

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

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO FOTOLUMINESCENTE E
MORFOLÓGICO DO BaWO₄**

Márcia Valéria Silva Lima*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, na área de concentração: QUÍMICA INORGÂNICA

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo.

*Bolsista – CNPq

São Carlos - SP

2010

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

L732ec

Lima, Márcia Valéria Silva.

Estudo do comportamento fotoluminescente e morfológico do BaWO₄ / Márcia Valéria Silva Lima. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

81 f.

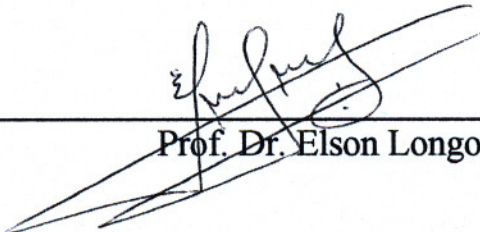
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Química inorgânica. 2. Tungstato de bário. 3. Microondas. 4. Fotoluminescência. 5. Etilenoglicol. 6. Polivinilpirrolidona. I. Título.

CDD: 546 (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 Mestrado Acadêmico

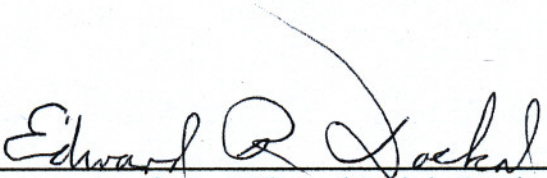
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado acadêmico da candidata **Márcia Valéria Silva Lima**, realizada em 30 de agosto de 2010:*



Prof. Dr. Elson Longo da Silva



Profa. Dra. Renata Cristina de Lima



Prof. Dr. Edward Ralph Dockal

Dedico este trabalho;

Aos meus pais Rita de Cássia e Antônio Carlos;

Aos meus irmãos Marília Vanessa e Antônio Filho;

Ao meu namorado Roberto Oliveira.

"A confiança em si próprio, é o primeiro segredo do êxito"
(Ralph Waldo Emerson)

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo.

Ao Prof. Dr. Elson Longo pela orientação, mas, sobretudo pelos ensinamentos e confiança.

A Profa. Dra. Ieda Lúcia pela amizade e sugestões.

A Profa. Dra. Renata Lima pelas discussões, sugestões e pela participação na banca de defesa.

Ao Prof. Dr. Edward Dockal pelas discussões, sugestões e pela participação na banca de defesa.

A Prof. Dr. Carlos Paiva pela realização das medidas de rotina Rietveld.

Ao Prof. Dr. Maximus Siu Li, pelas medidas de fotoluminescência realizadas em seu laboratório na IF-USP.

A Profa. Dra. Mírzia Monteiro pela ajuda com os dados do refinamento Rietveld.

A meus pais Antônio Carlos e Rita de Cássia, meus irmãos Marília Vanessa e Antônio Filho por todo amor, confiança, carinho e apoio.

A minha irmã-amiga Sâmia Danielle, pelo carinho, paciência e amizade. E por tornar mais fácil os meus dias longe de casa.

Ao Roberto pelo amor, dedicação, paciência e companheirismo.

A minha amiga Leanne, que mesmo na distância nunca deixou de me apoiar e me confortar nos momentos difíceis.

Ao Laécio Cavalcante e Júlio Sczancoski pela amizade, apoio e ensinamentos.

A todos os colegas do Liec cerâmica e eletroquímica, em especial aos colegas do grupo.

Às minhas amigas do laboratório Ana Paula, Içamira Nogueira, Paula Fabiana, e Larissa Helena pela amizade, risadas e por me proporcionar momentos inesquecíveis no laboratório.

Aos técnicos do Liec Madalena, Rorivaldo e Ricardo pela ajuda com as medidas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado.

A todos os colegas do departamento de química da UFSCar.

E meus humildes e sinceros agradecimentos a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para realização deste trabalho.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a, b, c – Parâmetros de rede.

ABO₄ – Fórmula geral das scheelitas.

AO₈ – Representação do poliedro de bário.

BaWO₄ – Tungstato de bário.

Ba – Bário.

BO₄ - Representação do poliedro de tungstato.

Ba(NO₃)₂ – Nitrato de bário.

C₄h⁶ – Grupo pontual para as scheelitas.

cm – Centímetros (10⁻¹ metros).

cm⁻¹ – Número de onda.

CTAB - Brometo de cetiltrimetilamônio.

DRX – Difração de raios X.

E₀, E₁, E₂, E₃, E₄, E₅ – Níveis eletrônicos.

eV – Életron-volt.

E_{gap} – Energia do “gap”.

EG – Etilenoglicol.

FT-Raman – Espectroscopia Raman por transformada de Fourier.

FT-IR – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier.

FL – Fotoluminescência.

GSAS – Software de análise das estruturas de materiais.” General Structure Analysis System”.

g – Gramas.

h – Horas.

h.v – Fótons de Energia.

HC – Hidrotérmico Convencional.

HM – Hidrotérmico de Micro-ondas.

I_{41/a} – Grupo espacial para a rede tetragonal do tungstato de bário.

JCPDS – Ficha de difração de raios X (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

K_{α1} e K_{α2} – Linhas de difração correspondente a emissão de raios x da camada K do átomo de cobre.

kV – Quilo volts.

mm – Milímetros (10⁻² metros).

m – Metros.

min – Minutos.

mA – Mili Àmpere.

Mol.L⁻¹ - Concentração da solução.

MEV – Microscopia eletrônica de varredura.

nm – Nanômetro (10⁻⁹ metros).

NH₄OH – Hidróxido de amônia.

pH – Potencial de hidrogênio (grau de acidez da solução).

PVP – Polivinilpirrolidona.

PEG – Polietilenoglicol.

PbWO₄ – Tungstato de chumbo.

R_{Bragg} – Erro atribuído a posição das difrações de um sistema com relação as esperadas pela lei Bragg.

SDBS - Dodecil benzeno sulfato de sódio.

T – Temperatura.

UV-vis – Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e visível.

V – Volume.

χ² e R_{wp} – Parâmetros de refinamento correspondentes a qualidade do refinamento.

W – Tungstênio.

WO₃ – Óxido de tungstênio.

WO₄ – Tungstato.

$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon, \zeta, \eta$ e θ - Ângulos internos das redes cristalinas.

λ - Comprimento de onda.

δ - Deformação angular.

μm – Micrometro.

ν – Estiramento.

$^{\circ}\text{C min}^{-1}$ - Graus por minuto.

$^{\circ}\text{C}$ - Graus Celsius.

2θ - Ângulo de Bragg.

Å – Angstrom.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.1 - Diversos tipos de dispositivos luminescentes.....	2
Figura 1.1.2 - Espectro eletromagnético.....	3
Figura 1.1.3 - Mecanismo de excitação e emissão envolvidas no fenômeno luminescente.....	3
Figura 1.1.4 - Estados excitados singlete e triplete: (a) estado fundamental singleto, (b) estado excitado singleto, (c) estado excitado tripleto.....	6
Figura 1.1.5 - Principais modelos presentes na literatura: (a) modelo de Blasse, (b) modelo de Korzhiz e (c) modelo de Leonelli.....	7
Figura 1.1.6 - Modelo banda larga: (a) antes da excitação, (b) processo de excitação e (b) processo de emissão.....	8
Figura 1.2.1 - Célula unitária das “scheelitas”.....	10
Figura 1.3.1 - (a) Sistema hidrotérmico convencional; (b) Meio reacional aquecido por condução.....	13
Figura 1.3.2 - (a) Sistema hidrotérmico de micro-ondas; (b) Meio reacional aquecido por micro-ondas; (c) Acoplamento da água com as micro-ondas.....	13
Figura 1.3.3 - Diferentes morfologias dos pós de $PbWO_4$ na presença de diferentes tipos de agentes passivantes: (a) PEG; (b) SDBS; (c) PVP e (d) CTAB.....	16
Figura 1.3.4 - Micrografias para os pós de $BaWO_4$ sintetizados em diferentes concentrações de PVP em 20 mL de solução: (a) 0, (b) 0,015 g/mL, (c) e (d) 0,025 g/mL, (e) 0,1 g/mL, e (f) 0,2 g/mL.....	17
Figura 1.3.5 - Representação das estruturas químicas dos agentes poliméricos: (a) PVP e (b) EG.....	18
Figura 3.2.1 – Esquema da síntese dos pós de $BaWO_4$	21
Figura 3.2.2 - Sistema Hidrotérmico de micro-ondas.....	22

Figura 3.2.3 – (a) Síntese química de co-precipitação: Adição de H_2WO_4 - (I) Padrão (sem agente polimérico), (II) PVP, (III) EG; (b) Adição de $Ba(NO_3)_2$ e de NH_4OH ; (c) e (d) transferência para o copo de teflon e para a célula de hidrotermalização; (e) sistema hidrotermal de micro-ondas; (f): (I) Solução resultante do processamento, (II) Lavagem dos pós, (III) Secagem dos pós, (IV) obtenção dos pós de $BaWO_4$ para posterior caracterização	24
Figura 4.1.1 - Padrão de DRX para os pós de $BaWO_4$ sintetizados com PVP em diferentes concentrações, processado a 140 °C por 30 min em HM.....	28
Figura 4.1.2 - Padrão de DRX para os pós de $BaWO_4$ sintetizados com EG em diferentes concentrações, processado a 140 °C por 30 min em HM.....	29
Figura 4.1.3 - Difratoograma observado e calculado por Refinamento Rietveld para o pó de $BaWO_4$ padrão.....	30
Figura 4.1.4 - Difratoograma observado e calculado por Refinamento Rietveld para o pó de $BaWO_4$ sintetizado com 1 g de PVP.....	30
Figura 4.1.5 - Difratoograma observado e calculado por Refinamento Rietveld para o pó de $BaWO_4$ sintetizado com 1 g de EG.....	31
Figura 4.1.6 – Representação dos “clusters” de (a) tungstato – $[WO_4]$; (b) bário – $[BaO_8]$	34
Figura 4.2.1 - Representação da célula unitária do $BaWO_4$	35
Figura 4.3.1 - Espectro Raman para o pó de $BaWO_4$ padrão, processados a 140 °C por 30 min em HM.....	38
Figura 4.3.2 - Espectro Raman para os pós de $BaWO_4$ sintetizados com diferentes concentrações de PVP, processados a 140 °C por 30 min em HM.....	38
Figura 4.3.3 - Espectro Raman para os pós de $BaWO_4$ sintetizados com diferentes concentrações de EG, processados a 140 °C por 30 min em HM.....	39
Figura 4.3.4 - Modos de estiramento simétrico e assimétrico para o grupo tetraédrico $[WO_4]$ do $BaWO_4$	40
Figura 4.4.1 - Espectro de infravermelho para o pó de $BaWO_4$ padrão, processados a 140 °C por 30 min em HM.....	42

Figura 4.4.2- Espectro de infravermelho para os pós de BaWO ₄ sintetizados com diferentes concentrações de PVP, processados a 140 °C por 30 min em HM.....	43
Figura 4.4.3 - Espectro de infravermelho para os pós de BaWO ₄ sintetizados com diferentes concentrações de EG, processados a 140 °C por 30 min em HM.....	43
Figura 4.5.1 – “Band gap” para materiais com diferentes defeitos estruturais: (a) níveis rasos; (b) níveis profundos.....	46
Figura 4.5.2 - Espectro de absorbância no UV – vis para o pó de BaWO ₄ - Padrão.....	46
Figura 4.5.3 - Espectro de absorbância no UV – vis para os pós de BaWO ₄ sintetizados com: (a)1 g , (b)2 g, (c)4 g, (d)8 g e (e) 16 g de PVP.....	47
Figura 4.5.4 - Espectro de absorbância no UV – vis para os pós de BaWO ₄ sintetizados com: (a)1 g , (b)2 g, (c)4 g, (d)8 g e (e) 16 g de EG.....	48
Figura 4.5.6 - Possíveis distorções nos “clusters” de [WO ₄] e [BaO ₈].....	50
Figura 4.6.1 - Espectro de FL para os pós de BaWO ₄ sintetizados com PVP e processados no sistema HM a 140 °C por 30 min.....	52
Figura 4.6.2 - Espectro de FL para os pós de BaWO ₄ sintetizados com EG e processados no sistema HM a 140 °C por 30 min.....	53
Figura 4.6.3 - Modelo proposto com os níveis de energia intermediários (WO ₄ - estados do oxigênio 2p e tungstênio 5d) dentro do “band gap” para dois tipos de materiais com diferentes organizações estruturais: (I) mais organizado, (II) menos organizado: (a) Antes da excitação. (b) Processo de excitação. (c) Após excitação e emissão fotoluminescente.....	57
Figura 4.7.1 - Micrografias de MEV-FEG para o pó de BaWO ₄ sintetizado sem agente polimérico, processados em 140 °C por 30 min em HM.....	58
Figura 4.7.2 - Micrografias de MEV-FEG: (a) octaedro de BaWO ₄ obtido por HM (b) octaedro de BaWO ₄ obtido por dissolução de sais.....	59
Figura 4.7.3 - Modelo de um octaedro com seus planos cristalográficos indicados.....	60

Figura 4.7.4 - Micrografias de MEV-FEG para os pós de BaWO ₄ sintetizados com PVP e processados em 140 °C por 30 min em HM , [(a) e (b)1 g ; (c) e (d) 2 g; (e) e (f) 4 g; (g), (h) e (i) 8 g; (j) e (k) 16 g de PVP.....	61
Figura 4.7.5 - Micrografias de MEV-FEG para os pós de BaWO ₄ sintetizados em diferentes concentrações de EG: (a) 1 g ; (b) 2 g; (c) 4 g; (d) 8g; (e) 16 g, processados em 140 °C por 30 min em HM.....	62
Figura 4.7.6 - Medidas em largura e altura para os micro-octaédros.....	64
Figura 4.7.7 - Média das partículas e distribuição por altura e largura para o BaWO ₄ padrão processado a 140 °C em sistema HM por 30 min.....	65
Figura 4.7.8 - Média das partículas e distribuição por altura para os pós de BaWO ₄ processado a 140 °C em sistema HM por 30 min, sintetizado com: (a) 1 g; (b) 2 g; (c) 4 g; (d) 8 g e (e) 16 g de PVP.....	66
Figura 4.7.9 - Média das partículas e distribuição por altura para os pós de BaWO ₄ processado a 140 °C em sistema HM por 30 min, sintetizado com: (a) 1 g; (b) 2 g; (c) 4 g; (d) 8 g e (e) 16 g de EG.....	68
Figura 4.7.10 - Mecanismo de crescimento para os pós de BaWO ₄ na presença de EG e PVP.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1.1 - Aplicação da luminescência.....	5
Tabela 1.3.1 - Comparação entre os parâmetros da técnica hidrotérmica aquecida por micro-ondas e do método convencional.....	14
Tabela 3.1.1 - Massa, procedência e grau de pureza dos reagentes utilizados na síntese dos pós de BaWO ₄	20
Tabela 3.2.1 - Parâmetros utilizados no processamento em HM.....	23
Tabela 4.1.1 - Coeficientes de confiabilidade dos refinamentos para o pó de BaWO ₄ padrão, e os sintetizados com 1 g de EG e PVP.....	31
Tabela 4.1.2 - Parâmetros de rede, ângulos e volume da célula unitária para os pós de BaWO ₄ padrão, e os sintetizados com 1 g de PVP e EG.....	32
Tabela 4.1.3 - Comprimentos da ligação (W-O), e ângulos dos “clusters” de [WO ₄].....	33
Tabela 4.1.4 - Comprimentos das ligações e ângulos dos “clusters” de Ba-O.....	33
Tabela 4.2.1 - Coordenadas atômicas usadas para o modelo da célula unitária do BaWO ₄	36
Tabela 4.3.1 - Atribuições dos modos ativos Raman para os pós de BaWO ₄	40
Tabela 4.4.1 - Modos vibracionais e as suas atribuições.....	44
Tabela 4.5.1 - Valores da energia do “band gap” óptico para os pós de BaWO ₄ obtido por síntese química de co-precipitação na presença de diferentes concentrações de PVP e EG, processados em HM em 140 °C por 30 min	49

Tabela 4.5.2 - Comparação entre os valores de “gap” para os pós de BaWO ₄ sintetizados por HC e HM com diferentes tempos de processamento.....	51
Tabela 4.6.1 - Valores da energia do “band gap” e das respectivas emissões luminescentes para os pós de BaWO ₄ sintetizados com PVP e processados em HM em 140 °C por 30 min.....	55
Tabela 4.6.2 - Valores da energia do “band gap” e das respectivas emissões luminescentes para os pós de BaWO ₄ sintetizados com EG e processados em HM em 140 °C por 30 min.....	55
Tabela 4.7.1 - Média em altura para as partículas sintetizadas com PVP.....	69
Tabela 4.7.2 - Média em altura para as partículas sintetizadas com EG.....	70

RESUMO

ESTUDO DO COMPORTAMENTO FOTOLUMINESCENTE E MORFOLÓGICO DO $BaWO_4$

Vários métodos descritos na literatura têm sido desenvolvidos para a obtenção de pós de tungstato de bário ($BaWO_4$), dentre essas técnicas os sistemas hidrotérmicos por micro-ondas (HM) tem oferecido importantes vantagens quanto à redução nos custos e/ou obtenção de pós cristalinos. O crescente interesse nos tungstatos é devido apresentarem emissão luminescente na região do azul e/ou verde em temperatura ambiente, o que possibilita o desenvolvimento de novos dispositivos eletro-ópticos. A morfologia e o tamanho das partículas destes materiais têm sido controladas pela utilização de surfactantes e/ou agentes poliméricos no meio reacional. Portanto, o presente trabalho aborda a síntese e processamento por HM de $BaWO_4$ na presença de etilenoglicol e polivinilpirrolidona em diferentes concentrações. Desta maneira foi verificada a influência desses surfactantes na morfologia e no processo de crescimento das partículas, bem como de suas propriedades ópticas. Os pós de $BaWO_4$ foram sintetizados pelo método de coprecipitação e processados no sistema HM em 140 °C por 30 min. Estes foram caracterizados por meio das técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível (UV-Vis), fotoluminescência (FL) e microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG). Os resultados de DRX indicaram que todos os materiais têm uma estrutura tetragonal do tipo scheelita. Os modos de estiramento simétricos e assimétricos característicos para o grupo (WO_4) foram detectados pelas espectroscopias de FT-Raman e FT-IR, respectivamente. As micrografias de MEV-FEG revelaram a existência de micro-octaedros com tamanhos variados e bem aglomerados. Os resultados de “band gap” óptico sugeriram a presença de diferentes tipos de defeitos estruturais, provavelmente devido às condições de síntese ou processamentos de HM. Foram observadas emissões fotoluminescentes na região azul e verde do espectro eletromagnético visível para os pós de $BaWO_4$ quando excitados com um comprimento de onda de 350 nm.

ABSTRACT

STUDY ON THE PHOTOLUMINESCENCE AND MORPHOLOGICAL BEHAVIOR OF BaWO₄

Several synthesis methods reported in the literature have been developed to the formation of barium tungstate (BaWO₄) powders, among these techniques; the microwave-assisted hydrothermal (MH) systems have offered important advantages in the cost reduction and/or formation of crystalline powders. The interest in the tungstates is because of its blue or green luminescence emissions at room temperature, which are able to favor the development of new electro-optic devices. The morphologies and particle sizes of these materials have been controlled by the use of surfactants and/or polymeric agents into the reaction medium. Therefore, the present work reports on the synthesis and MH processing of BaWO₄ powders in the presence of ethylene glycol and polyvinylpyrrolidone at different concentrations. Thus, it was verified the influence of these surfactants in the morphology and growth process of the particles as well as its optical properties. The BaWO₄ powders were synthesized by the co-precipitation method and processed in MH system at 140 °C for 30 min. These powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform Raman (FT-Raman) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopies, ultraviolet-visible (UV-vis) absorption spectroscopy photoluminescence (PL) measurements and field-emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM). XRD results indicated that all materials have a scheelite-type tetragonal structure. The characteristic symmetric and anti-symmetric stretching modes of (WO₄) groups were detected by the FT-Raman and FT-IR spectroscopies. FEG-SEM micrographs revealed the existence of micro-octahedra with different sizes and well-agglomerated. The optical band gap results suggested the presence of distinct types of structural defects, probably due to the synthesis or MH processing conditions. It was observed PL emissions in the blue and green region of the visible electromagnetic spectrum for the BaWO₄ powders when excited with 350 nm wavelength.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Luminescência.....	1
1.1.1. Histórico.....	1
1.1.2. Definição.....	2
1.1.3. Banda Larga.....	6
1.2. Tungstato.....	8
1.2.1. Scheelita.....	9
1.2.2. Características Estruturais.....	10
1.3. Métodos de Obtenção.....	11
1.3.1. Sistema Hidrotérmico Irradiado por Micro-ondas (HM)	11
1.3.2. Aprimoração na rota sintética dos pós de BaWO ₄	15
2. OBJETIVOS	19
2.1. Geral.....	19
2.2. Específicos.....	19
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	20
3.1. Reagentes.....	20
3.2. Síntese.....	20
3.2.1. Preparação dos pós de BaWO ₄	22
3.3. Caracterização dos pós de BaWO ₄	25
3.3.1. Difração de raios X (DRX).....	25
3.3.2. Refinamento da estrutura cristalina pelo método de Rietveld	25
3.3.3. Espectroscopia Raman (FT-Raman).....	26
3.3.4. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	26
3.3.5. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FT-IR).....	26
3.3.6. Microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG).....	27
3.3.7. Fotoluminescência (FL).....	27

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
4.1. Difração de raios X.....	28
4.2. Representação da célula unitária do BaWO ₄	35
4.3. Espectroscopia Raman.....	37
4.4. Espectroscopia no Infravermelho.....	42
4.5. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível.....	45
4.6. Fotoluminescência.....	52
4.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG).....	58
4.7.1. Distribuição no tamanho das partículas de BaWO ₄	63
4.7.2. Mecanismo de Crescimento.....	71
5. CONCLUSÕES	73
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

1. INTRODUÇÃO

1.1 - Luminescência

1.1.1 - Histórico

Desde a antiguidade a luminescência é observada com curiosidade e fascínio. Os primeiros registros escritos sobre os fenômenos luminescentes apareceram na literatura chinesa por volta de 1500-1000 a.C., onde relatavam a luminosidade dos vaga-lumes. Posteriormente, na Grécia antiga, Aristóteles constatou a existência desse fenômeno em peixes deteriorados. Em 1965, Nicolas Monardes verificou a luminescência da matéria em estado líquido através de um extrato de madeira misturado com água (*lignum nephriticum*). Isto foi considerado o primeiro registro fluorescente observado em líquidos. A luminescência em sólidos foi observada pela primeira vez em 1603 por Bolognian Vincenzo Cescariolo. Ele aqueceu uma pedra (composta de sulfato de bário) e percebeu que a mesma emitia uma luz avermelhada. Já por volta de 1700, diversos tipos de luminescência foram observadas e suas origens reportadas a fenômenos distintos. Desde então esse fenômeno vêm sendo estudado e aplicado no desenvolvimento de vários dispositivos ópticos [1].

A aplicação da luminescência evoluiu de instrumentos simples como o espectrômetro de Fraunhofer (1814) para instrumentos bastante sofisticados, ganhando um forte impulso a partir de 1950 com a realização prática de dispositivos de luminescência estimulada (lasers) [2]. Atualmente, a luminescência tem sido utilizada na construção de uma variedade de produtos que exibem fontes luminosas azuis ou verdes, como por exemplo: painéis eletrônicos, displays de relógio, calculadora, celular, diodos de emissão de luz, armazenagem e leitura de dados ópticos de alta densidade, lâmpadas fluorescentes, e em aparelhos de diagnósticos médicos [3, 4].

Por isto é crescente o número de pesquisas e investimentos mundiais para o aprimoramento ou desenvolvimento de novos materiais luminescentes. Atualmente, este mercado movimentava cerca de US\$ 51 bilhões/ano em pesquisas e fabricações de dispositivos ópticos, sendo que a previsão de investimentos é de aproximadamente US\$ 100 bilhões/ano para os próximos 5 ou 10 anos [5,6].

No Brasil, a indústria desses materiais eletro-ópticos tem relevância significativa no Produto Interno Bruto (PIB), principalmente pela intensidade tecnológica e pela influência que exerce em outras áreas da economia. Em 2008, o movimento desse mercado foi de US\$ 4 bilhões, sendo US\$ 616,8 milhões correspondentes ao segmento de Circuitos Digitais Integrados (Digital IC). Além disto, nesse mesmo ano o Brasil importou US\$ 1 bilhão em displays (plasma e LCD) [7]. Apesar de ser um grande produtor de eletrônicos, o Brasil ainda depende da importação de semicondutores e displays de outros países para abastecer suas linhas de produção [7].

A Figura 1.1.1 exibe diversos tipos de dispositivos luminescentes utilizados no nosso cotidiano, desde dispositivos mais simples até os mais sofisticados.



Figura 1.1.1- Diversos tipos de dispositivos luminescentes [8].

1.1.2 - Definição

A luminescência trata-se da capacidade que algumas substâncias apresentam em emitir radiação eletromagnética, resultante da excitação de seus átomos, moléculas ou cristais. A emissão luminescente ocorre geralmente na região

visível do espectro eletromagnético (Figura 1.1.2), mas pode também ser observada no ultravioleta próximo e o infravermelho [9].

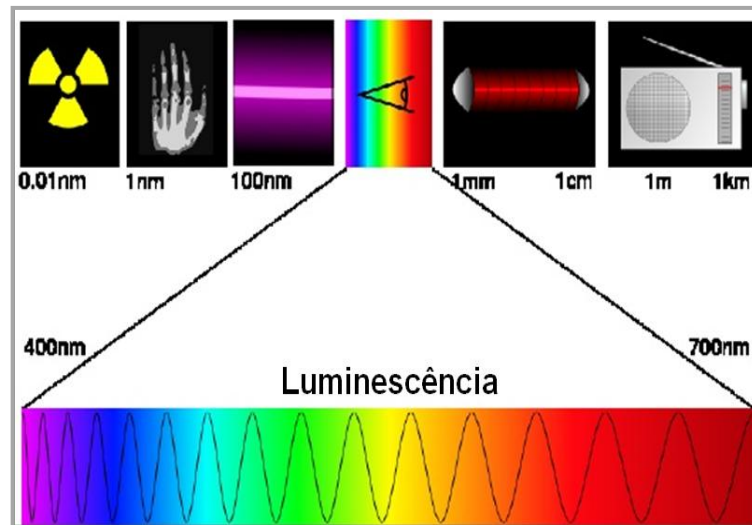


Figura 1.1.2 - Espectro eletromagnético [8].

A Figura 1.1.3 ilustra uma representação esquemática dos mecanismos de excitação e de emissão para um material hipotético com distintos níveis de energia.

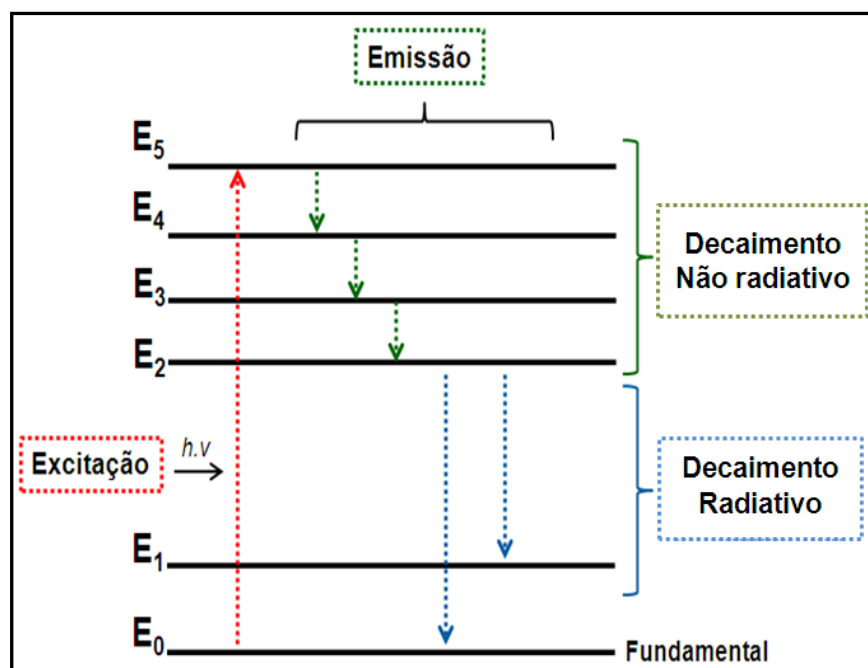


Figura 1.1.3 - Mecanismo de excitação e emissão envolvidas no fenômeno luminescente [9, 10].

