,5-5,5] foi descartado por ser uma região que apresenta repulsão eletrostática entre os sais de cobre e o molibdato de sódio devido a suas superfícies estarem carregadas negativamente [86], porém o nitrato de cobre já inicia o seu processo de floculação em valores de pH acima de 5, onde já há uma atração eletrostática com o Molibdato, contudo, por ainda possuir uma baixa estabilidade de carga positivas em sua superfície não atende as necessidades do molibdato, gerando baixo rendimento [78-80].

A região de floculação pode ser visualmente confirmada pela Figura 4.2, para os sais de cloreto e nitrato de cobre em $\text{pH} = 5,5$, onde há uma diminuição na densidade do material (formação de flocos), o mesmo não ocorrendo com acetato de cobre.

Para valores de pH inferiores a 4,5 inicia-se o processo de deslocamento em direção ao reagente, o que pode ser observado na Figura 4.2, com a alteração da cor, onde pode-se observar a cor azul características dos sais de cobre usados como reagentes.

As condições de estabilidade do meio reacional, em especial para os materiais que estão finalizando a região de floculação, somada a baixa dissociação da água em pH = 6,5 levou a escolha deste valor de pH para obtenção do CuMoO_4 .

O perfil de potencial Zeta do CuMoO_4 é totalmente diferente dos gráficos dos precursores, o que confirma a formação de um novo produto, como mostra a Figura 4.3.

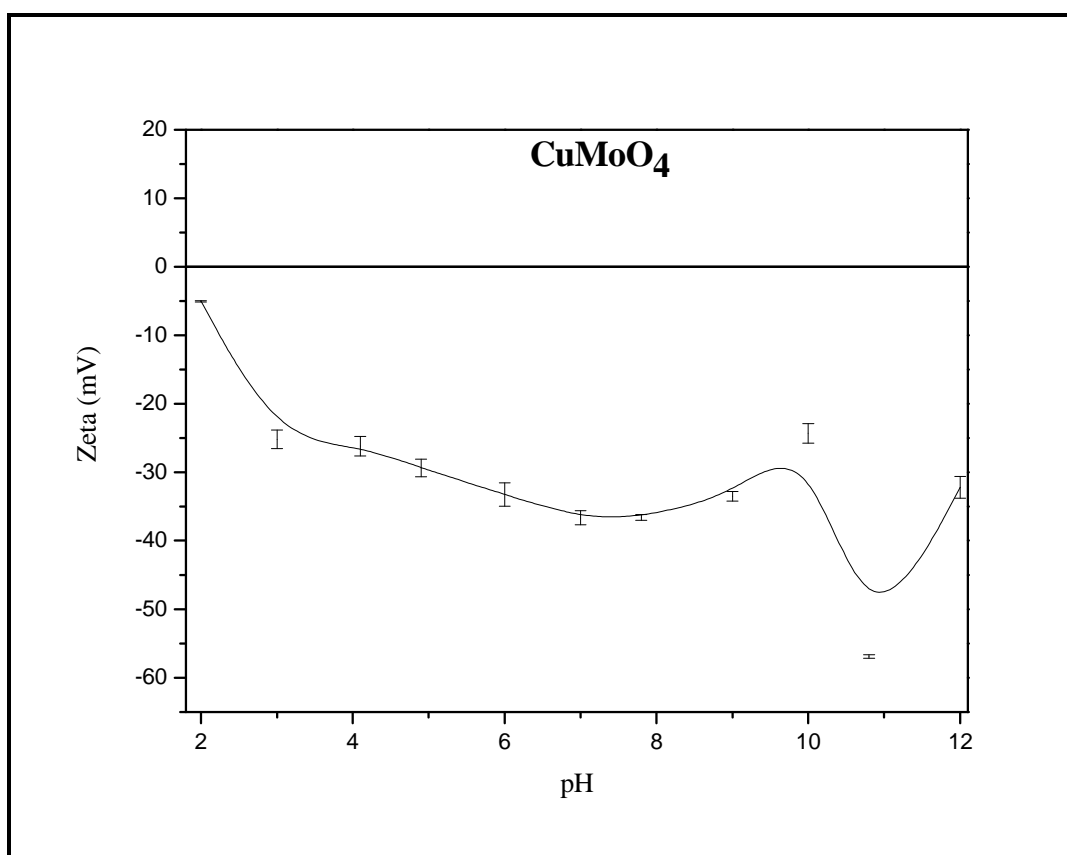


FIGURA 4.3 - Potencial Zeta do CuMoO_4

O perfil do gráfico de potencial Zeta do CuMoO_4 é totalmente negativo, como mostra a Figura 4.3, isso se deve pela presença dos oxigênios na estruturas, que mesmo para valores de baixo pH possuem a capacidade de manter a superfície do mesmo negativa.

4.1.2) Difração de Raio X

O estudo dos materiais pela técnica de difração de raios X (DRX) possibilitou observar que o CuMoO_4 possui organização a longa distância, em toda de faixa de pH

utilizada neste trabalho. Para valor de pH maior ou igual a 7.5, verifica-se a presença da fase concorrente de hidróxido de cobre, como mostra a Figura 4.4.

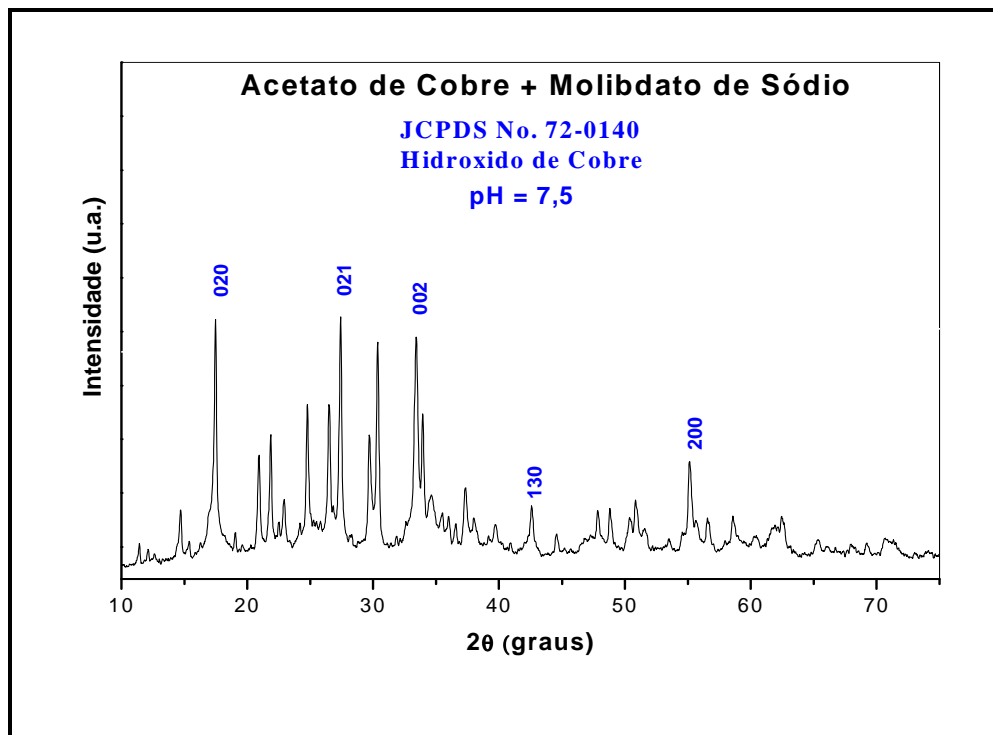


FIGURA 4.4 - DRX do CuMoO_4 preparado em $\text{pH}=7,5$.

A presença do $\text{Cu}(\text{OH})_2$ não é interessante para o desenvolvimento deste trabalho, visto que ao ser aquecido o mesmo se transforma em óxido de cobre [85].

Para os valores de pH menor ou igual a 6.5, não há formação do $\text{Cu}(\text{OH})_2$, mas sim há um direcionamento para o CuMoO_4 com estruturas do tipo *lindgrenite* [87], como mostra a Figura 4.5.

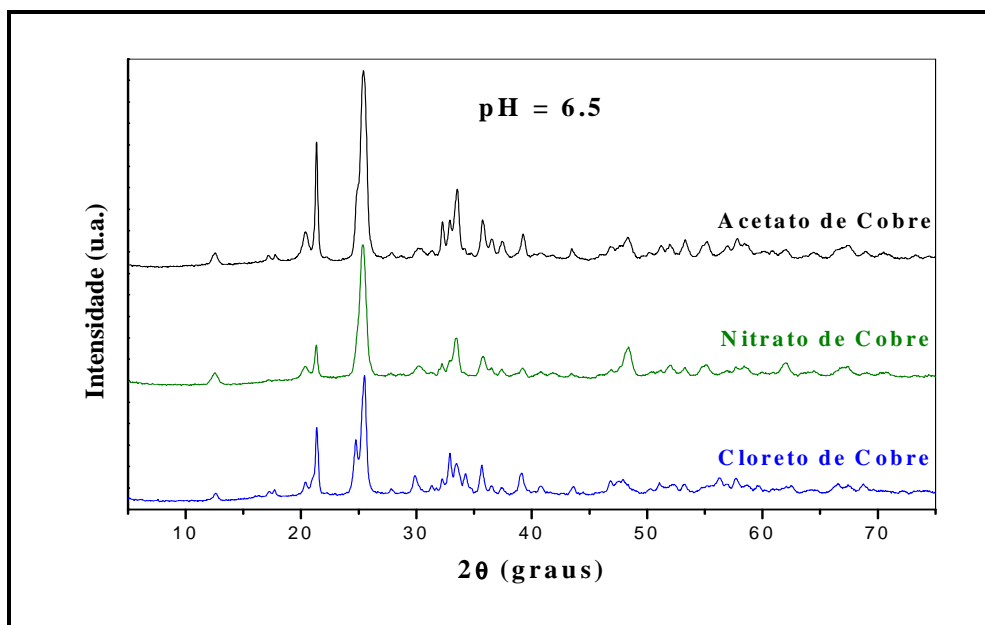


FIGURA 4.5 - DRX dos CuMoO_4 e seus respectivos sais de partida

A estrutura do tipo *lindgrenite* para o CuMoO_4 persiste para todos os sais de cobre de partida, com pequenas oscilações nas intensidades dos picos dos DRX, como ilustra a Figura 4.5. Essas alterações nas multiplicidades dos planos refletem a influência da região de floculação na estabilidade do APC, Figura 4.1.

A presença dos contra íons com características químicas distintas entre si, contribuiu para fortalecer a tese do intermediário de reação que se forma com o cobre, onde a rota de síntese e o valor de pH usados neste trabalho, corroboram para formação deste intermediário.

Outro fator importante que fortalece a teoria do intermediário de reação foi a tentativa de obter-se o CuMoO_4 via outros solventes puros, tais como acetonitrila, etanol e metanol (grau HPLC), não sendo possível sua obtenção nestes casos.

O intermediário de reação influencia diretamente no produto final da reação, ou seja, PASQUARELLO *et al* [34] quando atribuíram uma formação mista para o APC, sem saber as quantidades de cada fase, abriu a possibilidade para que se pudesse entender, com maior clareza, a formação do CuMoO_4 e o mineral *lindgrenite*.

A possibilidade do intermediário de reação, com duas estruturas espaciais diferentes, deveria induzir a formação de dois produtos concorrentes. Essa informação se confirmou quando foi aplicado o método de refinamento estrutural de Rietveld ao DRX do CuMoO_4 permitindo assim coletar informações estruturais mais precisas e confiáveis a respeito da estrutura cristalina.

Os dados do refinamento indicam a presença de duas estruturas, no DRX da *lindgrenite*, concorrentes sendo uma monoclinica e outra triclinica, sendo a fase monoclinica, grupo espacial P 121/n1 com **65%** do material formado e a fase triclinica, grupo espacial P-1 e possuindo **35%** do material formado. Os dados cristalográficos destas fases estão na Tabela 4.1.

TABELA 4.1 - Dados dos Sistemas Cristalográficos das estruturas obtidas

Sistema	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α (graus)	β (graus)	γ (graus)	Vol(Å ³)	ICSD
Monoclinico[51]	5,41	14,07	5,59	90,00	98,13	90,00	421,87	30946
Triclinico[50]	5,37	5,57	7,61	103,70	106,24	97,53	208,31	411146

Para avaliar a qualidade do refinamento, o índice R_p é o mais comumente utilizado. O índice R_p é definido como a relação entre as intensidades observadas e calculadas dos perfis de DRX, sendo que o valor ideal desse índice é menor ou igual 2%. A Figura 4.6 mostra o DRX com o valor de R_p obtido para o refinamento.

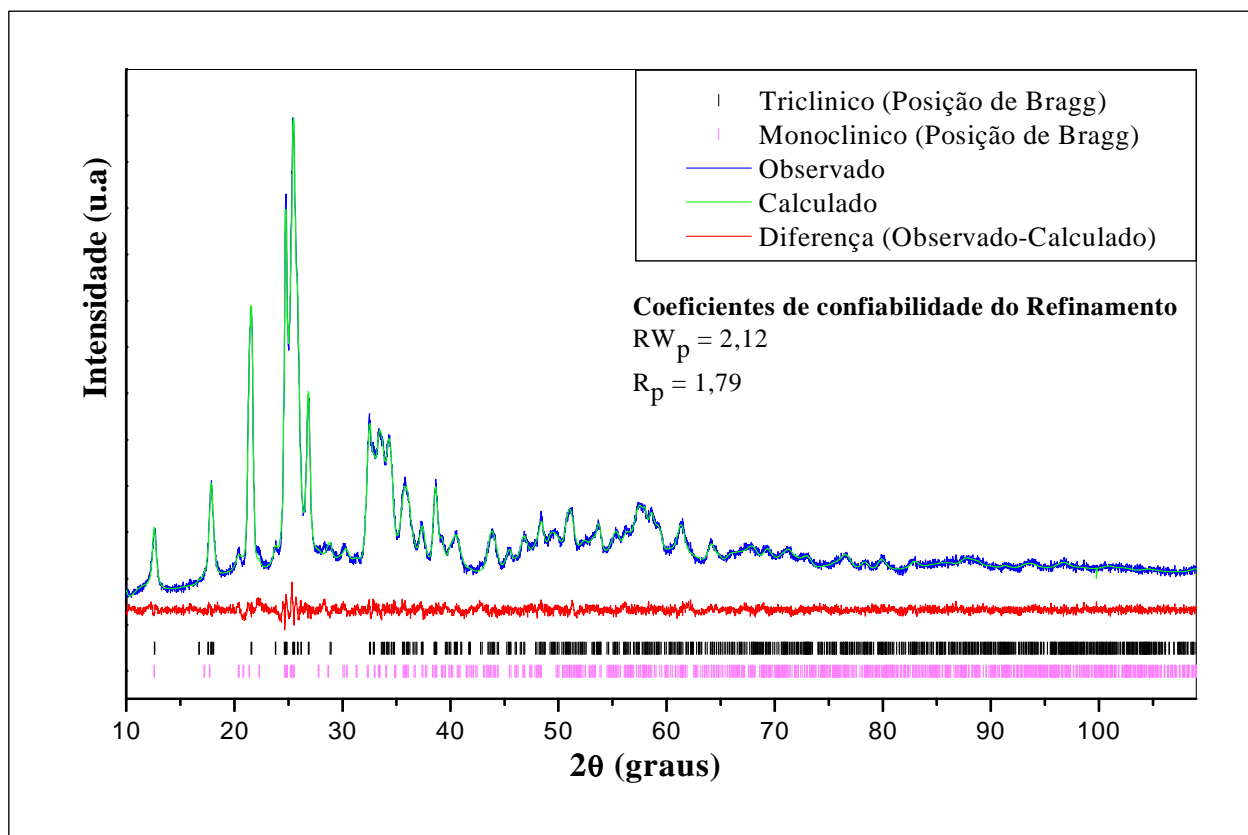


FIGURA 4.6. - DRX do $CuMoO_4$ com os dados de refinamento Rietveld.

O valor do R_p obtido torna os dados do refinamento muito confiável, deste modo é possível inferir de forma indireta as porcentagens dos intermediários de reação, ou

seja, para o APC cuja estrutura é do tipo pirâmide de base quadrada, por ser menos estável, deve direcionar a formação da estrutura triclinica, presente em menor quantidade no produto. Já a maior estabilidade da estrutura bipirâmide trigonal direciona a formação da estrutura monoclinica.

A estabilidade pode ser mais bem entendida quando há uma simulação estrutural (SE), em especial quando a mesma foi desenvolvida através dos dados calculados pelo refinamento de estrutura Rietveld para a amostra de CuMoO_4 .

Na SE os átomos de Mo e Cu estão coordenados a quatro átomos de oxigênio formando *clusters* de $[\text{MoO}_4]$ e $[\text{CuO}_4]$ para estrutura triclinica, já para a estrutura monoclinica os átomos de Mo e Cu estão coordenados a seis átomos de oxigênio para os *clusters* de $[\text{MoO}_6]$ e $[\text{CuO}_6]$.

Pode se observar por intermédio dos os ângulos diedrais que os *clusters* estão distorcidos, em especial para os *cluster* tetraedral do $[\text{MoO}_4]$ Figura 4.7.

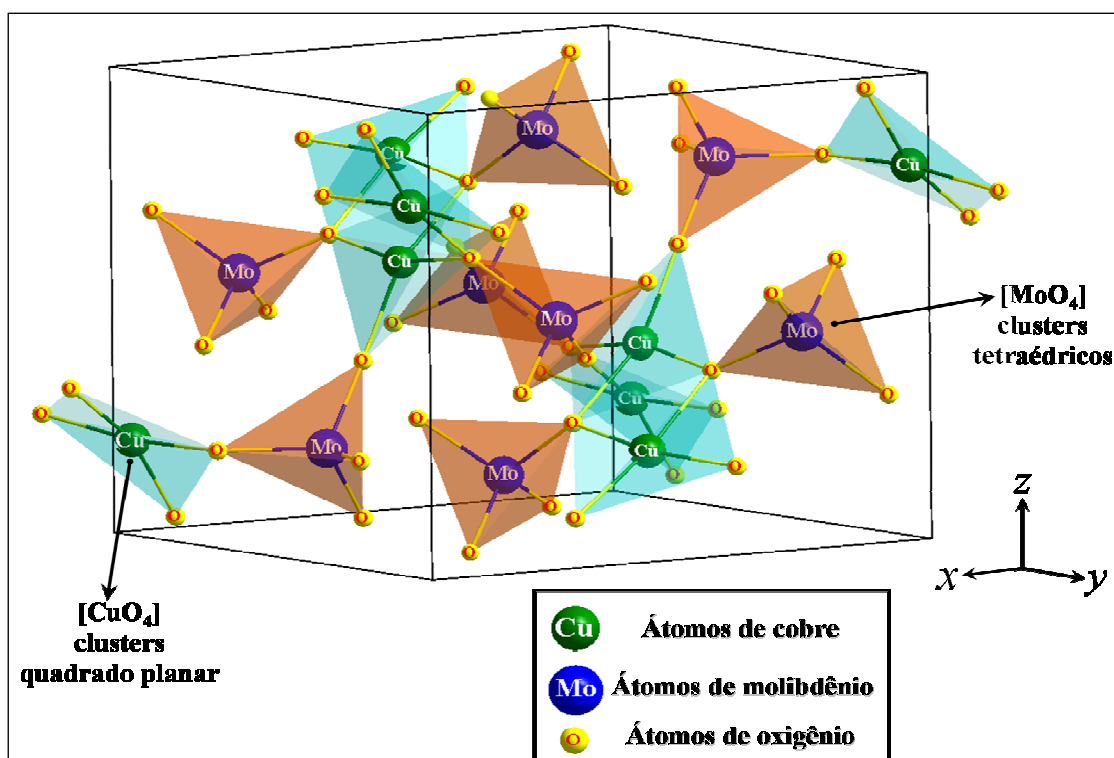
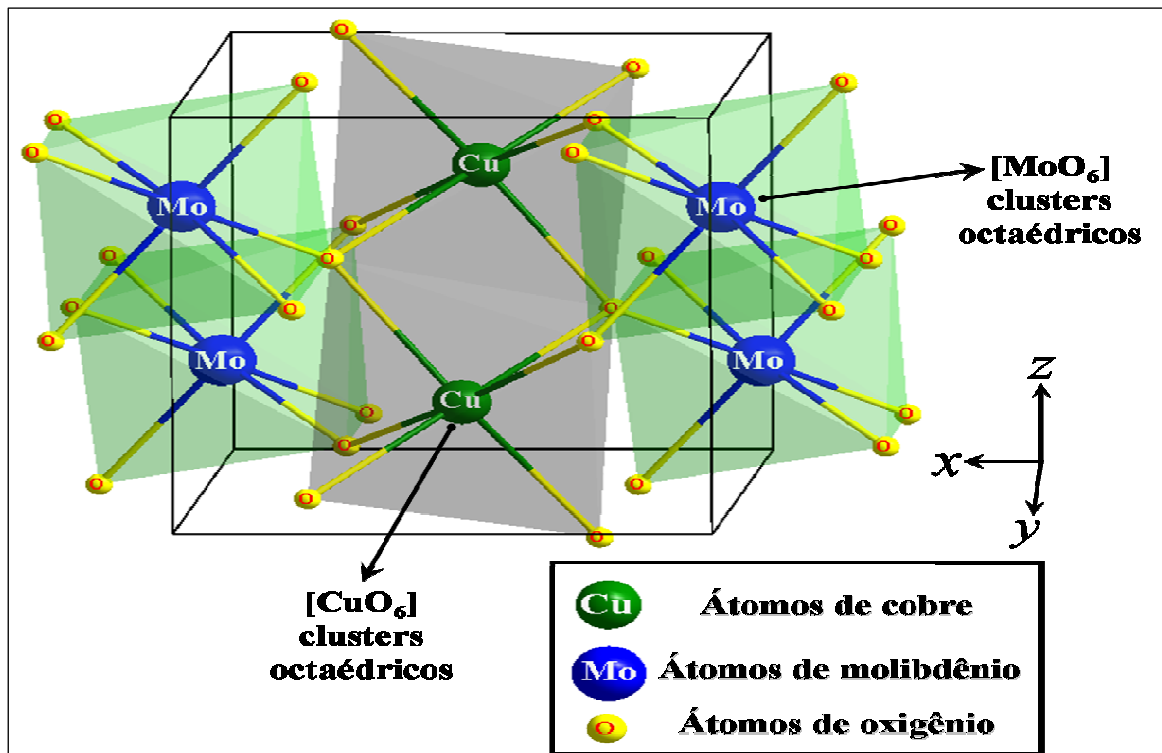


FIGURA 4.7 - Representação esquemática da célula unitária do CuMoO_4 , na fase triclinica, utilizando-se do programa JSV (Java Structure Viewer)

As distorções nos *clusters* de $[\text{CuO}_4]$, são muito menos intensas do que as observadas para os *clusters* de $[\text{MoO}_4]$.

Quando considera-se os clusters octaédricos presentes na estrutura monoclínica



nota-se que há distorções observada na Figura 4.8.

