

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

“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VANADATO DE PRATA
DECORADO COM HIDROXIAPATITA”

Jussara Soares da Silva*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração: FÍSICO-QUÍMICA

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo

*** bolsista CNPq**

**São Carlos - SP
2018**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Jussara Soares da Silva, realizada em 26/03/2018:

Prof. Dr. Elson Longo da Silva
UFSCar

Prof. Dr. Máximo Siu Li
IFSC/USP

Profa. Dra. Ieda Lucia Vianã Rosa
UFSCar

Aos meus amados pais, Gelson Soares da Silva e Marlene de Paula,
e aos meus irmãos Jucinei de Paula e Antonio Carlos Soares da
Silva. Sem palavras para agradecer o bem que me fazem. Amo
vocês!

AGRADECIMENTOS

Sobretudo, agradeço ao Senhor Deus, pela vida, pela saúde, pelas inúmeras oportunidades a mim dispostas. Obrigada Senhor Deus por estar comigo a cada momento;

Aos meus pais, pelo constante apoio e confiança que depositam em meu sucesso, pelo amor e perseverança;

Aos meus irmãos, pelo carinho, companheirismo e conselhos que me trouxeram onde estou hoje;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro, o qual foi de grande valia;

Aos membros da banca pelas futuras contribuições;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Elson Longo, pela oportunidade e o auxílio no desenvolvimento da pesquisa, pelos conselhos e conhecimentos passados sempre com serenidade e consideração;

Ao Dr. Thales Rafael Machado e ao Ms. Tiago Martins por terem contribuído fortemente neste projeto, pela paciência nos momentos de sanar as várias dúvidas;

Aos vários amigos que tive o prazer de encontrar nos laboratórios da vida, os quais gostaria de citar a cada um, mas estenderia demais as páginas dos agradecimentos;

Por fim, a todos aqueles que de alguma forma contribuíram, meu muitíssimo obrigada!

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos publicados

1. OLIVEIRA, R. C. ; TEIXEIRA, M. M. ; COSTA, J. P. C. ; PENHA, M. ; FRANCISCO, E. M. ; **DA SILVA, J. S.** ; LI, M. S. ; LONGO, E. ; GRACIA, L. ; ANDRÉS, J. α - and β -AgVO₃ polymorphs as photoluminescent materials: An example of temperature-driven synthesis. *Ceramics International*, 2018. DOI: [10.1016/j.ceramint.2017.12.161](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.161)

Artigos em fase de submissão

1. **DA SILVA, J. S.** ; MACHADO, T. R. ; MARTINS, T. A. ; ASSIS, M ; FOGGI, C. C. ; MACEDO, N. G. ; BELTRÁN-MIR, H ; CORDONCILLO, E ; ANDRÉS, J ; LONGO, E. α -AgVO₃ decorated by hydroxyapatite (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂): tuning its photoluminescence emissions and bactericidal activity.

Resumos publicados em anais de congressos e participação em eventos

1. **DA SILVA, J. S.** ; MACHADO, T. R. ; MARTINS, T. A. ; ASSIS, M. ; MACEDO, N. G. ; ANDRÉS, J. ; LI, M. ; LONGO, E. Hydroxyapatite and silver vanadate composites with tunable photoluminescence. XVI Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2017, Gramado/RS.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ABILUX	Associação Brasileira da Indústria de Iluminação
AV	Metavanadato de prata fase alfa (α -AgVO ₃)
AV:HA	α -AgVO ₃ decorado com HA
DRX	Difração de raios X
C2/c	Grupo espacial do α -AgVO ₃ monoclinico
C _{6h}	Tipo de grupo pontual de simetria
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
FL	Fotoluminescência ou fotoluminescente
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy (Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier)
GWh	Gigawatt-hora
HA	Hidroxiapatita
JCPDS	<i>Joint Committee for Powder Diffraction</i>
kV	Quilovolt
LED	<i>Light Emitting Diode</i> (diodo emissor de luz)
mA	Miliampere
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução por feixe de emissão de campo
mL	Mililitro
mmol	Milimol
Mtep	Mega tonelada equivalente de petróleo
P6 ₃ /m	Grupo espacial da hidroxiapatita hexagonal

RGB	Sistema tri cromático <i>Red, Green and blue</i>
SRS-80-010	Padrão de refletância da <i>Labsphere</i> 80%, 1,25" de diâmetro.
SRS02-010	Padrão de refletância da <i>Labsphere</i> 2% (preto), 1,25" de diâmetro.
t	Tempo
T	Tempetaruta
Ti-6Al-4V	Classe de liga de titânio
TR	Terra rara
TWh	Terawatt-hora
VP	Vanadato de prata
UV-Vis	Região ultravioleta-visível do espectro eletromagnético
2θ	Ângulo de Bragg
α	Representação de determinada fase sólida do VP
β	Representação de determinada fase sólida do VP
γ	Representação de determinada fase sólida do VP
δ	Representação de determinada fase sólida do VP
ε	Representação de determinada fase sólida do VP
λ	Comprimento de onda
μmol	Micromol
v	Modo vibracional