O estado fundamental é o E_0 , e os níveis excitados estão sendo representados por E_1 à E_5 . Na ausência de energia, somente o nível E_0 é ocupado. Após a etapa de absorção de energia, os elétrons são excitados para os níveis de maior energia E_5 . O retorno desses elétrons para o nível fundamental de energia pode ocorrer de duas maneiras, ou seja, por decaimento radiativo e/ou não-radiativo. No processo radiativo os elétrons retornam ao nível fundamental de energia emitindo fótons de energia - fotoluminescência. Já no processo não-radiativo, a energia é dissipada pela vibração e/ou aquecimento da rede cristalina [9, 10].

Segundo LUCENA e colaboradores [11], o processo de emissão fotoluminescente só ocorre quando existe um valor crítico energético entre os níveis adjacentes de energia. Devido a esses valores críticos, só ocorrem as emissões luminescentes quando o retorno radiativo envolve os níveis E_2 e E_1 , já que os intervalos de energia entre os níveis adjacentes E_2 ao E_5 são pequenos, enquanto que o intervalo entre E_2 e E_1 é grande. Quando o elétron é excitado para o nível E_5 , este perde energia até atingir o nível 2. Como o intervalo dos níveis 2 e 1 está acima de um valor crítico, o material decai radiativamente do nível 2, emitindo um fóton, alcançando o nível 1 ou 0 [11].

O termo luminescência é utilizado como uma generalização do fenômeno. Há vários tipos de luminescência que diferem entre si, pela energia utilizada na excitação [12]. A Tabela 1.1.1 reporta alguns exemplos desse fenômeno.

Tabela 1.1.1 - Aplicação da luminescência.

Tipo de Luminescência	Fonte de excitação
Eletroluminescência	Energia proveniente de tensões elétricas
Termoluminescência	Energia estimulada por aquecimento
Quimiluminescência	Energia proveniente de reações químicas
Bioluminescência	Energia proveniente de mecanismos biológicos
Catodoluminescência	Energia proveniente de feixe de elétrons de elevada energia ou de raios catódicos
Fotoluminescência	O processo de excitação ocorre por meio de fótons, cujos comprimentos de ondas estão localizados na região do visível ou ultravioleta do espectro eletromagnético.

Dentre os diversos tipos de luminescência, o que desperta um grande interesse é a fotoluminescência, por abranger dois fenômenos importantes, a fluorescência e a fosforescência.

Na fluorescência, a energia responsável pela transição eletrônica não envolve a mudança de spin eletrônico (estado singlete), resultando em curto tempo de vida (10^{-5} a 10^{-8} segundos), conforme ilustra a Figura 1.1.4. Em contrapartida, uma mudança de spin eletrônico (estado triplete) acompanha as emissões fosforescentes, as quais apresentam um maior tempo de decaimento ou tempo de vida (10^{-4} segundos) [9].

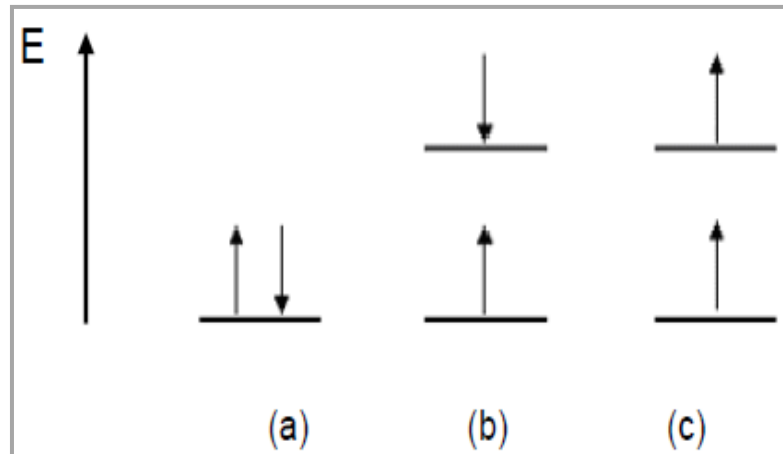


Figura 1.1.4 - Estados excitados singlete e tripleto: (a) estado fundamental singlete, (b) estado excitado singlete, (c) estado excitado tripleto [9].

1.1.3- Banda Larga

Devido a importância da fotoluminescência, aumentou-se a necessidade de conhecer melhor tal fenômeno, impulsionando vários trabalhos que propuseram interpretações e modelos para explicar a presença dessa propriedade nos mais diversos materiais [12, 13].

Alguns modelos merecem destaque, por exemplo, o modelo proposto por BLASSE e GRABMAIER [14] é baseado na transferência de cargas da banda de valência para a banda de condução. De acordo com a teoria de KORZHIK e colaboradores [15], existem estados localizados acima da banda de valência e abaixo da banda de condução devido a defeitos locais, por exemplo, vacâncias de oxigênio. O próximo modelo é uma adaptação do modelo de KORZHIK, em que os autores LEONELLI E BREBNER [16], inseriram o processo de polarização de elétrons nesse sistema. Esses modelos estão resumidos na Figura 1.1.5.

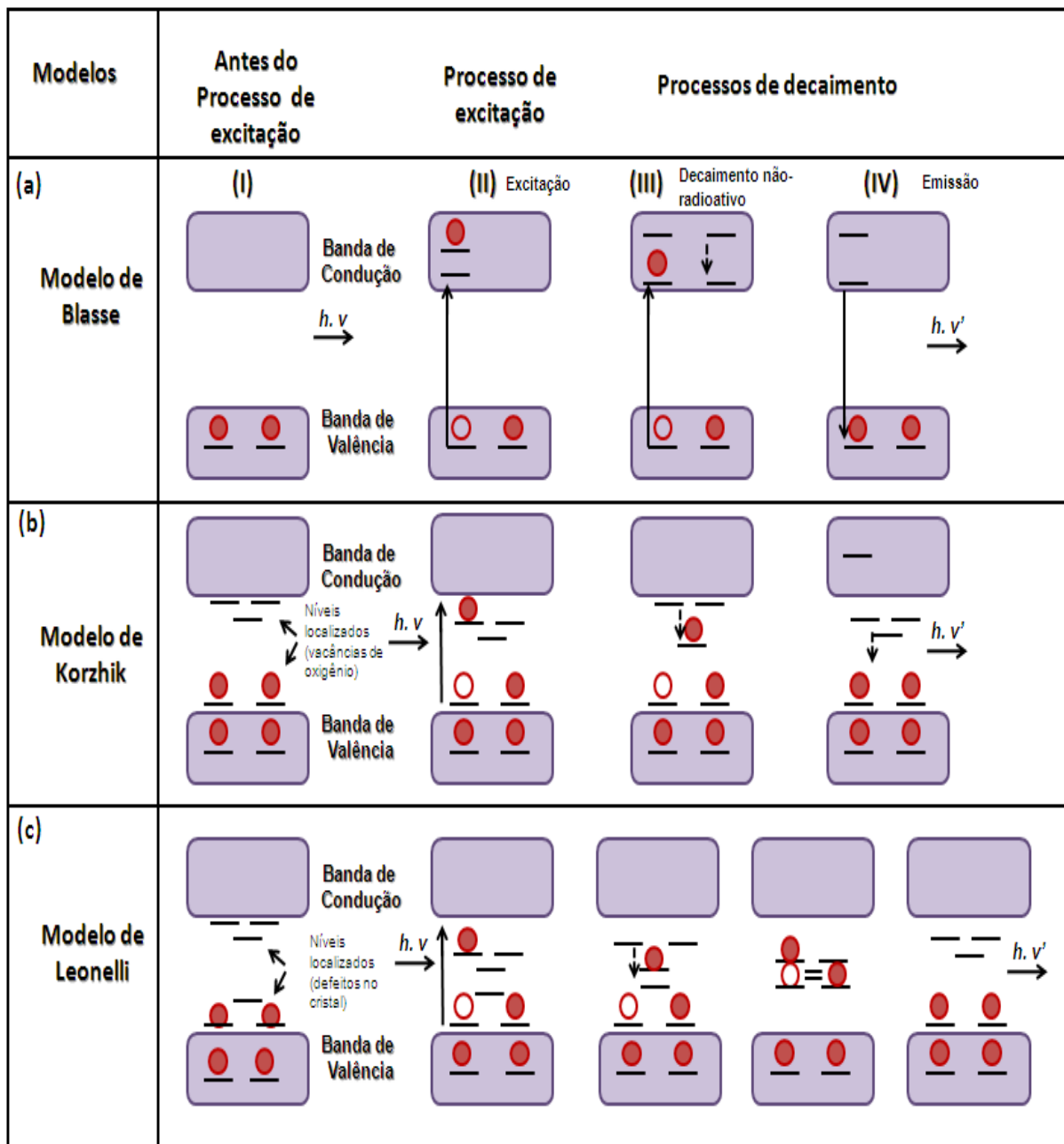
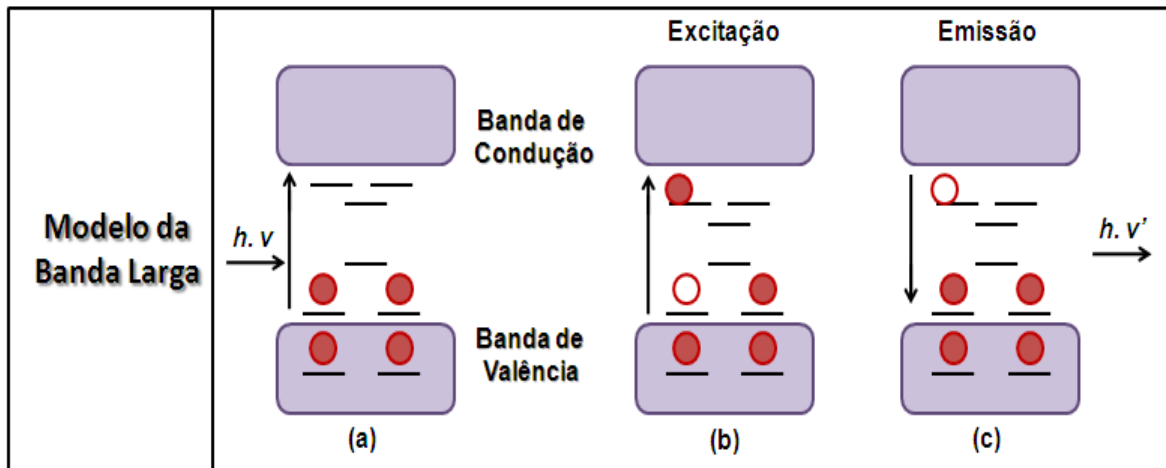


Figura 1.1.5 - Principais modelos presentes na literatura: (a) modelo de Blasse, (b) modelo de Korzhik e (c) modelo de Leonelli [12].

Outro modelo que vêm sendo reportado em vários trabalhos científicos, a fim de explicar a fotoluminescência, é o modelo da banda larga. Neste modelo existem estados energeticamente distribuídos, unidos a defeitos pontuais (níveis intermediários), entre a banda de valência e banda de condução dos materiais. No processo de excitação os elétrons que ocupam os níveis próximos a banda de valência, são excitados para níveis abaixo da banda de condução. A volta desses

elétrons ao seu nível inicial de energia ocorre com a emissão fotoluminescente [17]. A Figura 1.1.6 ilustra a representação do modelo de banda larga.

Figura 1.1.6 - Modelo banda larga: (a) e (b) processo de excitação, (c) processo de emissão [17].



1.2 - Tungstatos

Os tungstatos apresentam em sua composição química o metal tungstênio (W), onde o mesmo apresenta características especiais, tais como, elevado ponto de fusão, elevada resistência e dureza, o que proporciona múltiplas aplicações a essa classe de materiais, resultando no seu interesse tanto na pesquisa, quanto na área econômica [18].

Os primeiros estudos sobre os tungstatos iniciaram-se na Suécia. O químico Axel Fredrik Cronstedt foi o primeiro a observar as propriedades desse metal, em 1758, onde observou o quanto esse elemento era anormalmente pesado, o nomeando de tung-sten (pedra pesada, em sueco) [19]. No século 17, nos mineiros da Saxônia (uma região da Alemanha) observaram que certo tipo de pedra prejudicava a redução da cassiterita (um mineral do estanho). Deram a essa pedra um apelido (wolfert ou wolfram, em alemão). Por isso, o metal é também denominado Wolfrâmio e o símbolo é W [18].

Posteriormente em 1779, Peter Woulfe, químico e mineralogista irlandês, concluiu que um novo elemento deveria existir em um mineral atualmente conhecido como wolframita. Em 1781, Carl Wilhelm Scheele (químico sueco) verificou que um novo ácido poderia ser feito a partir do mineral atualmente

chamado de scheelita. Em 1783, os irmãos Elhuyar (José Elhuyar e Fausto Elhuyar) químicos espanhóis, prepararam um ácido a partir da wolframita, que era idêntico ao obtido por Scheele (ácido túngstico). Eles conseguiram obter pela primeira vez o tungstênio metálico a partir do mineral wolframita. Eles denominaram o metal obtido de wolfram. Reconfirmaram os estudos realizados por Peter Woulfe. A descoberta do elemento é creditada a eles. Outros processos foram desenvolvidos para a obtenção do tungstênio em 1847 e 1857 [18-20].

Na natureza existem cerca de 15 diferentes tipos de minerais portadores de tungstênio, os de importância econômica se resumem a: scheelita; wolframita, ferberita, huebnerita e powelita [20].

Em termos de reservas de minério de tungstênio, China, Canadá, Rússia, EUA e Bolívia detêm as maiores reservas do mundo. As reservas de tungstênio no Brasil totalizam cerca de 8.482 t de W contido, com teor médio de 0,31% de WO_3 . Destas, 63,2% são provenientes da scheelita do Rio Grande do Norte (RN). No contexto mundial, a participação do Brasil está em torno de 0,3% das reservas existentes [18].

1.2.1 – Scheelitas

A demanda de estudos e pesquisas sobre as “scheelitas” vêm aumentando nos últimos anos devido às propriedades desses materiais, o que possibilita a aplicação dos mesmos em diversas áreas industriais, como por exemplo, no desenvolvimento de dispositivos eletro-ópticos [12].

As “scheelitas” apresentam em temperatura ambiente fórmula geral ABO_4 , onde \underline{B} é o cátion formador de rede (Mo, W) e \underline{A} , o cátion modificador da rede [12, 21].

Essa família apresenta propriedades intrínsecas o que lhes confere a sua aplicação em diversas áreas industriais, e devido a esse potencial elas se tornaram objeto de extensivas pesquisas.

Dentre as “scheelitas” um material que se destaca é o tungstato de bário ($BaWO_4$). Esse material apresenta uma atrativa propriedade luminescente, devido emitir na região do azul ou verde em temperatura ambiente, o que possibilita

a criação de novos dispositivos eletro-ópticos. Nesse sentido, a resposta óptica desse material tem sido investigada no visível, ultravioleta próximo e no comprimento de onda longo [12, 21].

1.2.2 - Características Estruturais

O tungstato de bário, assim como os outros materiais pertencentes às “scheelitas”, apresentam em temperatura ambiente grupo espacial $I4_1/a$ (n° 88), e grupo pontual (C_4h^6). Os cristais do tipo scheelita com fórmula geral ABO_4 apresentam sua célula primitiva formada pelos grupos iônicos A^{2+} e BO_4^{2-} . Os cátions modificadores da rede são coordenados a oito átomos de oxigênio $[AO_8]$, formando um poliedro tipo dodecaedro. Já os átomos formadores de rede são ligados a quatro oxigênios $[WO_4]$, formando uma estrutura tetraédrica [21, 22].

A Figura 1.2.1 exibe a célula unitária para a estrutura do tipo “scheelita”.

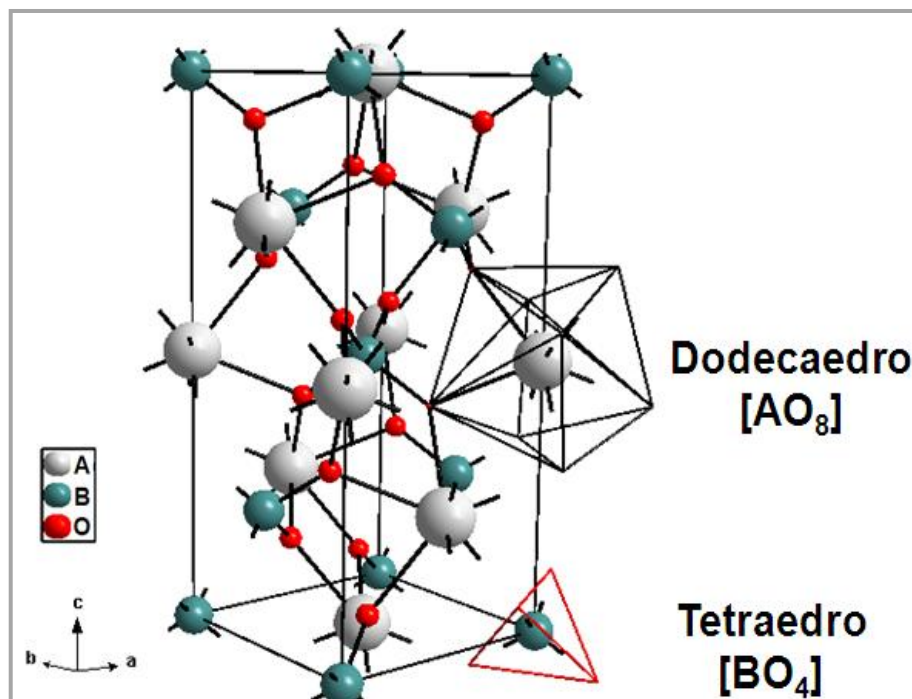


Figura 1.2.1 - Célula unitária das “scheelitas” [20].

1.3 - Métodos de Obtenção

De acordo com a literatura vários métodos têm sido utilizados para a obtenção de tungstato de bário. Dentre estes métodos podemos citar: precursores poliméricos, mistura de óxidos, síntese direcionada por “templetes”, sonoquímica, sol-gel, técnica Czochralski, entre outros [22-29]. Geralmente esses métodos requerem temperaturas elevadas de reação e tempos longos de transformação.

A fim de minimizar esses fatores, novos métodos e rotas químicas têm sido desenvolvidos com o objetivo de melhorar e aperfeiçoar as propriedades dos materiais cerâmicos, tais como: síntese química de co-precipitação, métodos solvotérmicos e hidrotérmicos. Esses métodos requerem sínteses com temperatura na faixa de 80 °C à 180 °C com tempos de síntese que variam de 10 h à 48 h [22, 30].

Dentre esses métodos, o hidrotérmico convencional (HC) tem atraído considerada atenção, por oferecer vantagens como, uso de solvente ambientalmente correto (água) e de baixo custo, baixas temperaturas de processamento e obtenção de pós cristalinos. Em contrapartida, o principal inconveniente desta técnica é a lenta reação cinética, em qualquer temperatura de processamento utilizada, e a existência de gradiente de temperatura [30].

Devido a esses inconvenientes vários trabalhos vêm substituindo as sínteses realizadas por métodos convencionais, pela técnica irradiada por micro-ondas [12, 13, 30].

1.3.1 - Sistema Hidrotérmico Irradiado por Micro-ondas (HM)

O uso de energia de micro-ondas no sistema hidrotermal convencional promoveu o desenvolvimento de uma nova técnica capaz de oferecer vantagens, tais como, rápido aquecimento e tratamento do controle de temperatura, obtendo assim economia de tempo e de energia, a cinética da reação é reforçada por uma a duas ordens de magnitude, obtenção de materiais com morfologias diferentes [12, 30].

VOLANTE e colaboradores [31] utilizaram a energia de micro-ondas na síntese e processamento de uma série de materiais cerâmicos. Esses autores

obtiveram óxidos de cobre, zinco e níquel, com diferentes morfologias, tais como; nanoflores, nanoplacas, nanoouríços. Na síntese desses materiais, foram utilizados tempos e temperaturas de processamento menores quando comparados com as técnicas hidrotérmicas convencionais [31-34].

Uma importante característica da síntese por micro-ondas é a pequena variação de temperatura no meio reacional (gradiente térmico), já que o aquecimento da solução e processamento dos materiais é direto e homogêneo, proporcionando uma nucleação homogênea e crescimento uniforme das partículas. Diferente da síntese por aquecimento convencional (Figura 1.3.1 (a) e (b)), onde o solvente é aquecido indiretamente, ou seja, por transmissão de calor; aquece-se o reator, que, por conseguinte, aquece a solução, existindo um gradiente de temperatura nesse sistema [35, 36].

No sistema HM a radiação eletromagnética interage com os dipolos induzidos e/ou permanentes das moléculas do solvente (água) e das partículas dispersas. Os dipolos das moléculas do meio reacional interagem com a radiação eletromagnética, ou seja, essas moléculas orientam-se na mesma direção do campo elétrico dessas ondas, Figura 1.3.2 (c), resultando na rotação das partículas e conseqüentemente num rápido aquecimento do meio [36].

As figuras 1.3.1(a) e (b), e 1.3.2(a) e (b) exibem os sistemas por aquecimento convencional e por micro-ondas, assim como o meio reacional das mesmas:

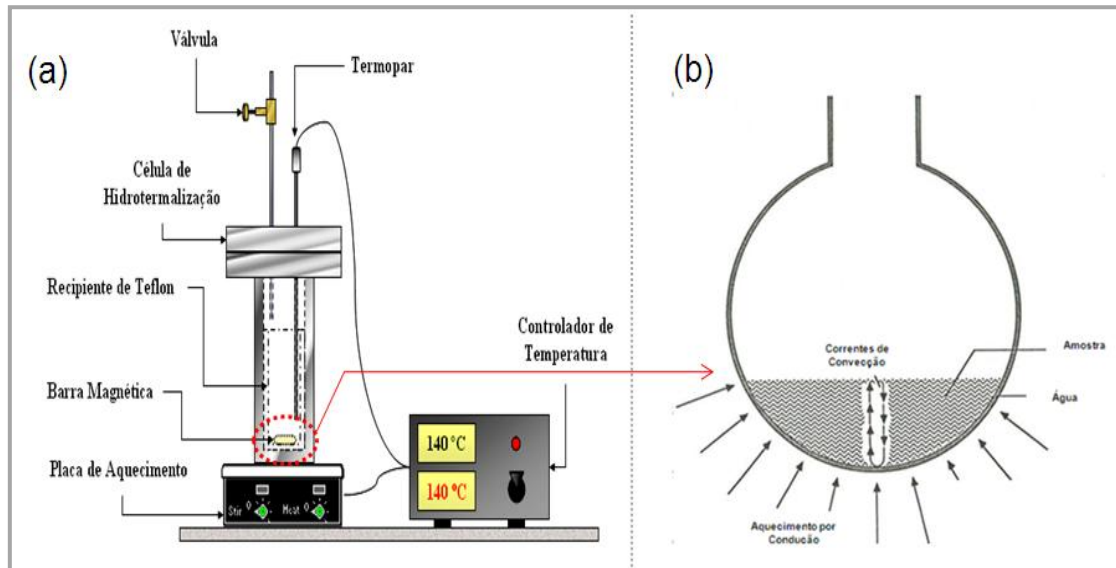


Figura 1.3.1 - (a) Sistema hidrotérmico convencional; (b) Meio reacional aquecido por condução [12, 36].

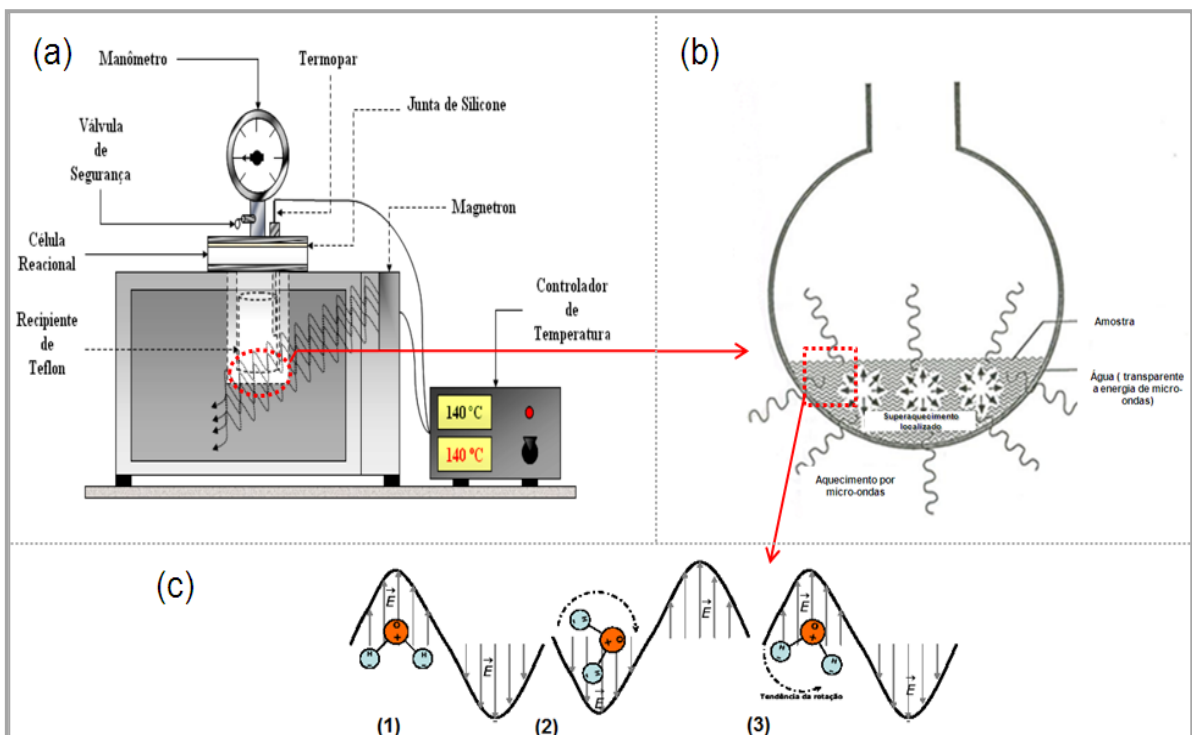


Figura 1.3.2 - (a) Sistema hidrotérmico de micro-ondas; (b) Meio reacional aquecido por micro-ondas; (c) Acoplamento da água com as micro-ondas [12, 36].

Devido ao tipo de aquecimento e as interações que esse sistema proporciona, o processamento por micro-ondas tem sido o foco de interesse e estudo da comunidade científica, devido às vantagens que a técnica apresenta. Diante disso, esse método de processamento está sendo muito utilizado na síntese de vários tipos de materiais cerâmicos.

A Tabela 1.3.1 exibe os parâmetros (tempo e temperatura) de alguns trabalhos da literatura nos quais utilizaram a síntese hidrotérmica com aquecimento via micro-ondas e convencional para a obtenção de “scheelitas” (BaWO_4).

Tabela 1.3.1 - Comparação entre os parâmetros da técnica hidrotérmica aquecida por micro-ondas e do método convencional.

Método	Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Referência
HM	140	96	[30]
HM	140	120	[30]
HC	160	360	[37]
HC	180	2880	[38]

HC- Hidrotérmico Convencional, HM- Hidrotérmico de micro-ondas.

A partir da Tabela 1.3.1 observam-se diferenças significativas no tempo de processamento entre as duas técnicas, onde o HM utilizou um tempo de processamento cerca de 30 vezes menor que o HC. Diante desses dados, percebe-se que a partir da técnica aquecida por micro-ondas é possível a obtenção de materiais cristalinos usando baixo tratamento térmico e tempo de processamento pequeno, quando comparado com os métodos convencionais.

1.3.2 - Aprimoração na rota sintética dos pós de BaWO₄

Paralelo à síntese de micro-ondas, vários trabalhos na literatura têm utilizado surfactantes e/ou agentes poliméricos, no meio reacional, a fim de obter um maior controle na forma e tamanho dos nano e micro-materiais [38-40]. Na literatura essas substâncias são conhecidas também, como agentes passivantes [41, 42].

No meio reacional esses materiais funcionam como agentes direcionadores no crescimento das partículas, evitando a agregação e crescimento descontrolado das mesmas [41 - 43].

A estrutura molecular dessas substâncias influencia na morfologia das partículas, devido às diferentes interações que esses materiais oferecem, por conta das suas estruturas, o que resulta em diferentes mecanismos de crescimento, e conseqüentemente em diferentes morfologias.

Existem diversos tipos de agentes passivantes utilizados na literatura, dentre os diversos tipos podemos citar; Dodecil sulfato de sódio, dodecil benzeno sulfato de sódio (SDBS), ácido poliacrílico, álcool polivinílico, polivinilpirrolidona (PVP), etilenoglicol (EG), polietilenoglicol (PEG), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), glicerina, entre outros [41-43].

Na literatura é crescente o número de trabalhos que reportam o uso dessas substâncias no meio reacional [38-43].