FIGURA 4.8 - Representação esquemática da célula unitária do CuMoO_4 , na fase monoclínica, utilizando-se do programa JSV (*Java Structure Viewer*)

A simulação estrutural foi importante para o processo de análise de estabilidades dos *clusters*, pois devido as maiores torções dos *clusters* $[\text{MoO}_4]$ a estrutura triclínica apresentou menor estabilidade logo participando com apenas **35%** do CuMoO_4 Obtido, ficando o restante para a estrutura monoclínica.

A indicação do APC como direcionador no processo de formação dos *clusters* pode ser confirmada quando comparamos as estruturas quadrado planar do APC com a do *cluster* do $[\text{CuO}_4]$ e a da bipirâmide trigonal com o *cluster* de $[\text{CuO}_6]$, onde podemos verificar que a geometria estrutural do *cluster* de cobre é mantida. Para ambas as estruturas há presença de água, provavelmente alocada no processo de transição entre o APC e o CuMoO_4 , onde para a estrutura **monoclínica** temos $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ (ICSD:30946) e **triclínica** $\text{HCu}_{1,5}\text{MoO}_5$ (ICSD:411146).

4.1.3) Absorção na Região do Infravermelho

A análise dos dados de absorção na região do infravermelho das amostras de CuMoO_4 contribuíram para confirmar a presença de grupos hidroxilas presente nas estruturas além de indicar algumas das possíveis estruturas onde os átomos estão dispostos, dentro das vibrações ativas no infra vermelho.

Para analisar as simetrias de molibdatos e tungstatos, Baker *et al* [88], determinaram a soma das representações irreduzíveis $Au + Eu$ para os fônons acústicos de longo comprimento de onda e a soma $3Ag + 5Bg + 5Eg + 4Au + 3Bu + 4Eu$ para os fônons ópticos de longo comprimento de onda. Somente os quatro fônons Au e Eu são ativos no infravermelho.

Dentro dos fônons ativos no infravermelho, alguns se localizam na região do infravermelho próximo, em especial os que se referem as ligações do cobre com Oxigênio [Cu-O] segundo Klicle e Popovic [89], tornando os fora de alcance das medidas do equipamento usado nesta tese, onde a única banca de absorção possível de observar-se para a ligação [Cu-O] foi o estiramento assimétrico na região de 1580 cm^{-1} [90], Figura 4.9.

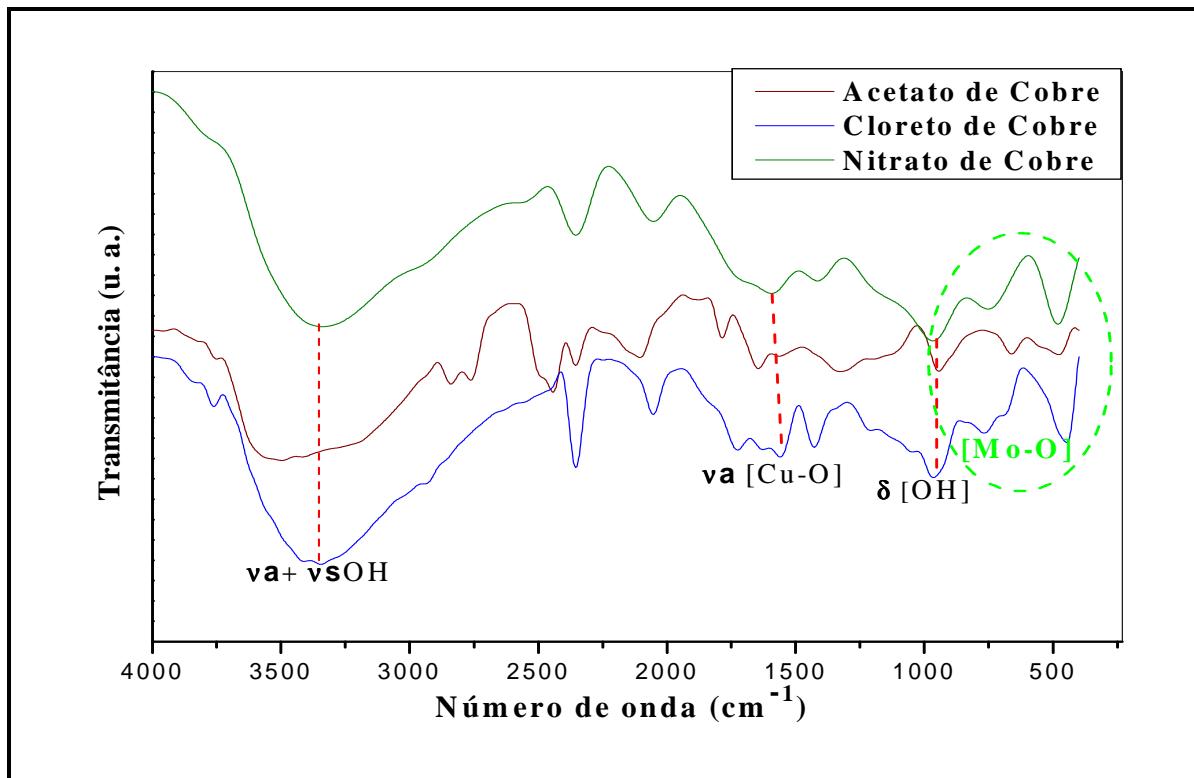


FIGURA 4.9 - Infravermelho do CuMoO_4 formados com os respectivos sais de cobre de partida.

Dentro da faixa de trabalho do equipamento foi possível observar por meio das bandas de absorção na região em 3350 cm^{-1} as vibrações referentes ao grupo OH, com vibrações de estiramento simétrico e assimétrico, pois as vibrações nesta região se sobrepõem. Para o grupo OH também foi observado as vibrações angulares em 950 cm^{-1} [91], (Figura 4.9).

Outra região importante encontra-se entre $1100\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, pois nesta região podem-se observadas as ligações do molibdato, tais como: Mo-O-Mo e Mo-O, Figura 4.10.

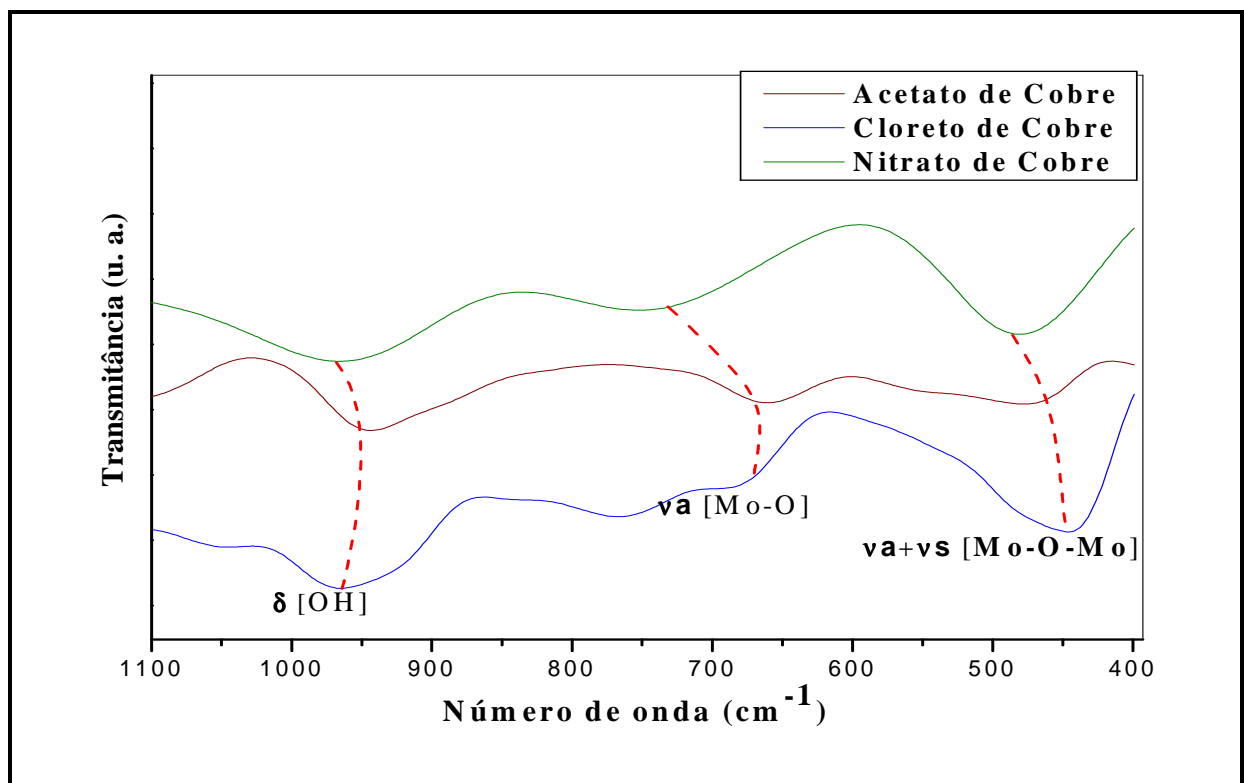


FIGURA 4.10 -. Infravermelho do CuMoO_4 com os respectivos sais de cobre de partida na faixa de $1100\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

A banda de absorção na região em 450 cm^{-1} refere-se às vibrações Mo-O-Mo estiramento simétrico e assimétrico. Já e em 670 cm^{-1} há o estiramento assimétrico Mo-O segundo KAMITSO *et al* [92].

4.1.4) Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O pó de CuMoO_4 foi analisado em função do seu comportamento térmico através de ensaios de TG e DSC, visando obter informação sobre a quantidade de água presente em sua estrutura e se há mudança de fase no material na temperatura de trabalho, desta forma entendendo a estabilidade térmica do CuMoO_4 .

A ausência de material orgânico proporcionou um melhor cálculo da quantidade de água presente na estrutura, onde se verificou que ha 3,18% em massa, Figura 4.11, Esta quantidade de água esta em acordo com El-SHOBAKY[93].

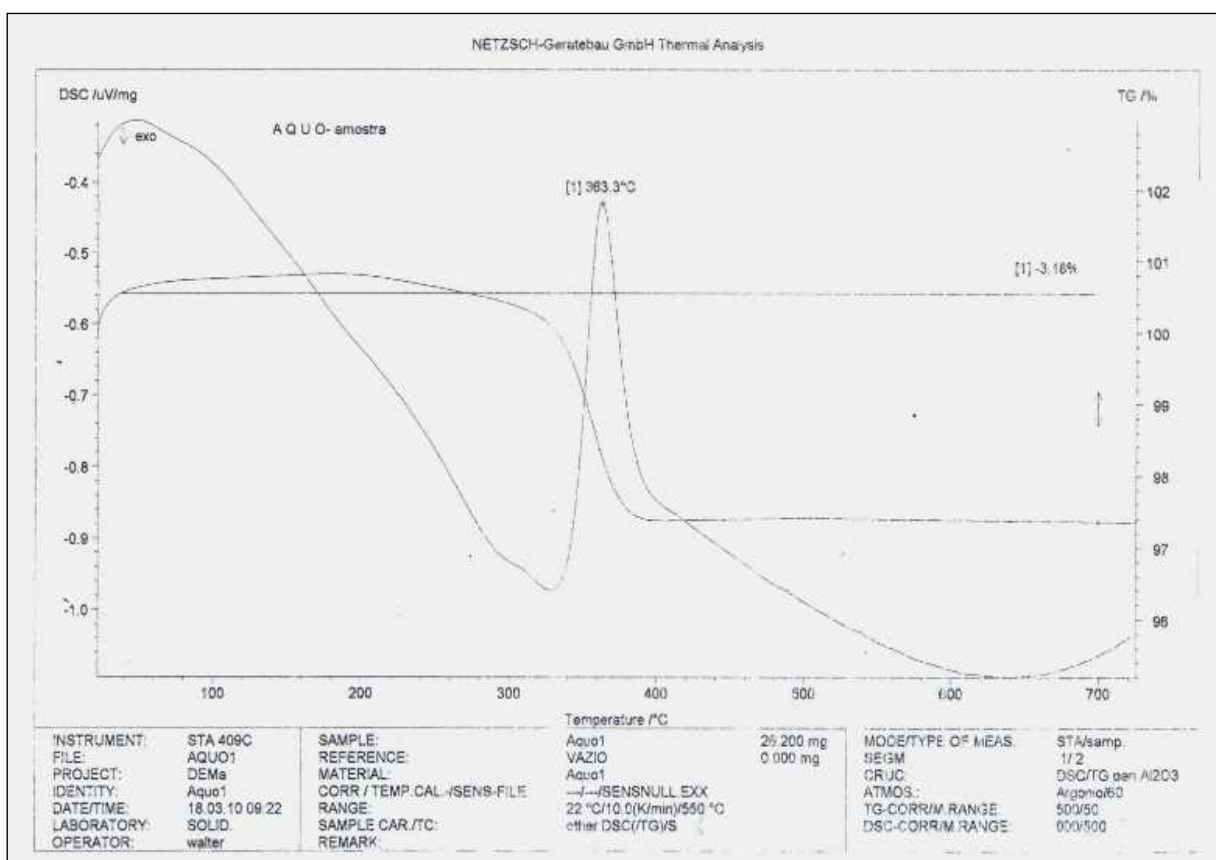


FIGURA 4.11 – Análise térmica do CuMoO_4

A perda de água no processo está associada a transição de fase do sistema que ocorre em 363°C . Esta transição para RODRÍGUEZ *et al* [68] é chamada de transição de alfa-gama onde neste ponto há o fim do processo de dicroísmo, pois se houver a perda total da água o sistema não será mais cíclico.

O entendimento do processo de transição confirma que dentro dos valores de temperatura de trabalho não há perda de água nem tão pouco processo de transição.

4.1.5) Espectroscopia Raman

A proposta da fotoluminescência dos CuMoO_4 é suportada sobre os ombros da teoria desenvolvida no LIEC que relaciona a emissão de fotoluminescência ao processo de ordem/desordem estrutural dos materiais. O estudo dos dados de espectroscopia Raman, Segundo MOURA et al [94] possibilitam a análise da ordem ou desordem estrutural à curta distância, através da análise das espécies de vibrações possíveis representadas pela equação $\Gamma = 3A_g + 5B_g + 5E_g + 4A_u + 3B_u + 4E_u$, onde os fônons (g) são ativos na Raman.

A análise Raman para um cristal indica que as linhas estreitas correspondem a modos Raman permitido, dentro das regras de seleção. No caso de materiais desordenados, observam-se um alargamento das linhas de primeira ordem do espectro Raman, ativação dos fônons Raman proibidos, aparecimento de bandas largas Raman refletindo a densidade de estados dos fônons, deslocamento da frequência de alguns picos proporcional à concentração dos elementos constituintes e desdobramentos de picos que envolvem diferentes elementos que compartilham o mesmo sítio na rede [94].

Os modos Raman observados para uma série de molibdatos (Ba, Sr, Ca, Pb) estão na faixa entre 60 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} segundo BASIEV[95] *et al* o que é confirmado por SCZANCOSKI *et al* [96] para SrMoO_4 processados sobre efeito das microondas.

Os modos ativos Raman são observados apenas com o início do processo de organização do sistema, de acordo com FERRI *et al* [97].

A série de bandas com estiramento entre 120 e 210 cm^{-1} referentes aos modos internos, devido a sua baixa intensidade dos picos não foram observadas. Estes estiramentos referem-se aos estiramentos Cu-O e Mo-O [96,98].

Os modos ativos para a estrutura hexagonal, em azul na Figura 4.12 são fracos, pois na estrutura hexagonal forma-se uma estrutura do tipo gaiola, deste modo o metal fica cercado por oxigênio o que minimiza as vibrações [98].

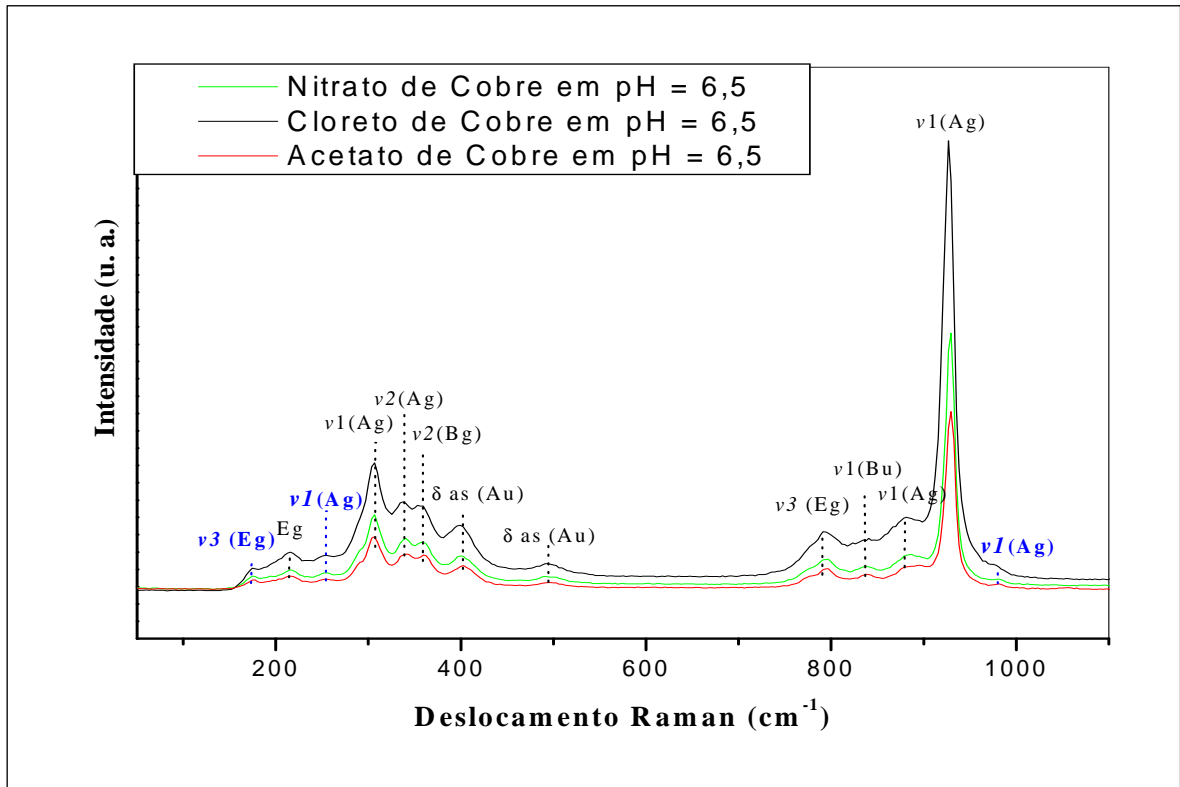


FIGURA 4.12 – Deslocamento Raman para CuMoO_4 em $\text{pH} = 6,5$.

A baixa intensidade também é reflexo da tensão na estrutura, em especial para *clusters* que estão próximos as arestas [99]. Em 926 cm^{-1} observa-se o estiramento intenso para o modo $\nu 1(\text{Ag})$ do *clusters* $[\text{MoO}_4]$, refletindo diminuição na simetria quando comparado com o *clusters* de $[\text{MoO}_6]$.

A Tabela 4.2 mostra os modos raman ativos presentes nas amostras e o *cluster* que pertence. Os diferentes graus de organização nos materiais podem ser vistos na Figura 4.12, onde dependendo do sal de partida há um grau de organização a curta distância.

TABELA 4.2: Modos ativos Raman

Modo Raman ativo	Deslocamento cm^{-1}	Cluster
V3[Eg]	172	Octaedro
V3[Eg]	790	Tetraedro
VI[Ag]	254	Octaedro
VI[Ag]	308	Tetraedro
VI[Ag]	808	Tetraedro
VI[Ag]	926	Tetraedro
VI[Ag]	983	Octaedro
V2[Ag]	310	Tetraedro
V2[Ag]	336	Tetraedro
V2[Bg]	358	Tetraedro
$\delta\text{As}[\text{Au}]$	403	Tetraedro
$\delta\text{As}[\text{Au}]$	496	Tetraedro

O uso do sal de partida acetato de cobre, em $\text{pH} = 6,5$, por não passar pela região de floculação, há uma provável maior cinética de reação, o que gerou menor organização a curta distância, como observado na Figura 4.12.

Os outros sais de partida (Cloreto e Nitrato) tiveram uma maior organização a curta distância, pois o processo de floculação retardou parcialmente a cinética da reação possibilitando a organização interna.

O CuMoO_4 possui organização a curta e longa distância, como observado pelos DRX e Raman, porém segundo ANICETE *et al* [6] o máximo de emissão das FL é obtido no limite inicial do processo de organização a curta distância, deste modo o ajuste na organização a curta distância promovido pelo sistema HM, em especial com auxílio da água presente em sua estrutura, poderão contribuir para o melhor ajuste quanto á ordem-desordem na rede, otimizando o processo de emissão FL.

4.1.6) Espectroscopias de Fotoluminescência

O processo de fotoluminescência nos sólidos, de maneira geral, envolve impureza ou defeitos, que alteram o estado eletrônico alterando o *gap* de energia (intervalo entre níveis de energia) entre a banda de valência e condução [97].

A fotoluminescência relaciona fótons excitados e suas recombinações, onde os elétrons quando excitado deixam um buraco e quando retornam buscam refazer seu estado anterior a excitação. A relação elétron/buraco e o processo de decaimento onde os elétrons retornam a banda de valência gerando a fotoluminescência, onde vários mecanismos são propostos [52].

O conhecimento das etapas do processo durante a formação do CuMoO_4 auxilia na busca por materiais onde as emissões ocorram dentro de uma faixa específica. O processo de controle da reação está relacionado com o controle de pH de meio reacional.

A presença dos sais de cobre dentro da faixa de pH onde exista floculação, em especial em $\text{pH} = 5,5$, promove a formação de novos sítios ativos concorrentes que emitem na região do vermelho, contudo estes sítios já podem ser observado para valor de $\text{pH} = 4,5$ mas de forma discreta, Figura 4.13 A e B.

Este processo ocorreu devido às tensões sofridas pelo APC durante a formação do CuMoO_4 por estar na região de floculação, onde há um aumento na atração eletrostática entre os *clusters* dos APCs, com isso há uma diminuição da estabilidade cinética e um aumento do stress local.

Este processo elevou o número de sítios de emissão tanto na região do azul, quanto na região de vermelho para $\text{CuMoO}_4(\text{Cloreto})$ e $\text{CuMoO}_4(\text{Nitrato})$, porém há um maior número de sítios ativos de emissão no vermelho, em especial para $\text{pH} = 5,5$. Figura 4.13 A e B, onde ambos excitados as 350 nm.