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Lista de reagentes e sua procedência.	13
TABELA 2 - Equipamentos utilizados na obtenção dos pós.....	14
TABELA 3 - Valores de AV e HA utilizadas nas amostras decoradas.....	17
TABELA 4 - Referências dos modos vibracionais FTIR do AV experimentais de acordo com a teoria encontrada na literatura.	30
TABELA 5 - Referências dos modos vibracionais FTIR do HA experimentais de acordo com a teoria encontrada na literatura.	32
TABELA 6 - Referências dos modos vibracionais Raman do AV experimentais de acordo com a teoria encontrada na literatura.	34
TABELA 7 - Referências dos modos vibracionais Raman do HA experimentais de acordo com a teoria encontrada na literatura.	37

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Consumo energético do Brasil até 2016.	1
FIGURA 2 - Representação esquemática de uma cela unitária hexagonal de HA e os clusters de coordenação nela presentes.....	3
FIGURA 3 - Representação esquemática de uma cela unitária monoclinica de AV e os clusters de coordenação nele presentes.....	6
FIGURA 4 - Exemplos de luminescência que ocorrem na natureza	9
FIGURA 5 - Esquema de processos de excitação e emissão de FL	10
FIGURA 6 - Difratomogramas dos pós de AV (vermelho), HA (azul) e AV:HA nas proporções de 1:1 (ciano escuro), 1:1/2 (ciano), 1:1/4 (ciano claro), 1:1/8 (magenta claro), 1:1/16 (magenta) e 1:1/32 (rosa).	25
FIGURA 7 - Difratomogramas dos pós de HA, AV:HA e AV a) com linhas verticais em azul evidenciando planos (hkl) referentes à HA e b) com linhas verticais em vermelho evidenciando planos (hkl) referentes ao AV.	27
FIGURA 8 - Espectroscopia FTIR dos pós das amostras de AV (vermelho), HA (azul) e AV:HA nas proporções de 1:1 (ciano escuro), 1:1/2 (ciano), 1:1/4 (ciano claro), 1:1/8 (magenta claro), 1:1/16 (magenta) e 1:1/32 (rosa).....	28
FIGURA 9 - Espectroscopia FTIR das amostras na região de 1300–400 cm^{-1} com destaque da variação dos modos da HA em laranja e do AV em verde.	29
FIGURA 10 - Espectroscopia FTIR das amostras nas regiões de 4000–3000 cm^{-1} e 1300–400 cm^{-1} a) com picos específicos encontrados nas amostras, b) com os modos experimentais de HA e AV de acordo com a literatura.....	31
FIGURA 11 - Espectroscopia Raman das amostras nas regiões de 100–1200 cm^{-1} a) com picos específicos encontrados nas amostras, b) com os modos experimentais de HA e AV de acordo com a literatura.....	35

FIGURA 12 - Região de 878–1000 cm^{-1} das amostras de AV:HA, amplificada para melhor visualização do modo HA.....	36
FIGURA 13 - Micrografias obtidas por MEV-FEG para as amostras de a) AV e b) HA com gráficos de distribuição de tamanho médio de partículas em azul para a HA e vermelho para o AV.....	38
FIGURA 14 - Micrografias obtidas por MEV-FEG para as amostras de AV: HA nas proporções de a) 1:1/32, b) 1:1/16, c) 1:1/8, d) 1:1/4, e) 1:1/2, f) 1:1 em mol	39
FIGURA 15 - Imagens de TEM da amostra de AV:HA 1:1/4 em a) campo claro e b) campo escuro.....	40
FIGURA 16 - Análise por EDX que confirma os elementos presentes na amostra AV:HA, sendo eles a prata (Ag) em amarelo, o vanádio (V) em ciano, oxigênio (O) em púrpura, o cálcio (Ca) em verde e o fósforo (P) em laranja.	41
FIGURA 17 - Espectroscopia de refletância difusa de a) AV puro e b) HA puro e c) decorados.....	42
FIGURA 18 - Espectros de emissão das amostras puras de HA e AV, com $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$	44
FIGURA 19 - Espectros de emissão das seis amostras de AV:HA com diferentes proporções de HA, com $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$	46
FIGURA 20 - a) Espectros FL, $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$ e b) Diagrama de cromaticidade das amostras sintetizadas.....	48
FIGURA 21 - Espectros de emissão da amostra AV:HA 1:1/4 comparado ao espectro de emissão da luz do dia e de diferentes dispositivos luminosos.....	50

RESUMO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VANADATO DE PRATA DECORADO COM HIDROXIAPATITA.