LEI e colaboradores [44], utilizaram em paralelo à síntese hidrotérmica irradiada por micro-ondas, 4 tipos diferentes de agentes passivantes: SDBS, PEG, PVP e CTAB, na síntese dos pós de PbWO₄. Os parâmetros utilizados na síntese foram o tempo de 72 h, e a temperatura de 180 °C. Esses autores obtiveram os pós de tungstato de chumbo com diferentes morfologias de acordo com o tipo de agente utilizado na síntese [44].

A Figura 1.3.3 exhibe as partículas obtidas nesse trabalho.

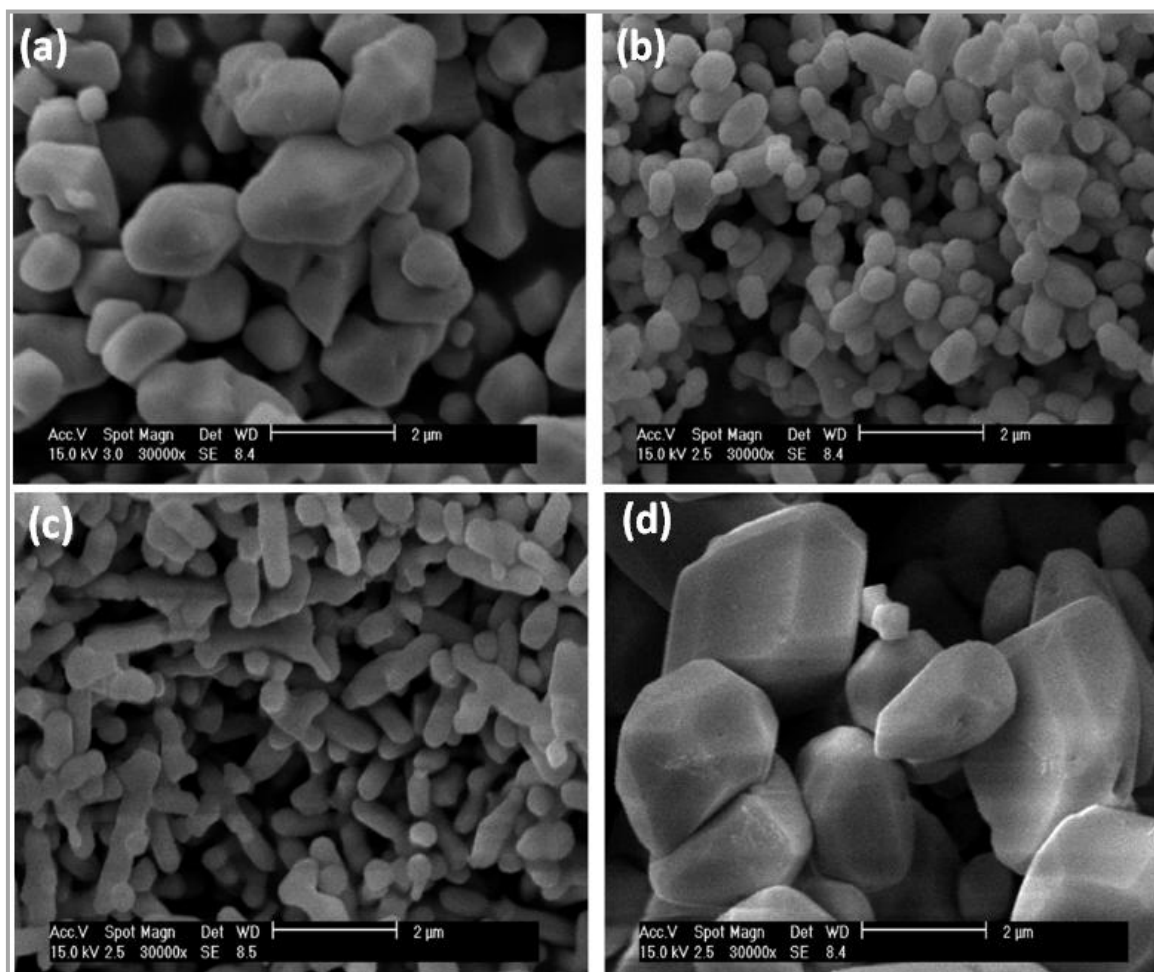


Figura 1.3.3 - Diferentes morfologias dos pós de PbWO_4 na presença de diferentes tipos de agentes passivantes: (a) PEG; (b) SDBS; (c) PVP e (d) CTAB [44].

Além da influência dos diferentes tipos de agentes passivantes na morfologia, outros pesquisadores perceberam que a concentração molar desses materiais influenciava na morfologia final das partículas.

LUO e colaboradores [45], em seus trabalhos utilizaram o agente polimérico PVP em diferentes concentrações na síntese dos pós de tungstato de bário, por intermédio de um sistema de refluxo, aquecido por radiação de micro-ondas, numa temperatura de 100 °C por 5 min. Esses autores obtiveram diferentes morfologias tais como, micro-octaedros, nanoflores, nanoplacas e nanofitas de acordo com a concentração do agente polimérico utilizado na síntese (Figura 1.3.4) [45, 46].

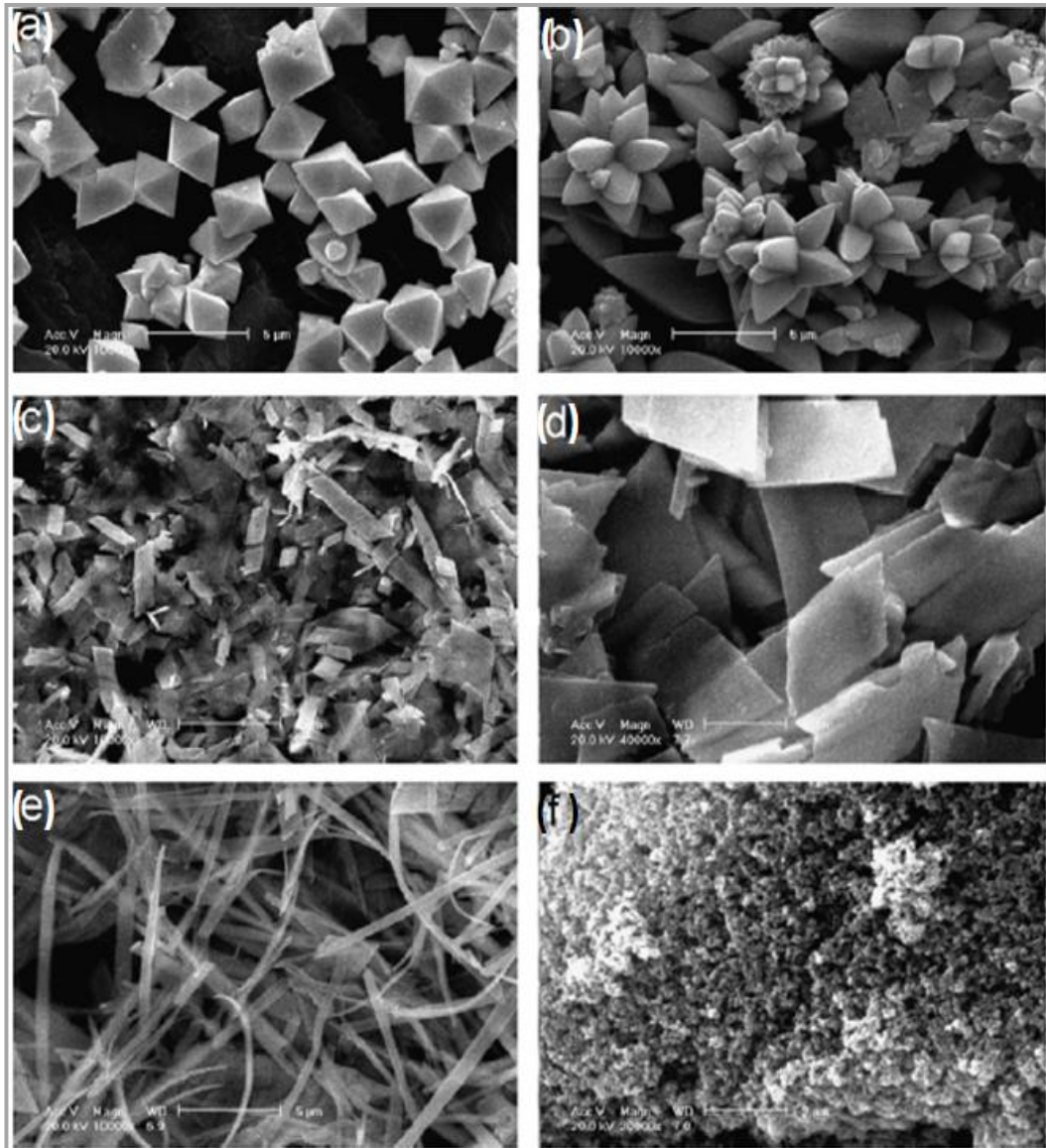


Figura 1.3.4 - Micrografias para os pós de BaWO_4 sintetizados em diferentes concentrações de PVP em 20 mL de solução: (a) 0; (b) 0,015 g/mL; (c) e (d) 0,025 g/mL; (e) 0,1 g/mL e (f) 0,2 g/mL [45, 46].

Dentre as diversas possibilidades de agentes passivantes, foi escolhido o EG e o PVP para a síntese dos pós de tungstato de bário deste trabalho. Esses dois materiais foram escolhidos devido às diferentes funções orgânicas a que pertencem (álcool e amida) respectivamente, conseqüentemente, às suas diferentes estruturas, o que resulta em diferentes interações com as partículas no meio reacional, conseqüentemente envolve diferentes mecanismos de crescimento, resultando em diferentes morfologias [42].

Esses materiais apresentam diferentes pontos de coordenação com o metal; onde o EG apresenta o oxigênio como ponto de coordenação (O), e o PVP apresenta dois pontos de coordenação (O e N). Além disso, esses dois materiais são bastante solúveis em meio aquoso e podem suportar elevadas temperaturas. [41, 42].

A Figura 1.3.5(a) e (b) exibe as estruturas desses dois materiais.

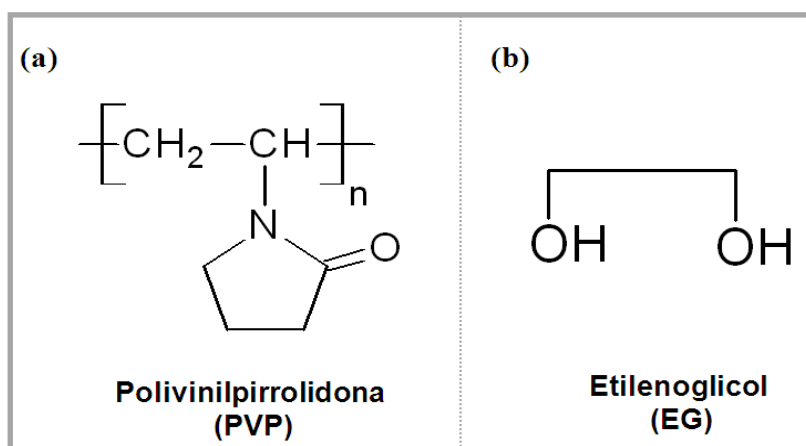


Figura 1.3.5 - Representação das estruturas químicas dos agentes poliméricos: (a) PVP e (b) EG.

2. Objetivos

2.1 - Geral

- Sintetizar fases puras dos pós de BaWO₄, obtidos pelo método químico de co-precipitação e processá-los no sistema hidrotérmico irradiado por energia de micro-ondas.
- Analisar o comportamento fotoluminescente e morfológico deste material em função das diferentes concentrações dos agentes poliméricos EG e PVP utilizado nas sínteses.

2.2 - Específicos

- Caracterizar estruturalmente os pós de BaWO₄ por difração de raios X, espectroscopia Raman e por espectroscopia na região do Infravermelho;
- Analisar as propriedades ópticas dos materiais por intermédio das medidas do “gap” óptico, usando a espectroscopia na região do ultravioleta visível UV-Vis, e a partir das medidas de emissão luminescente;
- Estudar a morfologia dos pós de BaWO₄, assim como compreender e propor um mecanismo de crescimento, por análise das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

3. Procedimento Experimental

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - Reagentes

Na Tabela 3.1.1 constam as massas dos reagentes utilizados na síntese dos pós de tungstato de bário, e a sua procedência e grau de pureza.

Tabela 3.1.1 – Massa, procedência e grau de pureza dos reagentes utilizados na síntese dos pós de BaWO₄.

Reagentes	Massa	Pureza/Procedência
Ácido Túngstico (H ₂ WO ₄)	0,264 g	99,9% Aldrich
Nitrato de Bário [Ba(NO ₃) ₂]	0,252 g	99,9% Aldrich
Hidróxido de Amônio (NH ₄ OH)	2,89 g (5 mL)	99,9% Aldrich
Polivinilpirrolidona (PVP)	1, 2, 4, 8 e 16 g	99,9% Aldrich
Etilenoglicol (EG)	1, 2, 4, 8 e 16 g	99.5% - Synth

3.2 - Síntese

Os pós de tungstato de bário foram preparados pela síntese química de co-precipitação e posteriormente processados no sistema hidrotérmico assistido por irradiação de micro-ondas (HM), onde utilizou-se diferentes concentrações dos agentes poliméricos Polivinilpirrolidona (PVP) e Etilenoglicol (EG) para a síntese dos mesmos. Foi realizada também a síntese do pó de BaWO₄ sem EG e PVP (Padrão).

A síntese dos pós está de acordo com o fluxograma da Figura 3.2.1.

3. Procedimento Experimental

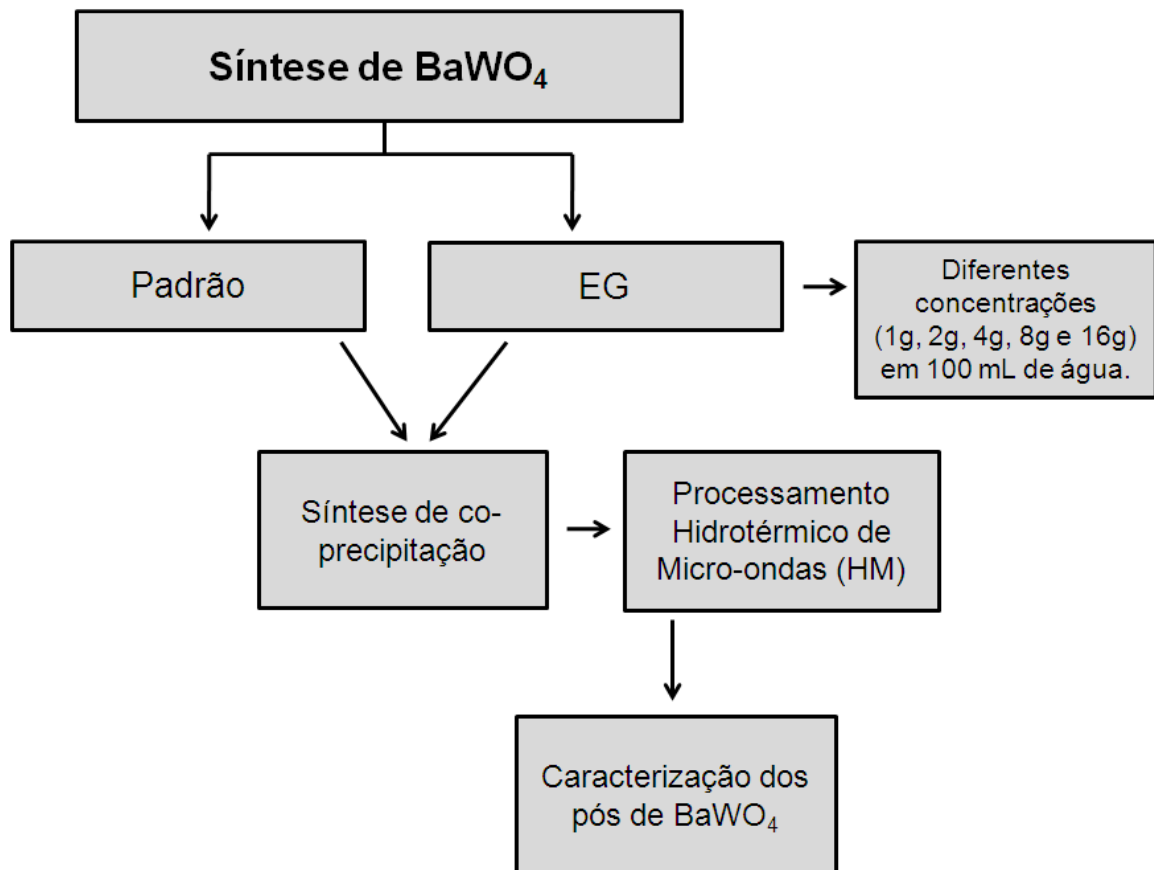


Figura 3.2.1- Esquema da síntese dos pós de BaWO₄.

O sistema hidrotérmico de micro-ondas utilizado no processamento dos pós de BaWO₄ foi obtido a partir de modificações realizadas em um forno de micro-ondas doméstico (Panasonic- modelo NN-ST357WRPH – 2,45 GHz, 800 W) [47]. A esse sistema foi acoplado um controlador externo de temperatura, e uma célula de hidrotermalização. A célula de hidrotermalização é constituída por uma válvula de segurança; monômetro, para monitoramento da pressão; célula reacional; e termopar, para verificação da temperatura do meio reacional.

A parte inferior da célula hidrotérmica, assim como o copo reacional são feitas de teflon, devido ser um material transparente às radiações de micro-ondas e por ser um material com baixa susceptibilidade a contaminação. Outra característica desse material é a de suportar elevadas temperaturas próximas de 300 °C [48].

O sistema hidrotérmico de micro-ondas, a célula de hidrotermalização e o copo reacional podem ser visualizados na Figura 3.2.2:

3. Procedimento Experimental



Figura 3.2.2 - Sistema Hidrotérmico de micro-ondas.

3.2.1- Preparação dos pós de BaWO_4

Foram utilizadas as concentrações de 1×10^{-3} mol para o ácido túngstico e nitrato de bário para a síntese dos pós de BaWO_4 . A primeira etapa da síntese iniciou-se pela dissolução das massas dos agentes poliméricos EG e PVP (Tabela 3.1) em 100 mL de água deionizada aquecida (≈ 50 °C), na qual estava sob constante agitação. Na segunda etapa foi adicionado à mistura reacional ácido túngstico e nitrato de bário. A síntese do tungstato de bário padrão (sem agente polimérico) ocorreu a partir da segunda etapa. O pH da solução foi ajustado para 10 com a adição de 5 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH), afim de aumentar a taxa de hidrólise do sistema contribuindo para uma melhor dissolução dos reagentes. Depois da reação de co-precipitação, a solução foi transferida para um copo de teflon e posteriormente para a célula de hidrotermalização, e esta por fim, foi acoplada ao forno de micro-ondas (2,45 GHz com potência máxima de 800 W). Os parâmetros utilizados no processamento hidrotérmico em micro-ondas estão listados na Tabela 3.2.1:

3. Procedimento Experimental

Tabela 3.2.1 - Parâmetros utilizados no processamento em HM.

Processamento no HM	
Tempo	30 min.
Taxa de Aquecimento	25 °C/min.
Temperatura	140 °C

A pressão interna na célula de hidrotermalização chegou em 3,45 atm, em 140 °C. Os pós foram lavados com água deionizada, várias vezes, a fim de remover todos os resquícios dos agentes poliméricos (EG e PVP) e de base (NH_4OH), utilizados nas sínteses. Posteriormente os pós foram secos em estufa convencional por várias horas. Os pós obtidos foram caracterizados utilizando as técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia na região do ultravioleta visível, espectroscopia Raman, espectroscopia na região do infravermelho e fotoluminescência.

O esquema proposto para a obtenção dos pós de BaWO_4 está ilustrado na Figura 3.2.3:

3. Procedimento Experimental

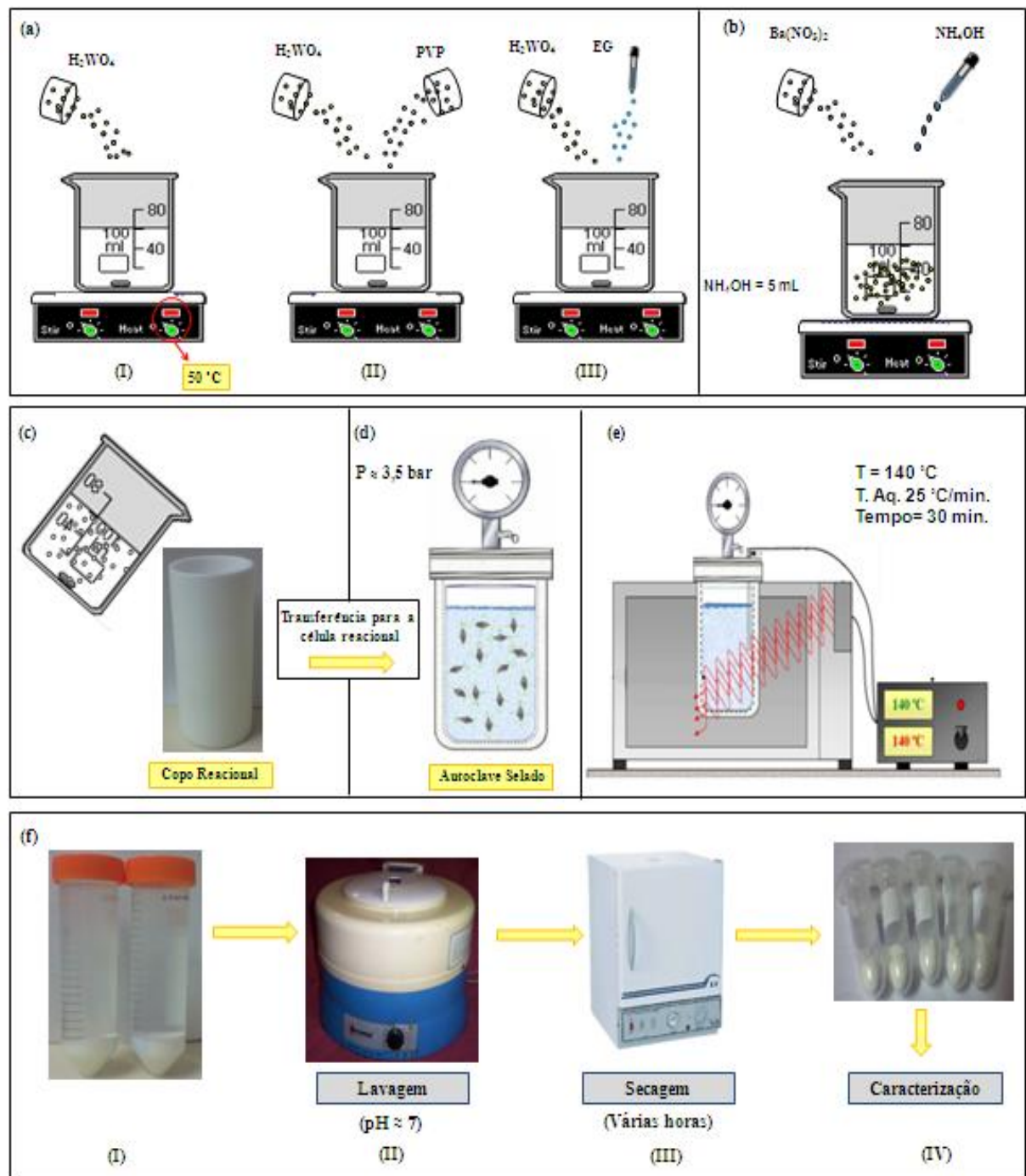


Figura 3.2.3 - (a) Síntese química de co-precipitação: Adição de H_2WO_4 - (I) Padrão (sem agente polimérico), (II) PVP, (III) EG; (b) Adição de $Ba(NO_3)_2$ e de NH_4OH ; (c) e (d) transferência para o copo de teflon e para a célula de hidrotérmalização; (e) sistema hidrotérmal de micro-ondas; (f): (I) Solução resultante do processamento, (II) Lavagem dos pós, (III) Secagem dos pós, (IV) obtenção dos pós de $BaWO_4$ para posterior caracterização.

3.3 - Caracterização dos pós de BaWO₄

3.3.1- Difração de raios X (DRX)

A evolução estrutural e as fases cristalinas presentes na composição dos pós foram determinadas por intermédio da técnica de difração de raios X (DRX) usando um difratômetro da marca Rigaku modelo DMax 2500PC. O equipamento foi operado nas condições de 40 kV e 150 mA. A radiação utilizada para as medidas foi a CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e a taxa de varredura empregada foi de 0,02°/min para um intervalo em 2θ de 15 à 75°. Os difratogramas das amostras foram comparados e analisados com as fichas do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de cartão n.º 43-0646 [49].

3.3.2- Refinamento da estrutura cristalina pelo método de Rietveld

O método de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de raios X ou nêutrons. Este método permite obter valores refinados para os parâmetros da estrutura cristalina de um dado material utilizando dados coletados de difração, denominados a partir deste momento de difratograma observado. Para realizar este refinamento uma coleta especial de dados é necessária. Assim, o difratograma de cada amostra é obtido utilizando-se de uma rotina mais longa, num processo de varredura passo a passo com incremento de $\Delta 2\theta$, no qual o tamanho do passo é tipicamente da ordem de 0,01°.

A partir do difratograma obtido (ou observado) estas estruturas são refinadas de modo que o difratograma calculado se aproxime “o melhor possível” do difratograma observado. Isto pode ser verificado por meio dos índices de concordância R_{Bragg} , R_{WP} e R_{exp} .

- R_{Bragg} – é descrito como uma função das intensidades integradas e é o único parâmetro que avalia a qualidade do modelo estrutural refinado, já que a intensidade integrada está relacionada com a estrutura.
- R_{WP} – é descrito como função da média ponderada das intensidades calculadas e experimentais, e indica o quão bom ficou o refinamento.

3. Procedimento Experimental

- R_{exp} . – é uma análise estatística dos dados, que pode prever o valor final do refinamento, ou seja, o valor esperado para o parâmetro R_{wp} .

Em geral, para um bom refinamento os valores de R_{Bragg} , variam de 2 a 3 (%).

As condições utilizadas para a obtenção dos difratogramas para o refinamento foram varredura em 2θ de 20° a 110° , tempo por exposição de 8 segundos e passo angular de $0,02^\circ$. Estes refinamentos foram realizados com o programa GSAS, (General Structure Analysis System).

Foi realizado os refinamentos apenas para os pós de $BaWO_4$ padrão, e os sintetizados com 1 g de EG e PVP.

3.3.3- Espectroscopia Raman (FT-Raman)

Os espectros Raman para os pós de $BaWO_4$ foram obtidos por espectroscopia Raman com Transformada de Fourier (FT-Raman). As análises foram realizadas no espectrômetro Bruker RFS100, utilizando um laser de Nd:YAG com linha de 1064 nm e potência nominal de 100 mW como fonte de excitação. O equipamento operou em temperatura ambiente, na região de $20-1200\text{ cm}^{-1}$, com 32 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} .

3.3.4- Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) dos pós foram realizadas no espectrômetro da Varian Cary modelo 5G, programado para o modo de refletância difusa e utilizando um comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm, com velocidade de varredura 600 nm/min. O óxido de magnésio (MgO) foi adotado como o material de referência.

3.3.5- Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FT-IR)

As medidas de infravermelho foram obtidas a partir do espectrômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) Bruker modelo EQUINOX-55 com um acessório de ATR (monocristal de ZnSe). O

3. Procedimento Experimental

equipamento operou na região de 400-4000 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} . O acessório de refletância difusa (DRIFT) foi utilizado na análise das amostras.

3.3.6- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

A morfologia das partículas foi analisada através de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV; ZEISS, modelo Supra 35).

3.3.7- Fotoluminescência (FL)

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos a temperatura ambiente, no espectrofotômetro JOBIN-YVON U1000, com monocromador duplo, fotomultiplicadora de GaAs refrigerado, um sistema convencional de contagem de fótons e laser de argônio. O comprimento de onda utilizado na excitação foi de 350 nm (3,54 eV).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Difração de raios X (DRX)

As Figuras 4.1.1 e 4.1.2 exibem os padrões de DRX para os pós de BaWO_4 processados em HM por 140°C sintetizados sem agente polimérico (padrão), e os pós sintetizados na presença de PVP e EG, em diferentes concentrações.