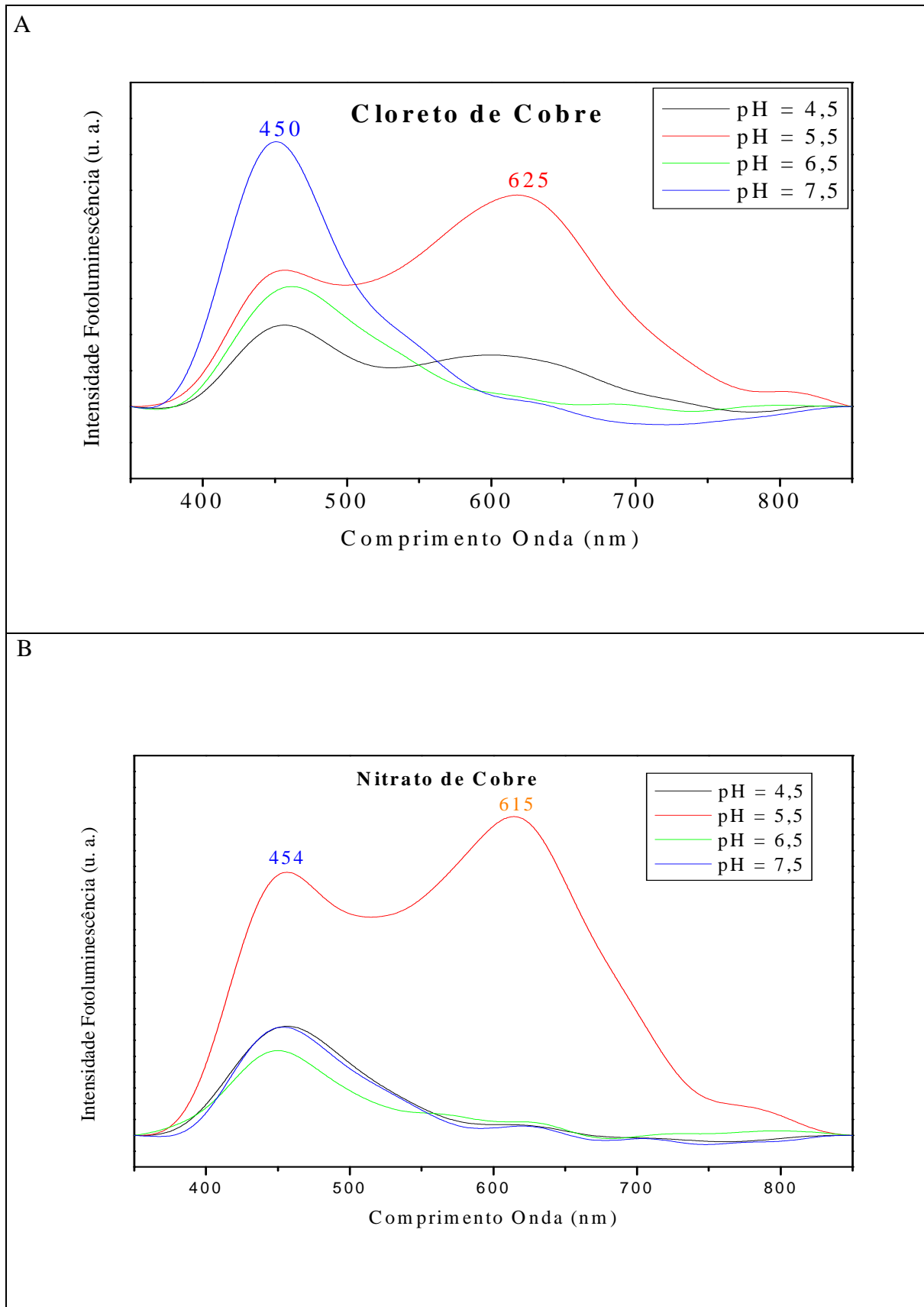


FIGURA 4.13 - Efeito do valor de pH do meio reacional e seus reflexos na fotoluminescência, onde em A está o CuMoO_4 (Cloreto) e em B CuMoO_4 (Nitrato).

O efeito das alterações constantes na superfície do material, por estarem na região de floculação, induz a defeitos intrínsecos e extrínsecos. A formação de ângulos e vacâncias de oxigênio podem ocorrer durante a formação do material, portanto podem ser considerados intrínsecos; porém podem aumentar a sua concentração no material, por efeitos extrínsecos como temperatura, tempo de processamento, pH etc [96]. A variação dos ângulos dos *clusters*, neste caso do MoO_x , onde $x=4$ e 6 , levando a formação de novos sítios ativos com suas respectivas intensidades de emissão, isso pode ser observado em especial em $\text{pH} = 5,5$ onde os sais estão mais próximos do ponto isoelétrico, o que maximiza as interações de atração dos APCs.

Processo semelhante não ocorre com o acetato de cobre na mesma faixa de pH, devido a ausência de floculação nesta faixa de pH, como mostra a Figura 4.14, confirmando que a região de floculação influencia fortemente.

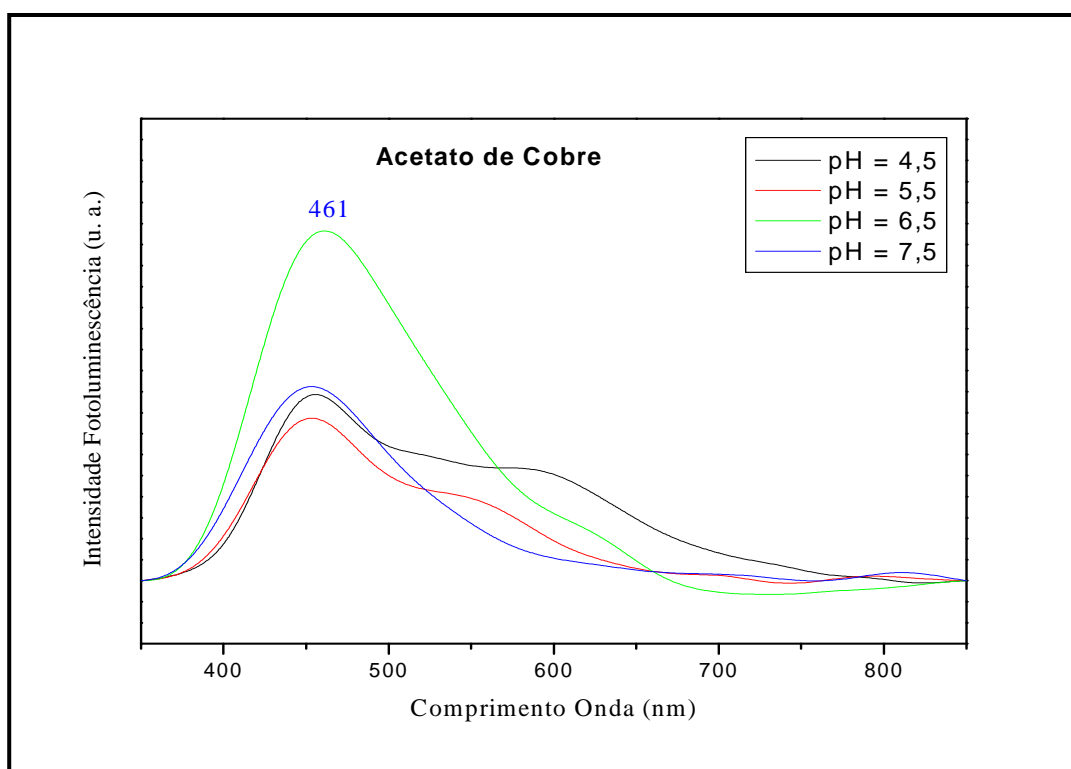


FIGURA 4.14 - Efeito do valor de pH do meio reacional CuMoO_4 (Acetato) e seus efeitos na fotoluminescência.

O CuMoO_4 (Acetato), quando em $\text{pH} = 4,5$, apresenta um pequeno ombro na região 600 nm, isso se deve a uma pequena quantidade de acetato de cobre que não reagiu para formar o CuMoO_4 , por isso observa-se um baixo rendimento do pó de CuMoO_4 (Acetato).

Quando se comparam os CuMoO_4 (Nitrato, Acetato e Cloreto) para valor de pH = 6,5, observa-se uma única e intensa emissão na região do azul, ver Figura 4.15, onde o CuMoO_4 (Acetato) possui maior intensidade, isso se deve a ausência de região de floculação, ou seja, quanto maior a estabilidade cinética, maior a velocidade de formação do CuMoO_4 que altera significativamente a organização dos *cluster* de $[\text{MoO}_4]$ e $[\text{MoO}_6]$ deixando o material com menor organização a curta distancia, Figura 4.12, o que induz a um aumento nas transições elétron-buraco intensificando o sinal das FL (todas as FL deste trabalho foram excitados as 350 nm).

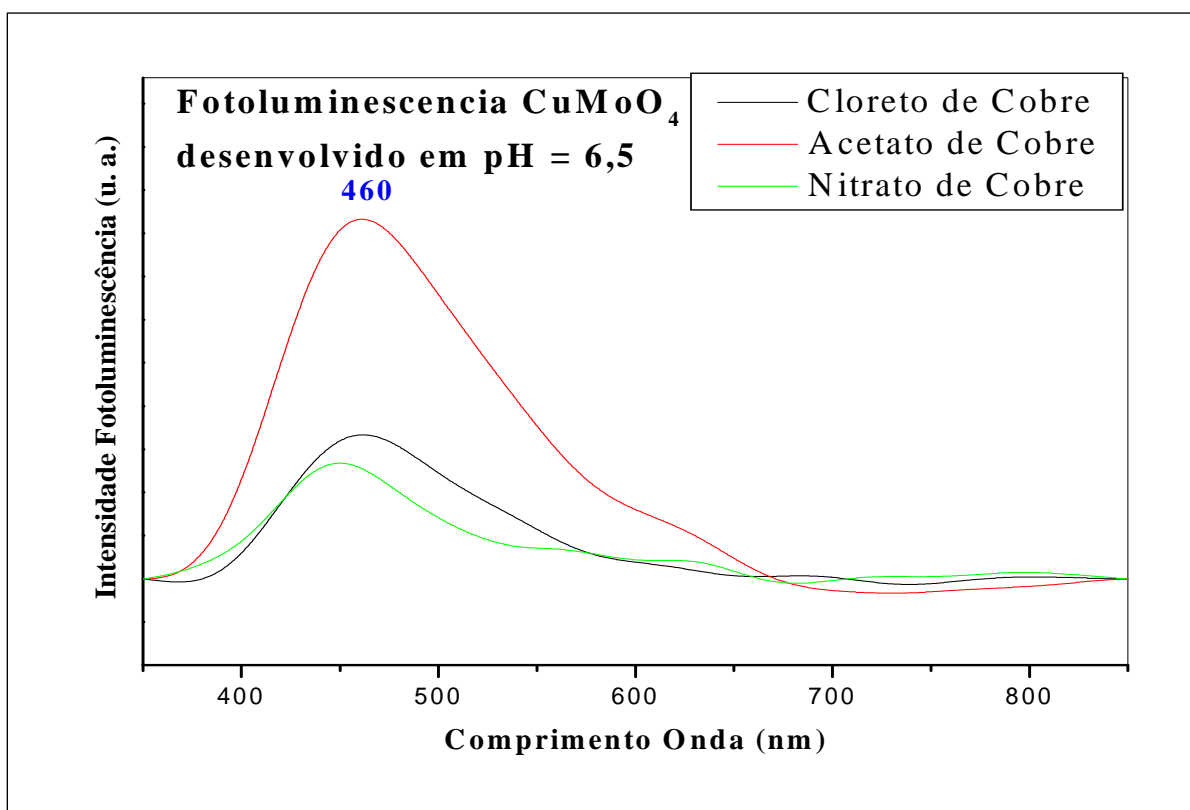


FIGURA 4.15 - Emissão das FL dos CuMoO_4 (Acetato,Cloreto e Nitrato) em pH = 6,5.

Devido a presença de duas estruturas concorrentes de CuMoO_4 , sendo uma monoclinica e uma triclinica, os *clusters* de $[\text{MoO}_x]$ tem contribuição na FL da estrutura.

Para entender a contribuição de cada estrutura (Triclinica e Monclinica), fez-se uma deconvolução na banda de emissão da FL com o auxílio do software Peakfitt[111].

A Figura 4.16, indica a relação entre as estruturas monoclinica e triclinica e sua possível região de emissão, para o CuMoO_4 (Acetato).

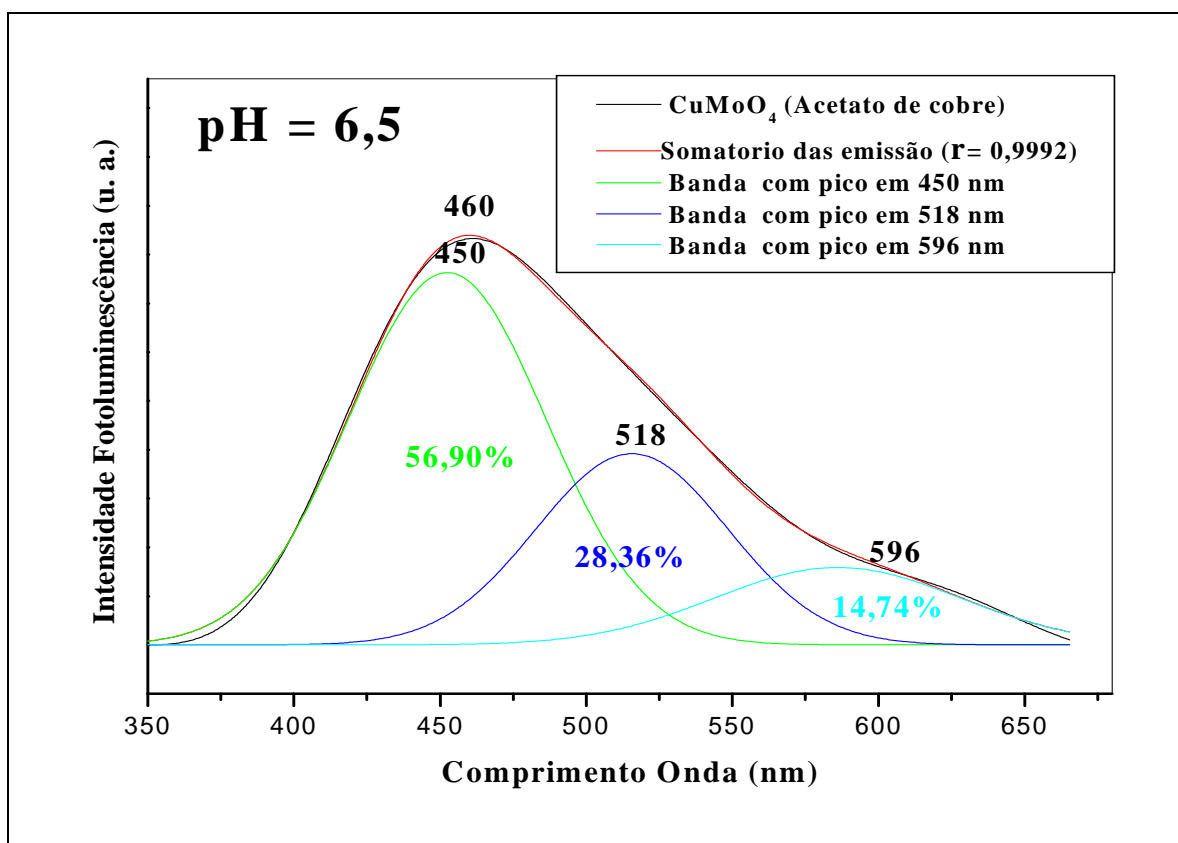


FIGURA 4.16 - Processo de deconvolução da banda de FL com o auxílio do software Peakfit, para o sal de partida acetato de cobre.

Após o processo de derivação, observa-se a presença de 2 bandas principais que se encaixam no perfil geral da banda não derivada, além de uma banda extra que alarga a calda da banda.

A somatória das porcentagens das duas principais bandas derivadas, levou a uma porcentagem total de 85,26%, porém quando dividimos a porcentagem total pelo equivalente em porcentagem de cada um dentro da mesma, obtemos **66%** para a banda com menor comprimento de onda e **34%** para a de maior comprimento de onda. Os valores obtidos são muito próximos dos valores calculados para as estruturas (monoclínica e triclínica).

Os dados obtidos, como hipótese, indicam que podemos atribuir de forma indireta a emissão da estrutura monoclínica, na região do azul em 450 nm, e a triclínica em 518 nm na região do verde. O direcionamento da emissão das FL para a estrutura monoclínica na região do azul poder ser explicado pela presença de buracos mais profundos presentes nas bandas de valência ou condução, deste modo direcionando a emissão para regiões de maior

energia, a estrutura triclnica possui buracos mais rasos levando a emissão na região do verde [96].

A presença de duas estruturas concorrentes direciona a existência de *gap* de energias diferentes, onde a energia total do *gap* será a media entre elas. Há possibilidade de sobreposição das bandas, com isso gerando um novo perfil de energia, tanto para elétrons quanto para buracos, deste modo criando uma nova “armadilha” ou barreira que gera uma nova banda de emissão FL [102] (Figura 4.16).

A nova banda com emissão em 596 nm, na região do laranja, difere da tendência de calda que ocorre nas bandas de FL de menor energia, onde para a calda há um processo de recombinação de estados de menor energia, gerados pela variação do potencial de confinamento [6].

A presença da nova banda de emissão concorrente pode ser observada para os CuMoO_4 , como mostram as Figura 4.16, 4.17 e 4.18.

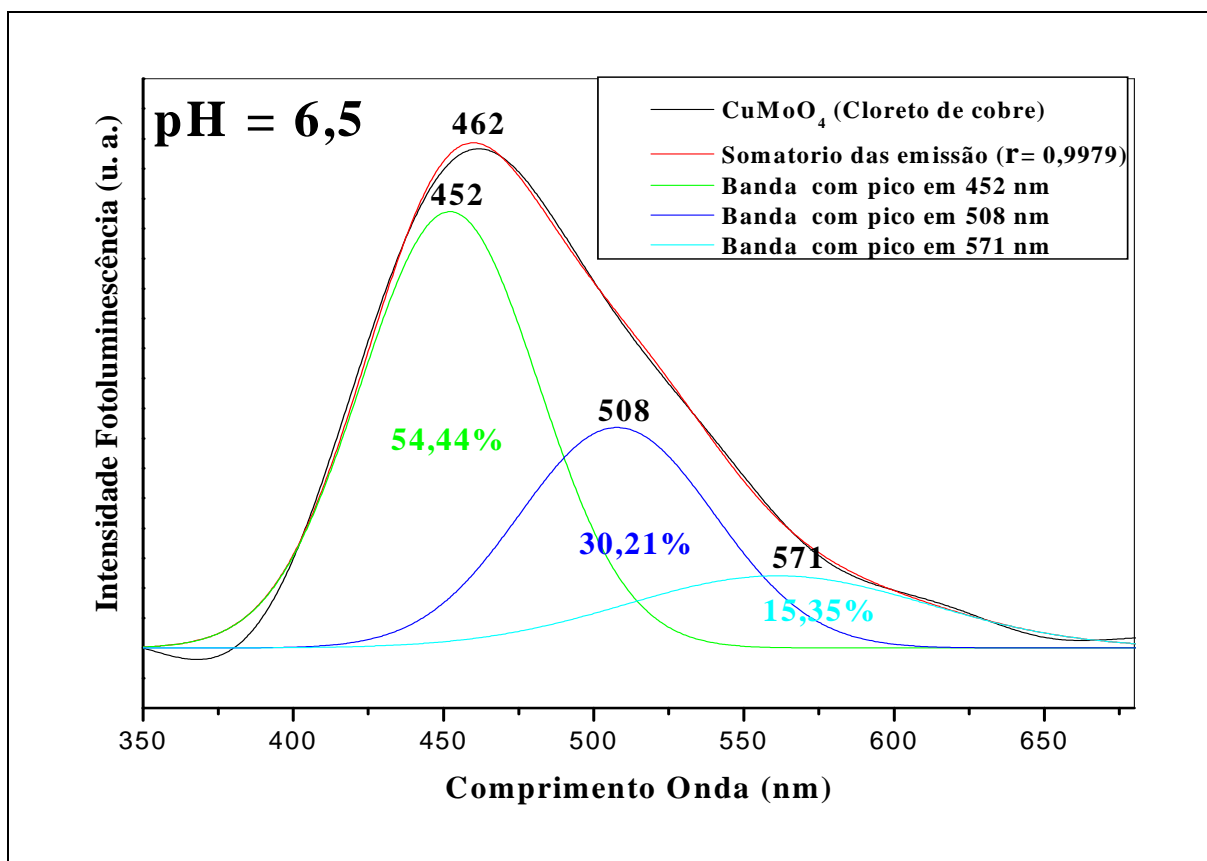


FIGURA 4.17 - Processo de deconvolução da banda de FL com o auxilio do software Peakfit, para o sal de partida cloreto de cobre.

A deconvolução no processo de emissão da FL referentes CuMoO_4 (Acetato), possui um perfil muito próximo do observado para CuMoO_4 (Cloreto), Figura 4.16 e 4.17, onde as emissões referentes a estrutura monoclinico possui **64%** e a triclinica **36%**, coerente com os valores calculados. A coerência também para a porcentagem referente a banda concorrente, onde ambas possuem área com porcentagem em torno de **15%**.

A porcentagem media da banda concorrente de **15%** também foi observada para o processo de emissão referentes CuMoO_4 (Nitrato), porém as bandas principais referentes ao sistema monoclinico e triclinico apresentam fortes diferenças, em especial, quando comparadas aos materiais que tiveram como sal de partida o CuMoO_4 (Acetato) e CuMoO_4 (Cloreto), como mostra a Figura 4.18.

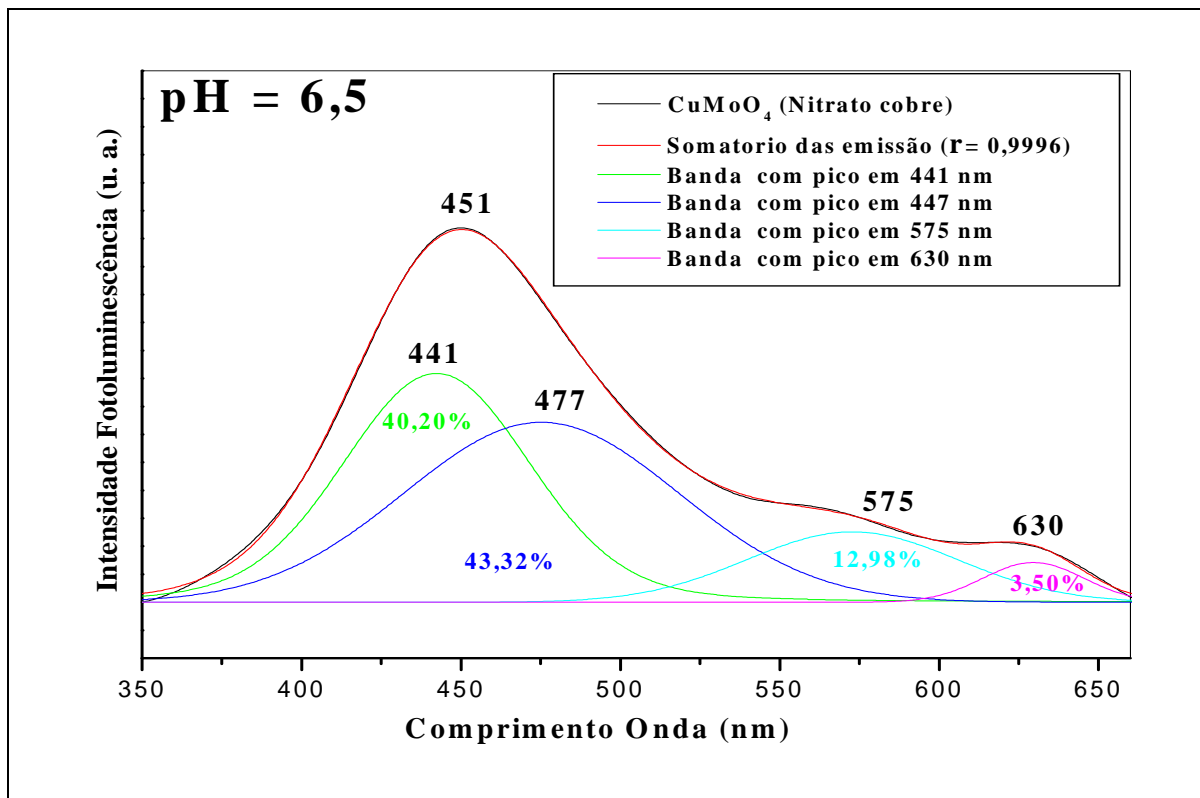


FIGURA 4.18 - Processo de deconvolução da banda de FL com o auxílio do software Peakfit, para o sal de partida nitrato de cobre.

Os dados de emissão do CuMoO_4 (Nitrato) apresentou alteração no perfil da emissão FL, onde a estrutura monoclinica passou de **65%** para **48%**, como mostra a Figura 4.18, isso se deve ao maior stress no APC devido região de floculação se estender por uma faixa de pH mais ampla do que a do cloreto de cobre, Figura 4.1.

O stress direciona a formação de CuMoO_4 com pequenas alterações em sua estrutura de bandas. Essas alterações induzem ao deslocamento entre o topo da BV e o fundo

da BC, onde se ambos não tiverem no mesmo ponto, o *gap* de energia passa de direto para indireto, diminuindo a eficiência no processo de emissão das FL [102, 103].

O *gap* indireto é observado para a estrutura monoclínica e não para a triclínica que passou a emitir com uma porcentagem muito maior que o esperado, passando de **34%** para **52%**. O processo de emissão da estrutura triclínica continua o mesmo, apenas com maior emissão devido provavelmente a perda de emissão da estrutura monoclínica.

O processo que gerou a alteração no perfil das bandas também levou a uma diminuição no *gap*, indicando menor organização [103], como pode ser observado na Figura 4.20, em especial para o CuMoO_4 (Nitrato) onde ha uma diminuição de 2,53eV para 2,32eV no ajuste dos pHs de 5,5 para 6,5. Estes dados são coerentes com maior desorganização estrutural a curta distância devido a presença de água na estrutura, Figura 4.11.

A FL dos CuMoO_4 não são tão intensas, como no casos das *scheelitas* com outros modificadores de rede[51,56,59], isso se deve ao cobre e sua característica de metal, cuja tendência é formar materiais condutores [31, 85], o que pode ser confirmado pelos baixos valores dos *gaps* obtidos para todos os CuMoO_4 .

4.1.7) Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível

Os materiais possuem vários níveis de energia em sua estrutura e quando há uma sobreposição entre esses níveis de energia gera-se uma banda, o comportamento das bandas de energia direciona as características do material [104].

A região proibida entre as BV e BC vai direcionar o tipo de material que se tem, podendo ser um metal, semicondutor ou isolante [102,104]. O cálculo de *gap* foi realizado usando o método desenvolvido por WOOD e TAUC [84], e neste trabalho auxiliara no entendimento das alterações estruturais e suas influências nos estados eletrônicos e seus reflexos na FL.

A tendência natural dos materiais com ordem estrutural é de torna-se mais desorganizado com aumento da velocidade de reação, pois o processo de organização estrutural demanda um tempo mínimo para se organizar, se esta etapa não for concluída há um aumento nos defeitos estruturais com possíveis vacâncias de oxigênio.

O processo de desorganização leva a um aumento dos níveis de energia intermediário dentro do *gap*, diminuindo seus valores no sistema [96,102], com isso aumentando a FL.

As Figuras 4.19 e 4.20 mostram o movimento dos *gaps* em função da variação do pH, onde há um ponto de mínimo em pH = 6,5 neste valor de pH obtém-se a máxima FL, pois otimiza a relação de ordem/desordem sistêmica. Porém, a Figura 4.13 indica a máxima emissão da FL em pH= 5,5 onde há um ponto de máximo dos *gaps*, onde predomina os sítios de emissão na região do vermelho, isto se deve a um rearranjo na organização estrutural do material devido ao tensão que a região de floculação causa.

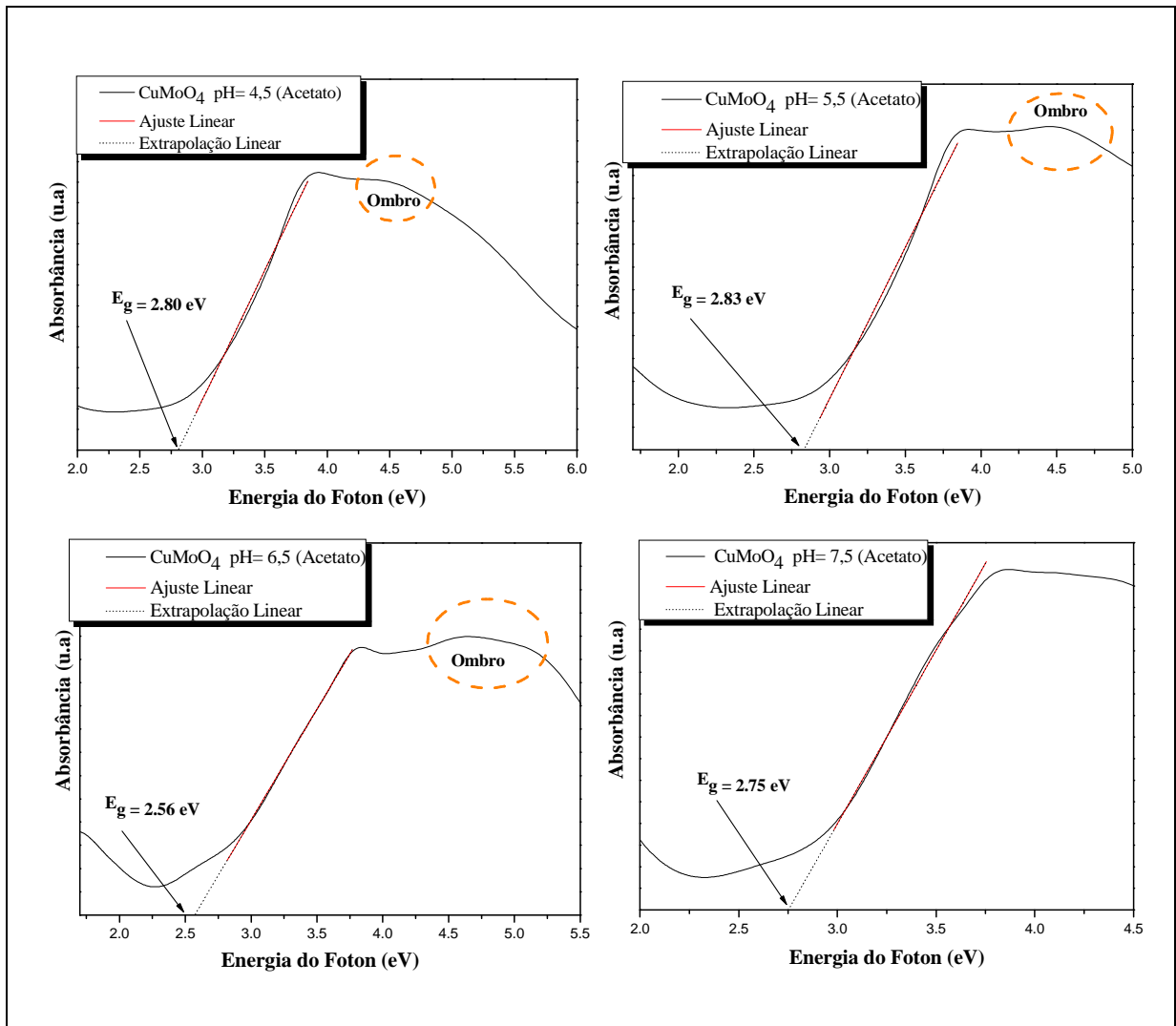


FIGURA 4.19 - Espectro de absorção óptica em função da energia do fóton para o CuMoO₄(Acetato), na faixa de pH de análise.

A Figura 4.19, mostra um ombro que aparece na faixa de pH entre 4,5 e 6,5 provavelmente evidenciando a presença de duas bandas de emissão que se sobrepõem, indicativo da presença das duas estruturas concorrente triclinica e monoclinica, o que não acontece para o valor de pH= 7,5 onde há formação do hidróxido de cobre, Figura 4.19.

A partir de valor de pH= 6,5 há o início de mudança estrutural nos CuMoO_4 em solução devido a predileção do meio para obter o hidróxido de cobre, essa mudança pode ser observada pela alteração do perfil estrutural, na Figura 4.20.

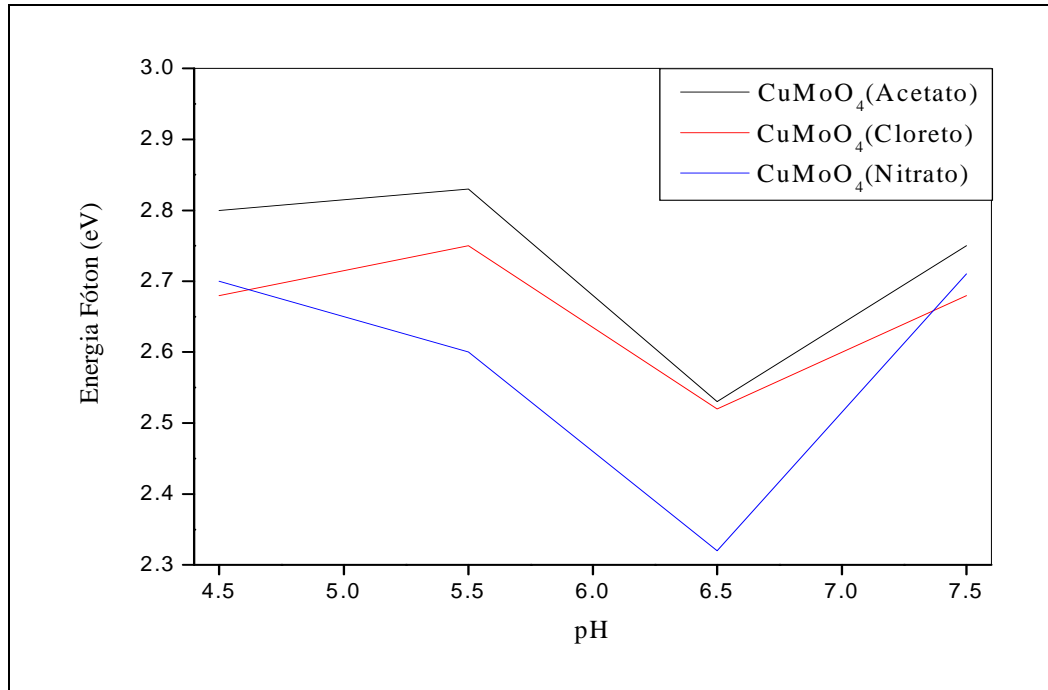


FIGURA 4.20 – Energia de *band gap* em função do pH para os CuMoO_4 , na faixa de pH de 4,5- 7,5(Comparativo entre os sais de partida).

Os baixos valores de *gap* são atribuídos a buracos mais profundos, pois sua emissão de FL se da em maior comprimento de onda [96], porém compete com buracos rasos.

Material com *gap* indireto, leva a uma queda maior no nível de energia, na passagem do pH de 5,5 para 6,5, como pode ser observada na Figura 4.20, para o CuMoO_4 (Nitrato).

A morfologia dos materiais, quando da passagem de pH =5,5 para 6,5 sofrem alterações, em especial para as estruturas que foram forjadas na região de floculação, Figura 4.21 e 4.22.

4.1.8) Microscopia Eletrônica de Transmissão/Varredura (STEM)

Esta técnica é muito útil para estudo da morfologia das partículas, indicando grau de aglomeração, forma e tamanho, bem como o efeito do tratamento térmico nessas características.

A morfologia dos CuMoO_4 em $\text{pH}=6,5$ são muito semelhantes, ou seja, possuem morfologia do tipo lamelas agrupadas de forma pseudo esférica que se assemelham a uma alcachofra, Figura 4.21- 4.23.

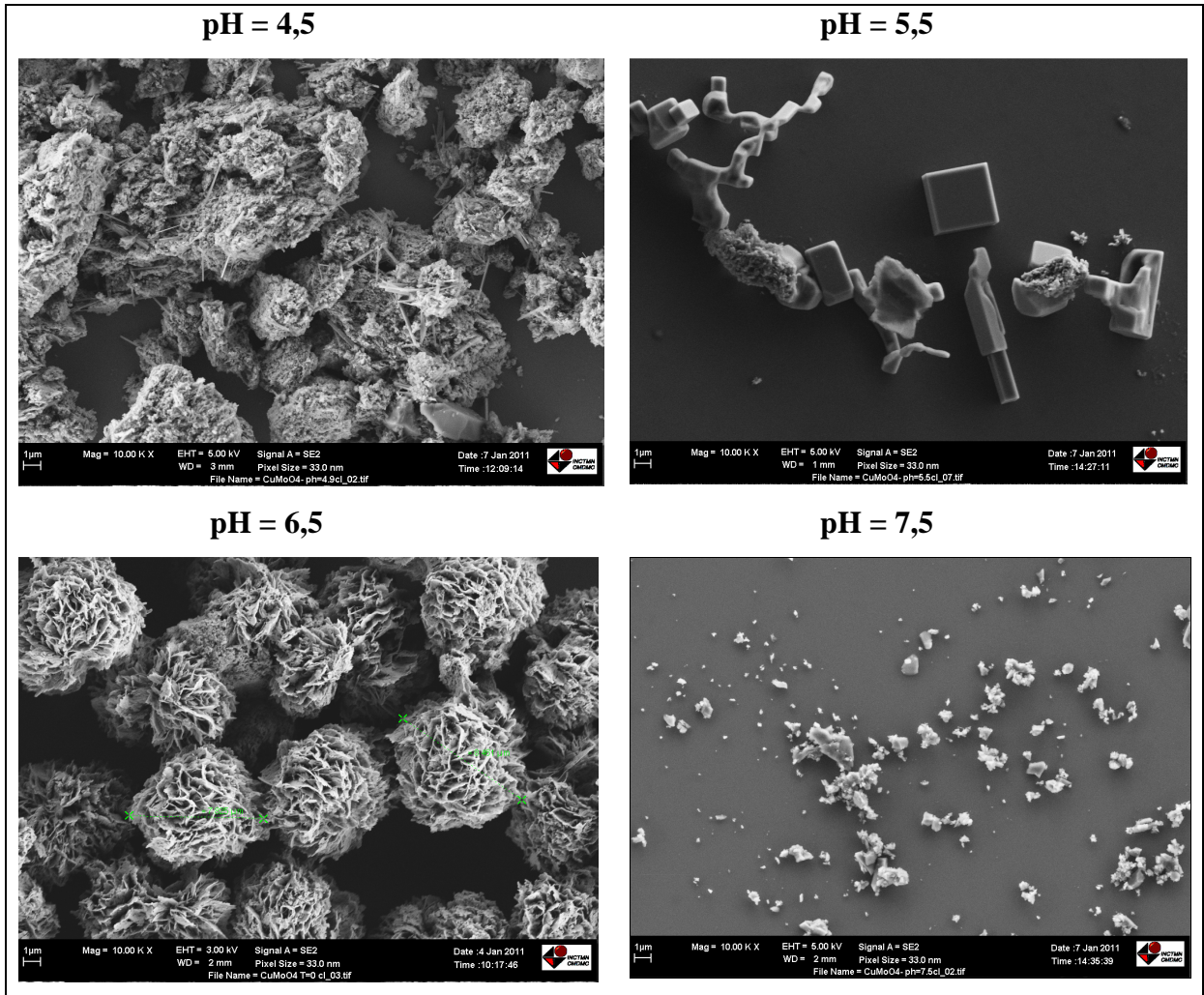


FIGURA 4.21 - Efeito do pH do meio reacional na formação do CuMoO_4 (Cloreto de cobre) e seus reflexos na morfologia dos materiais formado.

O tamanho e a morfologia das lamelas também são semelhantes, em $\text{pH}= 6,5$, isto se deve a presença da água, tanto no seio da solução quanto coordenada ao cobre, que devido as pontes de hidrogênios que se formam em água direcionam o crescimento das partículas e molda sua morfologia [105].

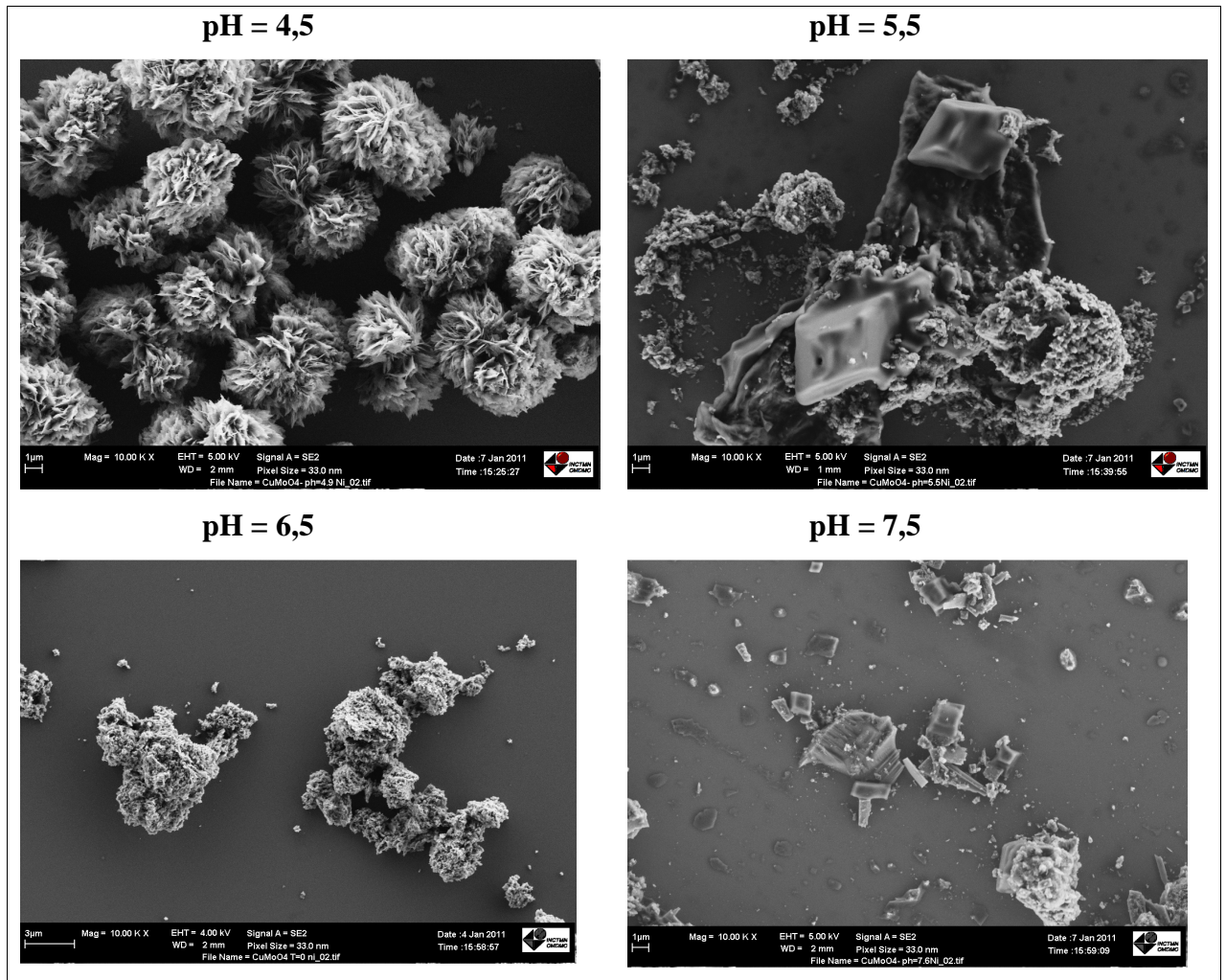


FIGURA 4.22 - Efeito do pH do meio reacional na formação do CuMoO_4 (Nitrato) e seus reflexos na morfologia dos materiais formado.

A morfologia dos CuMoO_4 em $\text{pH} = 7,5$ muda completamente quando comparada aos valores de pH inferiores a 7,5 e isso se deve a mudança de estrutura intermediária que passa de um APC para o hidróxido de cobre.

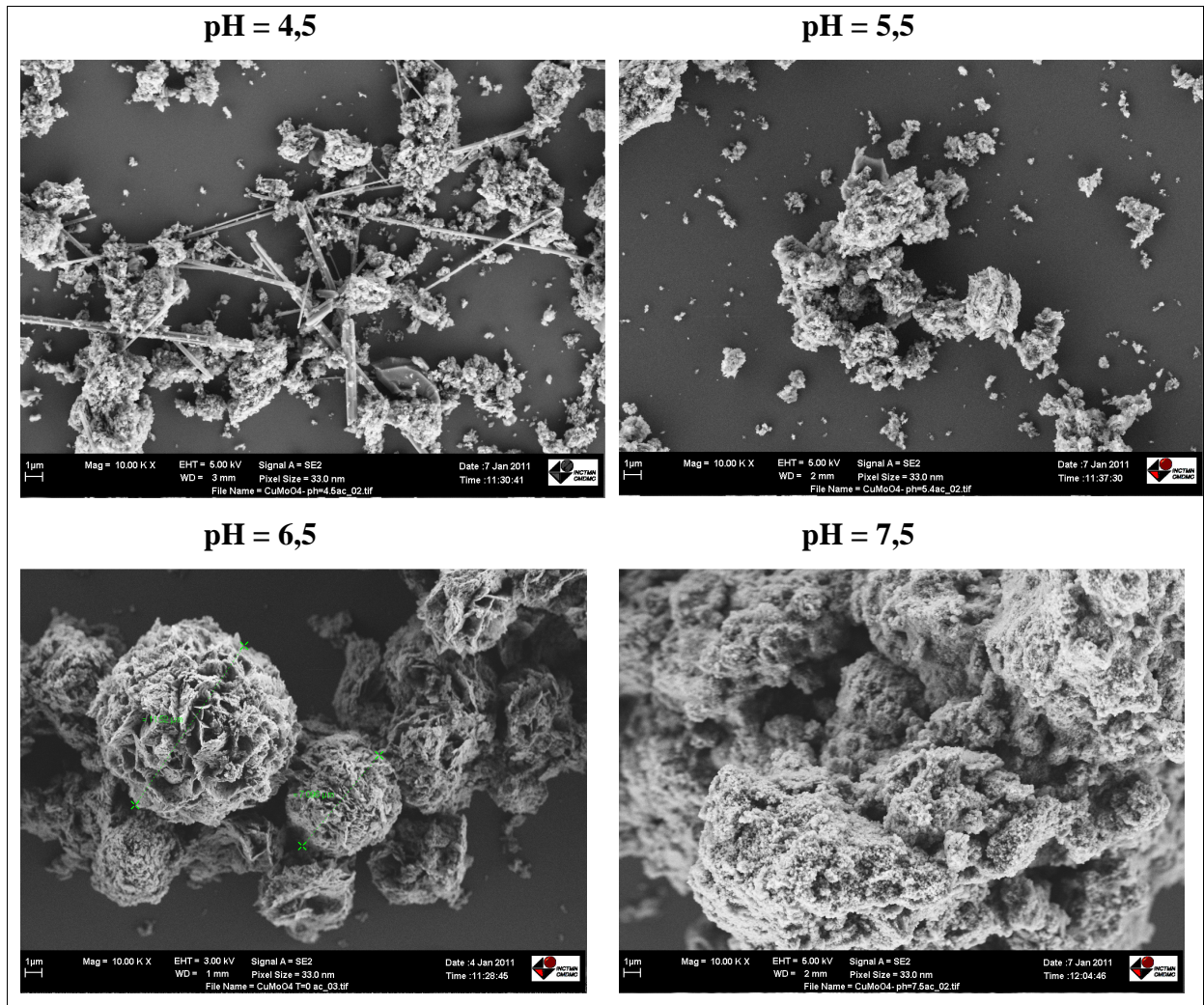


FIGURA 4.23 - Efeito do pH do meio reacional na formação do CuMoO₄(Acetato) e seus reflexos na morfologia dos materiais formado.