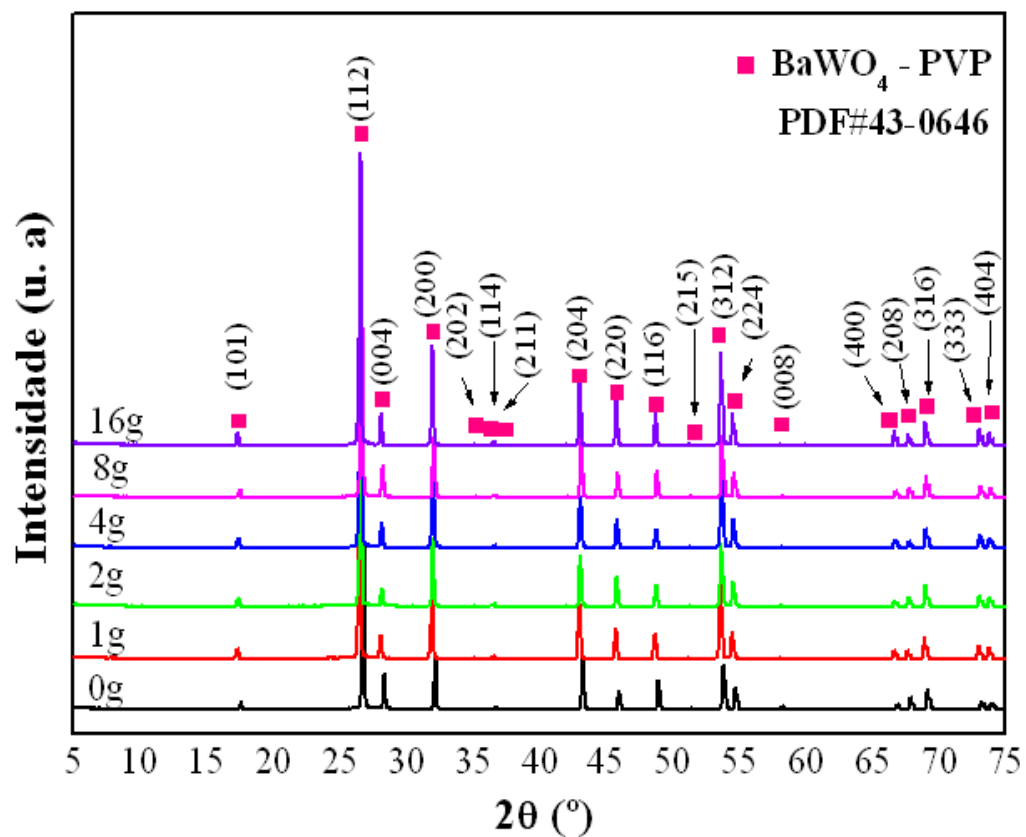


Figura 4.1.1 - Padrões de DRX para os pós de BaWO_4 sintetizados com PVP em diferentes concentrações, processado a 140°C por 30 min em HM.

4. Resultados e Discussão

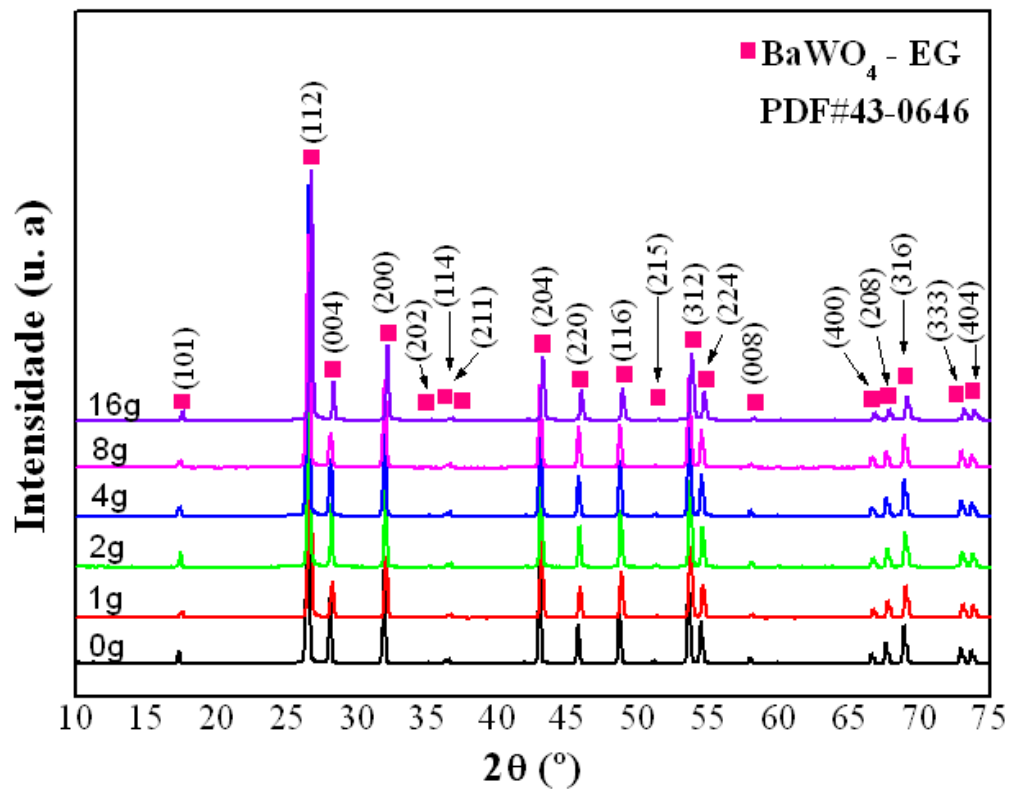


Figura 4.1.2 - Padrões de DRX para os pós de BaWO_4 sintetizados com EG em diferentes concentrações, processado a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min em HM.

A partir dos difratogramas observa-se que todos os materiais apresentam a fase desejada, sem a presença de fase adicional ou intermediária, exibindo todos os picos referentes ao plano cristalográfico do sistema tetragonal da estrutura scheelita, com grupo espacial $I4_1/a$, de acordo com o JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de cartão n° 43-0646 [49].

As Figuras 4.1.3, 4.1.4 e 4.1.5 exibem os refinamentos Rietveld para o pós de BaWO_4 padrão, e os sintetizados com 1 g de EG e 1 g de PVP, processados em HM por 30 min a $140\text{ }^\circ\text{C}$. As Figuras exibem o perfil de difração calculado pelo programa GSAS (General Structure Analysis System), representado pela linha preta, o perfil obtido experimentalmente (sobreposto em vermelho), a curva residual, que é a diferença entre o perfil calculado e o observado está representada pela linha de cor verde. São exibidas também as posições dos picos Bragg, representados pelas barras verticais pretas.

4. Resultados e Discussão

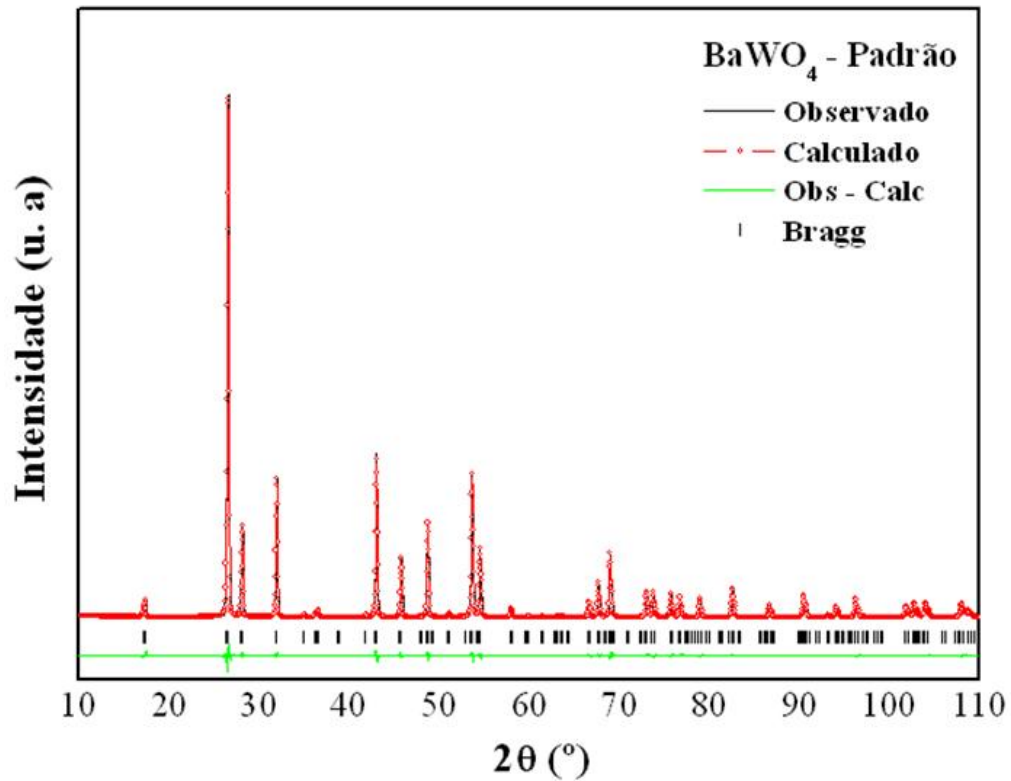


Figura 4.1.3 - Difratoograma observado e calculado por Refinamento Rietveld para o pó de BaWO_4 padrão.

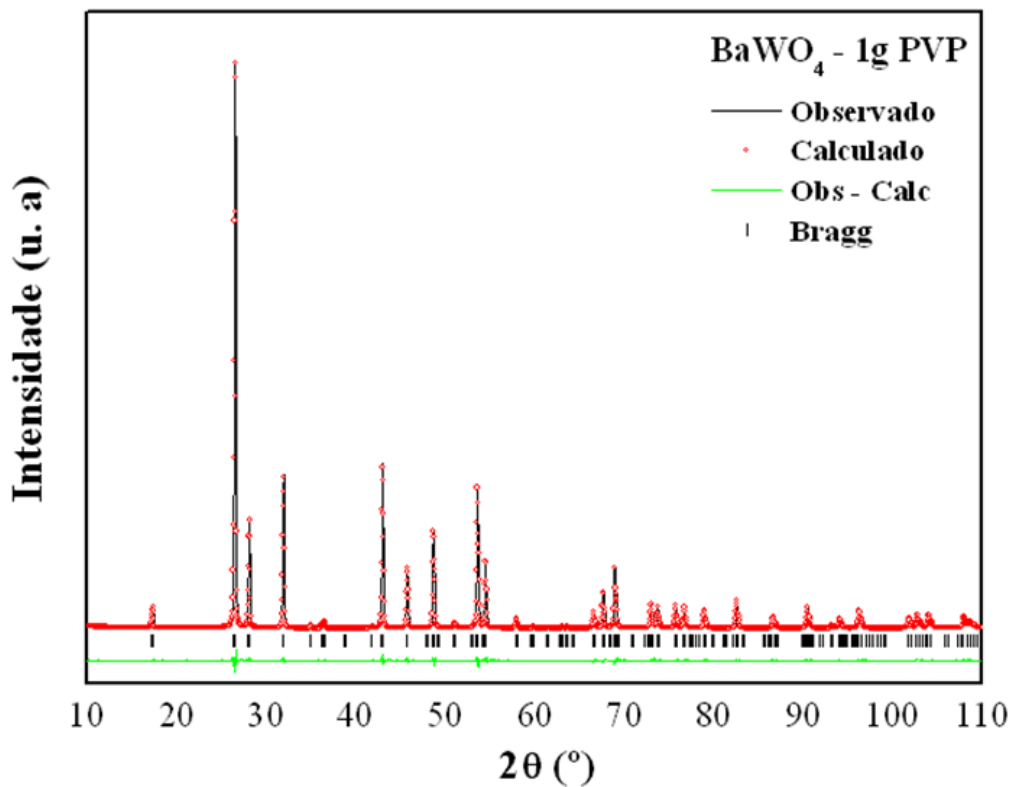


Figura 4.1.4 - Difratoograma observado e calculado por Refinamento Rietveld para o pó de BaWO_4 sintetizado com 1 g de PVP.

4. Resultados e Discussão

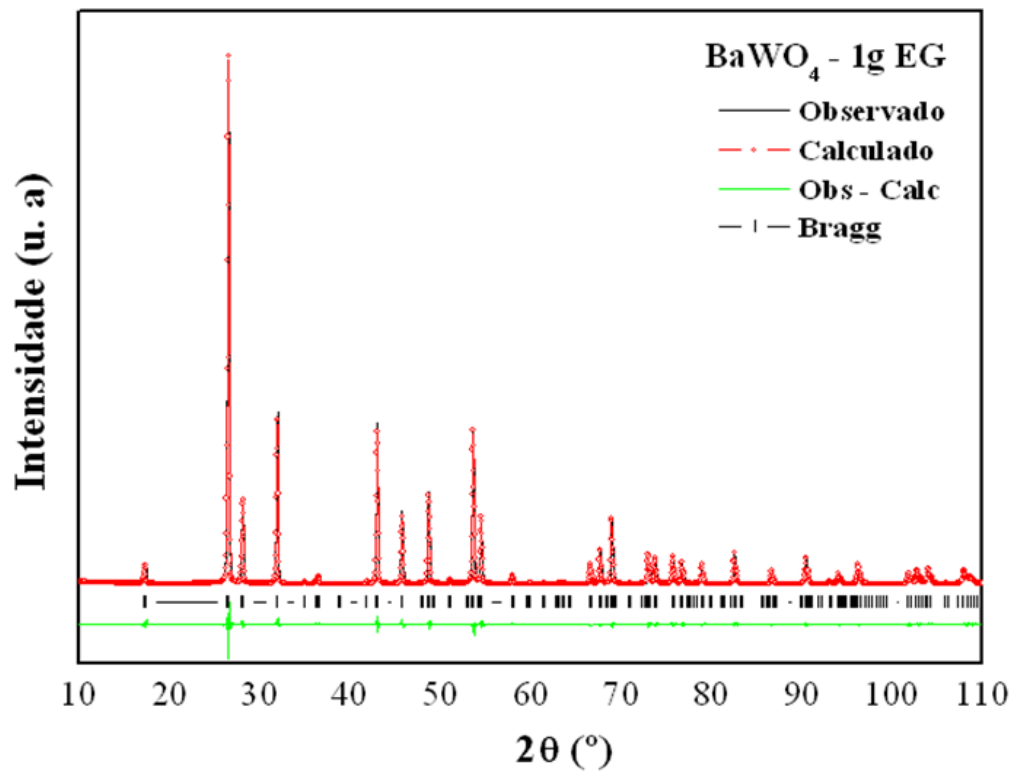


Figura 4.1.5 - Difratoograma observado e calculado por Refinamento Rietveld para o pó de BaWO_4 sintetizado com 1 g de EG.

Os coeficientes de confiabilidade do refinamento são exibidos na Tabela 4.1.1, onde os valores encontrados caracterizam um bom ajuste dos padrões de difração de raios X.

Tabela 4.1.1 - Coeficientes de confiabilidade dos refinamentos para o pó de BaWO_4 padrão, e os sintetizados com 1g de EG e PVP.

Amostra (BaWO_4)	R_{wp} (%)	R_{Bragg} (%)	χ^2
Padrão	6,47	1,99	2,09
1g de PVP	5,64	1,97	2,38
1g de EG	6,35	2,22	2,99

4. Resultados e Discussão

Os valores de R_{WP} , R_{Bragg} , e χ^2 , apresentaram valores dentro dos padrões aceitáveis para um bom refinamento [22]. Esses resultados indicam que as amostras de $BaWO_4$ (padrão, 1 g de EG e PVP) apresentaram a fase cristalina desejada, não apresentando a formação de fase adicional, confirmando assim os resultados obtidos com os ensaios de difração de raios X em rotina convencional [49].

A Tabela 4.1.2 exibe os valores dos parâmetros de rede, os ângulos e o volume da célula unitária para o $BaWO_4$, obtidos por intermédio do refinamento Rietveld.

Tabela 4.1.2 - Parâmetros de rede, ângulos e volume da célula unitária para os pós de $BaWO_4$ padrão, e os sintetizados com 1 g de PVP e EG.

BaWO₄	Parâmetros de rede		Ângulos da célula unitária (°)	Volume da célula unitária (Å³)
	a = b	c	α = β = γ	V³
Padrão	5,62	12,74	90	402
1g de PVP	5,62	12,74	90	402
1g de EG	5,62	12,74	90	402
JCPDS	5,61	12,71	90	400

Como podemos verificar na Tabela 4.1.2 os parâmetros de rede dos pós de $BaWO_4$, assim como o volume da célula unitária estão em acordo com os dados reportados no cartão JCPDS [49]. São observados alguns pequenos desvios nesses valores, com os apresentados pela ficha. Essas pequenas variações são resultantes das diferentes condições de síntese utilizada para a obtenção dos mesmos.

As Tabelas 4.1.3 e 4.1.4 abordam os valores dos ângulos e os comprimentos da ligação para o cluster de WO_4 e BaO_8 obtidos por simulação (programa Diamond) [50, 51], através dos dados de refinamento Rietveld.

4. Resultados e Discussão

Tabela 4.1.3 - Comprimentos da ligação (W-O), e ângulos dos “clusters” de WO₄.

	Ângulos dos clusters de WO ₄ (°)		Comprimento da Ligação (Å)
	α	β	
Padrão	107, 4	113, 7	1, 75
1g PVP	107, 3	114, 0	1, 74
1g EG	107, 9	112, 6	1, 75

Tabela 4.1.4 - Comprimentos das ligações e ângulos dos “clusters” de Ba-O.

	Ângulos da Ligação (°) – BaO ₈								Comprimento da Ligação (Å)
	α	β	γ	δ	ϵ	ζ	η	θ	
Padrão	67,4	73, 0	74,3	80,2	96,8	130,3	139,7	145,5	2,77 e 2,79
1g PVP	67,4	72, 8	74,1	80,6	96,6	130,4	140,2	145,2	2,78 e 2,79
1g EG	67,0	73, 5	74,2	80,5	96,9	130,0	139,5	145,8	2,76 e 2,80

São observadas pequenas variações entre os valores dos ângulos, e comprimento das ligações para os dois “clusters”.

Para os pós sintetizados sem agente polimérico, com 1g de PVP e EG, os “clusters” de bário apresentaram oito valores de ângulos entre o metal e o oxigênio, e dois valores de comprimento de ligação, assim como descritos na Tabela 4.1.4. Já os “clusters” de tungstênio apresentaram dois valores de ângulos, e um comprimento de ligação.

A Figura 4.1.6(a) e (b) exhibe os tipos de ângulos observados para os “clusters” de [WO₄] e [BaO₈].

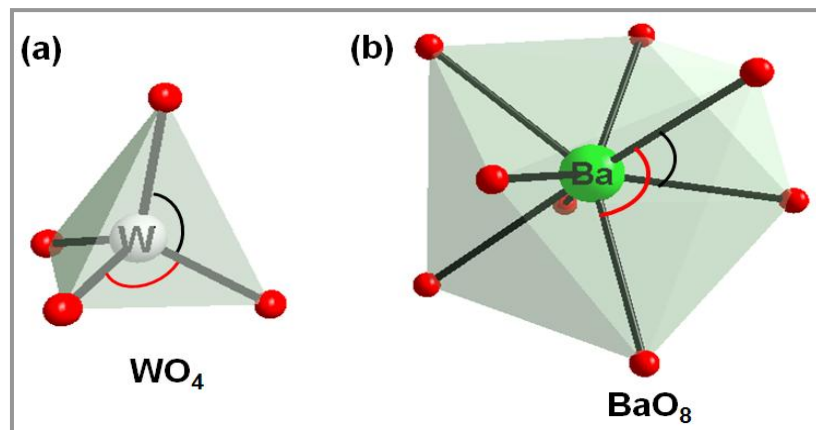


Figura 4.1.6 – Representação dos “clusters” de (a) tungstato – [WO₄]; (b) bário – [BaO₈].

Os pequenos desvios nos valores contidos nas Tabelas 4.1.2, 4.1.3 e 4.1.4, podem ser atribuídos aos efeitos da radiação micro-ondas durante o processo HM, e pela influência dos agentes poliméricos no meio reacional. Esses dois fatores podem influenciar e resultar em diferentes distorções e/ou tensões na estrutura dos tungstatos. A radiação de micro-ondas interage com o dipolo permanente e/ou induzido da fase líquida (água) e das partículas dispersas no sistema reacional, iniciando um rápido aquecimento, resultado da rotação molecular dessas partículas carregadas [52, 53]. Deste modo os parâmetros de rede, volume de célula e os valores dos ângulos são dependentes do método de processamento, assim como das condições de síntese.

4. Resultados e Discussão

4.2- Representação da célula unitária do BaWO₄

A Figura 4.2.1 ilustra uma representação esquemática da célula unitária do BaWO₄:

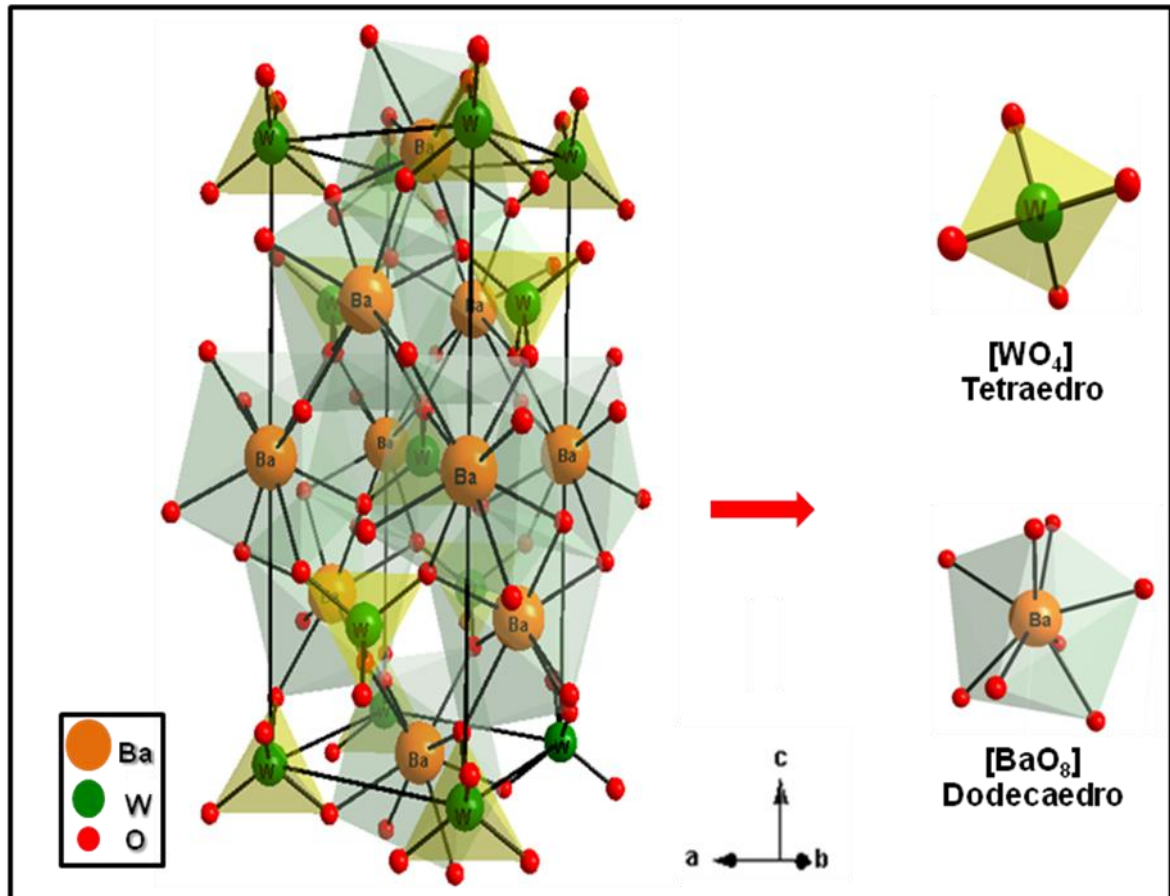


Figura 4.2.1 - Representação da célula unitária do BaWO₄.

A célula unitária do BaWO₄ de grupo espacial $I4_1/a$ (nº 88) foi modelada usando o programa Diamond - Versão 3.2 (Demo) [50, 51]. A simulação foi realizada a partir dos parâmetros de rede e das coordenadas atômicas obtidos por Refinamento Rietveld (Figura 4.1.3) para o pó de tungstato de bário padrão (sem PVP e EG). Esses valores estão listados nas Tabelas 4.1.3 (tópico anterior) e 4.2.1.

4. Resultados e Discussão

Tabela 4.2.1 - Coordenadas atômicas usadas para o modelo da célula unitária do BaWO₄.

Átomos	Posição	X	Y	Z
W	4 a	0	0,2500	0,6250
Ba	4 b	0	0,2500	0,1250
O	16 f	0,2370	0,1302	0,0486

Os cristais do tipo scheelita apresentam sua célula primitiva formada pelos grupos iônicos (WO_4^{2-}) e o (Ba^{2+}). A estrutura cristalina apresenta caráter iônico para os cátions (Ba^{2+}) e caráter covalente para os grupos (WO_4^{2-}) [30].

Na célula os átomos de bário são coordenados a oito oxigênios [BaO_8], formando um poliedro tipo dodecaedro. Já os átomos de W são coordenados a quatro oxigênios [WO_4], formando um poliedro tipo tetraedro [55,56].

Nessa estrutura cada vértice do sítio do bário, é composto de um átomo de oxigênio, e compartilha seus vértices com oito tetraedros de (WO_4^{2-}) adjacentes. Cada tetraedro é ligado a oito sítios de bário (dois para cada oxigênio) [56].

Essa estrutura está de acordo com os modelos reportados na literatura [12, 21, 22, 30].

4.3- Espectroscopia Raman

Os cristais do tipo scheelita, apresentam dois tipos de modos vibracionais para a espectroscopia Raman, um modo interno e um externo, devido às fracas interações entre o grupo iônico (WO_4^{2-}) e (Ba^{2+}) que compõem esse material. As vibrações internas ($i_{\text{int.}}$) correspondem às oscilações dentro do grupo molecular (WO_4^{2-}) com centro de massa imóvel, enquanto as vibrações externas (i_{ext}) ou fônons de rede correspondem ao movimento do cátion e da rígida unidade molecular [56, 57, 58].

Segundo os cálculos da Teoria de Grupo, o BaWO_4 apresenta 26 diferentes tipos de vibrações, equação 4.3.1:

$$(\Gamma = 3 A_g + 5 A_u + 5 B_g + 3 B_u + 5 E_g + 5 E_u) \quad (4.3.1)$$

Para esta estrutura apenas 13 tipos de vibração são ativas na espectroscopia Raman, equação 4.3.2:

$$(\Gamma = 3 A_g + 5 B_g + 5 E_g) \quad (4.3.2)$$

As vibrações excedentes (A_u e E_u) podem ser registradas somente no infravermelho. Os três modos de vibração B_u são silenciosos.

As vibrações de (WO_4^{2-}) são compostas de 4 modos internos [ν_1 (A_1), ν_2 (E_1), ν_3 (F_2), e ν_4 (F_2)], um modo de rotação livre $\nu_{f.r.}$ (F_1) e um modo de translação (F_2) [57, 58, 59].

As Figuras de 4.3.1, 4.3.2 e 4.3.3 exibem os espectros Raman no intervalo de 50 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} para os pós de BaWO_4 sintetizados sem agente polimérico, e em diferentes concentrações de PVP e EG e processados no sistema HM por 30 min em $140 \text{ }^\circ\text{C}$.

4. Resultados e Discussão

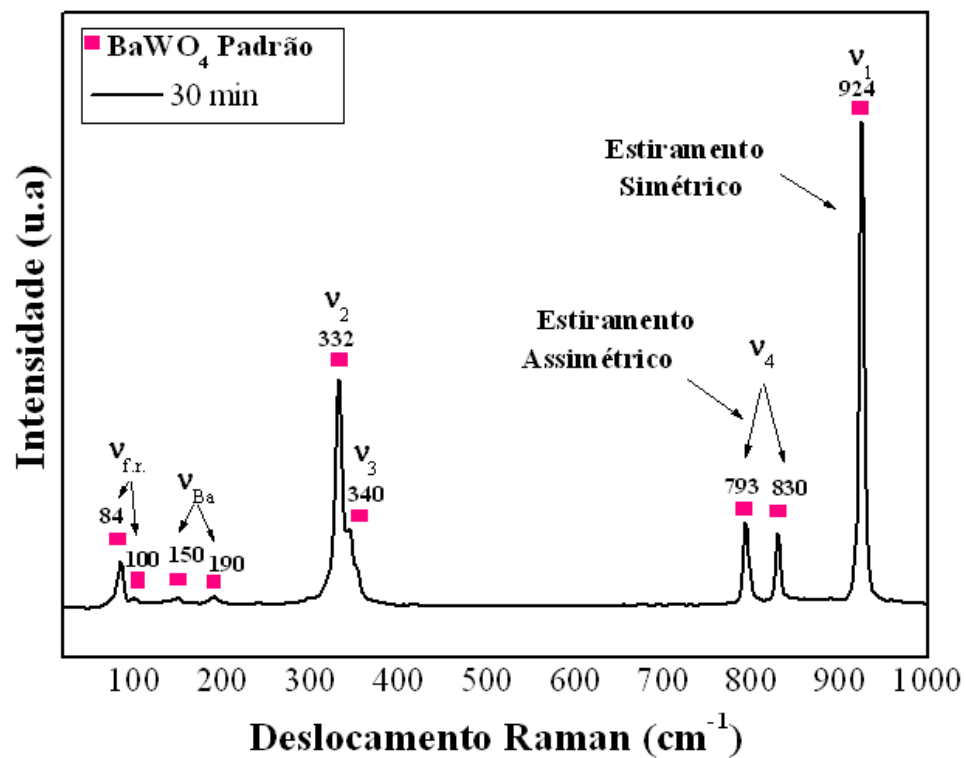


Figura 4.3.1 - Espectro Raman para o pó de BaWO_4 padrão, processados a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min em HM.