Em pH = 4,5 há influência do sal de partida, que ainda não foi totalmente reagido, Figura 4.2 em especial para o acetato e o cloreto, Figuras 4.21 e 4.23, onde pode-se observar alguns bastonetes, o que indica a presença do sal de partida ainda presente no seio da solução.

A morfologia dos materiais CuMoO₄(Nitrato) e CuMoO₄(Acetato) em pH= 5,5 muda radicalmente, isso ocorre porque a síntese se dá na região de floculação. Na região de floculação há uma alteração na camada de cargas superficiais da partícula, conhecida como camada de Stern [77,79], com isso alterando o mecanismo de crescimento das partículas. A Figura 4.24, mostra o mecanismo proposto para este crescimento.

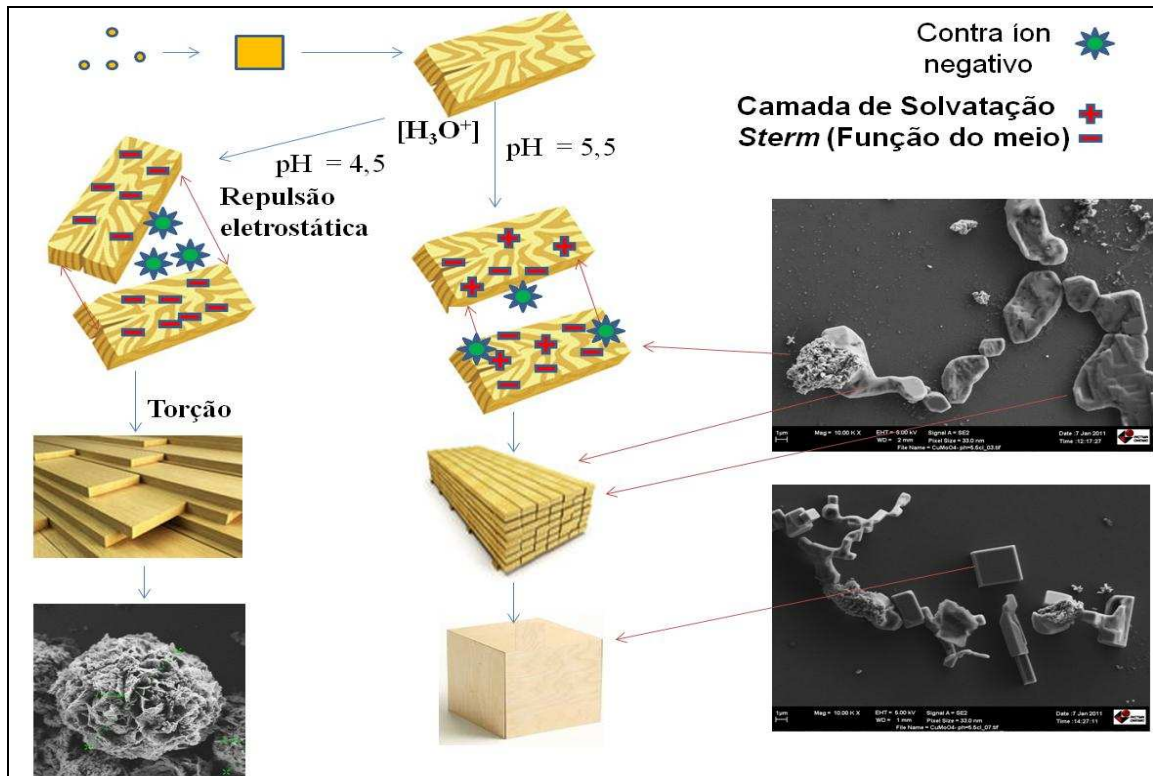


FIGURA 4.24 – Mecanismo proposto para a alteração da morfologia na região de floculação.

O mecanismo mostra a formação da morfologia diferenciada do $CuMoO_4$ com a presença do contra íon cloreto, podendo ser estendido ao nitrato, em especial por estar na região de floculação. O processo inicia-se com uma interação ao longo da superfície do material, que após a adsorção da primeira camada leva a um campo de dipolo que pode ordenar e alinhar mutuamente as unidades dos materiais, dependendo do pH e do contra íon, assim construindo um micro cristal (novo modelo de surfactante), que dependendo do tipo de ordenação terá uma morfologia diferente, como pode-se observar na Figura 4.24 com a presença de cubos, retângulos dentre outros.

O mecanismo de torção mostrado na Figura 4.24 para pH = 4,5 também é valido para pH = 6,5 pois a superfície do $CuMoO_4$ é sempre negativa, Figura 4.2, além do que por não estarem na região de floculação e possuírem o contra íon negativo, há um desalinhamento nas unidades formadoras, assim criando uma torção que ira influenciar na morfologia final dos materiais, nestes caso formando estruturas que se assemelham a uma alcachofra.

O controle do pH é de fundamental importância para a síntese dos materiais, com reflexos na seu desenvolvimento estrutural e óptico.

4.2) O Efeito do Tratamento Hidrotérmico Através das Microondas Sobre o CuMoO_4 e Seus Reflexos na Fotoluminescência

O rota de síntese usada no desenvolvimento do CuMoO_4 mostrou-se eficiente, porém a FL do CuMoO_4 poder ser melhorada com a maximização da relação da ordem/desordem proposta por ANICETE *et al* [6].

A ferramenta usada para aperfeiçoar esta relação foi o sistema HM, devido a sua capacidade de alterar a estrutura do material, em especial a curta distância, pelo efeito das microondas [7, 59] e do aquecimento do sistema. A alteração vem do processo de polarização estrutural, onde os *clusters* $[\text{MO}_x]$, onde $x=4$ ou $x=6$ sofrem mudança dentro da própria estrutura, em especial a curta distancia [30]. O processo de reorganização estrutural auxiliado pelo solvente, no caso a água, que está presente na estrutura na ordem de 3% da massa, Figura 4.11.

A presença da água dentro de uma estrutura polar corrobora para o processo de polarização estrutural, gerando alteração nos *clusters* [22, 24], além de auxiliar no crescimento dos cristais [106] e aumentar a desordem estrutural [107]. A diminuição da ordem a curta distância do CuMoO_4 deve ampliar a emissão das FL. A primeira etapa visando o uso do sistema HM é a definição dos parâmetros de trabalho

4.2.1) Otimização dos Parâmetros Físico-Químicos para o Sistema HM

A temperatura final de trabalho foi otimizada visando obter o máximo valor de constante dielétrica para a água no meio reacional. Os dados da constante dielétrica da água foram obtidos no livro *Handbook of hydrothermal technology* [108], onde a escolha da temperatura de trabalho deu se pela melhor relação temperatura/ constante dielétrica da água dentro do limite de uso do equipamento, ver Figura 4.25.

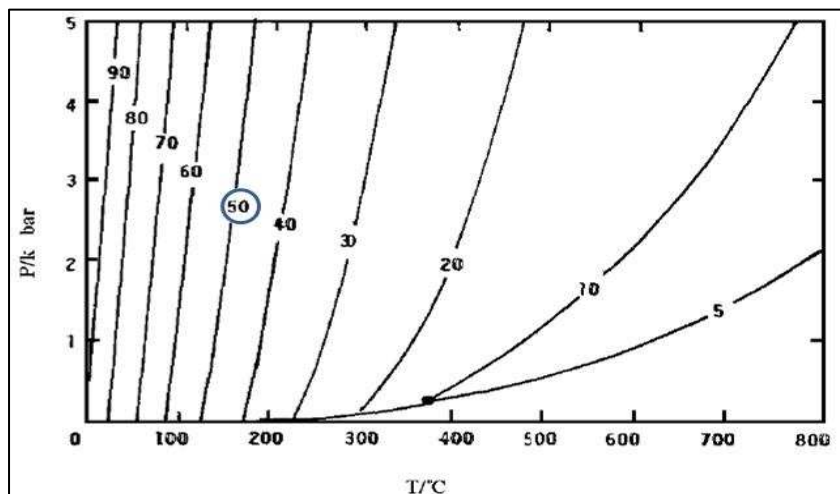


FIGURA 4.25 - Constante dielétrica da água em função da variação da pressão e temperatura[108]

A literatura mostra que o uso da temperatura de 140°C em sistema HM, otimiza a síntese, em especial para materiais Fotoluminescentes [51, 59, 96]. Este resultado mostra que a literatura, sem o auxílio dos dados de constante dielétrica, atingiu a melhor relação entre temperatura, pressão e constante dielétrica.

A taxa de aquecimento adotada foi de 10°C/minuto, o critério de escolha foi os dados da literatura que indica esta taxa de aquecimento para os molibdatos de bário [59], confirmada por THONGTEM *et al* [51] no desenvolvimento do MMoO_4 , onde M= Sr, Ca e Ba.

O tempo de exposição foi definido em 2^n , onde $n = 0, 1, 2, 3$ e 4, pois o tempo de 16 minutos é suficiente para a finalização da reação segundo THONGTEM *et al* [51].

Os tempos de exposição aqui propostos buscam alterar os *clusters* a curta distancia seguindo a proposta de SCZANCOSKI *et al* [30]. Outro fator importante na escolha do tempo e sua aplicabilidade para escala industrial, 16 minutos é um tempo razoável.

No desenvolvimento da síntese optou-se por concentração fixa com valor de 5×10^{-3} Mol, pois esta concentração há uma melhor relação entre quantidade de amostra e produto final para o sistema HM [51, 59, 96].

O tratamento térmico por HM na solução contendo CuMoO_4 visa melhorar a FL dos materiais através do otimização da relação ordem/desordem proposta por ANICETE *et al* [6].

Para entender a maximização da ordem/desordem, o passo inicial foi entender a organização a longa distância deste material, frente a HM ao longo do tempo.

4.2.2) Difração de Raio X

A análise dos dados de DRX dos materiais frente a exposição as microondas durante o tempo proposto possibilitou observar que o material não perde a organização a longa distância, Figura 4.26.

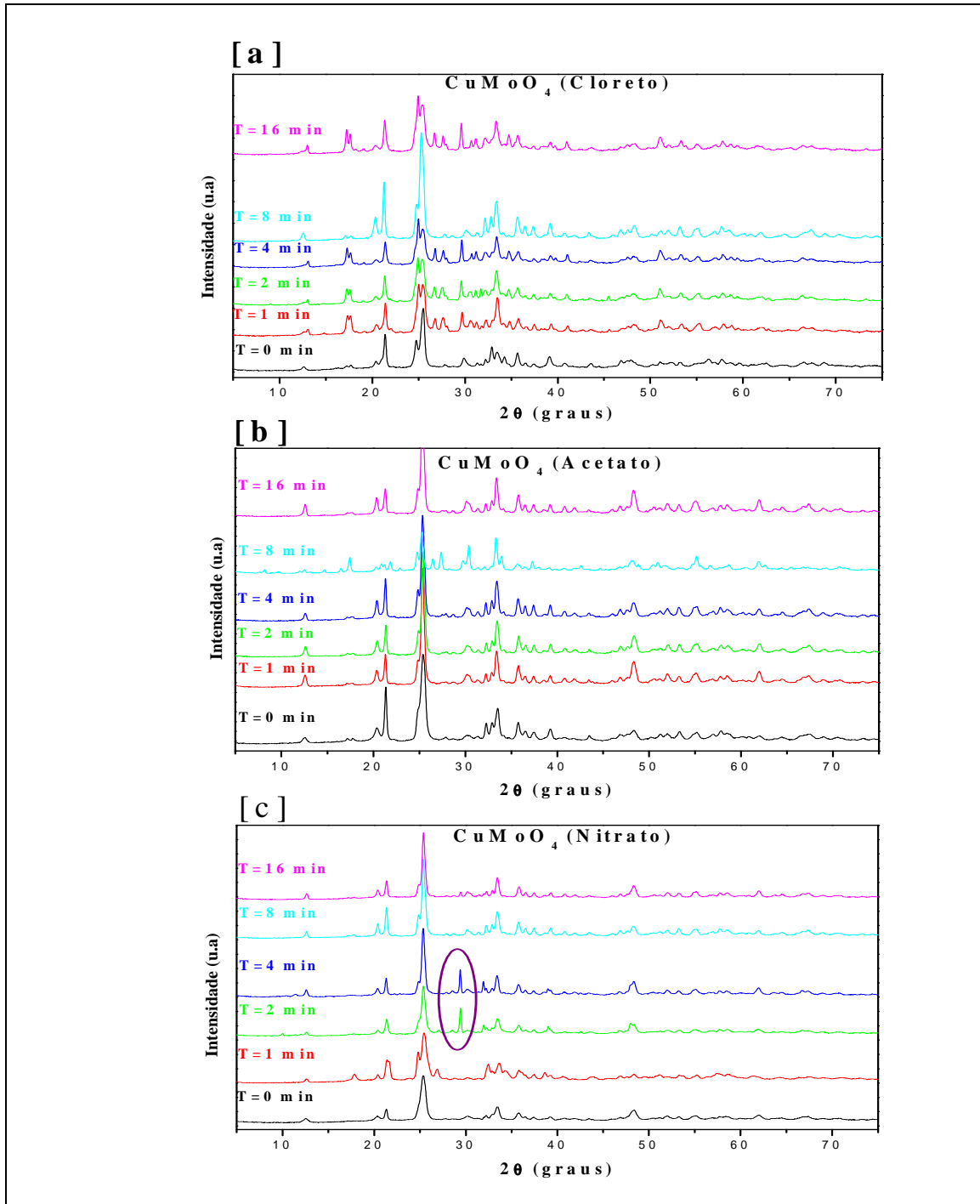


FIGURA 4.26 – DRX dos CuMoO_4 frente ao tempo de exposição as microondas cujo sais de partida foram [a]: CuMoO_4 (Clorato), [b] CuMoO_4 (Acetato) e [c] CuMoO_4 (Nitrato), frente a diferentes tempos e temperatura final de 140°C .

Há alteração cristalográfica para todos os CuMoO_4 frente ao tempo de exposição as microondas, Figura 4.26, sendo que essa alteração deve-se ao processo de reorganização estrutural induzida pelo HM nas duas estruturas concorrentes (monoclínica e triclínica), porém a organização a longa distância global é mantida.

A alteração mais sentida com o tratamento térmico via HM foi nos tempos 2 e 4 minutos para o CuMoO_4 (Nitrato), Figura 4.25 [c], indicando modificação estrutural mais acentuada.

A manutenção da organização estrutural a longa distância trás consigo a máxima emissão FL se a organização a curta distância estiver no limite para iniciar a organização, segundo ANICETE *et al* [6]. Deste modo faz-se necessário o estudo de espectroscopia Raman dos materiais ao longo do tempo sobre a influência do HM.

4.2.3) Espectroscopia Raman

A análise de espectroscopia Raman mostra que os modos ativos são mantidos para todos os materiais após o tempo de tratamento por HM, Figura 4.27, 4.29 e 4.30, o que indica que já há organização a curta distancia, com diferentes graus.

O grau de organização dos materiais a curta distancia sofre alteração com ação das microondas HM, Figuras 4.27-4.29.

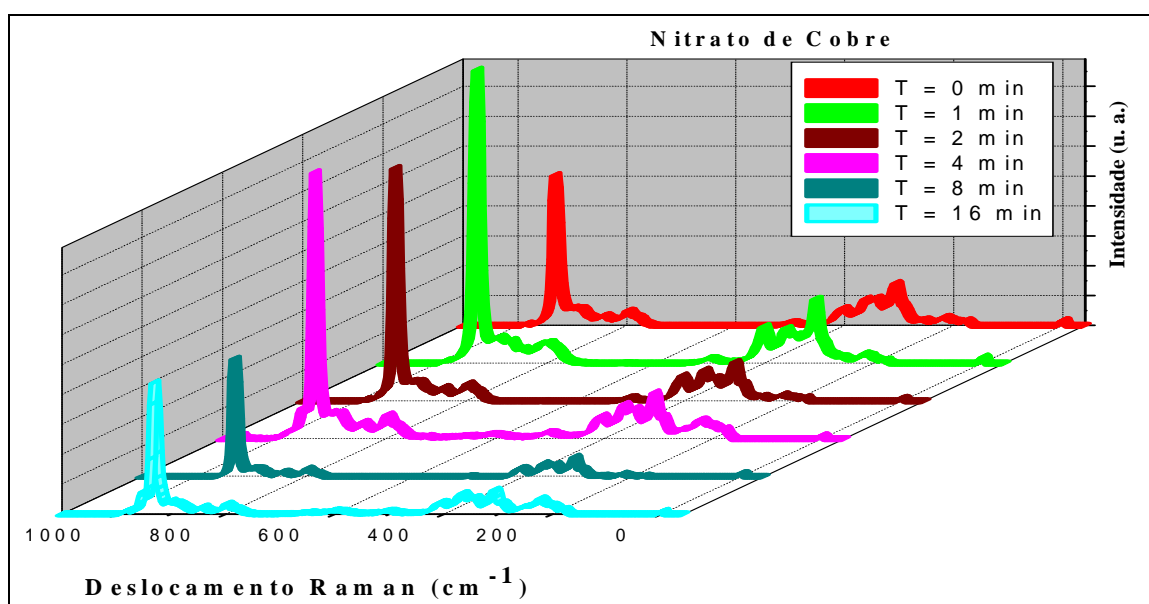


FIGURA 4.27 – Deslocamento Raman para CuMoO_4 (Nitrato) frente ao tratamento térmico via HM e temperatura final de 140°C .

A Figura 4.27 indica um movimento rotacional ao longo do tempo sobre ação do sistema HM. A alteração dos *clusters*, segundo o modelo proposto por SCZANCOSKI *et al* [30], devem-se as microondas que ao atingirem os *clusters* alteram suas posições espaciais, gerando um processo cíclico que pode gerar sinergia ao sistema deixando o mesmo mais organizado ou gerar desorganização.

O processo de sinergia/antagonismo gerado pelo movimento rotacional, para as duas estruturas concorrentes, não necessariamente é o mesmo para as ambas as estruturas, assim o sistema pode esta organizado para uma e desorganizado para outra, totalmente desorganizado ou totalmente organizado.

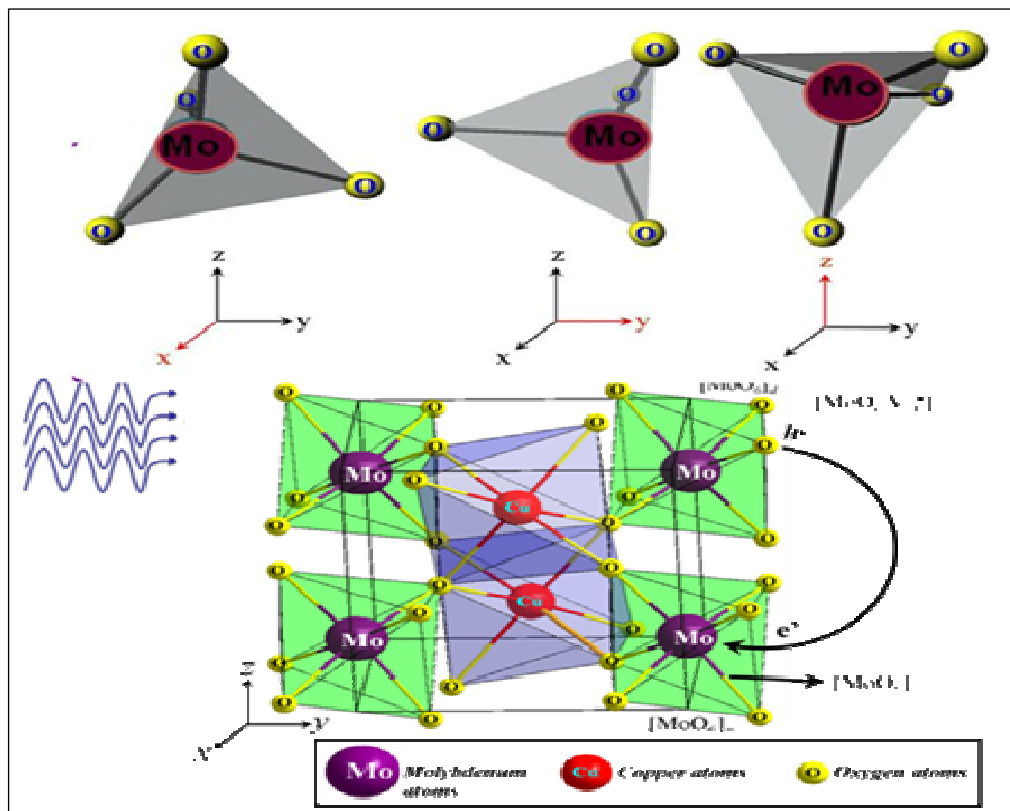


FIGURA 4.28 – Imagem representativa dos clusters dos formadores de rede (Mo_4 e Mo_6) durante o tempo de tratamento HM.

O movimento rotacional presente pode ser observado apenas onde o processo de organização a curta distância não está totalmente estruturado, como é o caso do CuMoO_4 (Nitrato) e CuMoO_4 (Acetato), Figura 4.12.

As Figuras 4.27 e 4.29 ilustram o efeito de ordem/desordem frente ao tempo de exposição ao sistema HM.

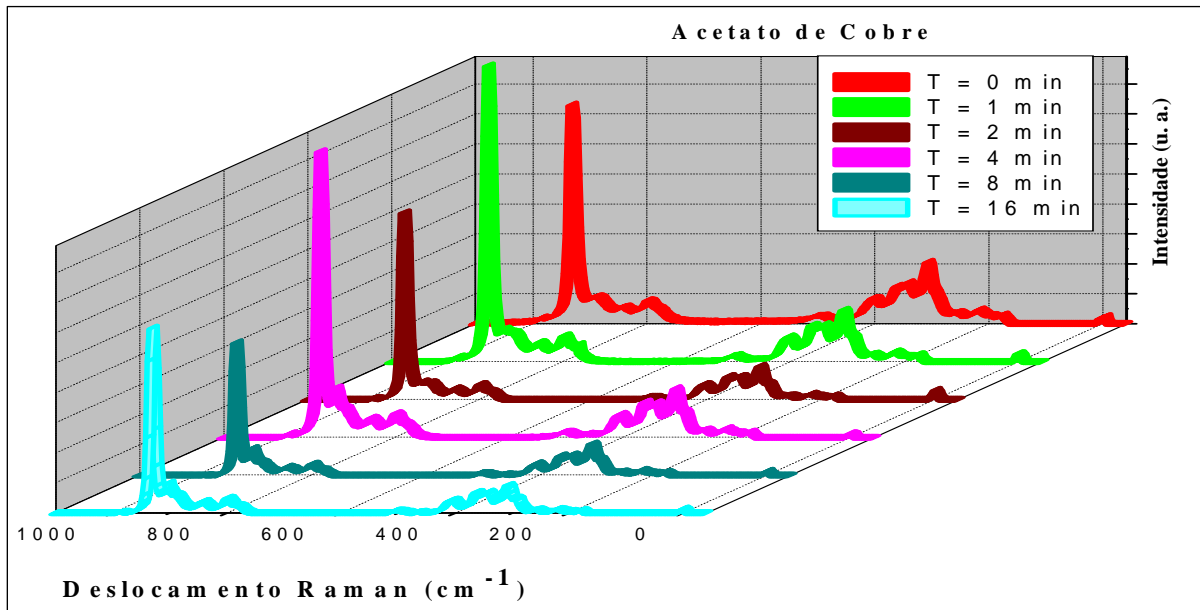


FIGURA 4.29 – Deslocamento Raman para CuMoO₄(Acetato) frente ao tempo de tratamento térmico via HM a 140°C.

A explicação para a parcial organização a curta distância vem da cinética de formação dos materiais, onde o material que foi formado fora da região de floculação, CuMoO₄(Acetato), possui uma cinética maior, assim cria-se condição para o aparecimento de vacâncias e imperfeições na rede a curta distância, já no caso de CuMoO₄ (Nitrato) e do CuMoO₄ (Cloreto), em pH = 6,5, já estão finalizando o processo de floculação, Figura 4.1, mesmo assim sentem o efeito retardante da cinética causado pela região de floculação, o que diminui o número de imperfeições.

O efeito maior da floculação é sentido no CuMoO₄ (Cloreto), pois o mesmo em pH = 6,5 ainda está entre o meio e o final da região de floculação, Figura 4.1, deste modo a cinética de formação é mais lenta, permitindo a organização do sistema a curta e média distância, deste modo o efeito senoidal causado pela HM não pode ser observado, ouve apenas uma perda parcial de organização a curta distância, Figura 4.30.

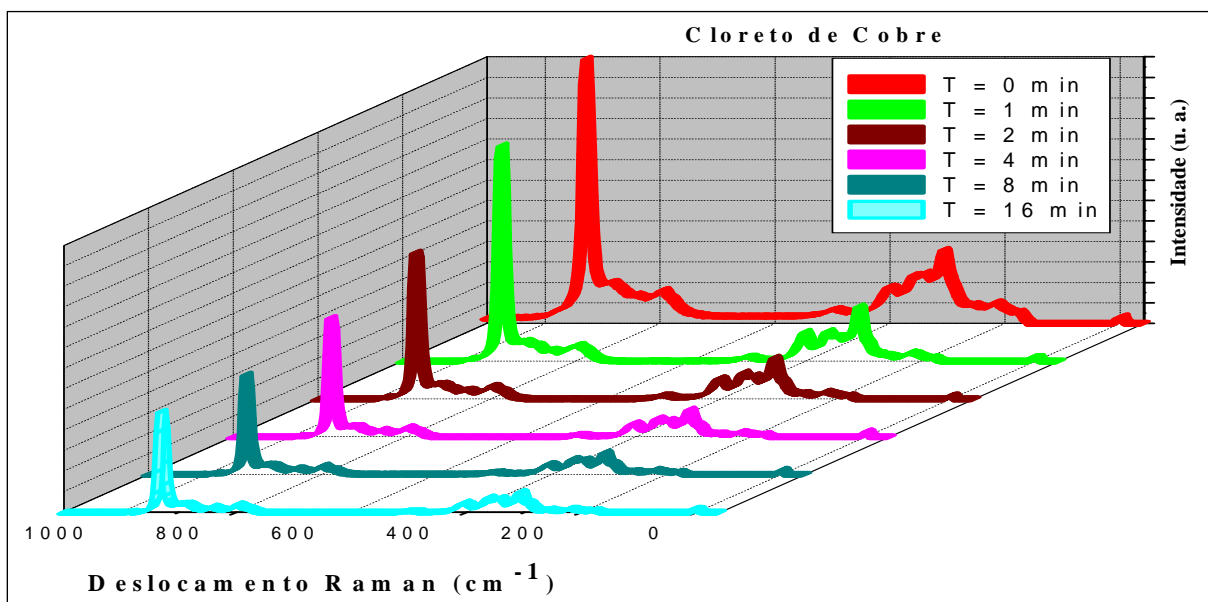


FIGURA 4.30 – Deslocamento Raman para CuMoO_4 (Cloreto) frente ao tratamento térmico via HM e temperatura final de 140°C .

O processo de desorganização ao qual passou o CuMoO_4 (Cloreto) provavelmente reflete a torção no conjunto de clusters que possuem organização a média distância. O processo de torção na rede aumenta mais com o tempo de tratamento térmico via HM, assim podemos observar uma constante diminuição na organização ao longo do tempo.

O efeito do tratamento térmico dos CuMoO_4 (Nitrato), CuMoO_4 (Acetato), CuMoO_4 (Cloreto), alterou a organização estrutural do material, essa alteração tem reflexo na FL do sistema.

4.2.4) Espectroscopias de Fotoluminescência

O estudo das propriedades FL dos CuMoO_4 frente ao tratamento térmico, via HM, ao longo do tempo visa analisar o comportamento estrutural do material.

O processo de evolução do CuMoO_4 com o tratamento térmico por HM tem indicado alteração a curta e media distância, Figura (4.27, 4.29 e 4.30). Essas alterações podem melhorar a relação ordem/desordem sistêmica, caso exista uma perda de organização a curta distância.

Há um processo de aumento e diminuição da ordem a curta distância que se repete seguindo o modelo rotacional, (Figura 4.27 e 4.29). O modelo proposto por SCZANCOSKI *et al* [30] mostra que as microondas agem nos clusters a curta distância, neste caso os clusters $[\text{Mo}_4]$ e $[\text{Mo}_6]$, alterando suas posições espaciais. Este efeito pode gerar

diferentes níveis de organização no sistema, devido seu alinhando ou não dos *clusters*. A Figura 4.31 mostra que há um movimento senoidal para as emissões de FL ao longo do tempo com o tratamento térmico via HM, $\text{CuMoO}_4(\text{Acetato})$.

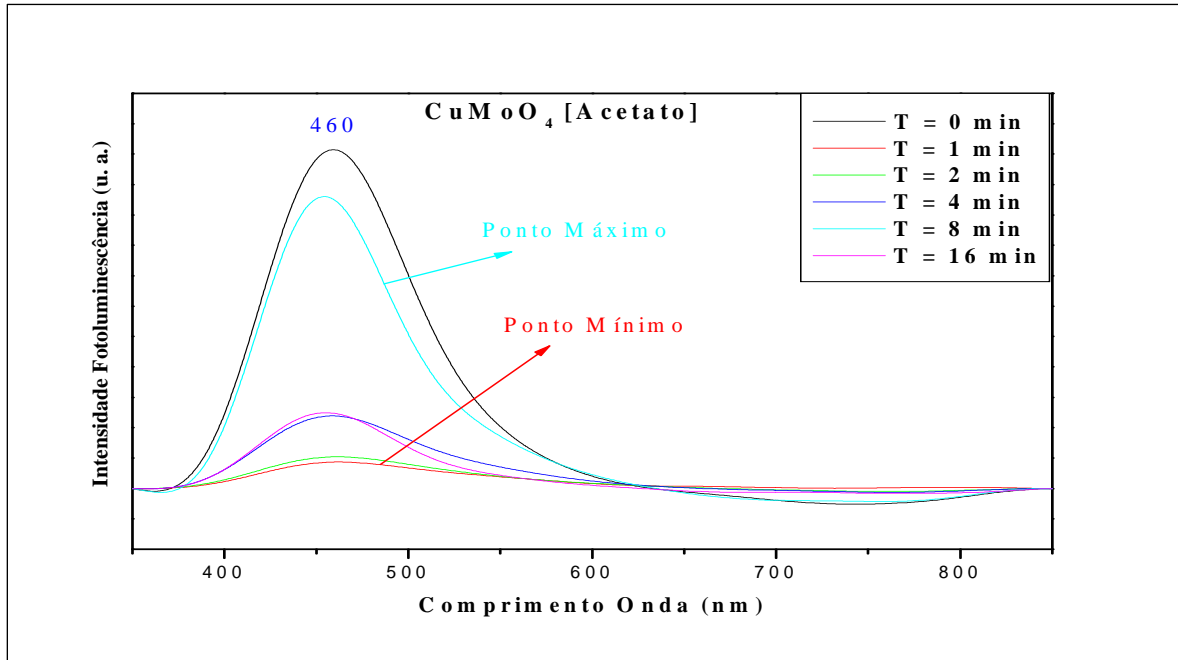


FIGURA 4.31 – Efeito do tratamento térmico via HM ao longo do tempo para o $\text{CuMoO}_4(\text{Acetato})$ e temperatura final de 140°C .

O efeito das microondas sobre os clusters $[\text{Mo}_4]$ e $[\text{Mo}_6]$ durante o tratamento térmico é individual, ou seja, os *clusters* poderão estar totalmente alinhados, totalmente desalinhados ou um alinhado e outro não. Assim o efeito das microondas sobre os *clusters* geram alteração no perfil da FL, onde essas alterações dependem da porcentagem dos *clusters* presentes.

A análise da FL indicou a presença de um ponto mínimo em 1 min, coerente com o aumento de organização a curta distância observado, na Figura 4.29 e um ponto de máximo em 8 min Figura 4.31, o que é coerente com a diminuição da organização a curta distância.

Essa tendência não foi mantida para o tempo de 4 min, Figura 4.31, pois neste tempo há uma tendência de crescimento na FL, porém os materiais estão se organizando, contrariando a teoria de ordem/desordem proposta por ANICETE *et al* [6], com isso indicando que cada *cluster* tem seus ciclos, que se alteram com a influência da microondas, e que nem sempre são coincidentes.

O comportamento senoidal foi observado também para o $\text{CuMoO}_4(\text{Nitrato})$, Figura 4.27 e 4.32, mostrando que há coerência entre ordem/desordem estrutural e FL, pois quando a desorganização a curta distância, há um aumento da FL.

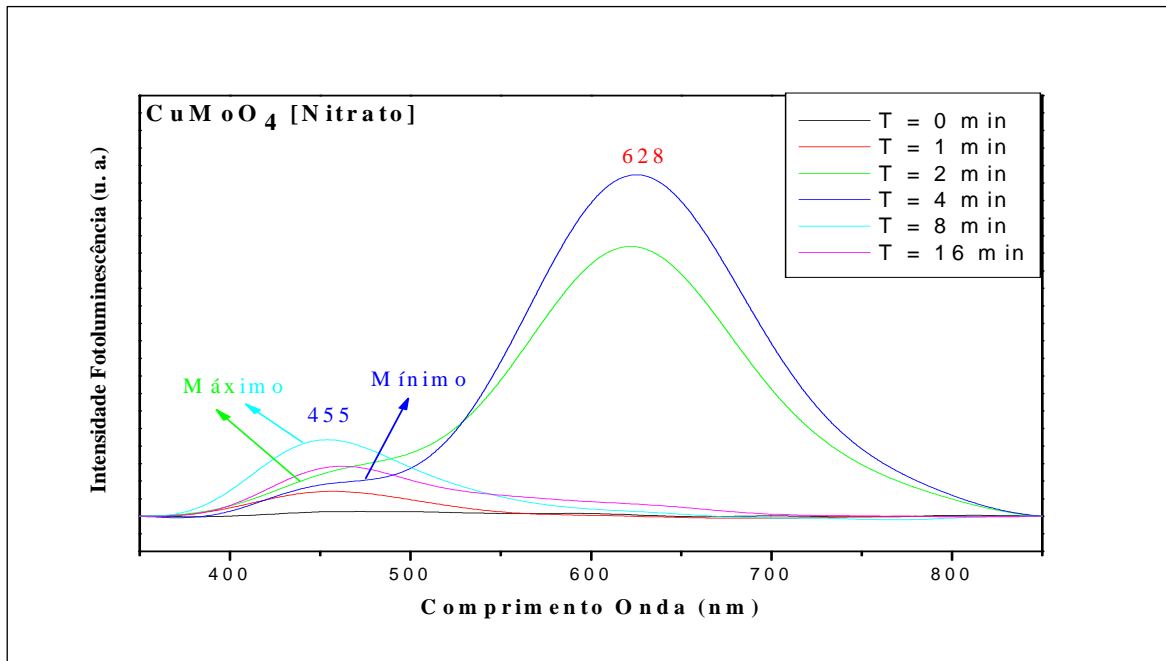


FIGURA 4.32 – Efeito do tratamento térmico via HM ao longo do tempo para o $\text{CuMoO}_4(\text{Nitrato})$ e temperatura final de 140°C .

Há dois pontos de emissão para o $\text{CuMoO}_4(\text{Nitrato})$, um na região do azul, em 455nm, e outro em 620 nm, na região do vermelho. O processo de emissão na região do azul segue a do modelo senoidal proposto com coerência nos pontos de máximo FL em 2 e 8 min pois nestes tempos há uma diminuição na ordem a curta distância. A mesma lógica vale para os pontos de mínimo em 4 e 16 min onde observa-se ponto de mínimo nas FL, porém há um ponto, T=1 min onde não converge os dados, isso ocorre devido ao não alinhamento dos ciclos dos *clusters* neste tempo.

O processo de emissão em 620 nm, para os tempos 2 e 4 minutos refletem o ajuste gerado pela tratamento térmico via HM, nos clusters do $\text{CuMoO}_4(\text{nitrato})$, formado sobre tensão por seu pH estar na região de floculação, Figura 4.1.

A tensão durante o processo de formação direcionou alterações na organização estrutura de banda, o que levou a um *gap* indireto, a alteração sofrido pelo material foi intensificada com o auxílio das microondas, levando a um rearranjo estrutural, com a presença de novos de sítios ativo que emitem na região 620 nm. Este rearranjo ajustou as posições das BV e BC que direcionou a uma melhor eficiência nas FL [102,103].

O processo de rearranjo alterou a relação ordem/desordem e o processo de emissão da FL, isso porque em 4 minutos há um ponto de máxima organização estrutural a curta e longa distância, Figura 4.27, contudo também possui um ponto de máxima FL.

Estes dados são conflitantes, pois os dados obtidos para o mesmo tempo de HM = 4 min, na região de 455 nm, obedecem a o modelo de ordem/desordem, o mesmo não ocorrendo com a emissão em 620 nm.

Os dados obtidos indicam que quando os clusters não estão alinhados há uma perda no processo de emissão FL, logo a explicação para esse fenômeno é dada pelo desenvolvimento de outra estrutura paralela, que apresente maior eficiência nos sítios ativos que emitem na região do vermelho (620 nm). Esta estrutura já tem alguma organização a curta distância, Figura 4.27, indicando que seu processo de emissão FL pode ainda ser amplificado.

A confirmação desta nova estrutura é decorrente da presença de novos planos observados na Figura 4.26[c] e da alteração na morfologia do material, Figura 4.37

O desenvolvimento da nova estrutura ocorre durante tempos 2 e 4 minutos sobre a ação das microondas, onde há provavelmente perda parcial da água presente na estrutura, assim o sistema se reorganiza a curta distância, Figura 4.27 e a longa, Figura 4.26.

O processo de perda total de água e posterior mudança de fase ocorrem após 385°C, Figura 4.11, onde durante este processo há uma alteração forte no perfil da FL do sistema, Figura 4.33.

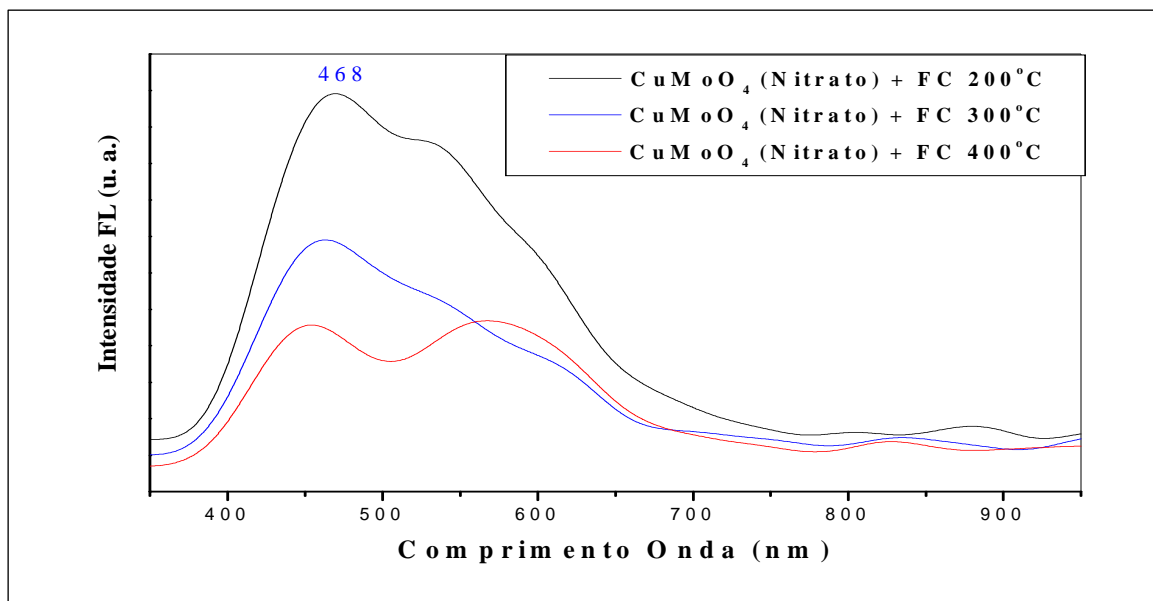


FIGURA 4.33 – Processo de emissão durante a mudança de fase do CuMoO_4 obtida com auxílio de um Forno convencional (FC).

O processo de perda de água no sistema gera organização e diminuição na intensidade da FL, Figura 4.33. Este dado corrobora para confirmar a mudança de estrutura no

material após 4 min sobre HM, pois os tempos subseqüentes apresentam uma perda acentuada na FL, Figura 4.32, mesmo com diminuição na organização a curta distância, Figura 4.27.

Após o tempo de 4 minutos o sistema volta a emitir na região do azul, confirmando que o processo de perda de água sobre ação das microondas é parcial.

A alteração estrutural mais sentida foi do CuMoO_4 (cloreto), pois devido ao longo período de floculação, Figura 4.1, onde a cinética de reação se torna mais lenta, houve uma melhor organização estrutural, a media distancia, contudo não houve alteração dos *clusters* diretamente mas sim no conjunto de clusters, assim não gerando movimento senoidal característico de alteração de *cluster* Figura 4.30, somente perda de organização.

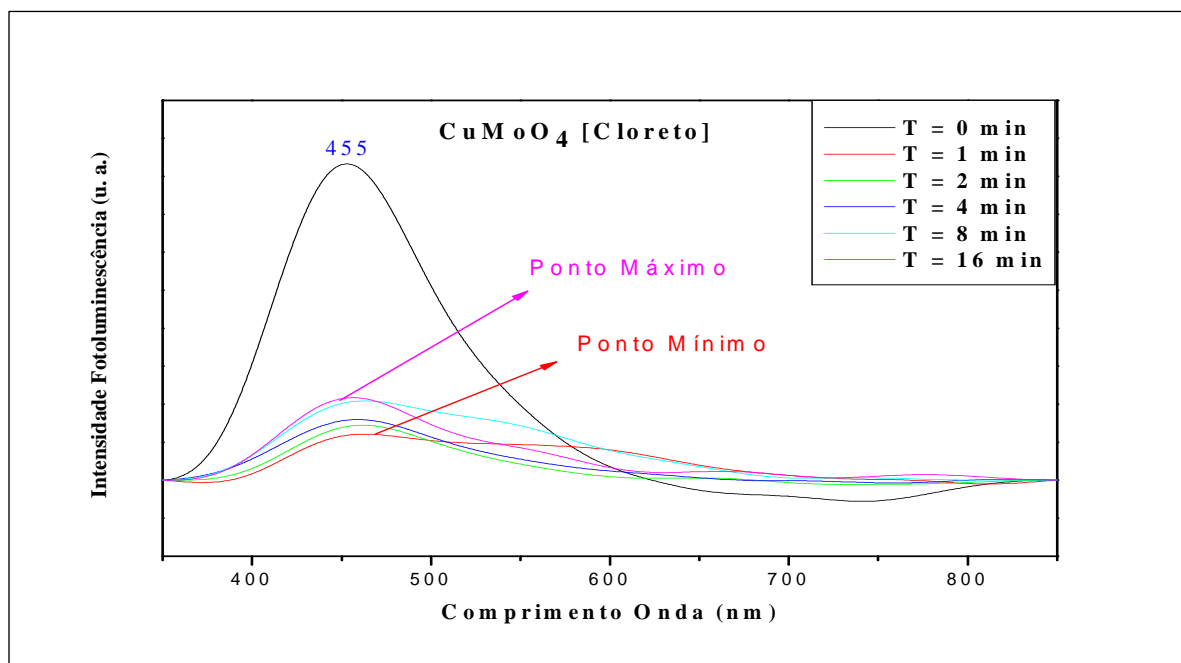


FIGURA 4.34 – Efeito do tratamento térmico via HM ao longo do tempo para o CuMoO_4 (Cloreto) e temperatura final de 140°C .

O processo de desorganização estrutural a media distância influencia no processo de emissão da FL, pois diminui a ordem do sistema, com isso diminuindo a intensidade das emissões. Deste modo fica claro que a organização a media distância já reflete o comportamento global da organização, assim dentro da teoria de ordem/desordem esta medida assume a posição de ordem, ficando apenas a ordem a curta distância responsável pela otimização do processo da desordem no sistema.

4.2.5) Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível

O processo de alteração dos *gaps* em função do tempo de tratamento térmico segue o modelo senoidal proposto para a FL, onde os pontos de mínimos indicam final do processo de desorganização e início da organização estrutural a curta distância, pois o processo de desorganização leva a um aumento dos níveis de energia intermediário dentro do *gap*, diminuindo seus valores no sistema [96,102],

Os dados de energia do *gap* mostram comportamento semelhante entre o CuMoO_4 (Acetato) e CuMoO_4 (Clorato), após o tratamento via HM para os materiais, Figura 4.35.