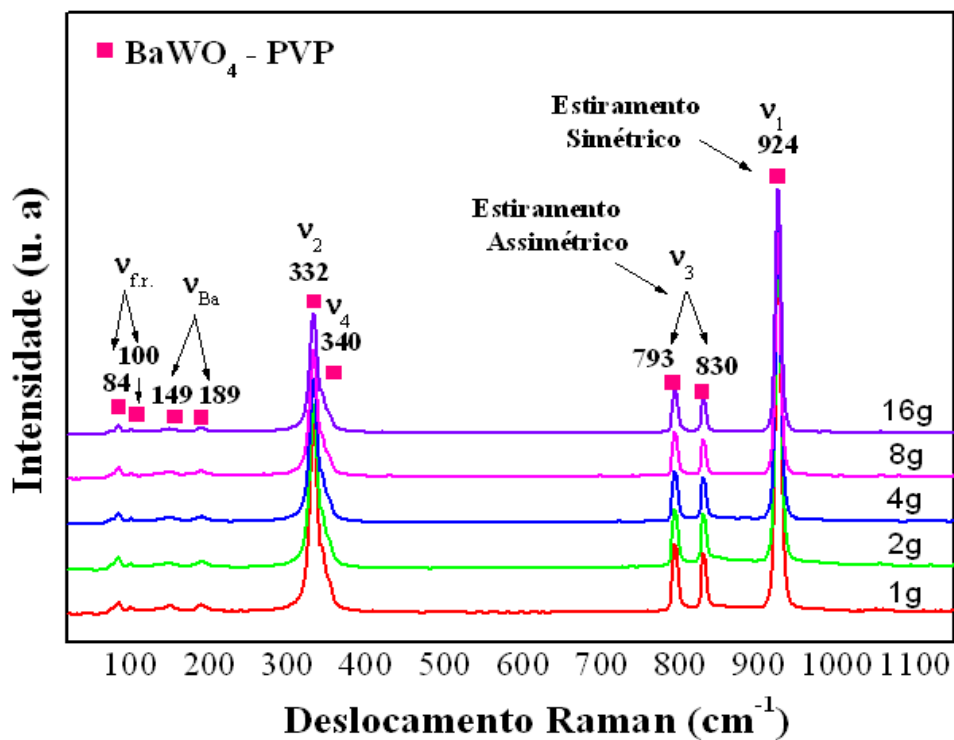


Figura 4.3.2 - Espectro Raman para os pós de BaWO_4 sintetizados com diferentes concentrações de PVP, processados a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min em HM.

4. Resultados e Discussão

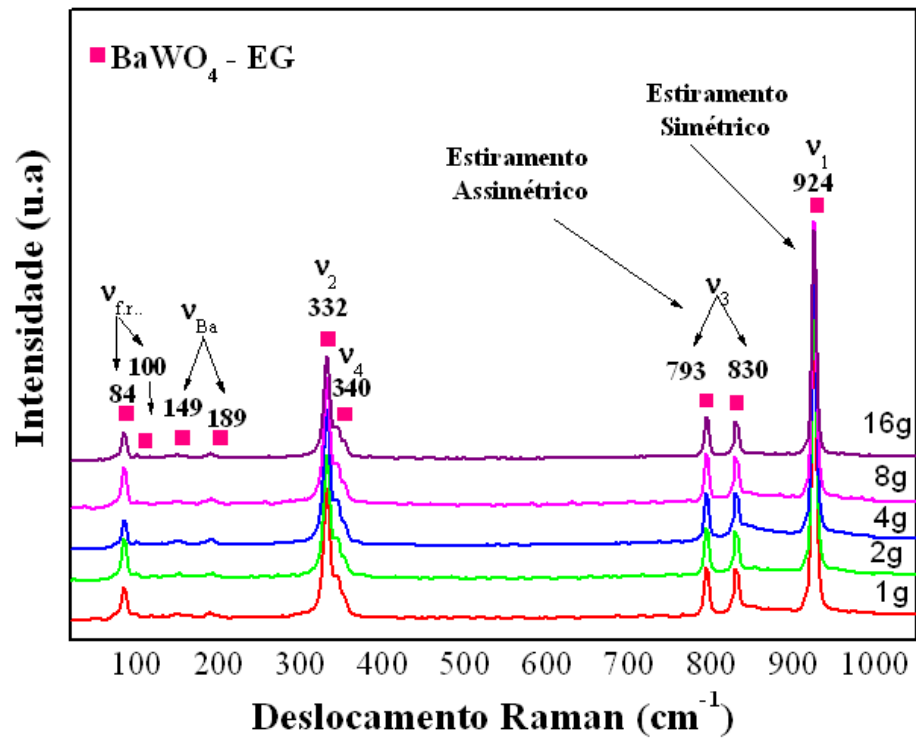


Figura 4.3.3 - Espectro Raman para os pós de BaWO₄ sintetizados com diferentes concentrações de EG, processados a 140 °C por 30 min em HM.

Nove diferentes modos de vibração (3A_g, 3B_g e 3E_g) foram detectados nos espectros Raman (Figuras 4.3.1, 4.3.2 e 4.3.3), com 924, 830, 793, 340, 332, 189, 149, 100 e 84 cm⁻¹ para o BaWO₄. Os modos de vibração de maior energia referem-se aos modos simétricos e assimétricos de estiramento entre o W-O (Figura 4.3.4), e as energias menores referem-se ao modo de flexão (torção) entre o W-O e entre Ba-O.

A Tabela 4.3.1 exibe os modos ativos Raman que foram encontrados para os pós de BaWO₄, e as suas seguintes atribuições.

4. Resultados e Discussão

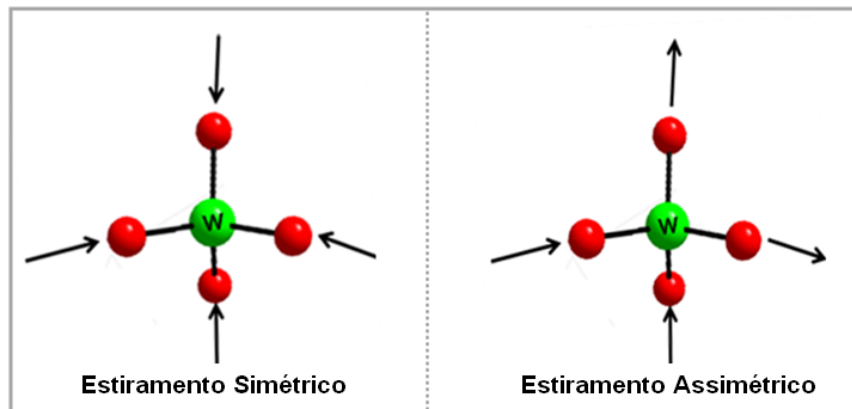


Figura 4.3.4 - Modos de estiramento simétrico e assimétrico para o grupo tetraédrico $[\text{WO}_4]$ do BaWO_4 .

Tabela 4.3.1 - Atribuições dos modos ativos Raman para os pós de BaWO_4 .

Deslocamento Raman (cm^{-1})	Modos Ativos Raman
924,5 (A_g)	Estiramento simétrico O-W-O
830,0 (B_g)	Estiramento assimétrico O-W-O
793,4 (E_g)	Estiramento assimétrico O-W-O
340,0 (B_g)	Modos de torção assimétricos O-W-O
332,4 (A_g)	Modos de torção simétricos O-W-O
189,6 (A_g)	Modo de torção Ba-O
149,5 (E_g)	Modo de torção Ba-O
100,3 (E_g)	Modos livres de vibração para o WO_4
84,0 (B_g)	Modos livres de vibração para o WO_4

A banda localizada em $924,5 \text{ cm}^{-1}$ está associada ao modo de estiramento simétrico do W-O. As bandas situadas em $830,0 \text{ cm}^{-1}$ e $793,0 \text{ cm}^{-1}$ correspondem aos modos de estiramento assimétrico dos oxigênios na ligação O-W-

4. Resultados e Discussão

O. As bandas observadas em $340,0\text{ cm}^{-1}$ e $332,4\text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas com os modos de flexão assimétrica e simétrica do O-W-O respectivamente. A banda em $189,6\text{ cm}^{-1}$ corresponde ao estiramento do Ba-O, enquanto que o modo de flexão do Ba-O foi observado em $149,5\text{ cm}^{-1}$. Modos livres do WO_4 foram detectados em $100,3\text{ cm}^{-1}$ e $84,0\text{ cm}^{-1}$.

De acordo com os dados da literatura todos os modos Raman observados para os pós BaWO_4 obtidos neste trabalho são característicos de uma estrutura tetragonal [57, 58, 59, 60]. Não foram verificadas diferenças significativas entre os espectros dos pós de BaWO_4 padrão e os sintetizados com PVP e EG.

Segundo a literatura, os espectros Raman são capazes de prever a ordem estrutural a curto alcance dos materiais [60, 61]. Portanto, a obtenção dos modos de espectroscopia Raman bem definidos, indicam que os pós de BaWO_4 processados em HM, são ordenados a curto alcance [12, 30, 59, 63].

4.4 - Espectroscopia no Infravermelho

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada para identificar as unidades estruturais dos pós de tungstato de bário, com base nas frequências vibracionais das moléculas e para verificar a presença de matéria orgânica nos sistemas proveniente dos agentes poliméricos utilizados na síntese, assim como as espécies químicas presentes. O espectro vibracional de um sólido é determinado principalmente pelas forças das ligações cátion-oxigênio e pelas interações vibracionais entre os grupos coordenados [64].

As figuras 4.4.1, 4.4.2 e 4.4.3 exibem os espectros de infravermelho localizado entre 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} para os pós de BaWO_4 sintetizados sem agente polimérico, e em diferentes concentrações de PVP e EG e processados no sistema HM por 3 min em $140\text{ }^\circ\text{C}$.

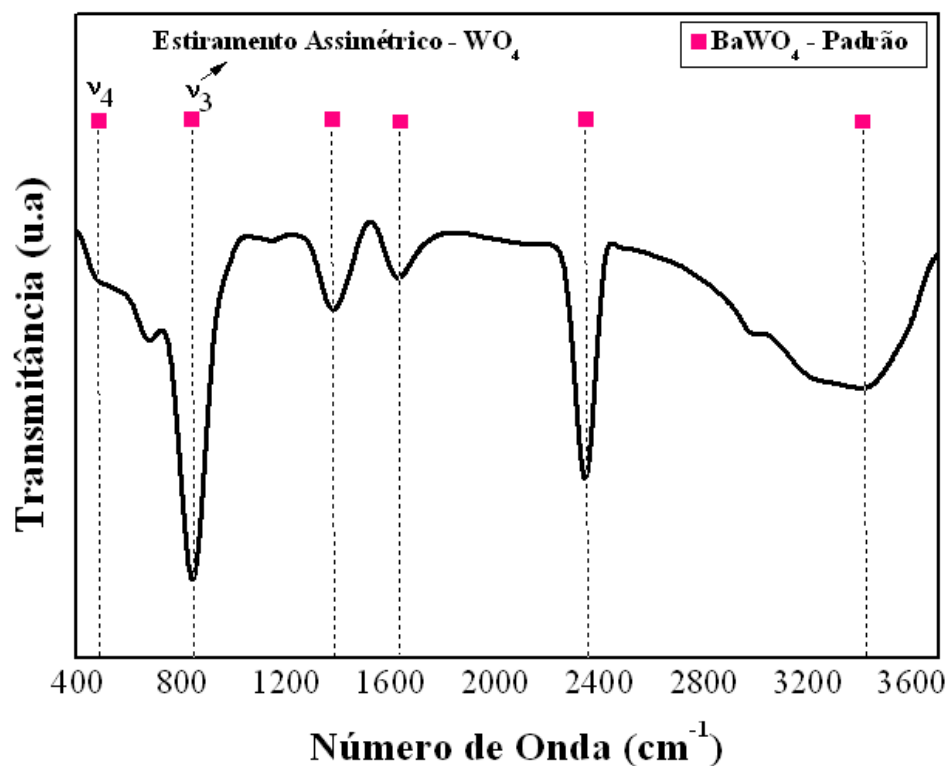


Figura 4.4.1 - Espectro de infravermelho para o pó de BaWO_4 padrão, processados a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min em HM.

4. Resultados e Discussão

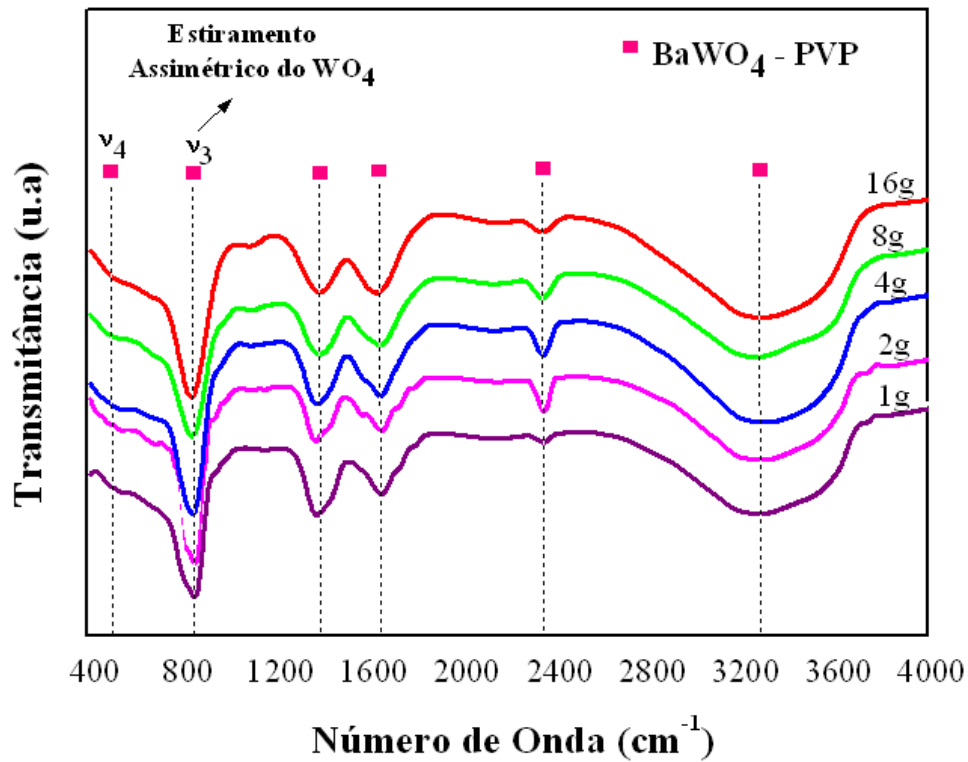


Figura 4.4.2 - Espectro de infravermelho para os pós de BaWO₄ sintetizados com diferentes concentrações de PVP, processados a 140 °C por 30 min em HM.

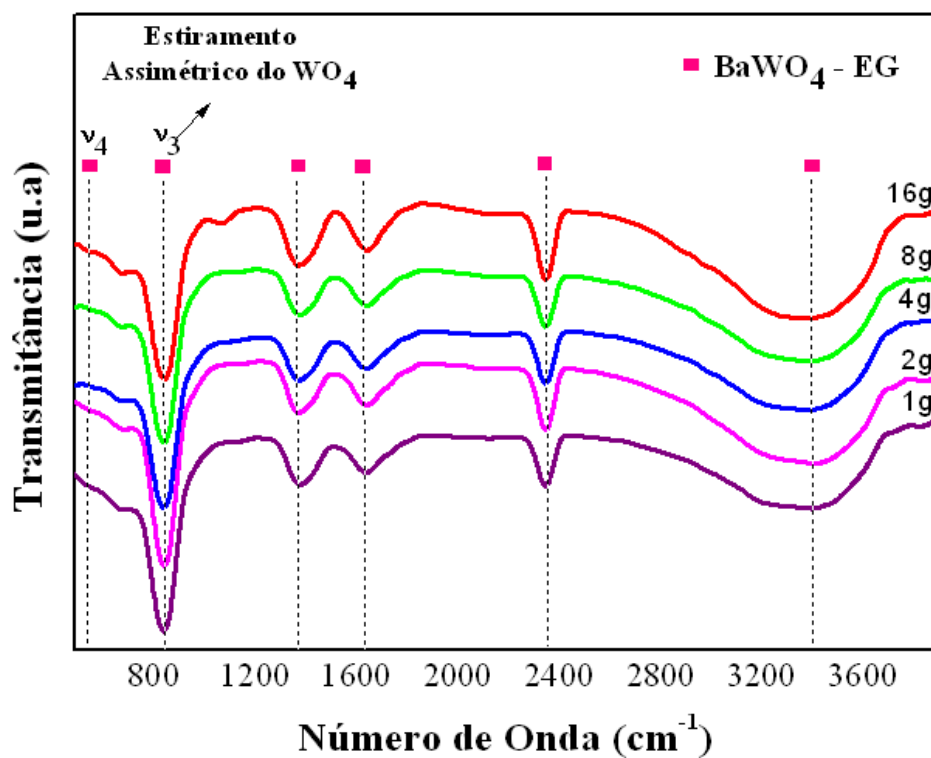


Figura 4.4.3 - Espectro de infravermelho para os pós de BaWO₄ sintetizados com diferentes concentrações de EG, processados a 140 °C por 30 min em HM.

4. Resultados e Discussão

De acordo com a literatura somente os modos vibracionais internos $F_2(\nu_3$ e $\nu_4)$ são modos ativos na região do infravermelho, que correspondem a estiramentos e torções, respectivamente [12].

A partir dos resultados de infravermelho (valores aproximados para todos os pós), observa-se presença de duas bandas de absorção, uma na região de 850 cm^{-1} e outra em 450 cm^{-1} aproximadamente, que são características para os tungstatos com estrutura tetragonal do tipo scheelita. As bandas situadas na região de 850 cm^{-1} e 440 cm^{-1} são atribuídas ao modo de estiramento $F_2(\nu_3)$, que estão relacionadas ao estiramento assimétrico do grupo tetraédrico W-O [12, 30, 65].

Em todos os espectros de infravermelho foram verificadas outras bandas de absorção (valores aproximados para todos os pós), causadas pela presença de CO_2 e água na atmosfera e/ou a presença de resíduos orgânicos provenientes do EG e PVP utilizado na síntese. A banda verificada em 2348 pode ser associada ao modo de estiramento assimétrico do $\nu(\text{CO})$. A ampla banda de absorção observada a 3399 cm^{-1} e as bandas observadas em 1626 cm^{-1} e 1555 cm^{-1} correspondem às vibrações do estiramento e deformação angular da água absorvida [66-68].

A Tabela 4.4.1 exhibe os modos vibracionais encontrados para os pós de BaWO_4 (valores aproximados), e as suas atribuições correspondentes:

Tabela 4.4.1 - Modos vibracionais e as suas atribuições.

Modos Vibracionais (cm^{-1})	Atribuição
3399, 1626 e 1555	$\nu_s(\text{H}_2\text{O})$, $\nu_{as}(\text{H}_2\text{O})$ e $\delta_{as}(\text{H}_2\text{O})$
2348	$\nu_{as}(\text{O}=\text{C}=\text{O})$
850	$\nu_{as}(\text{WO}_4)$
440	$\delta_{as}(\text{WO}_4)$

Não foram verificadas diferenças significativas entre os espectros dos pós de BaWO_4 padrão e os sintetizados com PVP e EG.

4.5 - Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível- UV-vis:

Foram realizadas medidas de espectroscopia de UV–Vis no modo de refletância difusa para determinar o “gap” dos pós de BaWO₄ em função das diferentes concentrações dos agentes poliméricos utilizados na síntese, e da resposta e intensidade da emissão fotoluminescente. Os dados de refletância foram convertidos para absorvância, obtendo-se então um gráfico de absorvância *versus* energia (eV).

Os valores do “gap” óptico foram calculados experimentalmente extrapolando a região linear da curva, segundo o método Wood e Tauc [69]. Segundo esses autores, a energia do “band gap” óptico está relacionada com absorção e com a energia dos fótons, sendo representada pela seguinte equação:

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_{\text{gap}})^n \quad (4.5.1)$$

Onde α é a absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência, e E_{gap} é o “gap” óptico.

O n na equação corresponde à constante associada aos diferentes tipos de transição eletrônica. Segundo SCZANCOSKI e colaboradores [65], a transição eletrônica para as “scheelitas”, é direta e permitida, possuindo o valor de n igual a 0,5.

De acordo com a literatura, a energia de “gap” óptico está associada com o grau de ordem e desordem estrutural dos materiais à média distância. Essa relação (ordem/desordem) provoca diferentes densidades de defeitos no material, que resulta em diferentes distribuições de níveis intermediários de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) [70].

Os materiais mais cristalinos apresentam um maior grau de organização à média distância, quando comparados com materiais menos cristalinos (com mais defeitos estruturais), conseqüentemente esses materiais apresentam elevado valor de energia de “gap” óptico, devido apresentarem menos níveis intermediários de energia entre a BV e BC, resultando num maior intervalo de energia. Sendo, necessário nesse sistema um maior conteúdo energético para ocorrer as transições eletrônicas. Diferentes dos materiais mais desordenados, já

4. Resultados e Discussão

que os mesmos apresentam um maior número de níveis intermediários, e com isso, o intervalo entre as bandas se torna menor e conseqüentemente é necessário menos energia para ocorrer as transições eletrônicas [10, 30]. Essa relação de defeitos e energia de “gap” óptico pode ser visualizada na Figura 4.5.1 para dois tipos de materiais com diferentes organizações estruturais.

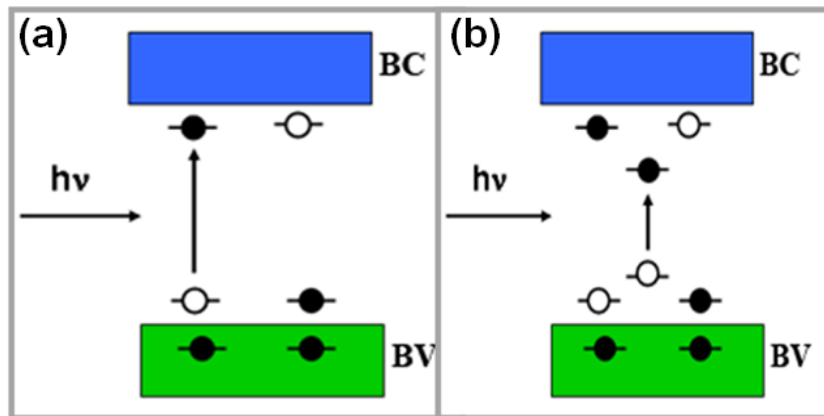


Figura 4.5.1 – “Band gap” para materiais com diferentes defeitos estruturais: (a) níveis rasos; (b) níveis profundos [10].

As Figuras 4.5.2, 4.5.3(a), (b), (c), (d) e (e), e 4.5.4(a), (b), (c), (d) e (e), exibem os espectros de absorvância no UV – vis para os pós de BaWO₄.

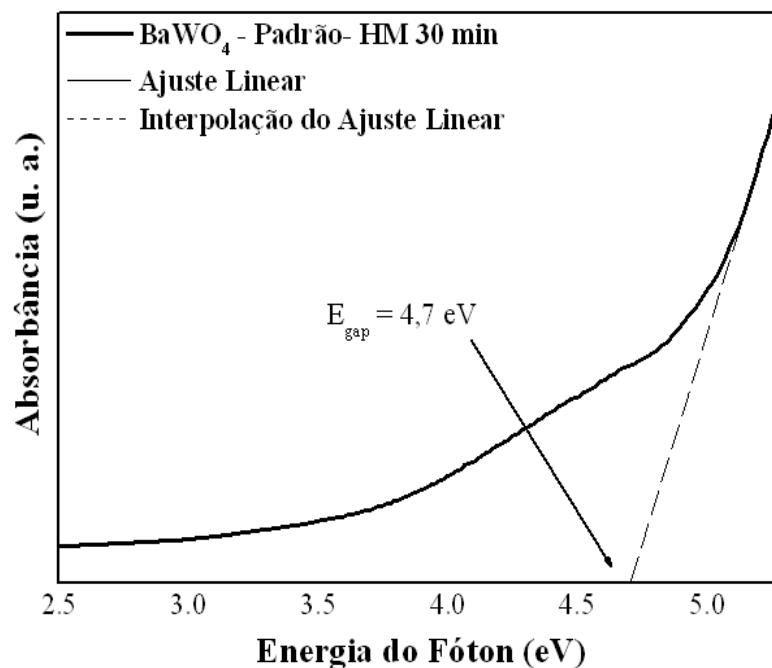


Figura 4.5.2 - Espectro de absorvância no UV – vis para o pó de BaWO₄ - Padrão.

4. Resultados e Discussão

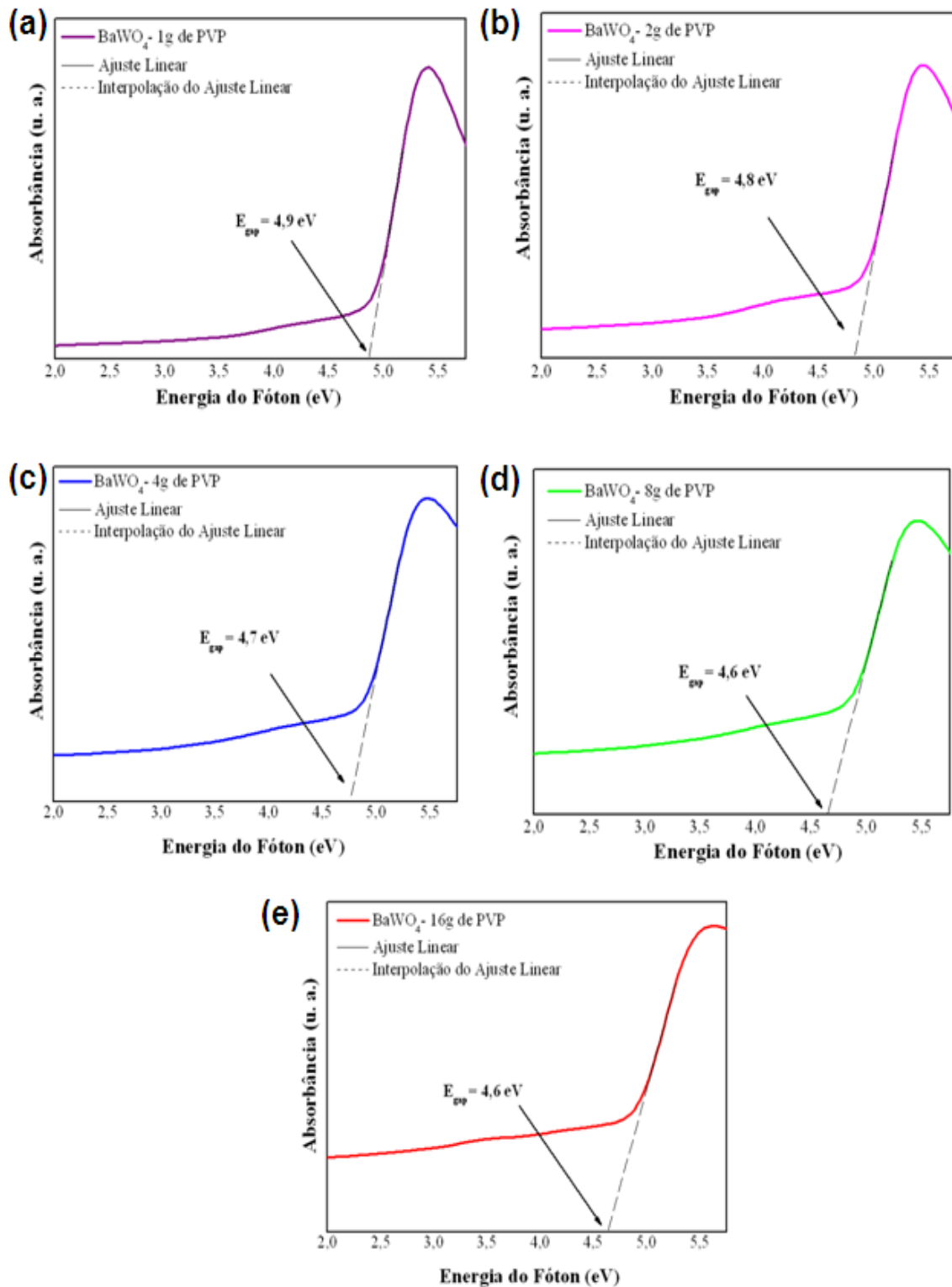


Figura 4.5.3 - Espectro de absorvância no UV – vis para os pós de BaWO₄ sintetizados com: (a)1 g , (b)2 g, (c)4 g, (d)8 g e (e) 16 g de PVP.