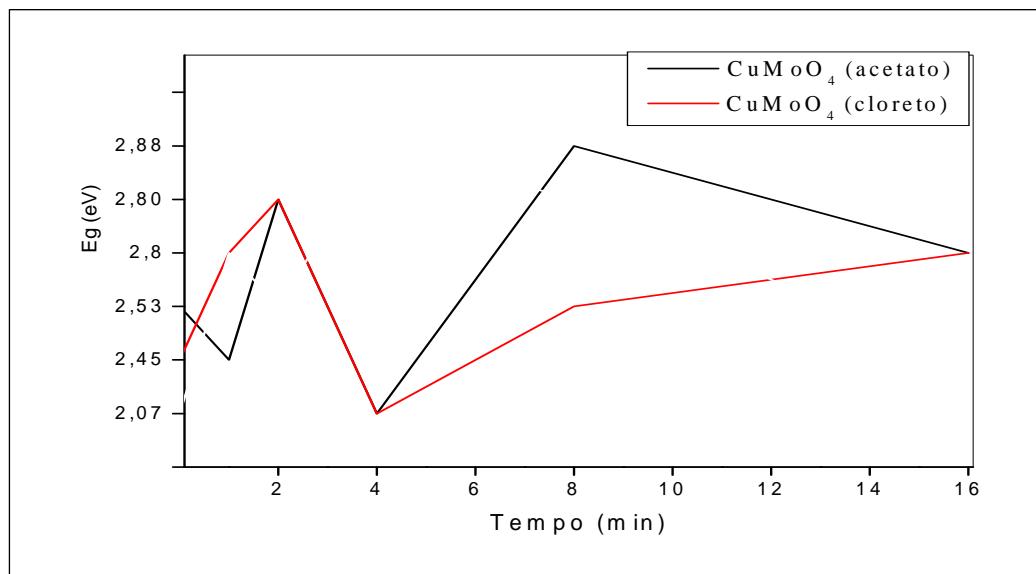


FIGURA 4.35 – Energia do *gap* para o CuMoO_4 (Acetato e Nitrato) em função do tempo de processamento via HM e temperatura final de 140°C .

Para o tempo de 4 min, em especial para o CuMoO_4 (Acetato), era esperado uma continuação no processo de desorganização, aumentando o valor do *gap*, contudo o observado é uma diminuição do *gap*, isso deve-se ao não alinhamento dos clusters $[\text{Mox}]$ onde $x=4$ e 6 , deste modo o *cluster* com maior porcentagem e organização direciona o *gap* global do sistema.

Para CuMoO_4 (Nitrato), o *gap* mostra diferentes organizações de energia, provenientes de diversos tipos de defeitos, não possuindo uma boa correlação com modelo de ordem/desordem, pois devido ao processo de reorganização do material, onde o produto final é a somatória das estruturas (monoclínica e triclínica), onde há também a formação de uma

nova estrutura para os tempos de de 2 e 4 min. Deste modo para o tempo de 2 min tem-se um ponto de máximo da FL em 455nm e um ponto de mínimo em 620 nm.

O processo de formação desta nova estrutura, que emite na região em 620 nm, reorganiza o sistema, Figura 4.36, assim gerando um ponto de máximo em 4 min, oposto do observado para os CuMoO_4 (Acetato) e CuMoO_4 (Cloreto).

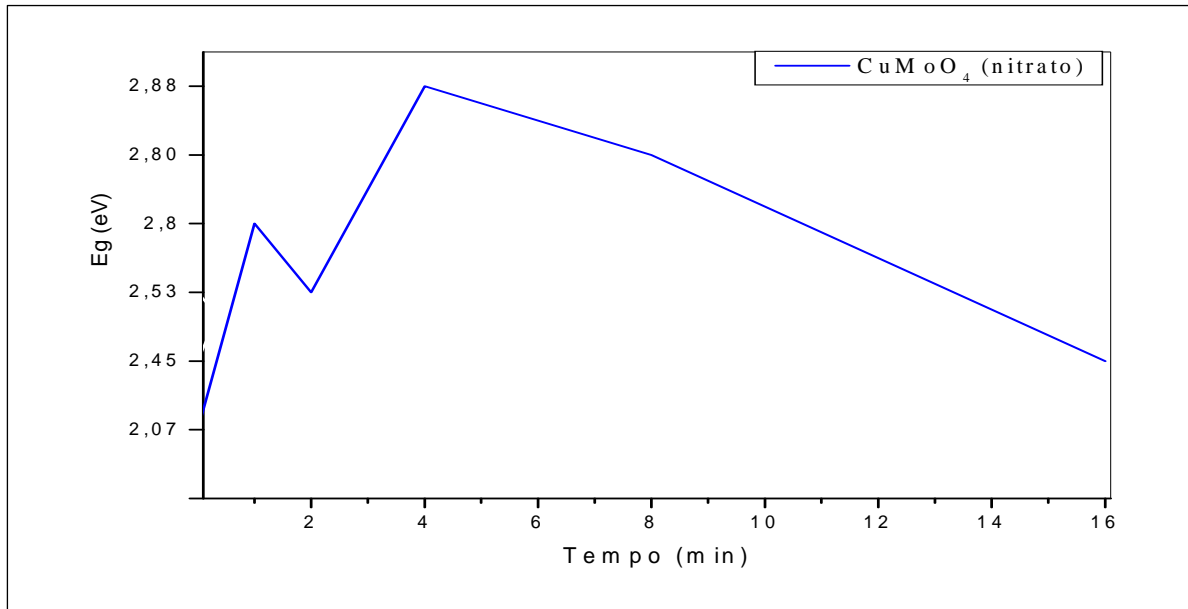


FIGURA 4.36 - Energia do *gap* para o CuMoO_4 (Nitrato) em função do tempo de processamento via HM e temperatura final de 140°C .

A presença da nova estrutura formada pela ação do tratamento térmico via HM, pode ser observada devido a alteração na morfologia, Figura 4.37 e nos novos planos cristalográficos observados na Figura 4.26[c] nos tempos de 2 e 4 min.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão/Varredura (STEM)

Os dados de microscopia confirmam a alteração na morfologia do CuMoO_4 (Nitrato), onde inicialmente são pequenas lamelas ($T=0$ min) que sobre o efeitos do tratamento térmico crescem ($T=1$ min), porém nos tempos 2 e 4 min observa-se a presença de bastonetes. Figura 4.37.

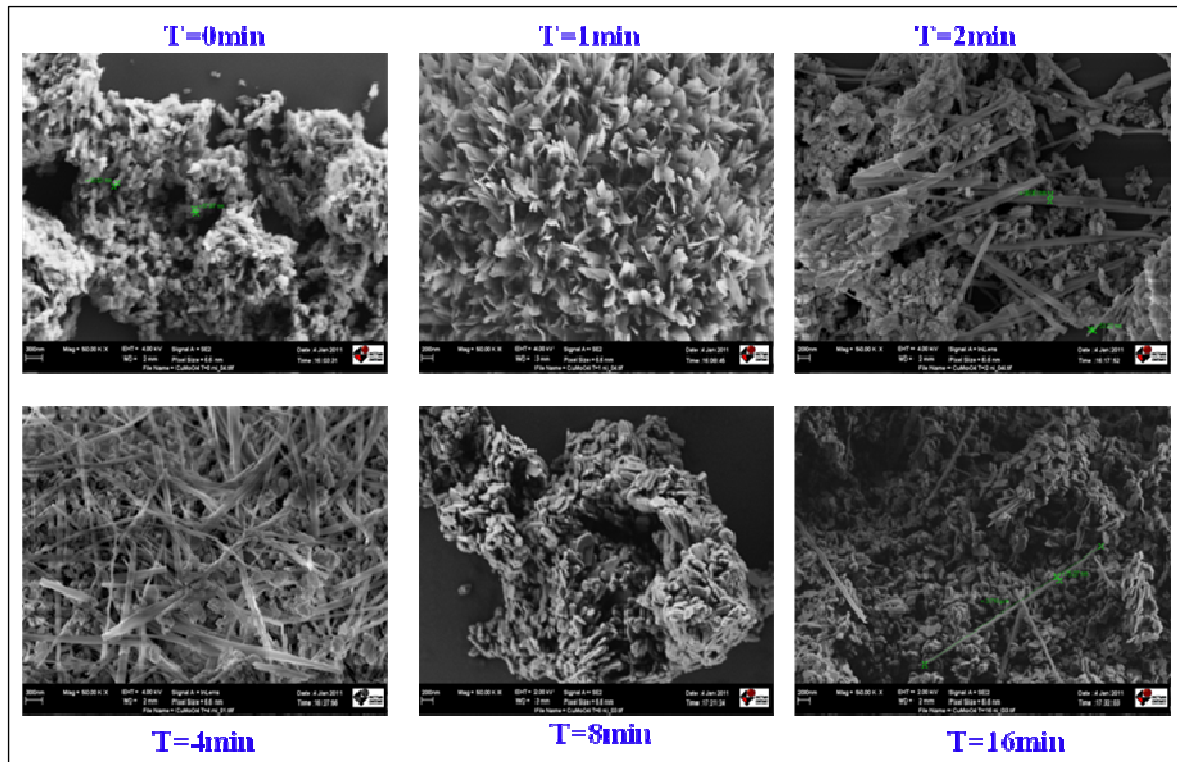


FIGURA 4.37 - Efeito do tratamento térmico via HM sobre o $\text{CuMoO}_4(\text{Nitrato})$ e seus reflexos na morfologia.

A presença dos bastonetes em menor quantidade do que as lamelas no tempo igual a 2 minutos corroboram para a confirmação de uma nova estrutura na solução, cujos sítios de emissão são em 620 nm. As lamelas continuam a emitir em 455 nm, Figura 4.32, indicando que neste tempo de processamento via HM, inicia-se a formação do novo material, finalizando em 4 min.

O processo de crescimento e possivelmente uma densificação nas lamelas sobre o efeito do tratamento térmico via HM, na ausência dos bastonetes, pode ser observado para os $\text{CuMoO}_4(\text{Acetato})$ e $\text{CuMoO}_4(\text{Cloreto})$, Figura 4.38 e 4.39. O $\text{CuMoO}_4(\text{Acetato})$, forma lamelas maiores sobre efeito do sistema HM, isso ocorre devido a maior influência das microondas em sistemas menos organizados, Figura 4.38.

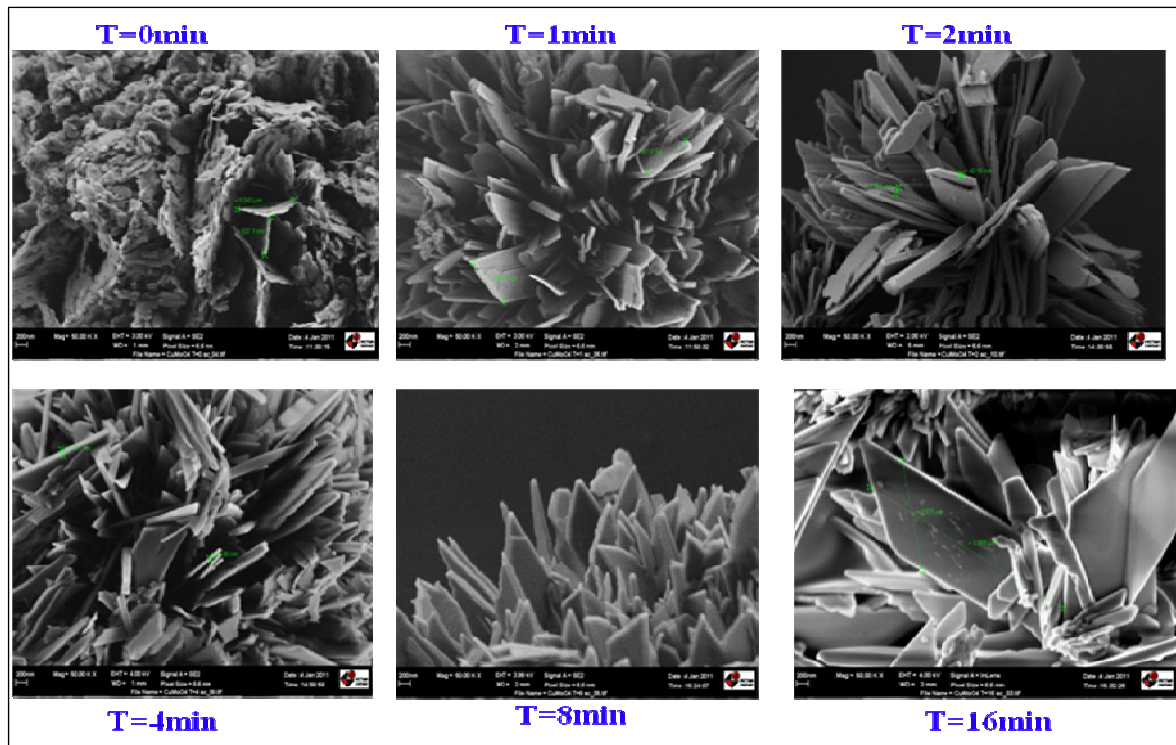


FIGURA 4.38 - Efeito do tratamento térmico via HM sobre o CuMoO_4 (Acetato) e seus reflexos na morfologia

Já o comportamento do CuMoO_4 (Cloreto) não é o mesmo, pois as lamelas possuem tamanho igual ou até menor que as que estão no $t=0$, Figura 4.39.

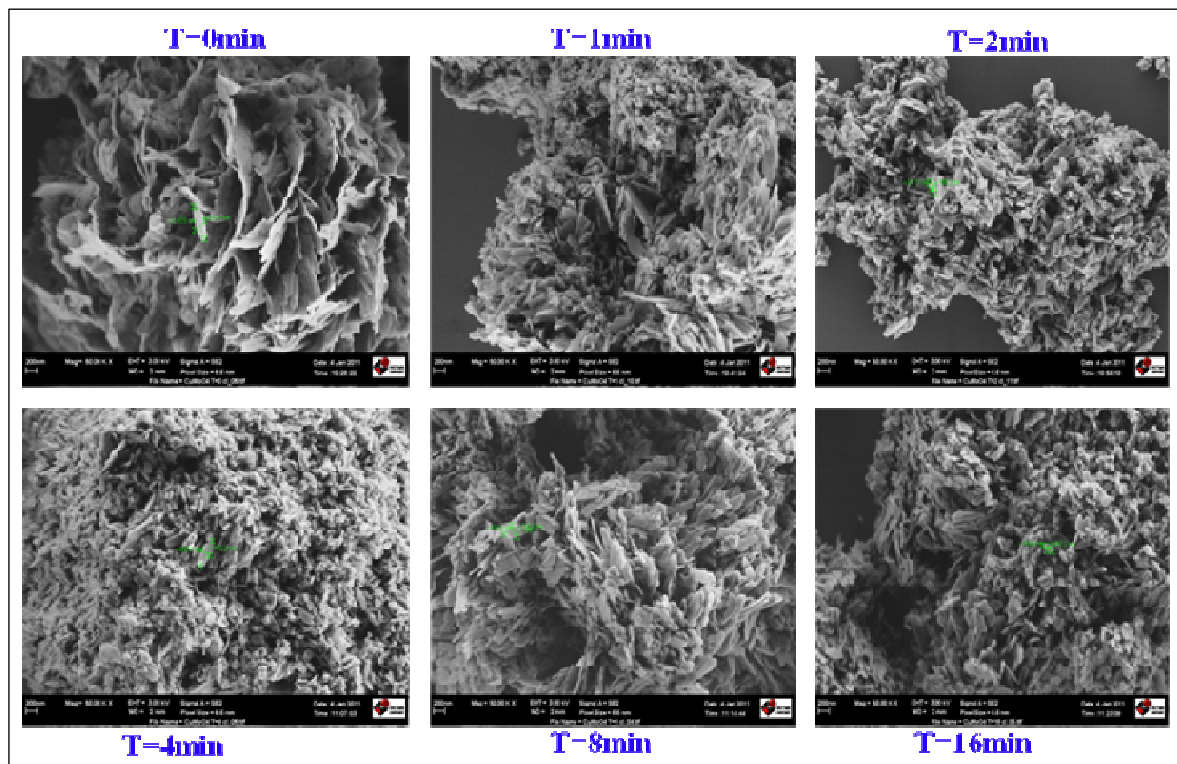


FIGURA 4.39 - Efeito do tratamento térmico via HM sobre o CuMoO_4 (Cloreto) e seus reflexos na morfologia

O controle de tamanho das lamelas se dá pelas pontes de hidrogênio que ocorrem no sistema durante a formação do CuMoO_4 [104], o efeito dos contra íons e o pH do meio. O efeito do sistema HM, possivelmente foi densificação dos materiais.

CONCLUSÕES

5) Conclusões

CuMoO_4 e só há início no processo de formação do CuMoO_4 com pelo menos 6% de água em solução com outros solvente;

- Solventes e bases doadoras de pares de elétrons pelo nitrogênio forma complexo de cobre mais estável que o Pentaquocobre II, deste modo não há formação do CuMoO_4 quando estas bases de Lewis estiverem presentes;

- Obteve-se CuMoO_4 com duas estruturas concorrentes (Monoclínica e Triclínica) isto se deve ao intermediário de reação que possui 2 estruturas concorrentes em solução, (quadrado plana e bipirâmide de base quadrada), direcionando assim a formação do CuMoO_4 ;

- A relação obtida entre as estruturas concorrentes (Monoclínica e Triclínica) foi de 65% para monoclínica e 35% para triclínica, como a geometria do cobre, no *cluster*, é mantida, de forma indireta pode-se inferir que estas são as proporções dos intermediários de reação (quadrado plana e bipirâmide de base quadrada);

Os dados de potencial Zeta dos sais de partida direcionam a região de pH onde pode-se obter o Pentaquocobre II sem a presença de outros intermediários indesejáveis, tais como o $\text{Cu}(\text{OH})_2$;

- O valor de pH do meio reacional influencia diretamente a formação do CuMoO_4 (Morfologia Estrutura);

- A região de floculação do sistema diminui a cinética da reação;

- O início da região de floculação do sistema altera a morfologia do CuMoO_4 , devido ao processo de ajuste das lamente (há uma troca do contra íon pela água na esfera de coordenação, o que muda o potencial Zeta de negativo para positivo, característica do Cu^{2+} coordenado com água) ;

- Através do controle de pH, pode controlar as tensões na rede e seus defeitos, assim direcionando a região e a intensidade de emissão das FL;

- Os padrões de difração de raios X e os espectros de Raman mostraram que os pós de CuMO_4 estão ordenados a longa distância e a curta distancia;

- Os espectros de Raman ao longo do tempo de exposição as microondas indicam que o sistema sofre alteração em sua organização a curta e média distancia, dependendo da cinética de formação, que é direcionado pelo sal de partida e seu comportamento em $\text{pH} = 6,5$;

- O uso do sistema HM ao longo do tempo altera os *clusters* de [Mo-Ox], influenciando diretamente no processo de emissão da FL;

***SUGESTÕES PARA
TRABALHOS FUTUROS***

6) Sugestões Para Trabalhos Futuros

- Continuar os estudos com os CuMoO_4 em valores de pH 4,5, 5,5 e 7,5;
- Separar a fase monoclínica e triclínica;
- Analisar a Influencia das fases monoclínica e triclínica separadas na FI;
- Aperfeiçoar a relação de ordem/desordem sistêmica na busca da melhor FL;
- Testar os CuMoO_4 para outras aplicações industriais;
- Estudar a região de floculação e seu efeito “surfactante” em Complexo de Cobre II com outros contra íons.

***REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS***

7) Referências Bibliográficas

- [1] MAMBRINI, G. P. *Filmes Finos de LaNiO₃ Depositados Sobre Substratos Monocristalinos Pelo Método dos Precursores Poliméricos*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2004. Dissertação de Mestrado.
- [2] ORHAN, E.; ANICETE-SANTOS, M.; MAURERA, M. A. M. A.; PONTES, F. M.; PAIVA-SANTOS, C. O.; SOUZA, A. G.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S., LONGO, E. “Conditions giving rise to intense visible room temperature photoluminescence in SrWO₄ thin films: the role of disorder”. *Chemical Physics*, **312**: 1, 2005.
- [3] CHEN, L.; GAO, Y. “Fabrication of luminescent SrWO₄ thin films by a novel electrochemical method”. *Materials Research Bulletin*, **42**: 1823, 2007.
- [4] XIUMIN, G.; WENDONG, X.; FUXI, G.; FENG, Z.; FUXI, H. “ Design and construction of a static tester for blue ray optical storage”. *Optik.*, **117**: 355, 2006.
- [5] CHEN, S.-J.; ZHOU, J.-H.; CHEN, X.-T.; LI, J.; LI, L.-H.; HONG, J.-M.; XUE, Z.; YOU, X.-Z. ”Fabrication of nanocrystalline ZnWO₄ with different morphologies and sizes via hydrothermal route Chemical”, *Physics Letters*, **375**: 185, 2003.
- [6] ANICETE-SANTOS, M.; ORHAN, E.; MAURERA, M. A. M. A.; SIMÕES, L. G. P.; SOUZA, A. G.; PIZANI, P. S., LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; ANDRÉS, J.; BELTRÁN, A.; LONGO, E. “Contribution of structural order-disorder to the green photoluminescence of PbWO₄”. *Physical Review B*, **75**: 165105, 2007.
- [7] CHEN, L.; GAO, Y. “Mechanisms and applications of cell electrochemical technique to prepare luminescent SrMoO₄ thin films”, *Chemical Engineering Journal*, **131**: 181, 2007.
- [8] XIUMIN, G.; WENDONG, X.; FUXI, G.; FENG, Z.; FUXI, H. “ Design and construction of a static tester for blue ray optical storage”. *Optik.*, **117**: 355, 2006.
- [9] BERGH, A.; CRAFT, G.; DUGGAL, A.; HAITZ, R. “The promise and challenge of solid-state lighting”. *Phys. Today*, **54**: 42, 2001.

- [10] BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. *Luminescent materials*. New York: Springer – Verlag, 1974.
- [11] SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. *Principles of instrumental analysis*. 4^a ed., Orlando: Saunders College Publishing, 1992.
- [12] LUMB, M. D. *Luminescence spectroscopy*. London: Academic Press Inc., 1978.
- [13] SEN, A.; PANCHAN, P. “A chemical synthetic route for the preparation of fine-grained metal tungstates powders (M=Ca, Co, Ni, Cu, Zn)”. *Journal of the European Ceramic Society A*, **1** : 745, 2001
- [14] GROERER, T. H. “Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces”. In: MEYERS, R. A. *Encyclopedia of analytical chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons, 2000, v.1, cap.2, p. 9209.
- [15] CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A.; LONGO “Intense visible photoluminescence in Ba(Zr_{0,25}Ti_{0,75}) tin films”. *Applied Physics Letters*, **90** : 0119011, 2007.
- [16] CALLISTER, W. D. *Ciência e engenharia de materiais uma introdução*. 4^a ed., LTL., p. 21.
- [17] CHEN, G. L.; LIU, X. J. ; HUI, X. D.; HOU, H. Y.; YAO, K. F.; LIU, C. T.; WADSWORTH, J. “Molecular dynamic simulations and atomic structure of amorphous materials”. *Appl. Phys. Lett.* **88**: 203115, 2006.
- [18] BI, J.; CUI, C.-H.; LAI, X., SHI, F.; GAO, D.-J. “Synthesis of luminescent SrMoO₄ thin films by a non-reversible galvanic cell method”. *Materials Research Bulletin*. **43**: 743, 2008.
- [19] MARQUES, V. S.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; VOLANTI, D. P.; ESPINOSA, J.W.M.; JOYA, M .R., SANTOS, M .R. M. C.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A.;

LONGO, E. "Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO₃ powders". *Solid State Sci.* **10**: 1056, 2008.

[20] LEE, J.-H.; KIM, C.-K.; KATOH, S.; MURAKAMI, R. "Microwave-hydrothermal versus conventional hydrothermal preparation of Ni- and Zn-ferrite powders". *Journal of Alloys and Compounds*, **325**: 276, 2001.

[21] SREEJA, V.; JOY, P. A. "Microwave-hydrothermal synthesis of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and their magnetic properties, *Materials Research Bulletin*, **42**:1570, 2007.

[22] WILSON, G. J.; MATIJASEVICH, A. S.; MITCHELL, D. R. G.; SCHULZ, J. C.; WILL, G. D. "Modification of TiO₂ for enhanced surface properties: finite Ostwald Ripening by a microwave hydrothermal process". *Langmuir*, **22**: 2016, 2006.

[23] KOMARNENI, S.; D'ARRIGO, M. C.; LEONELLI, C.; PELLACANI, G. C.; KATSUKI, H. "Microwave-hydrothermal synthesis of nanophase ferrites". *Journal of the American Ceramic Society*, **81**: 3041, 1998.

[24] KOMARNENI, S.; RAJHA, R. K.; KATSUKI, H. "Microwave-hydrothermal processing of titanium dioxide". *Materials Chemistry and Physics*, **61**: 50, 1999.

[25] THONGTEM, T.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S. "Preparation and characterization of nanocrystalline SrWO₄ using cyclic microwave radiation", *Current Applied Physics*, **8**: 189, 2008.

[26] PAVANI, K; SINGH, M; RAMANAN, A; LOFLAND, S,E; RAMANUIACHARV, K,V." Engineering of copper molybdates: Piperazine dictated pseudopolymorphs" *J. Mol. Struct.* **933**: 156, 2009.

[27] HU, X.YU, J,C." Continuous aspect-ratio tuning and fine shape control of monodisperse α -Fe₂O₃ nanocrystals by a programmed microwave-hydrothermal method" *Adv. Funct. Mater.* **18**: 880, 2008.

[28] VOLANTI, P,D; KEYSON, D; CAVALCANTE, L,S; SIMÕES, A,Z; JOYA, M, R.; LONG,. E; VARELA, J,A; PIZANI, P,S; SOUZA, A,G. "Synthesis and characterization of

CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave”, *Journal of Alloys and Compounds*, **459**: 537, 2008.

[29] KEYSON, D.; VOLANTI, D.P.; CAVALCANTE, L.S.; A.Z. SIMÕES, A.Z.; VARELA, J.A.; LONGO, E. “CuO urchin-nanostructures synthesized from a domestic hydrothermal microwave method”, *Materials Research Bulletin* **43**: 771, 2008.

[30]] SZANCOSKI, J.C.; CAVALCANTE, L.S.; JOYA, M.R.; ESPINOSA, J.W.M.; PIZANI, P.S. ; VARELA, J.A. ; LONGO, E. “ Synthesis, growth process and photoluminescence properties of SrWO₄ powders” *J. Colloid Interface Sci.* **330** : 227, 2009.

[31] LEE, J, D. Química inorgânica um Novo texto conciso. 3ª ed., Editora Edgar Blucher LTDA., p, 378.

[32] WILSON, G. D.; Jr, L. L. “simple model of dynamic Jahn-Teller Effect in six-coordinated copper(II) complexes”. *Jour. Chem. Phy.* **57**: 702, 1972.

[33] SCHWENK, C. F.; RODE, B. M. “ The influence of the Jahn-Teller effect and of heteroligands on the reactivity of Cu⁺⁺”. *The Royal Soci. Chem.* **10**: 1286, 2003.

[34] PASQUARELLO, A.; PETRI, I.; SALMON, P. S.; PARISEL, O.; CAR, R. TÓTH, E.; POWELL, D. H.; FISCHER, H. E.; HELM, T.; MERBACH, A. E. “First solvation Shell of the Cu(II) aquo ion: evidence for fivefold coordination” *Science* **291**: 856, 2001.

[35] LU, D. G.; CHEN, X.; REDDY, S.; CROSSMAN, D.J.; GLYN-JHONES, S.; CHOONG, Y. S.; KENNEDY, J.; COOPER, G. J. S. “ A copper(II)-selective chelator ameliorates diabetes-evoked renal fibrosis and albuminuria, and suppresses pathogenic TGF- β activation in the kidneys of rats used as modelo f diabetes”. *Diabetologia.* **51**: 1741, 2008.

[36], HE, L.; CHEN, X.; MA, J.; HE, H.; WANG, W. “ Characterization and catalytic performance of sol-gel derived Cu/SiO₂ catalysts for hydrogenolysis of diethyl oxalate to ethylene glycol” *J. sol-gel. Sci. Tech.* **55**: 285, 2010.

- [37], ZHU, H. B.; DAÍ, Z. Y.; HUANG, W.; CUI, K.; GOU, S. H.; ZHU, C. J. “ Chiral copper(II), complexes of optically active Schiff bases: syntheses, crystal structure and asymmetric oxidation of methyl phenyl sulfide with hydrogen peroxide” *Polyhedron* **23**: 1131, 2004.
- [38] SAKURAI, Y.; ITOU, M.; BARBIELLINI, B.; MIJNARENDS, P. E.; MARKIEWICZ, R. S.; KAPRZYK, S.; GILLET, J. M.; WAKIMOTO, S.; FUGITA, M.; BASK, S.; WANG, Y. J.; SAWAI, W. A.; LIN, H.; BANSIL, A.; YAMADA, K.”Imaging doped holes in cuprate superconductor with high-resolution Compton scattering” *Science*. **332**: 698, 2011.
- [39] FU, H.; LIN, J.; ZHANG, L.; ZHU, Y. “Photocatalytic activities of a novel ZnWO₄ catalyst prepared by a hydrothermal process”. *Applied Catalysis A: General* **306**: 58, 2006.
- [40] ZHANG, Y.; YANG, F.; YANG, J., TANG, Y.; YUAN, P. “Synthesis of crystalline SrMoO₄ nanowires from polyoxometalates”. *Solid State Communication*, **133**: 759, 2005.
- [41] RYU, J. H.; YOON, J.-W.; SHIM, K. B. “Blue luminescence of nanocrystalline PbWO₄ phosphor synthesized via a citrate complex route assisted by microwave irradiation”. *Solid State Communication*, **133**: 657, 2005.
- [42] RYU, J. H.; YOON, J.-W.; LIM, C. S.; OH, W.-C.; SHIM., K. B. “Microwave-assisted synthesis of CaMoO₄ nano-powders by a citrate complex method and its photoluminescence property”. *Journal of Alloys and Compounds*, **390**: 245, 2005.
- [43] MARQUES, A. P. A.; de MELO, D. M. A.; PASKOCIMAS, C. A.; PIZANI, P. S.; JOYA, M. R.; LEITE, E. R.; LONGO, E. “Photoluminescent BaMoO₄ nanopowders prepared by complex polymerization method (CPM)”. *Journal of Solid State Chemistry*, **179**: 671, 2006.
- [44] RAJ, A. M. E. S.; MALLIKA, C.; SREEDHARAN, O. M.; NAGARAJA, K. S. “Manganese oxide-manganese tungstate composite humidity sensors”. *Materials Letters*, **53**: 316, 2002.

- [45] SUNDARAM, R.; NAGARAJA, K. S. "Electrical and humidity sensing properties of lead(II) tungstates-tungsten(VI) oxide and zinc(II) tungstates-tungsten(VI) oxide composites". *Materials Research Bulletin*, **39**: 581, 2004.
- [46] PULLAR, R.C.; FARRAH, S.; ALFORD, N. M. "MgWO₄, ZnWO₄, NiWO₄ and CoWO₄ microwave dielectric ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, **27**: 1059, 2007.
- [47] ZHANG, G.; JIA R.; WU, Q. "Preparation, structural and optical properties of AWO₄ (A = Ca, Ba, Sr) nanofilms". *Materials Science and Engineering B*, **128**: 254, 2006.
- [48] LEE, J. D. *Química Inorgânica Não Tão Concisa*. 4ª Ed. São Paulo, Editora Edgar Blücher Ltda, 1996, p 569 .
- [49] SCHWARZ, G.; MENDEL, R.R.; RIBBE, M.W. "Molybdenum cofactors, enzymes and pathways". *Nature*, **460**: 839, 2009.
- [50] LOU, Z.; COCIVERA, M. "Cathodoluminescence of CaWO₄ and SrWO₄ thin films prepared by spray pyrolysis". *Materials Research Bulletin*, **37**: 1573, 2002.
- [51] THONGTEM, T.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S. "Characterization of MMoO₄ (M=Ba, Sr and Ca) with different morphologies prepared using a cyclic microwave radiation", *Current Applied Physics*, **62**: 454, 2008.
- [52] ANICETE-SANTOS, M.; PICON, F. C.; ESCOTE, M. T.; LEITE, E. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "Room-temperature photoluminescence in structurally disordered SrWO₄". *Applied Physics Letters*, **88**: 211913, 2006.
- [53] JIA, G.; TU, C.; LI, J.; LU, X.; YOU, Z.; ZHU, Z.; WU, B. "Spectroscopic properties of Er³⁺ transitions in SrWO₄ crystal". *Journal of Applied Physics*, **98**: 093525, 2005.
- [54] JIA, G.; TU, C.; YOU, Z.; LI, J.; ZHU, Z.; WANG, Y.; WU, B. "Czochralski technique growth of pure and rare-earth-doped SrWO₄ crystals". *Journal of Crystal Growth*, **273**: 220, 2004.

[55] ANICETE-SANTOS, M.; LIMA, R. C.; ORHAN, E.; MAURERA, M. A. M. A.; SIMÕES, L. G. P.; SOUZA, G.; PIZANI, P. S., LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. “Visible PL phenomenon at room temperature in disordered structure of SrWO₄ powder”. *Journal of Computer-Aided Materials Design*, **12**: 111, 2005.

[56] HUANG, J. Y.; JIA, Q. X. “Structural properties of SrWO₄ films synthesized by pulsed-laser deposition”. *Thin Solid Films*, **444** : 95, 2003.

[57] LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; LEE, E. J. H.; AGUIAR, R.; LONGO, E.; PONTES, D. S. L.; NUNES, M. S. J.; PIZANI, P. S.; LANCIOTTI Jr, F.; BOSCHI, T. M.; VARELA, J. A.; PASKOCIMAS, C. A.; PINHEIRO, C. D.; TAFT, C. A. “An investigation of metal oxides which are photoluminiscent at room temperature”. *Journal Molecular Structure*, **668**: 2004, 2004.

[58] GÜRMEEN, E.; DANIELS, E.; KING, J. S. “Crystal Structure Refinement of SrMoO₄, SrWO₄, CaMoO₄, and BaWO₄ by Neutron Diffraction”, *The Journal of Chemical Physics*, **55**: 1093, 1971.

[59] SCZANCOSKI, J. C. CAVALCANTE, L. S.; MARANA, N. L; Silva, R. O. TRANQUILIN, R. L.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; SAMBRANO, J. R.; SIU, M.; LONGO, E.; ANDRÉS, J. ‘Electronic structure and optical properties of BaMoO₄ powders ; *Current Applied Physics* **10** : 614, 2010.

[60] WU, X.; DU,J.;LI, H.; ZHANG, M.; XI, B.; FAN, H.; ZHU,Y.; QIAN, Y. “ Aqueus mineralization process to synthesize uniform shuttle-like BaMoO₄ microcrystals at room temperature” *Solid State Chemistry.*, **180** : 3288, 2007.

[61] CHEN, D.; TNAG, K.; ZHENG, H.” A simple aqueus mineralization process to synthesize tetragonal molybdate microcrytallites” *Crystal Growth & Design*. **6** : 247, 2006.

[62] MITCHELI, A.; AVILÉS, A. G.; JONES, W. “ Comparative study of the synthesis of layered transition metal molybdates”. *Journal of Solid State Chemistry*, **183**: 198, 2010.

- [63] PECHINI, M. P. "Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same form a Capacitor". U. S. Patent N° 3330697, July 11 (1967).
- [64] CALVERT, L. D.; BARMES, W. H. *The structure of lindgrenite, The Canadian Mineralogist*, **6**, 1968, p 31.
- [65] VILMINOTI, S.; GILLES, A.; PLOUET, M.; VIGNERON, F. B.; KURMOO, M. "Magnetic Structure and Magnetic Properties of Synthetic Lindgrenite, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2$ " *Inorganic Chemistry*, **45**: 10938, 2006.
- [66] STARNES, W. H.; PIKE, R. D.; COLE, J. R.; DOYAL, A. S.; KIMLIN, E. J.; PHILIP, J. L.; MURRAY, J.; QUINLAN, R. A.; ZHANG, J. "Cone calorimetric study of copper-promoted smoke suppression and fire retardance of poly(vinyl chloride)" *Polymer Degradation and Stability* **82**: 15, 2003.
- [67] ESTENFELDER, M.; LINTZ, H. G. "Oxygen transfer in mixed oxides in the case of CO oxidation over oxides containing Cu, Mo and V". *Catalysis Letters*. **57**: 71, 1999.
- [68] RODRÍGUEZ, F.; HERNÁNDEZ. "Optical study of the piezochromic transition in CuMoO_4 by pressure spectroscopy" *Physical Review B*. **61**: 16497, 2000.
- [69] THIRY, A. E.; GAUDON, M.; PAYEN, C.; DARO, N.; LÉTARD, J. F.; GORSSÉ, S.; DENIARD, P.; ROCQUEFELTE, X.; DEMOURGUES, A.; WHANGBO, M. H.; JOBIC, S. "On the cyclability of the termochromism in CuMoO_4 and its tungsten derivatives $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ ($x < 0.12$)". *Chem. Mater.* **20**: 2075, 2008.
- [70] SONG, P.; CHENG, J.; WAN, L.; ZHAO, J.; WANG, Y.; CAI, Y. "Preparation and characterization of Mo-15 Cu superfine powders by a gelatification-reduction process" *Journal of Alloys and compounds*. **476**: 226, 2009.
- [71] XU, J.; XUE, D. "Hydrothermal synthesis of lindgrenite with a hollow and prickly sphere-like architecture". *Journal of Solid State Chemistry* **180**: 119, 2007

[72] MACHEJ, T.; ZIEOJLKOWSKI, J. "Subsolidus Phase Diagram of $\text{Cu}_2\text{O-CuO-MoO}_3$ System" *Journal of Solid State Chemistry* **31**: 135, 1980.

[73] WIESMANN, M.; EHRENBERG, H. MIEHE, G.; PEUN, T.; WEITZEL, H.; FUESS, H. "P-T phase diagram of CuMoO_4 " *Journal of Solid State Chemistry* **132**: 88, 1997.

[74] DORFMANN, L. P. S. "Method of making a CuMoO_4 -based composite oxide powder" European Patent application N° EP 1 666 420 A2, march, 2001,

[75] MOINI, A.; PEASCOE, R. RUDOLF, P. R.; CLEARFILD, A. "Hydrothermal synthesis of copper molybdates". *Inorg. Chem.* **25**: 3782, 1986.

[76] MONTNEY, M. R.; THOMAS, J. G.; SUPKOWSKI, R. M.; TROVITCH, R. J.; ZUBIETA, J.; LADUCA, R. L. "Synthesis, structure and magnetic properties of a copper molybdate hybrid inorganic/organic solid with a novel 10-connected three-dimensional network topology" *Inorganic Chemistry Communications.* **12**: 534, 2009.

[77] PAVANI, K.; SINGH, M.; RAMANAN, A.; LOFLAND, S. E.; RAMANUJACHARY, K. V. "Engineering of copper molybdates: Piperazine dictated pseudopolymorphs". *Journal of Molecular Structure.* **933**: 156, 2009.

[78] YANG, M.; NEUBAUER, C.M.; & JENNINGS, H.M. "Interparticle Potential and Sedimentation Behavior of Cement Suspensions". *Adv. Cem. Bas. Mat.* **5**: 1, 1997.

[79] GOLVÊA, D. & CASTRO, R.H.R. "Estudo de estabilidade de dispersões utilizando L-Arginina ou quitosana como dispersantes" *Cerâmica.* **46**: 214, 2000.

[80] FENGGIU, T.; XIAOXIAN, H.; YUFENG, Z. & JINGKKUN, G. "Effect of Dispersants on Surface Chemical Properties of Nano-Zirconia Suspensions". *Ceram. Inter.* **26**: 93, 2000.

[81] SURYANARAYANA, C.; NORTON, M.G. *X-Ray Diffraction: A Practical Approach.* Plenum Press, 1998. p 21-60, 207-222.

- [82] RITVELD, H. M. “ A profile refinement method for nuclear and magnetic structures”. *J. Appl. Crystallography*. **2**: 65, 1969.
- [83] FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. “ A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence.” *J. Appl. Crystallography*. **27**: 892, 1994.
- [84] WOOD, D. L.; TAUC, J. “Weak absorption tails in Amorphous Semiconductors”, *Physical Review B*, **5**: 3144, 1972.
- [85] VOGUEL, I. A. *Química Analítica Quantitativa*. 5ª Edição Editora Mestre Jou P.240-241.
- [86] SUBRAMANIAM, K.; YACOUMI, S.; TSOURIS, C. “Copper uptake by inorganic particles – equilibrium, kinetics, and particles interactions: experimental” *Colloids and Surfaces*, **177**: 133, 2001.
- [87] VILMINOT, S. ANDÉ, G. PLOUET, M. R. BOURE, F. KURMOO, M.”Magnetic Structure and Magnetic Properties of Synthetic Lindgrenite, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2$ ” *Journal of Inorganic Materials* **45**: 10938, 2006.
- [88] BARKER, J. A. S. Infrared lattice vibrations in calcium tungstate and calcium molybdate. *Physical Review*, **135**: 742, 1964.
- [89] KLICHER, G. & POPOVIC, Z. V. “Far-Infrared spectroscopy investigations on CuO” *Physical Review B*, **42**: 10060, 1990.
- [90] NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Sixth Edition Wiley. 78.
- [91] PAIVA, D. L. LAMPMAN, G. M. KRIZ, L. P. *Introduction to Spectroscopy*. Second edition Washington, USA. 47-49.

- [92] KAMITSOS, C. P. MACHIDA, N. MINAMI, T. “Coordination States of Molybdenum and the Nature of Copper Ion Sites in the Superionic Glasses $x\text{Cu}^{1+}(1-x)\text{Cu}_2\text{MoO}_4$ ($x = 0.4, 0.5$) Studied by Infrared Reflectance Spectroscopy” *J. Phys. Chem. B.* **101**: 3734, 1997.
- [93] EL-SHOBAKY, H.G. “Thermal and X-Ray Difrraction studies of the solid-solid interaction in $\text{CuO-MoO}_3/\text{MgO}$ SYSTEM” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **85**: 321, 2006.
- [94] MOURA, M. R.; GUEDES, I.; GRIMSDITCH, M.; LOONG, C. K. “Raman scattering study of $\text{Tb}(\text{V}_{1-x}\text{P}_x)\text{O}_4$ single crystals”. *Journal of Applied Physics*, **55**: 1448, 2004.
- [95] BASIEV, T. T. SOBOL, A. A. VORONKO, Y. K. ZVEREV, P. G. “ Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman laser” *Optical Materials* **15**: 205, 2000.
- [96] SCZANCOSKI, J. C. CAVALCANTE, L. S. JOIA, M. R. VARELA, J. A. PIZANI, P. S. LONGO, E. “ SrMoO_4 powders processed in microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and optical properties” *Chemical Engineering Journal* **140**: 632, 2008.
- [97] FERRI, E. A. V. SCZANCOSKI, J. C. CAVALCANTE, L. S. PARIS, E. C. ESPINOSA, J. W. M. FIQUEIREDO, A. T. PIZANI, P. S. ASTELARO, V. R. VARELA, J. A. LONGO, E. “Photoluminescence behavior in MgTiO_3 powders with vacancy/distorted clusters and octahedral tilting” *Materials Chemistry and Physics* **117**: 192, 2009.
- [98] PORUST, A.; THOUVENOT, R.; CHASSADE, M.; PIERRE, F. R.; GOUZERH, P. “Phenylimido derivatives of $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$: syntheses, X-ray structures, vibrational, electrochemical, ^{95}Mo and ^{14}N NMR studies” *Inorg. Chem. Acta* **224**: 81, 1994.
- [99] CHAE, B.; MEE, Y.; WU, X.; KIM, S. B.” Characterization of a series of sodium molybdate structure by two-dimensional Raman correlation analysis” *Journal of Raman spectroscopy*. **34**: 451, 2003.
- [100] BLASSE G. & GRABMAIER B.C. “*Luminescent Materials*”. Springer, Germany - Berlin, 1994.

- [101] PEAKFIT, Seasolve software Ln 4.12
- [102] LONGO, V.M. Estudo teórico e experimental da propriedade fotoluminescente das Perovskitas SrTiO₃ e SrZrO₃ com ordem desordem estrutural, São Carlos, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, 2008, Tese de Doutorado, p 132.
- [103] EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. 18^o Tiragem Editora campus, 1993. p 563.
- [104] KIMBALL, G.M.; MULLER, A.M.; LEWIS, N.S.; ATWATER, H.A. “Photoluminescence-based measure of the energy gap and diffusion length of Zn₃P₂.” *Applied Physics Letters*. **95**: 112103, 2009.
- [105] ESTEVES, A. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. “Nanocompósitos de matriz polimérica : Estratégia de síntese de materiais híbridos” *Química Nova*, **27**: 798, 2004.
- [106] MARQUES, V. S.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKY, J. C.; ALCANTARA, A. F. P. ORLANDI, M. O.; LONGO, E. VARELA, J. A. SIULI, M.; SANTOS, M. R. M. C. “Effect of Different Solvent Ratios (Water/Ethylene Glycol) on the Growth Process of CaMoO₄ Crystals and Their Optical Properties”. *Crystal Growth & Design*, **10**: 4752, 2010.
- [107] BURKE, B. B.; BELCHER, W. J.; THOMSEN, L.; WATTS, B.; McNEILL, C. R.; ADE, H.; DASTOOR, P. C.” Role of Solvent Trapping Effects in Determining the Structure and Morphology of Ternary Blend Organic Devices”. *Macromolecules* **42**: 3098, 2009
- [108] BYRAPPA, K. YOSHIMURA, M. *Handbook of hydrothermal technology*. Wiillian Andew Publishing New York, U.S.A. 179.