4. Resultados e Discussão

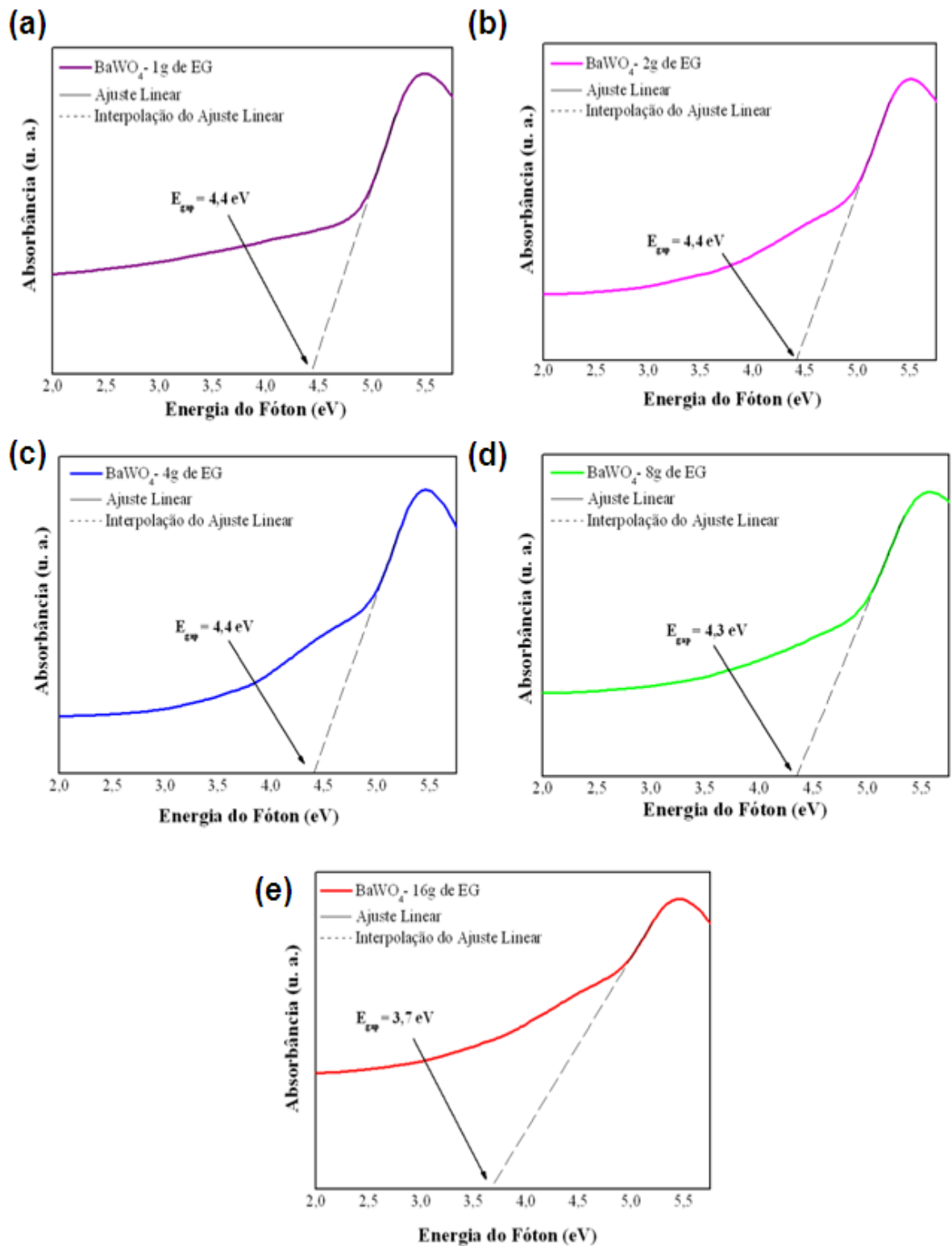


Figura 4.5.4 - Espectro de absorvância no UV – vis para os pós de BaWO₄ sintetizados com: (a)1 g , (b)2 g, (c)4 g, (d)8 g e (e) 16 g de EG.

4. Resultados e Discussão

O valor do “gap” óptico para o BaWO₄ padrão (Fig. 4.5.2), foi de 4,71 eV. Esse valor está de acordo com os valores de “gap” óptico encontrado para esses materiais [12, 21, 30].

Para os pós sintetizados na presença dos agentes poliméricos, são observadas diferenças nos valores de E_{gap} à medida que a concentração dos mesmos aumenta no meio reacional. Esses valores encontram-se resumidos na Tabela 4.5.1.

Tabela 4.5.1 - Valores da energia do “band gap” óptico para os pós de BaWO₄ obtido por síntese química de co-precipitação na presença de diferentes concentrações de PVP e EG, processados em HM em 140 °C por 30 min.

Massas de PVP e EG (g)	E_{gap} PVP (eV)	E_{gap} EG (eV)
1	4,9	4,4
2	4,8	4,4
4	4,7	4,4
8	4,6	4,3
16	4,6	3,7

Para o pó sintetizado com 1g de PVP, observa-se que o mesmo apresenta valor de E_{gap} maior que o tungstato de bário padrão (0g). Diferente do BaWO₄ sintetizado com 1g de EG, onde o mesmo apresenta E_{gap} menor. Essas diferenças nos valores do “gap” estão relacionadas com as diferentes densidades de defeitos que os agentes poliméricos proporcionam no meio reacional.

Para os pós sintetizados com PVP, observa-se que à medida que aumenta a concentração desse polímero no meio reacional, ocorre um decréscimo nos valores de “gap”, indicando que a densidade de defeitos nesse sistema está aumentando. O mesmo ocorre para os pós sintetizados com EG, à medida que a concentração de etilenoglicol aumenta no meio reacional, o valor da energia de “gap” diminui, de 4,4 para 3,7 eV.

4. Resultados e Discussão

Essas relações de ordem e desordem estrutural observadas para os pós de BaWO_4 processados em HM, se devem às interações dos “clusters” de Ba-O, W-O, e dos agentes poliméricos com as micro-ondas. Essas interações resultam em distorções nos ângulos e comprimentos das ligações, ou seja, em diferentes graus de defeitos, que resultaram em diferentes distribuições de níveis intermediários de energia entre a BV e BC [30, 52].

A Figura 4.5.6 exibe as possíveis distorções nos “clusters” de $[\text{WO}_4]$ e $[\text{BaO}_8]$.

As interações mais importantes, ou seja, as interações que influenciará significativamente na resposta do “gap” são as que ocorrem nos “clusters” de tungstato, já que as transições eletrônicas ocorrem dentro desse grupo tetraédrico [12, 30, 65].

Essas relações de distorções nos ângulos e comprimento das ligações para o WO_4 e BaO_8 , foram discutidas na seção 4.1, e esses valores estão contidos nas Tabelas 4.1.3 e 4.1.4 .

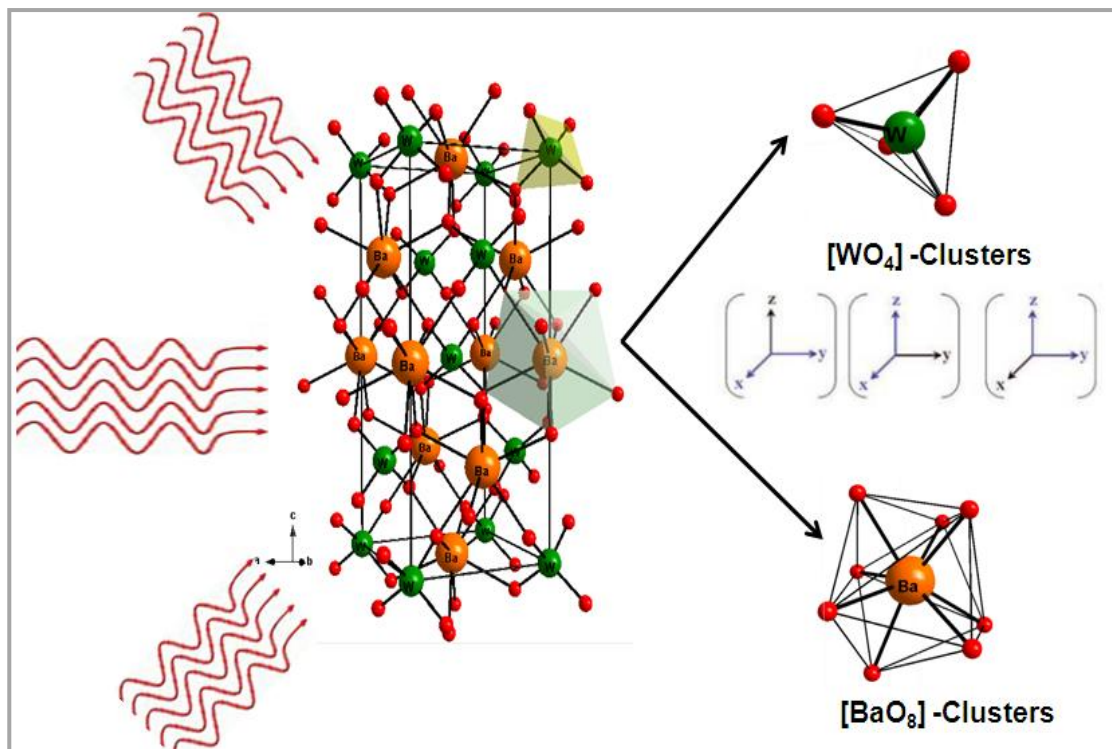


Figura 4.5.5 - Possíveis distorções nos “clusters” de $[\text{WO}_4]$ e $[\text{BaO}_8]$ [65].

4. Resultados e Discussão

A partir dos resultados deste trabalho e os reportados na literatura, pode-se dizer que a E_{gap} está relacionada com o método de preparação, forma do material (filme ou pó), morfologia da partícula, concentração e tipo do agente polimérico utilizado na síntese e o tempo de processamento. Todos esses fatores resultam em diferentes defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio, distorções nas ligações), que são capazes de promover a formação de estados intermediários de energia dentro do “band gap”. Possivelmente as diferenças verificadas no E_{gap} para os pós de tungstato de bário podem estar associadas a esses fatores [12, 21, 30, 65].

A fim de verificarmos melhor essa influência a Tabela 4.5.1 exibe comparações realizadas entre os valores de “gap” com diferentes métodos de obtenção do BaWO_4 (HM e HC), e com diferentes tempos de processamento.

Tabela 4.5.2 - Comparação entre os valores de “gap” para os pós de BaWO_4 sintetizados por HC e HM com diferentes tempos de processamento.

Método	Forma	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Valor de E_{gap} (eV)	Referência
HC	Pó	6	140	4,9	[21]
HC	Pó	24	140	4,9	[21]
HC	Pó	48	140	4,8	[21]
HM	Pó	6	140	4,7	[21]
HM	Pó	24	140	4,6	[21]
HM	Pó	48	140	4,8	[21]

HC- Hidrotérmico Convencional, HM- Hidrotérmico de micro-ondas.

Diante desses valores verifica-se que o método de obtenção, assim como tempo de processamento, são fatores que influenciam em diferentes organizações estruturais, e conseqüentemente na resposta final do “gap”, como também na resposta fotoluminescente, a qual será discutida no tópico adiante (4.6). Provavelmente esses fatores influenciaram nos diferentes valores de “gap” para os pós de BaWO_4 sintetizados neste trabalho.

4.6 - Fotoluminescência

A fotoluminescência é uma técnica utilizada para obter informações sobre a estrutura eletrônica e sobre o grau de organização estrutural (defeitos) em curto e médio alcance para os materiais. Estes defeitos podem favorecer a formação de estados intermediários entre a BV e BC, criando assim condições para haver a fotoluminescência a temperatura ambiente [70].

Foi realizado um estudo do comportamento óptico dos pós de BaWO_4 a partir das medidas de emissão fotoluminescente, de acordo com as diferentes concentrações dos agentes poliméricos utilizados na síntese.

As Figuras 4.6.1 e 4.6.2 exibem os espectros de FL para os pós de BaWO_4 sintetizados sem e com a presença dos agentes poliméricos em diferentes concentrações, processados em HM a 140°C por 30 min.

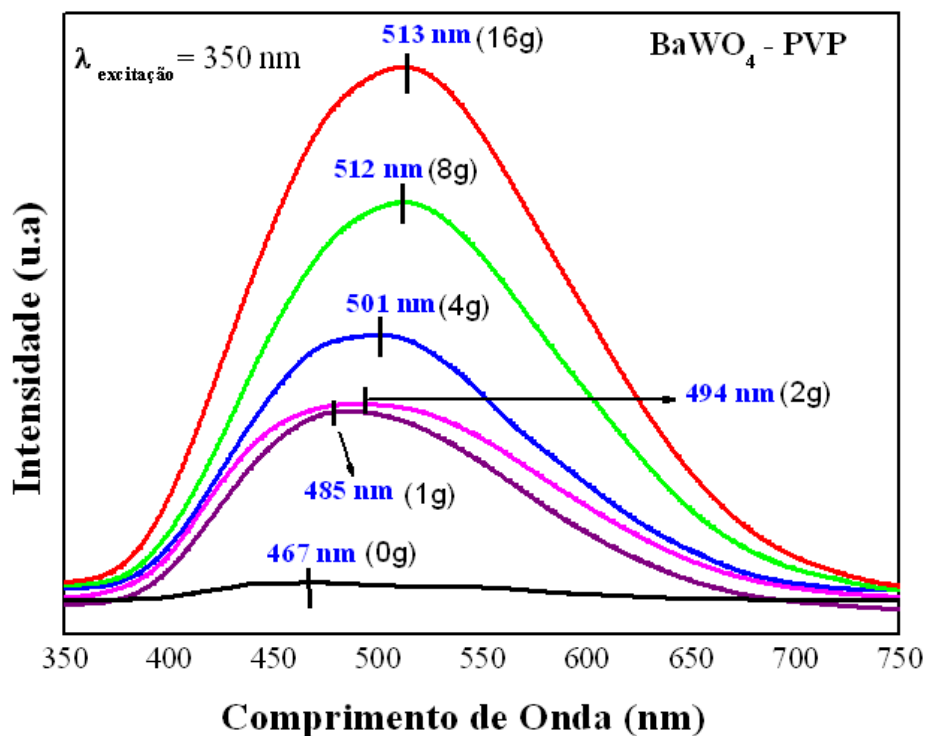


Figura 4.6.1 - Espectro de FL para os pós de BaWO_4 sintetizados com PVP e processados no sistema HM a 140°C por 30 min.

4. Resultados e Discussão

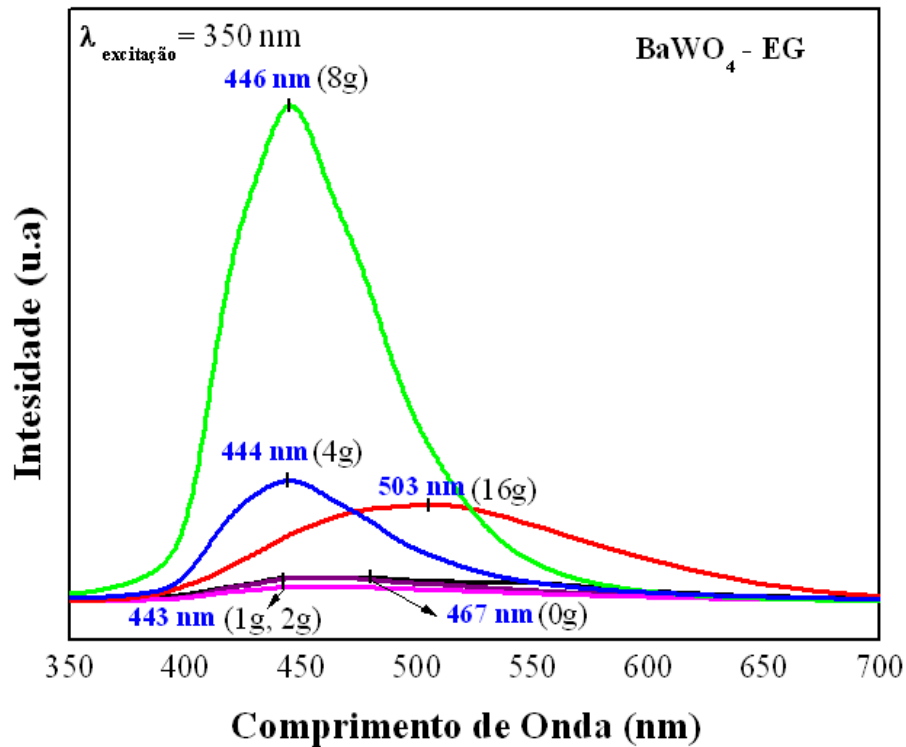


Figura 4.6.2 - Espectro de FL para os pós de BaWO₄ sintetizados com EG e processados no sistema HM a 140 °C por 30 min.

Os espectros de FL exibiram bandas largas, cobrindo uma grande área do espectro eletromagnético, indicando que no processo de emissão fotoluminescente existe a participação de vários níveis intermediários de energia, sendo um processo de multifóton, ou seja, um processo em que o relaxamento ocorre por vários níveis eletrônicos [28, 63].

Os máximos de emissão de FL para todos os materiais ocorreram na região do azul e verde do espectro eletromagnético, estando esses dados de acordo com a literatura [70-74].

Observa-se nos espectros (Fig. 4.6.1 e 4.6.2) que à medida que a concentração dos agentes poliméricos foi modificada nas sínteses, houve variações na resposta luminescente (intensidade e região de intensidade máxima), que são atribuídas aos tipos de defeitos, assim como às diferentes densidades de defeitos, característicos para cada material, que são resultantes das condições reacionais.

4. Resultados e Discussão

Para as amostras sintetizadas com PVP, à medida que a concentração desse polímero aumentou no meio reacional a intensidade da FL aumentou. As emissões para os pós de BaWO₄ ocorreram na região de comprimento de onda de 513 nm – 467 nm, onde as amostras com maior quantidade de agente polimérico (8 e 16 g), se deslocaram para a região de maior comprimento de onda no espectro visível (região do verde). Já as amostras sintetizadas com EG, os espectros de FL não seguiram um padrão na intensidade fotoluminescente, quando comparado com as quantidades de etilenoglicol. Mas, observou-se um deslocamento dos picos de intensidade máxima para a região do verde (443 nm – 503 nm), à medida que se adicionou EG no meio reacional. A amostra com 8 g de EG apresentou maior intensidade fotoluminescente.

As Intensidades e as regiões de intensidade máxima da FL estão relacionadas com o grau de defeitos estruturais que o material apresenta, que resulta em diferentes processos de transferência eletrônica, devido às diferentes distribuições dos níveis intermediários de energia entre a BV e BC. Para os pós de BaWO₄ sintetizados neste trabalho, essa relação de ordem e desordem são resultantes do tipo e concentração do agente polimérico utilizado nas sínteses, assim como também, estão relacionadas com as interações da energia de micro-ondas com o grupo tetraédrico [WO₄]. As interações desses grupos com a radiação de micro-ondas promovem a formação de defeitos, e/ou distorções nesses tetraedros, e conseqüentemente em mudanças nas quantidades dos níveis de energia no “band gap”, como foi discutido no tópico 4.5 [30,65].

As Tabelas 4.6.1 e 4.6.2 simplificam essa relação, onde a mesma exhibe os valores de “gap” para os pós sintetizados com PVP e EG e as suas respectivas regiões de intensidade máxima.

4. Resultados e Discussão

Tabela 4.6.1 - Valores da energia do “band gap” e das respectivas emissões luminescentes para os pós de BaWO₄ sintetizados com PVP e processados em HM em 140 °C por 30 min.

Massa de PVP (g)	E _{gap} PVP (eV)	Região de Int. máxima da FL (nm)
1	4,9	485
2	4,8	494
4	4,7	501
8	4,6	512
16	4,6	513

Tabela 4.6.2 - Valores da energia do “band gap” e das respectivas emissões luminescentes para os pós de BaWO₄ sintetizados com EG e processados em HM em 140 °C por 30 min.

Massa de EG (g)	E _{gap} EG (eV)	Região de Int. máxima da FL (nm)
1	4,4	443
2	4,4	443
4	4,4	444
8	4,3	446
16	3,7	503

A partir das tabelas observa-se que a região de intensidade máxima da FL dependeu do valor do “gap” óptico. À medida que a energia de “gap” para os pós sintetizados com PVP e com EG diminui, o sistema necessita de menos energia para realizar as transições eletrônicas, e com isso as emissões fotoluminescentes ocorrem nas regiões de menor energia do espectro eletromagnético.

4. Resultados e Discussão

A Figura 4.6.3 exibe um modelo proposto, no qual aborda as transições eletrônicas entre os níveis intermediários de energia dentro do “band gap” para os BaWO_4 mais e menos organizados estruturalmente com as suas possíveis respostas fotoluminescentes. Para os tungstatos, as transferências eletrônicas ocorrem dentro do grupo tetraédrico WO_4 , onde a banda de valência (BV) é formada pelos orbitais 2p do oxigênio e a banda de condução (BC) é formada pelos orbitais 5d do tungstênio [12, 65].

A Figura 46.3 ilustra dois materiais com diferentes defeitos estruturais: um mais desordenado, e outro com menos defeitos estruturais. O mais organizado apresenta menos níveis intermediários de energia e conseqüentemente um maior valor de E_{gap} , ocorrendo a emissão fotoluminescente na região do azul no espectro eletromagnético, região de maior energia (menor comprimento de onda). Já para um sistema menos organizado, as emissões fotoluminescentes ocorrem na região de menor energia no espectro, já que o mesmo apresenta um menor valor de E_{gap} , no qual será necessário um menor conteúdo energético para ocorrer as transições eletrônicas.

Para os pós sintetizados com PVP, o valor do E_{gap} diminui de 4,86 eV para 4,64 eV, e a emissão fotoluminescente variou de 485 nm à 513nm (região de menor energia). O mesmo aconteceu com os pós sintetizados com EG, o valor do E_{gap} variou de 4,42 eV à 3,65 eV e a emissão da FL variou de acordo com os conteúdos energéticos, de 443 nm – 503 nm.

Os dados apresentados para os valores de “gap” e as respostas luminescentes estão coerentes, indicando que a partir dos valores de energia do “gap” é possível prevermos o comportamento fotoluminescente dos materiais.

4. Resultados e Discussão

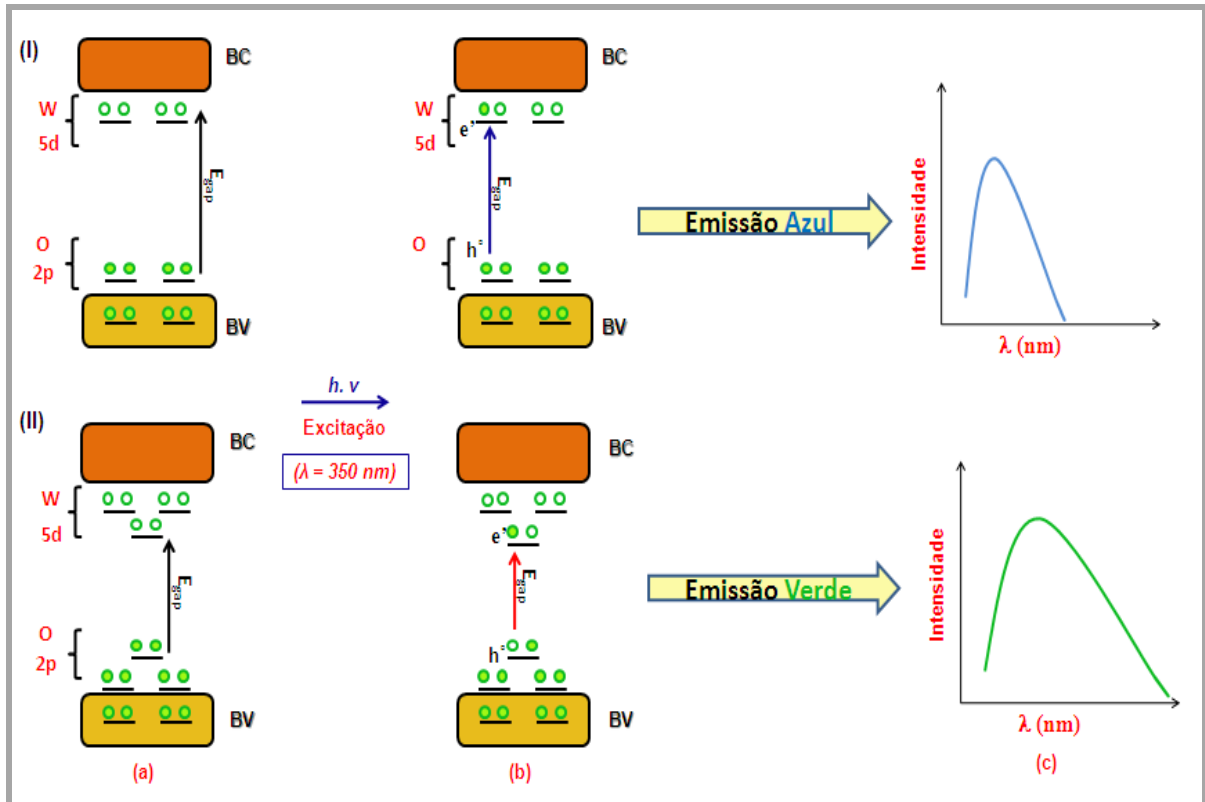


Figura 4.6.3 - Modelo proposto com os níveis de energia intermediários (WO₄ - estados do oxigênio 2p e tungstênio 5d) dentro do “band gap” para dois tipos de materiais com diferentes organizações estruturais: (I) mais organizado, (II) menos organizado: (a) Antes da excitação, (b) Processo de excitação, (c) Após excitação e emissão fotoluminescente [10].

4.7 - Microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG)

A determinação das características morfológicas dos pós de BaWO_4 foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

As primeiras imagens são referentes aos pós de BaWO_4 padrão (sintetizado sem agente polimérico).

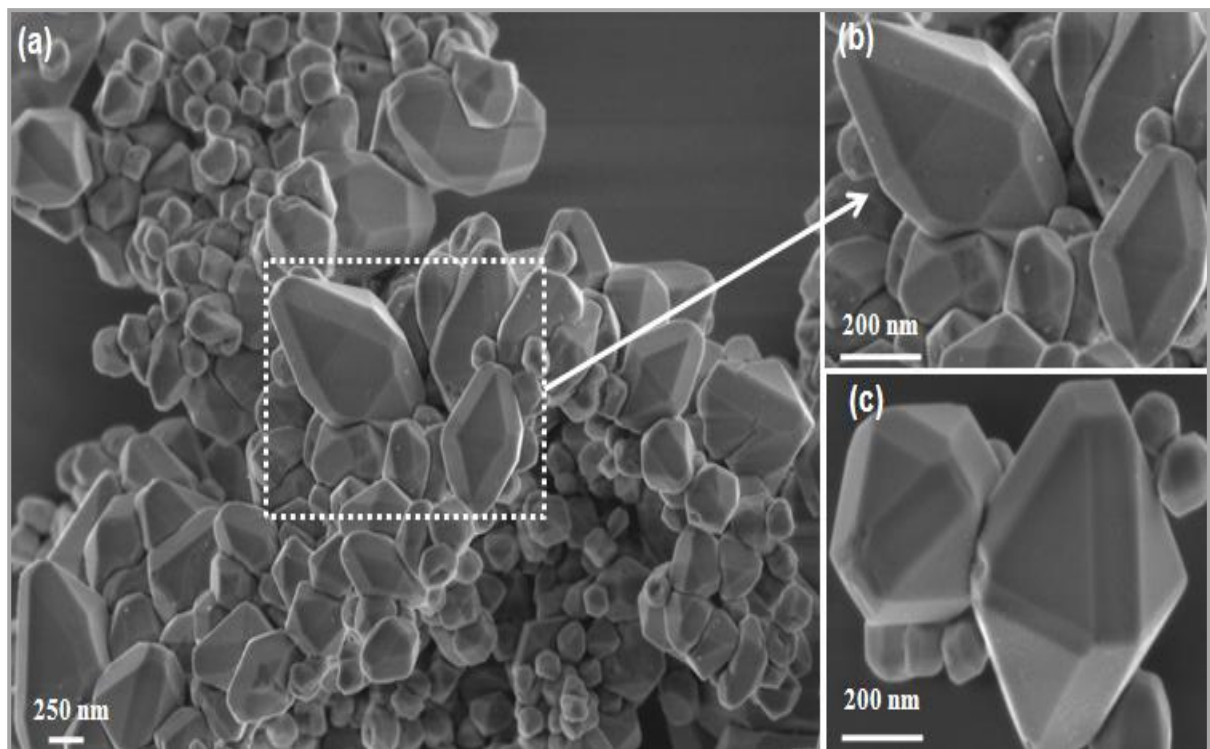


Figura 4.7.1 - Micrografias de MEV-FEG para o pó de BaWO_4 sintetizado sem agente polimérico, processados em 140 °C por 30 min em HM.

A partir das imagens observa-se que houve a formação de partículas de forma bastante aglomerada, com a morfologia de micro-octaedros, estando essa morfologia de acordo com a reportada na literatura [12, 21, 30, 65, 76].

Observa-se também que houve a formação dessas partículas com variados tamanhos; pequenos e grandes micro-octaedros, onde os pequenos micro-octaedros encontraram-se de forma predominante.

A morfologia nesse sistema foi influenciada principalmente pelo tipo de processamento, já que um sistema aquecido pelas micro-ondas, o aquecimento

4. Resultados e Discussão

ocorre de maneira rápida (interação da fase líquida e das partículas dispersas com as micro-ondas). Esse aquecimento resulta num rápido aumento das taxas de colisões entre as pequenas partículas, e esses choques contribuem para o crescimento das mesmas, evidenciados pela formação de micro-octaedros maiores, assim como contribui para a sua aglomeração [77, 78]. Outro fator que contribui para a aglomeração foi a presença da base (NH_4OH) no meio reacional, já que a mesma acelerou a taxa de co-precipitação, que conseqüentemente resultou na aglomeração das partículas.

A partir de uma comparação com os pós de BaWO_4 processados pelo sistema hidrotérmico de micro-ondas e os obtidos por outras técnicas, percebe-se que os pós obtidos por HM apresentam menos defeitos de superfície, assim como, apresentam-se de forma mais facetada.

A Figura 4.7.2 exhibe uma comparação entre os octaedros obtidos neste trabalho e outro octaedro de BaWO_4 obtido na literatura [79].

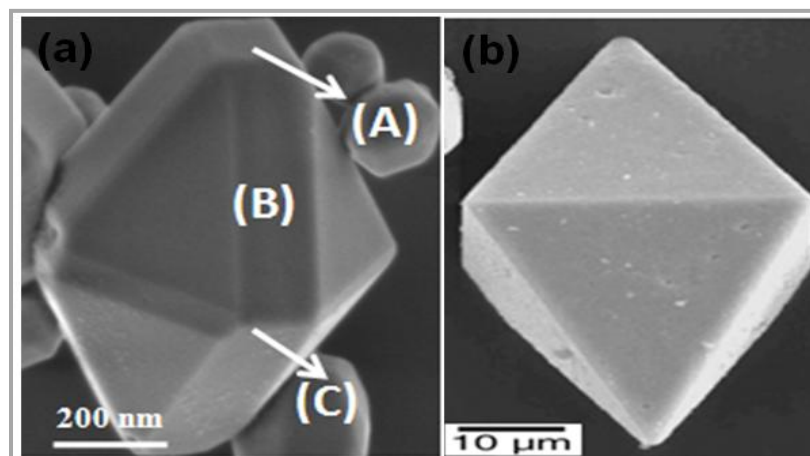


Figura 4.7.2 - Micrografias de MEV-FEG: (a) octaedro de BaWO_4 obtido por HM (b) octaedro de BaWO_4 obtido por dissolução de sais [79].

AFANASIELF [79] obteve os pós de tungstato de bário a partir da síntese química de dissolução de sais, com temperatura de tratamento que variou de 210 - 550 °C, e um tempo de síntese de 12h. Comparando as morfologias obtidas por esse autor e as obtidas neste trabalho, observa-se que por intermédio da síntese

4. Resultados e Discussão

por micro-ondas é possível a obtenção de partículas com morfologia mais complexa, ou seja, com um maior número de faces ao longo dos planos cristalográficos, (100), (010), (100), estando essa morfologia mais próxima do modelo de octaedro, apresentado por esse autor, exibido na Fig. 4.7.3.

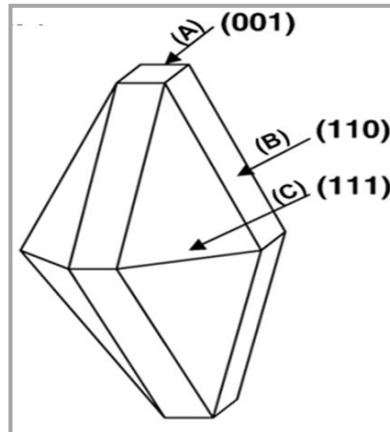


Figura 4.7.3 - Modelo de um octaedro com seus planos cristalográficos indicados [79].

A Figura 4.7.4 exhibe as micrografias referentes aos pós de BaWO_4 sintetizados com diferentes concentrações de PVP.

Esse sistema sofreu influência de dois fatores: tipo de processamento (micro-ondas) e efeitos dos agentes poliméricos no meio reacional. Esses efeitos são evidenciados pelas mudanças observadas na morfologia desses materiais, quando comparados com os pós de BaWO_4 padrão, onde o mesmo sofreu apenas os efeitos das radiações de micro-ondas.

A medida que a concentração de PVP no meio reacional aumenta, observa-se uma evolução no crescimento dessas partículas, onde esse crescimento é preferencial na direção cristalográfica [001]. Para os pós sintetizados com 16 g de PVP, o crescimento nessa direção é mais evidente. Esse crescimento preferencial é resultante dos efeitos do agente polimérico na superfície das partículas [30].

4. Resultados e Discussão

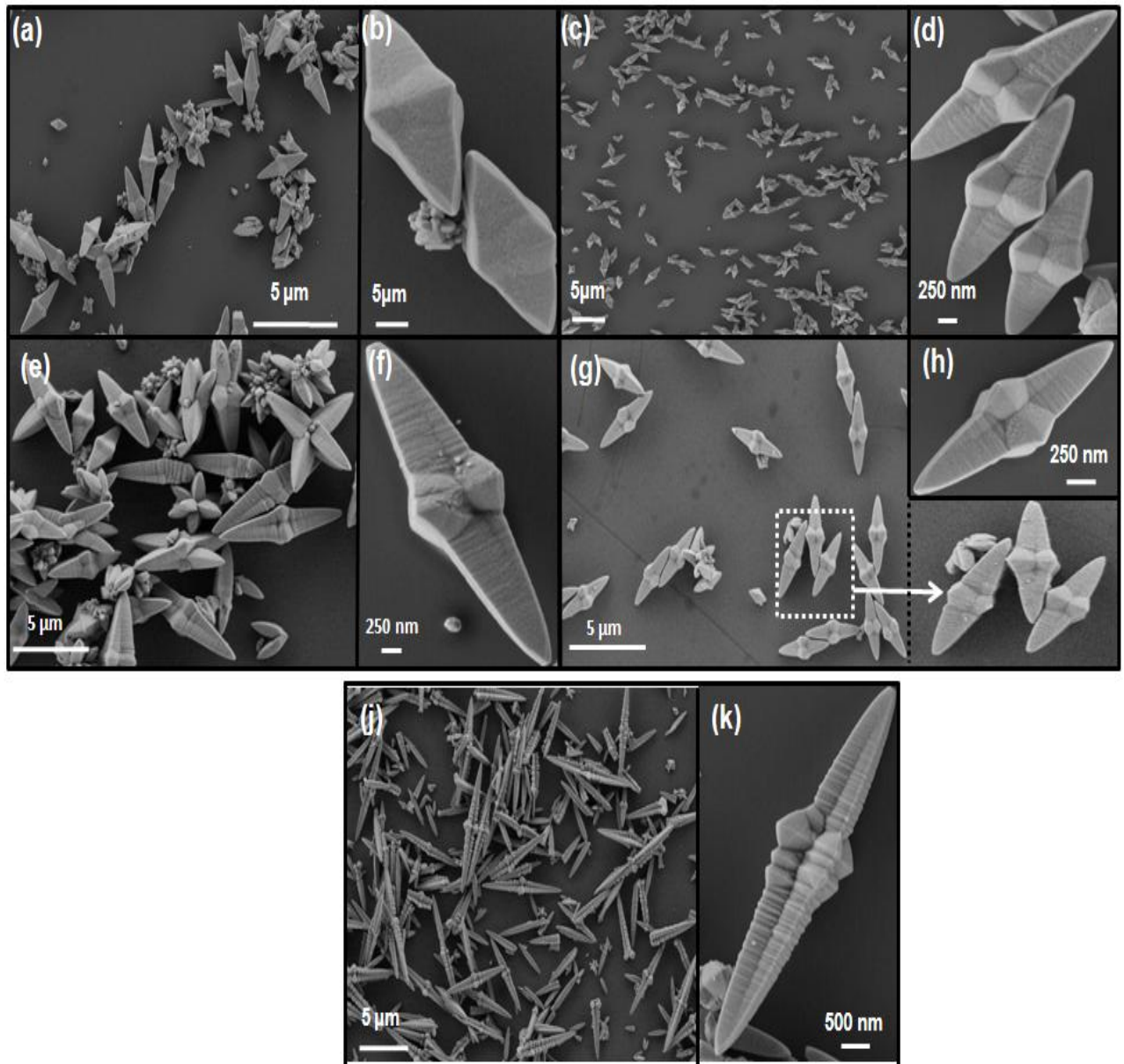


Figura 4.7.4 - Micrografias de MEV-FEG para os pós de BaWO₄ sintetizados com PVP e processados em 140 °C por 30 min em HM , [(a) e (b) 1 g ; (c) e (d) 2 g; (e) e (f) 4 g; (g), (h) e (i) 8 g; (j) e (k) 16 g de PVP .

4. Resultados e Discussão

As próximas micrografias (Figura 4.7.5) são referentes aos pós de BaWO_4 sintetizados com etilenoglicol.

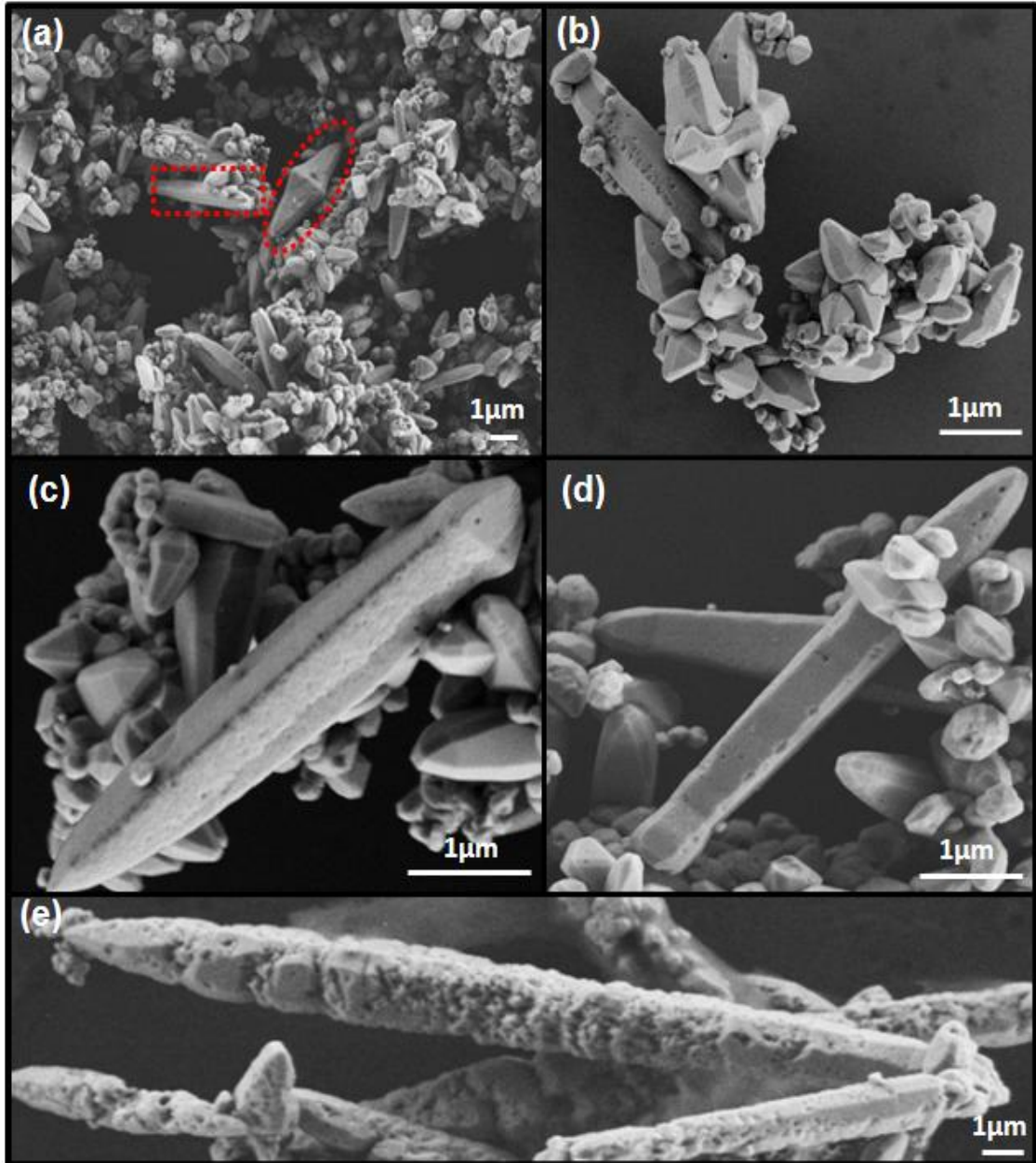


Figura 4.7.5 - Micrografias de MEV-FEG para os pós de BaWO_4 sintetizados em diferentes concentrações de EG: (a) 1 g ; (b) 2 g ; (c) 4 g ; (d) 8 g ; (e) 16 g, processados em 140 °C por 30 min em HM.

4. Resultados e Discussão

Observa-se que as morfologias obtidas com EG são diferentes das formas obtidas para os pós de BaWO₄ sintetizados com PVP. A partir da primeira imagem (EG-1g), observa-se a formação das partículas de maneira bastante aglomerada e com 3 tipos distintos de morfologia; pequenos e grandes micro-octaedros e partículas na forma de palitos. Os micro-octaedros menores encontram-se de forma predominante, onde os mesmos são semelhantes aos encontrados para os pós de tungstato bário padrão. Os micro-octaedros maiores e as partículas em forma de palitos encontram-se destacadas na Figura 4.7.5(a).

Observa-se a partir das micrografias (Figura 4.7.5(b), (c), (d) e (e)) que à medida que se aumenta a concentração de EG no meio reacional a morfologia das partículas se diferencia.

O mecanismo de agregação das partículas nesse sistema, ocorre de maneira semelhante aos pós sintetizados com PVP, já que as mesmas crescem preferencialmente na direção cristalográfica [001], à medida que a concentração de EG aumenta no meio reacional. Após o processo de agregação essas partículas sofrem coalescência que também ocorrem com direção preferencial. Esse crescimento preferencial é mais evidente para as partículas sintetizadas com 4, 8 e 16g, onde a morfologia na forma de palitos é predominante.

Observa-se também para essas partículas (16 g de EG), a presença de defeitos de superfície (poros), onde os mesmos são consequência da adsorção de EG nas superfícies das partículas, e acoplamento com as radiações de micro-ondas, onde esse agente se aquece e provoca esses defeitos superficiais nas partículas.

4.7.1 - Distribuição do tamanho de partícula do BaWO₄

Um estudo na evolução do crescimento dessas partículas de acordo com as mudanças de concentração dos agentes poliméricos no meio reacional foi realizado, a partir de uma análise da distribuição do tamanho médio das partículas (altura).

As micrografias obtidas através das medidas de MEV-FEG também foram utilizadas para estimar a distribuição do tamanho médio das partículas de BaWO₄, a partir da contagem de cerca de 100 partículas. Foram montados

4. Resultados e Discussão

histogramas relacionando as quantidades de partículas (%), com a média do tamanho das mesmas (μm). Para a contagem das partículas foi utilizado o programa Gimp – versão 2.6 [80].

As primeiras contagens são referentes aos pós de tungstato de bário padrão, onde foi realizada a média de distribuição em altura e largura para esses materiais, conforme a Figura 4.7.6.

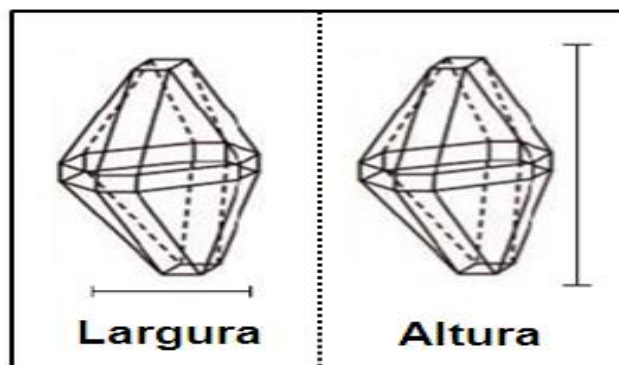


Figura 4.7.6 - Medidas em largura e altura para os micro-octaedros [30].

As Figuras 4.7.7(a) e (b) ilustram a distribuição média das partículas (altura e largura) para o BaWO_4 padrão, processado a $140\text{ }^\circ\text{C}$ em sistema HM por 30 min.

A Figura 4.7.7(a) ilustra a distribuição média da altura das partículas no intervalo de $0,25 - 3,75\ \mu\text{m}$ para os pós BaWO_4 padrão. Nesta figura, 73% das partículas com morfologia octaédrica apresentaram uma altura média de $0,75 - 2,25\ \mu\text{m}$. A figura 4.7.7(b) exibe a distribuição média em largura para essas partículas, onde as mesmas apresentaram largura na faixa de $0,25\ \mu\text{m}$ a $3,25\ \mu\text{m}$. Verificou-se que aproximadamente 72% das partículas apresentam largura média de $0,75-1,75\ \mu\text{m}$.

4. Resultados e Discussão

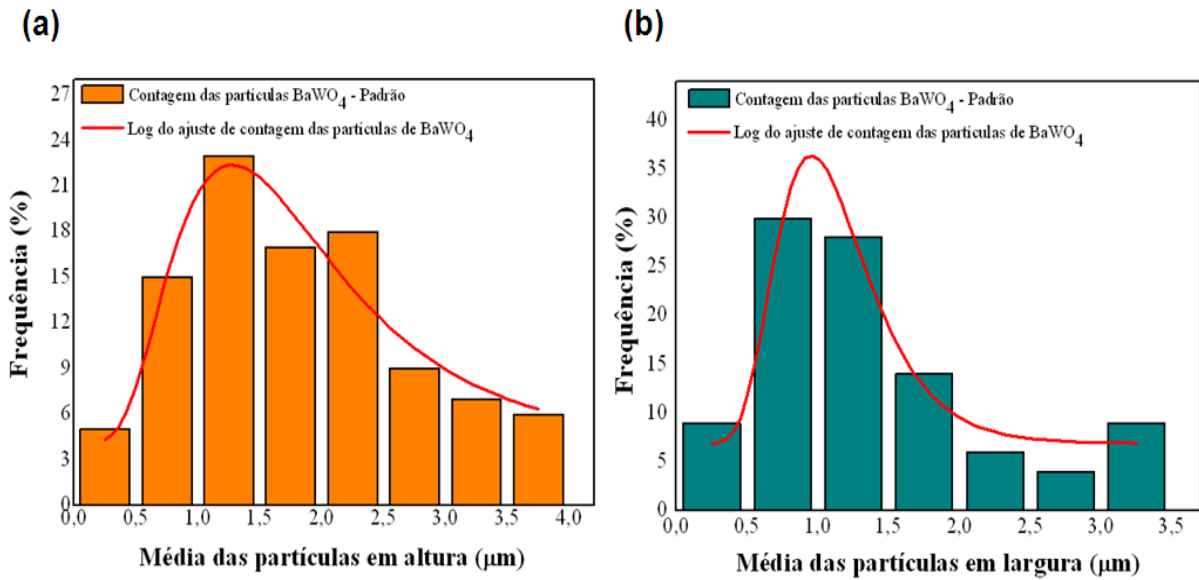


Figura 4.7.7 - Média das partículas e distribuição por (a) altura e (b) largura para o BaWO₄ padrão processado a 140 °C em sistema HM por 30 min.

Para os pós sintetizados com PVP e EG foi realizada as contagens somente para a distribuição em altura das partículas, devido às dificuldades relacionadas no processo de medida da largura para essas partículas (presença de imperfeições nessa região).

Para esses sistemas observou-se que à medida que a concentração dos agentes poliméricos aumentou no meio reacional, ocorreu uma evolução no crescimento das partículas, na direção cristalográfica [001].

A Figura 4.7.8 exibe a distribuição média das partículas (altura) para o BaWO₄ sintetizado com PVP em diferentes concentrações, processado a 140 °C em sistema HM por 30 min.

4. Resultados e Discussão

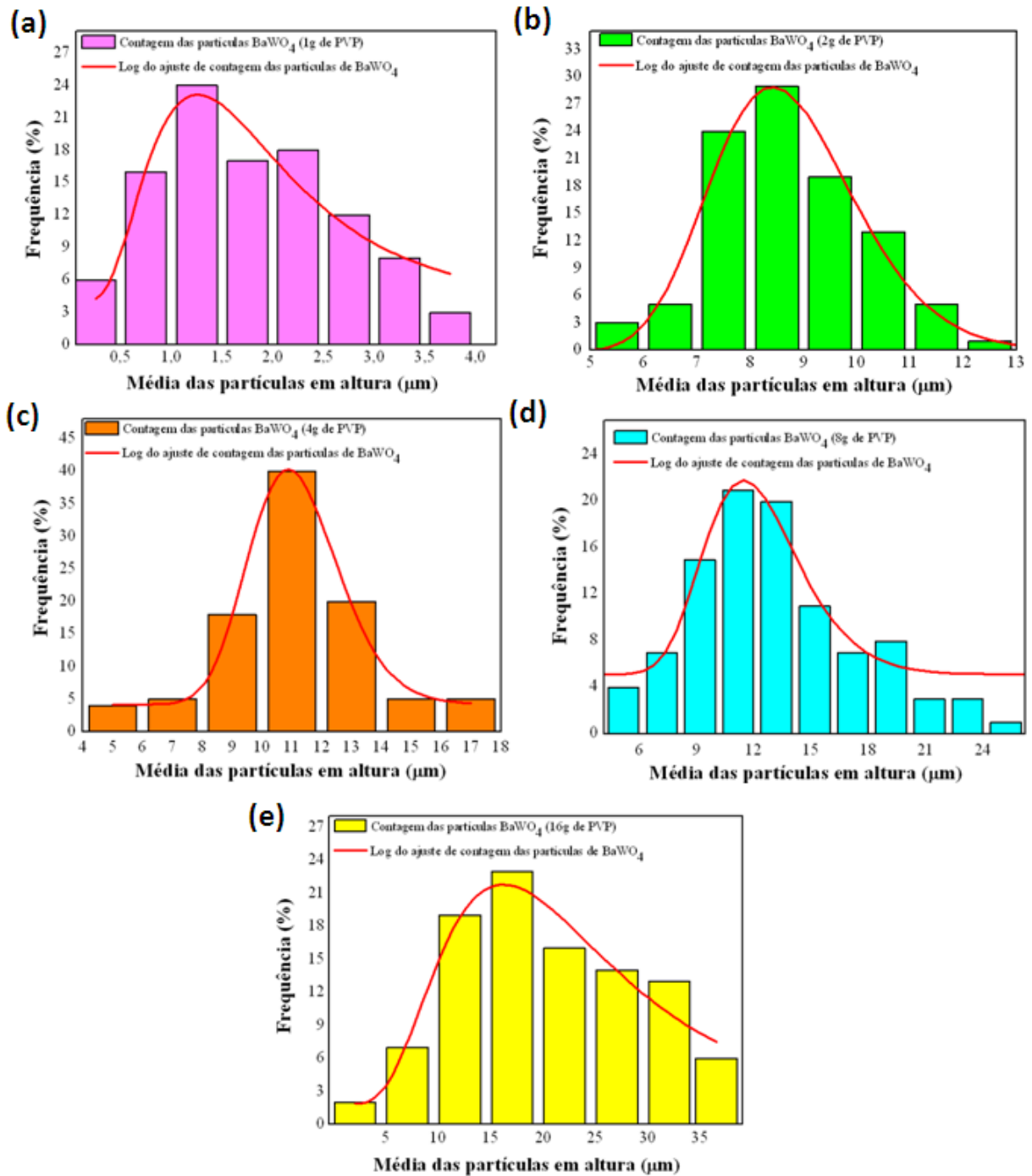


Figura 4.7.8 - Média das partículas e distribuição por altura para os pós de BaWO₄ processado a 140 °C em sistema HM por 30 min, sintetizado com: (a) 1 g; (b) 2 g; (c) 4 g; (d) 8 g e (e) 16 g de PVP.

4. Resultados e Discussão

As partículas sintetizadas com 1 g de PVP apresentaram uma distribuição média em altura num intervalo de 0,75 – 2,25 μm , onde 75% dessas partículas apresentaram altura média de 0,25 – 3,75 μm . Já as partículas sintetizadas com 2 g, apresentaram tamanho médio de partículas maiores, com faixa de 5,5 – 12,5 μm . Nesse sistema 85% das partículas apresentaram altura média no intervalo de 7,5 – 10,5 μm .

Os pós sintetizados com 4 e 8 g de PVP exibiram uma distribuição na faixa de 5,0 – 17,0 μm e 5,0 – 25,0 μm , respectivamente. Onde 78% das partículas obtidas com 4g do agente polimérico apresentaram altura média em torno de 9,0 – 13,0 μm , e as obtidas com 8 g, apresentaram 67% das partículas com altura no intervalo de 9,0 – 15,0 μm . Já as partículas sintetizadas com 16 g de PVP apresentaram distribuição média em altura na faixa de 2,5 – 37,0 μm , onde 85% das partículas desse sistema apresentaram altura média entre 12,5 – 32,5 μm .

Os histogramas referentes aos pós de BaWO_4 sintetizado com EG em diferentes concentrações são exibidos na Figura 4.7.9.

4. Resultados e Discussão

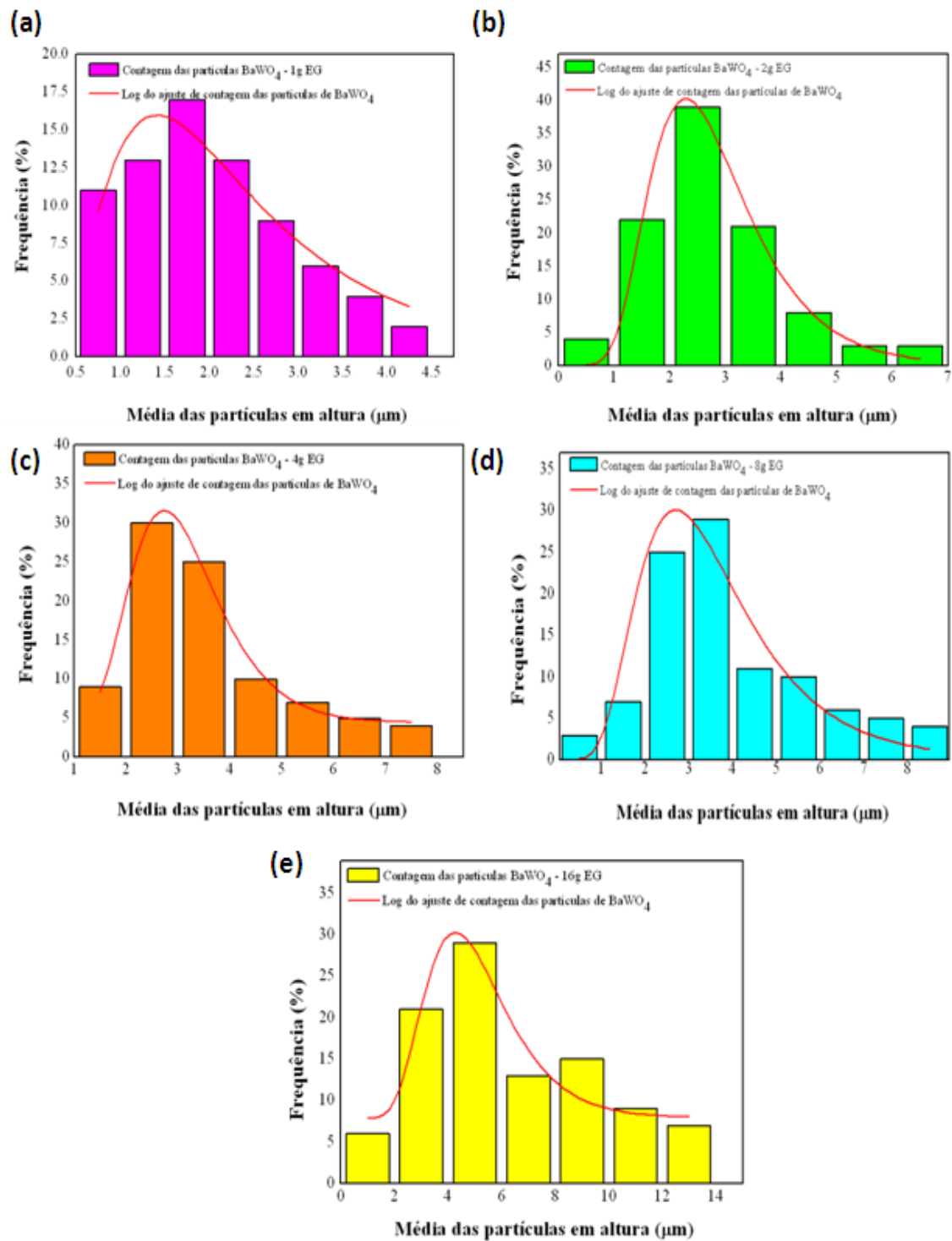


Figura 4.7.9 - Média das partículas e distribuição por altura para os pós de BaWO₄ processado a 140 °C em sistema HM por 30 min, sintetizado com: (a) 1 g; (b) 2 g; (c) 4 g; (d) 8 g e (e) 16 g de EG.

4. Resultados e Discussão

As partículas sintetizadas com 1 g de EG apresentaram distribuição média em altura num intervalo de 0,75 – 4,25 μm , onde 63% dessas partículas apresentaram altura média de 0,75 – 2,75 μm . Já as partículas sintetizadas com 2 g, 4 g e 8 g apresentaram tamanho médio de partículas na faixa de 0,5 – 6,5 μm , 1,5 – 7,5 μm e 0,5 – 8,5 μm , respectivamente. Nesse sistema 82% das partículas sintetizadas com 2 g apresentaram altura média no intervalo de 1,5 – 3,5 μm . 74% das partículas obtidas com 4 g têm a média em altura em torno de 1,5 - 4,5 μm , e 81% das sintetizadas com 8 g, apresentam altura na faixa de 2,5 – 5,5 μm . Os pós sintetizados com 16 g exibiram uma distribuição na faixa de 1,0 – 13,0 μm , onde 78% apresentaram altura média entre 3,0 – 13,0 μm .

A média de distribuições em altura para as partículas sintetizadas com PVP e EG encontram-se resumidas nas Tabelas 4.7.1 e 4.7.2.

Tabela 4.7.1 - Média em altura para as partículas sintetizadas com PVP.

Massa de PVP (g)	Freqüência das partículas (%)	Intervalo da altura (μm)
1	75	0,25-3,75
2	85	5,5-12,5
4	78	9,0-13,0
8	67	9,0-15,0
16	85	12,5-32,5

4. Resultados e Discussão**Tabela 4.7.2** - Média em altura para as partículas sintetizadas com EG.

Massa de EG (g)	Freqüência das partículas (%)	Intervalo da altura (μm)
1	63	0,75-2,75
2	82	1,5-3,5
4	74	1,5-4,5
8	75	2,5-5,5
16	78	3,0-9,0

As diferentes distribuições em altura para as partículas (Tabelas 4.7.1 e 4.7.2.) se devem aos efeitos provocados pela influência da radiação de micro-ondas, assim como também do tipo e concentração dos agentes poliméricos utilizados no meio reacional, que influenciaram nos mecanismos de agregação das partículas. Provavelmente estes fatores são variáveis importantes, que são capazes de influenciar no processo de crescimento e, conseqüentemente, na distribuição média de tamanho das partículas (altura) dos pós de BaWO₄.

4. Resultados e Discussão

4.7.2- Mecanismo de crescimento das partículas de BaWO_4

A partir das micrografias de FEG e contagem de partículas foi possível desenvolver um mecanismo de crescimento envolvendo os dois tipos de sistemas, os sintetizados com PVP e com EG, (Figura 4.7.10).

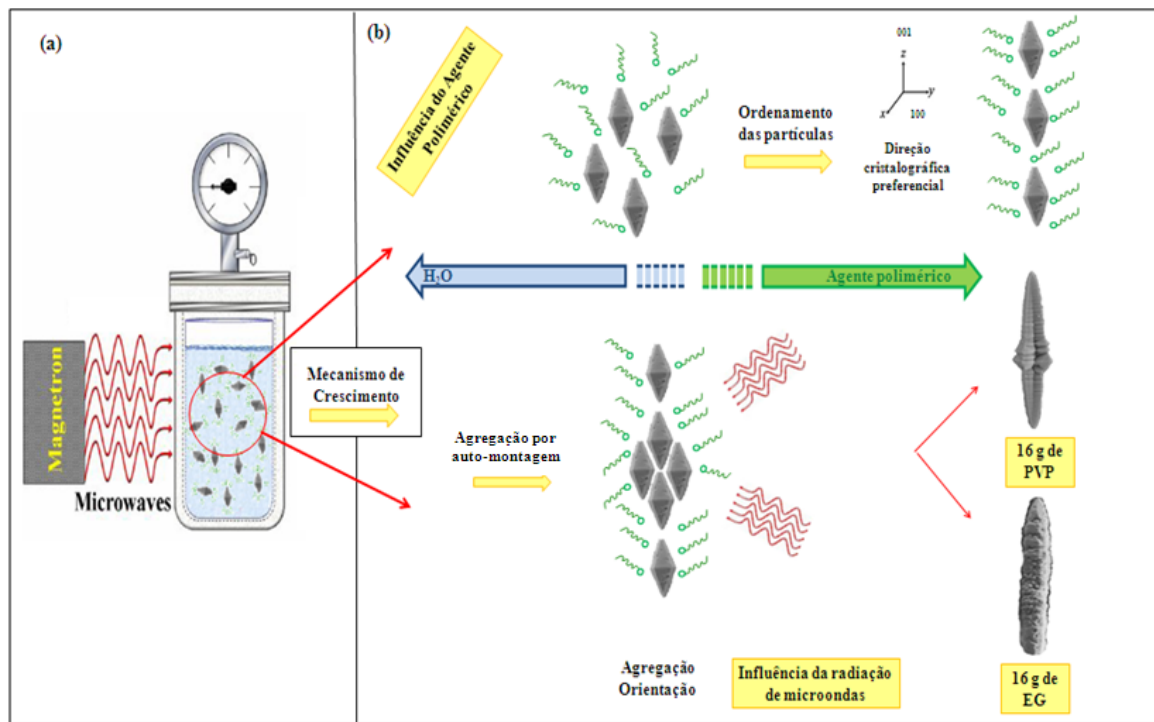


Figura 4.7.10 - Mecanismo de crescimento para os pós de BaWO_4 na presença de EG e PVP.

O crescimento das partículas nesse sistema foi influenciado por dois fatores: radiação de micro-ondas e agentes poliméricos.

A radiação micro-ondas é capaz de promover um aumento efetivo nas taxas de colisões entre as pequenas partículas, como foi discutido anteriormente, e essas colisões contribuem para o crescimento do cristal de BaWO_4 , e o surgimento de novas faces nesses octaedros [77, 78].

De acordo com as micrografias e com média de distribuições em altura para os pós de BaWO_4 , observou-se um crescimento preferencial na direção [001] para os micro-octaedros, onde essa preferência também é resultado das diferentes energias de superfície em cada face do cristal. Esta direção de crescimento [001]

4. Resultados e Discussão

pode estar relacionada com a redução da energia de superfície, com o objetivo de minimizar alta energia da área das faces dos micro-octaédros [81].

Outro fator que influenciou no crescimento preferencial das partículas nessa direção, foi o processo de adsorção dos agentes poliméricos (EG e PVP) na superfície das partículas. Esses agentes bloqueiam a agregação dos “clusters” em certas direções cristalográficas, ou seja, a sua adsorção na superfície das partículas impede o processo de aglomeração das mesmas, devido aos efeitos estéricos que esses agentes favorecem. Como consequência, este mecanismo contribuiu para a coalescência dos micro-octaédros de BaWO_4 de forma organizada, numa mesma direção cristalográfica, resultando no crescimento das partículas [82- 86], como pode ser visualizada na Figura 4.7.10.

De acordo com as condições reacionais, são proporcionadas diferentes interações entre os agentes poliméricos e as partículas, que resulta em diferentes morfologias (Figuras 4.7.1, 4.7.4 e 4.7.5) e conseqüentemente em diferentes densidades de defeitos, como foi verificado pelas medidas de “gap”, discutidas na seção 4.5.

Para uma melhor compreensão e elucidação destes resultados, serão realizados cálculos teóricos, a fim de compreender a influência das energias, assim como a influência dos agentes poliméricos nos mecanismos de crescimento das partículas.

5. CONCLUSÃO

- Os pós de BaWO₄ com estrutura do tipo “scheelita” foram obtidos pelo método de co-precipitação seguido do tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas;
- Os padrões de difração de raios X e os espectros Raman, mostraram que os pós de BaWO₄ estão altamente ordenados em longa e curta distância;
- A partir das espectroscopias FT-Raman e FT-IR, foi possível identificar as vibrações referentes aos modos de estiramento simétrico e assimétrico (respectivamente), característicos para o grupo (WO₄);
- Os espectros de UV-Vis e as emissões fotoluminescentes indicaram a presença de níveis intermediários de energia dentro do “band gap” dos materiais;
- De acordo com as condições de síntese os materiais apresentaram diferentes graus de organização estrutural (média distância), e conseqüentemente apresentaram diferentes respostas ópticas;
- Foram verificadas emissões fotoluminescentes na região do azul e verde no espectro para os pós de BaWO₄, onde as regiões de intensidades máximas da FL dependeram dos valores de E_{gap} (energia necessária para excitação);
- As regiões de intensidade máximas, assim como as intensidades da FL, são atribuídas ao tipo de defeitos, assim como as diferentes densidades de defeitos, característicos para cada material, que são resultantes das condições reacionais;
- As análises de MEV-FEG indicaram a presença de micro-octaedros com variados tamanhos e de forma bastante aglomerada, onde as

5. Conclusão

características morfológicas foram modificadas de acordo com as condições de síntese;

- O tipo de aquecimento do sistema (micro-ondas) e a presença dos agentes poliméricos no meio reacional influenciaram no tamanho e morfologia das partículas;

- Ocorreu o crescimento preferencial das partículas na direção cristalográfica [001], resultante das interações entre os agentes poliméricos e das partículas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - SILVA, I. F. *Espectroscopia de Fotoluminescência*. Campinas. Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/PI.pdf>>. Acessado em 10/07/2010.
- [2] -http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectro_de_Fraunhofer. Acessado em 10/07/2010.
- [3] - CAMARGO, A. S. S.; SIMONETI, J. A.; DAVOLOS, M. R. “Investigação de Er³⁺ nos dois sítios cristalográficos de Gd₂SiO₅ através da fotoluminescência resolvida no tempo”. *Quim. Nova*, **23**, 6, 2000.
- [4] - SMITH, W. F. *Princípios de Cinética e Engenharia de Materiais*. 3ª ed. McGraw-Hill, Portugal, 1998.
- [5] - SOLEDADE, L. E. B., *Fotoluminescência de SrTiO₃, Dopado com Al, Y, Cr, V e Nb*. São Carlos, Programa de Pós-graduação em Química – UFSCar, 2003. Tese de Doutorado, 140f.
- [6] - DEICHMANN, V. A. F., *Comportamento de íons Eu (III) Ligado Poli(bipiridil – alt – 1,4-dihexiloxi-benzeno)dil, e em misturas com poli(vinilcarbazol)*. Curitiba, Programa de Pós-graduação em Química – UFPR, 2005. Dissertação de mestrado, 123f.
- [7] - <http://www.energyofbrazil.com/portal/publicacao/engine.wsp?tmp.area=464&tmp.texto=104>>. Acessado em 12/07/2010.
- [8] - <http://www.diaadia.pr.gov.br/tpendrive/modules/mylinks/viewcat.php?cid=0&letter=M&min=450&orderby=titleA&show=10>. Acessado em 13/07/2010.
- [9] - SKOOG, A. D., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. *Princípios de análise instrumental*, 5ª ed. Bookman, Porto Alegre, 2002.
- [10] - PARSEKIAN, V. L., *Estudo teórico e experimental da propriedade fotoluminescente das perovskitas srtio₃ e SrZrO₃ com ordem e desordem estrutural*. São Carlos, Programa de Pós-graduação em ciência e engenharia de materiais – UFSCar, 2008. Tese de Doutorado, 132f.
- [11] - LUCENA, P. R. de; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; LÁZARO, S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. dos, *Cerâmica* **50**, 2004, 138-144.
- [12] - TRANQUILIN, R. L., *Estudo das propriedades micro estruturais e ópticas do BaMoO₄ processado em hidrotermal assistido por microondas*. Bauru, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais – UNESP - “Julio Mesquita Filho”, 2008. Dissertação de mestrado, 72f.
- [13] – SCZANCOSKI J.C.; CAVALCANTE, L.S.; JOYA, M.R.; VARELA J.A.; PIZANI, P.S.; LONGO, E. “SrMoO₄ powders processed in microwave- hydrothermal: Synthesis, characterization and optical properties”. *Chem. Eng. J.* **140**, 2008, 632.

6. Referência Bibliográfica

- [14] - BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C.; "Luminescent Materials". Springer-Verlag, Berlin, 1994. Cáp. 3, 65-66.
- [15] - KORZHIK, M.V.; PAVLENKO, V.B.; TIMOSCHENKO, T.N.; KATCHANOV, V.A.; SINGOVSKII, A.V.; ANNENKOV, A.N.; LIGUM, V.A.; SOLSKII, I.M.; PEIGNEUX, J.P. *Phys. Status Solidi A*. **154**, 779, 1996.
- [16] - LEONELLI, R.; BREBNER, J.L.; "Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate", *Phys. Rev. B*. **33**, 8649, 1986.
- [17] - PIZANI, P.S.; LEITE, E.R.; PONTES, F.M.; PARIS, E.C.; RANGEL, J.H.; LEE, E.J.H.; LONGO, E.; DELEGA, P.; VARELA, J.A.; "Photoluminescence of disordered ABO₃ perovskites". *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 824, 2000
- [18] - www.dnrm.gov.br/assets/tungstenio.pdf. Acessado em 12/07/2010.
- [19] TIGRINHO, J. Jr., *Superfícies enriquecidas por carbonetos de tungstênio depositados a plasma por arco transferido*. Curitiba, Programa de Pós-graduação em Engenharia, Setor de Tecnologia– UFPR, 2005. Dissertação de mestrado, 75f.
- [20] – http://www.mspc.eng.br/quim1/quim1_074.shtml#hist. Acessado em 14/07/2010.
- [21] - LIMA Jr., L. F. de, *Síntese, processamento em hidrotermal convencional/microondas e propriedades fotoluminescentes dos pós de BaWO₄*. Bauru, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais – UNESP- "Julio Mesquita Filho", 2008. Dissertação de mestrado, 72f.
- [22] - CAMPOS, A. C. *Preparação e Caracterização de pós Cerâmicos de Ca(Mo,W)O₄ obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos*. Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Química – UNESP, 2008. Tese de doutorado, 121f.
- [23] – GE, W.; ZHANG, H.; WANG, J.; LIU, J.; XU, X.; HU, X.; LI, J.; JIANG, M. J. "Growth of large dimension BaWO₄ crystal by the Czochralski method". *Cryst. Growth*, **270**, 2004, 582–588.
- [24] - CHAUHAN, A. K. "Czochralski growth and radiation hardness of BaWO₄ Crystals". *J. Cryst. Growth*. **254**, 2003, 418–422.
- [25] - RAN, D.; XIA, H.; SUN, S.; LING, Z.; GE, W.; ZHANG, H. "Thermal conductivity of BaWO₄ single crystal". *Mater. Sci. Eng., B*. **130**, 2006, 206–209.
- [26] - IVLEVA, L. I.; VORONINA, I. S.; LYKOV, P. A.; BEREZOVSKAYA, L. Y.; OSIKO, V. V. "Growth of optically homogeneous BaWO₄ single crystals for Raman lasers". *J. Cryst. Growth*. **304**, 2007, 108–113.

6. Referência Bibliográfica

- [27] - GE, W. W.; ZHANG, H. J.; WANG, J. Y.; LIU, J. H.; XU, X. G.; HU, X. B., JIANG, M. H.; RAN, D. G.; SUN, S. Q.; XIA, H. R.; BOUGHTON, R. I. "Thermal and mechanical properties of BaWO₄ crystal". *J. Appl. Phys.* **98**, 2005, 013542-013547.
- [28] - LIMA, R. C.; ANICETE-SANTOS, M.; ORHAN, E.; MAURERA, M. A. M. A.; SOUZA, A. G.; PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "Photoluminescent property of mechanically milled BaWO₄ powder". *J. Lumin.* **126**, 2007, 741–746.
- [29] - PONTES, F. M.; MAURERA, M. A. M. A.; SOUZA, A. G.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; MAGNANI, R.; MACHADO, M. A. C.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A. "Preparation, structural and optical characterization of BaWO₄ and PbWO₄ thin films prepared by a chemical route". *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 2003, 3001–3007.
- [30] – CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; LIMA, L. F. Jr.; ESPINOSA, J. W. M.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "Synthesis, Characterization, anisotropic Growth and Photoluminescence of BaWO₄". *Crystal Growth & Design*, **9**, 2009, 1002 -1012.
- [31] – VOLANTE, D. P.; KEYSON, D.; CAVALCANTE, L. S.; SIMÕES, A. Z.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; Pizani, P.S.; SOUZA, A. G. "Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave". *J. of Alloys and Compounds*, **459**, 2008, 537–542.
- [32] - KEYSON, D.; VOLANTE, D. P.; CAVALCANTE, L. S.; SIMÕES, A. Z.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "CuO urchin-nanostructures synthesized from a domestic hydrothermal microwave method". *Mater. Research Bulletin*, **43**, 2008, 771–775.
- [33] - MOURA, A.P. de; Lima, R. C.; Moreira, M.L.; Volanti, D.P.; Espinosa, J.W.M.; Orlandi, M.O.; Pizani, P.S.; Varela, J.A.; Longo, E. "ZnO architectures synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence properties". *Solid State Ionics*, **181**, 2010, 775–780.
- [34] - VOLANTE, D. P.; CAVALCANTE, L. S.; KEYSON, D.; LIMA, R. C.; MOURA, A. P. de; MOREIRA, M. L.; MACÁRIO, L. R.; GODINHO, M.Jr. "Materiais nanoestruturados obtidos por hidrotermal assistida por microondas". *Metalurgia e materiais*. **63**, 2007, 352-3 síntese 57.
- [35] - SCZANCOSKI, 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. of Colloid and Interface Science*, **330**, 2009, 227-236.
- [36] - KINGSTON, H. M. *Introduction to microwave sample preparation: theory and practice*. 1949- (Ed.); L.B. Jassie, 1940- (Ed.). Washington: American Chemical Society, 1988. 263 p. - (ACS Professional Reference Book) ISBN 0-8412-1450-6.

6. Referência Bibliográfica

- [37] – GONG, Q.; QIAN, X.; MA, X.; ZHU, Z. “Large-Scale Fabrication of Novel Hierarchical 3D CaMoO₄ and SrMoO₄ Mesocrystals via a Microemulsion-Mediated Route” *Crystal Growth & Design*, **6**, 2006, 1821 – 1825.
- [38] - XIE, B.; WU, Y.; JIANG, Y.; LI, F.; WU, J.; YUAN, S.; YU, W.; QIAN, J. “Shape-controlled synthesis of BaWO₄ crystals under different surfactants” *J. Cryst. Growth*. **235**, 2002, 283.
- [39] – HE, J.; HAN, M.; SHEN, X.; XU, Z. “Crystal hierarchically splitting in growth of BaWO₄ in positive cat–anionic microemulsion”. *J. Cryst. Growth*, **310**, 2008, 4581-4586.
- [40] – RYU, E.; HUH, Y. “Synthesis of hierarchical self-assembled BaMoO₄ microcrystals” *Bull. Korean Chem. Soc.* **29**, 2008, 503-506.
- [41] - ARANTES, T. M., *Incorporação por via coloidal de nanopartículas sintéticas em polímeros comerciais*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2009, Dissertação de mestrado, 89f.
- [42] - COUTO, G. G. do, *Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono*. Curitiba, Programa de Pós-Graduação em Química- UFPR, 2006, Dissertação de mestrado, 127f.
- [43] – MANIASSO, N. “Ambientes micelares em química analítica”. *Quím. Nova*, **24**, 2001, 87-93.
- [44] – LEI, F.; YAN, B.; CHEN H.-H.; ZHANG, Q.; ZHAO J.-T. “Surfactant-Assisted Hydrothermal Synthesis, Physical Characterization, and Photoluminescence of PbWO₄”. *Crystal Growth & Design*, **9**, 2009, 3730 -3736.
- [45] – LUO, Z.; LI, H.; XIA, J.; ZHU, W.; GUO, J.; ZHANG, B. “Controlled synthesis of different morphologies of BaWO₄ crystals via a surfactant-assisted method” *J. of Crystal Growth* **300**, 2007, 523–529.
- [46] - LUO, Z.; LI, H.; XIA, J.; ZHU, W.; GUO, J.; ZHANG, B. “Synthesis of hierarchical barium tungstate corns and their shape evolution process” *Mater. Lett.* **61**, 2007, 1845–1848.
- [47] - <http://www2.panasonic.com/consumer-electronics/shop/>. Acessado em 15/07/2010.
- [48] - <http://pt.wikipedia.org/wiki/Teflon>. Acessado em 15/07/2010.
- [49] - www.icdd.com/profile/overview.htm . Acessado em 17/07/2010.
- [50] - <http://www.crystalimpact.com/diamond/>. Acessado em 17/07/2010.

6. Referência Bibliográfica

- [51] – BERGERHOFF, G.; BERNDT, M.; BRANDENBURG, K. “Evaluation of crystallographic data with the program DIAMOND”. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* (1996), **101**, 221-225.
- [52] – RAO, K. J.; VAIDHYANATHAN, B.; GANGULI, M.; RAMAKRISHNAN, P. A. “Synthesis of inorganic solids using microwaves”. *Chem. Mater.*, **11**, 1999, 882–895.
- [53] - 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**, 2006, 2016–2027.
- [54] – TAKAI, S.; TOUDA, S.; OIKAWA, K.; MORI, K.; TORII, S.; KAMIYAMA, T.; ESAKA, T. “Powder neutron diffraction study of Ln-substituted PbWO₄ oxide ion conductors” *Solid State Ionics*, **148**, 2002, 123–133.
- [55] - GURMEN, E.; DANIELS, E.; KING, J. S. “The scheelite-type europium molybdate Eu_{0.96}MoO₄” *J. Chem. Phys.* **55**, 1971, 1093–1097.
- [56] - SLEIGHT, A. W. “Accurate cell dimension for ABO₄ molybdates and tungstates”. *Acta Crystallography*, **28**, 1972, 2899.
- [57] - BASIEV, T. T.; SOBOL, A. A.; VORONKO, Y. K.; ZVEREV, P. G. “Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers”. *Opt. Mater.* **15**, 2000, 205-216.
- [58] - JAYARAMAN, A.; WANG, S.Y.; SHARMA, S.K. “High-pressure Raman investigation on CdMoO₄ and pressure-induced phase transformations”. *Phys. Rev.B.* **52**, 1995, 9886.
- [59] – PORTO, S.P.S.; SCOTT, J.F.; “Raman Spectra of CaWO₄, SrWO₄, CaMoO₄, and SrMoO₄” *Phys. Rev.* **157**, 1967, 716.
- [60] – MARQUES, A.P.A.; PICON, F.C.; MELO, D.M.A.; PIZANI, P.S.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A.; LONGO, E. “Effect of the order and disorder of BaMoO₄ powders in photoluminescent properties.” *J. Fluoresc.* **18**, 2008, 51-59.
- [61] – http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_Raman. Acessado em 15/07/2010.
- [62] – FARIA, D. L. A.; SANTOS, L. G. C. “Uma Demonstração sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman” *Química Nova*, **20**, 1997, 319-323.
- [63] – ROSA, I.L.V.; MARQUES, A.P.A.; TANAKA, M.T.S.; MELO, D.M.A.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A. “Synthesis, characterization and photophysical properties of Eu³⁺ doped in BaMoO₄.” *J. Fluoresc.* **18**, 2008, 239-245.

6. Referência Bibliográfica

- [64] - TARTE, P.; RULMONT A.; LIÉGEOIS—DUYCJAERTS M.; CAHAY R.; WINAND J. M. "Vibrational spectroscopy and solid state chemistry", *Solid State Ionics* **42**, (1990) 177-196.
- [65] - SCZANCOSKI, J.C.; BOMIO, M. D. R.; CAVALCANTE, L.S.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; SIU L. M. ; ANDRÉS , J. A. "Morphology and Blue Photoluminescence Emission of PbMoO₄ Processed in Conventional Hydrothermal". *J. Phys. Chem.*, **113**, 2009, 5812–5822.
- [66] – NAKAMOTO, K. *Infrared Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds*, 4th ed.; Wiley: New York, 1996.
- [67] - CLARK, G. M.; DOYLE, W. P. *Spectrochim. Acta* **1966**, 22, 1441–1447.
- [68] - BURCHAM, L. J.; WACHS, I. E. *Spectrochim. Acta, Part A* **1998**, 54, 1355–1368.
- [69] - WOOD D.L.; TAUC, J. "Weak absorption tails in amorphous semiconductors" *Phys. Rev. B*, **5**, 1972, 3144-3151.
- [70] - MOTA, F. V. da, *Estrutura e propriedade fotoluminescente do titanato de bário e cálcio obtido pelo método de polimerização de complexos (MPC)*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2008, Tese de doutorado, 102f.
- [71] - RYU, J. H.; KOO, S. M.; CHANG, D. S.; YOON, J. W.; LIM, C. S.; SHIM, K. B. "Microwave-assisted synthesis of PbWO₄ nano-powders via a citrate complex precursor and its photoluminescence". *Ceram. Int.* **32**, 2006, 647–652.
- [72] -WANG, G.; HAO, C.; ZHANG, Y. "Microwave-assisted synthesis and characterization of luminescent lead tungstate microcrystals" *Mater. Lett.* **62**, 2008, 3163–3166.
- [73] - RYU, J. H.; YOON, J. W.; SHIM, K. B. "Microwave-assisted synthesis of PbWO₄ nano-powders via a citrate complex precursor and its photoluminescence " *J. Alloys Compd.* **413**, 2006, 144–149.
- [74] - TYAGI, M.; Sangeeta Sabharwal, S. C. "Luminescence properties of BaWO₄ single crystal" *J. Lumin.* **128**, 2008,1528–1532.
- [75] - XIE, J.; LIAO, J.; GENG, Z.; YE, C.; YUAN, H.; XIONG, W.; CAO, D.; ZHAN, Z.; CHEN, L.; BINGFU, S.; ZHIWEN, Y. "Effects of Y concentration on luminescence properties of PbWO₄ single crystals". *Mater. Scie. Eng. B.* **130**, 2006, 31.
- [76] - LUO, Y.; TU, Y.; YU, B.; LIU, J.; LI, J.; JIA, Z. "Synthesis of hierarchical barium tungstate corns and their shape evolution process" *Mater. Lett.* **61**, 2007, 5250–5254.

6. Referência Bibliográfica

- [77] - Will, G. D. "Modification of TiO₂ for Enhanced Surface Properties: Finite Ostwald Ripening by a Microwave Hydrothermal Process". *Langmuir*, **22**, 2006, 2016–2027.
- [78] - GODINHO, M.; RIBEIRO, C.; LONGO, E.; LEITE, E. R. "Influence of microwave heating on the growth of gadolinium-doped cerium oxide nanorods" *Cryst. Growth Des.* **8**, 2008, 384–386.
- [79] - AFANASIEV, P. "Molten salt synthesis of barium molybdate and tungstate microcrystals". *Mater. Lett.* **61**, 2007, 4622–4626.
- [80] - <http://www.gimp.org/>. Acessado em 18/07/2010.
- [81] - WANG, Z. L. "Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies". *Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 2000, 1153–1175.
- [82] - CÖLFEN, H.; ANTONIETTI, M. "Mesocrystals: Inorganic superstructures made by highly parallel crystallization and controlled alignment". *Angewandte Chemie-International Edition*, **44**, 2005, 5576–5591.
- [83] - CÖLFEN, H.; MANN, S. "Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures". *Angewandte Chemie-International Edition*, **42**, 2003, 2350–2365.
- [84] - PARIA, S.; KHILAR, K. C. "A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface". *Adv. Colloids Interface Sci.* **111**, 2004, 75–95.
- [85] - SOMASUNDARAN, P.; KRISHNAKUMAR, S. "Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface" *Colloids Surf., A.* **123**, 1997, 491–513.
- [86] – CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; TRANQUILIN, R. L.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; ORLANDI, M. O. "Growth mechanism of octahedron-like BaMoO₄ microcrystals processed in microwave-hydrothermal: Experimental observations and computational modeling". *Particuology*, **7**, 2009, 353–362.