A necessidade contínua de dispositivos tecnológicos melhorados torna urgente o desenvolvimento de materiais nanoestruturados avançados. A Hidroxiapatita [HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] é um material biocompatível bem conhecido por suas propriedades ópticas que torna as nanopartículas de HA ideais para procedimentos de bioimagem e como constituintes de diodos emissores de luz (LEDs). Por outro lado, o vanadato de prata [AV, AgVO_3] possui propriedades bactericidas, fotocatalíticas e ópticas interessantes. A associação entre HA e o AV pode resultar em um material superior com propriedades combinadas, ou até mesmo reforçadas por efeitos sinérgicos. O objetivo deste estudo foi preparar pós de vanadato de prata na fase alfa decorado com hidroxiapatita (AV:HA) com distintas razões molares pelo método de precipitação química em solução aquosa. As amostras AV:HA foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), por espectroscopias nas regiões ultravioleta-visível (UV-Vis) e infravermelha com transformada de Fourier (FTIR) bem como RAMAN. Ainda foram analisadas por microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e transmissão (MET). A caracterização estrutural por DRX confirmou a presença de fases únicas HA e AV em todas as amostras. As espectroscopias vibracionais apresentaram os modos tipicamente encontrados nestes materiais. Foi possível observar a formação de materiais constituídos por microbastões de AV e nanobastões de HA, por meio das análises morfológicas oriundas das técnicas microscópicas. As propriedades de fotoluminescência (FL) à temperatura ambiente foram avaliadas através do estudo de seus espectros de emissão. Foram obtidas emissões intensas do tipo banda larga dentro da região da luz visível no espectro eletromagnético (regiões correspondentes a cor azul e a vermelha) obtendo até mesmo emissão de luz branca, de acordo com as diferentes proporções molares AV:HA. Esses resultados evidenciam a possibilidade de cores de emissão ajustáveis no sistema AV:HA, tornando-o interessante para futuras aplicações em dispositivos ópticos com emissões de FL distintas.

Palavras-Chave: Hidroxiapatite, vanadato de prata, precipitação química, luminescência, defeitos.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROXYAPATITE-DECORATED SILVER VANADATE.

The continued need for improved technological devices makes the development of advanced nanostructured materials urgently. Hydroxyapatite [HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] is a biocompatible material well known for its optical properties that makes HA nanoparticles ideal for bioimaging procedures and for light emitting diodes (LEDs). On the other hand, silver vanadate [AV, AgVO_3] has interesting bactericidal, photocatalytic and optical properties. The association of HA and AV may result in a superior material with combined properties, or even enhanced by synergistic effects. The objective of this study was the preparation of silver vanadate powders in the alpha phase decorated with hydroxyapatite (AV:HA) with different molar ratios by the chemical precipitation method in aqueous solution. The AV:HA samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible (UV-Vis), Fourier transform infrared (FTIR) and RAMAN spectroscopies. They were also analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and scanning electron microscopy transmission (TEM). Structural characterization by XRD confirmed the presence of single HA and AV phases in all samples. All typical modes of both materials were observed by vibrational spectroscopies. It was possible to observe the formation of materials composed of AV microrods and HA nanorods, through the morphological analyzes from the microscopic techniques. The UV-Vis absorption measurements provided the E_{gap} values of the decorated samples that were assimilated to that of the pure vanadate. The photoluminescence (FL) properties at room temperature were evaluated by the study of their emission spectra. Broad band emissions were obtained within the region of visible light in the electromagnetic spectrum (regions corresponding to blue and red color) obtaining even white light emission, according to the different AV: HA molar ratios. These results demonstrate the possibility of adjustable emission colors in the AV: HA system, making it interesting for future applications in optical devices with different FL emissions.

Keywords: Hydroxyapatite, silver vanadate, chemical precipitation, luminescence, defects.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Hidroxiapatita	3
1.2 - Vanadato de prata	5
1.3 - Sistemas mistos.....	7
1.4 - Luminescência	8
2 - OBJETIVOS	12
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	13
3.1 - Materiais	13
3.2 - Metodologia	14
3.2.1 - Limpeza das vidrarias	14
3.2.2 - Sínteses	15
3.2.2.1 - Obtenção dos pós de HA	15
3.2.2.2 - Obtenção dos pós de AV	15
3.2.2.3 - Obtenção dos pós de AV decorado com HA (AV:HA)	16
3.2.3 - Caracterizações	17
3.2.3.1 - Análise estrutural por difração de raios X (DRX).....	17
3.2.3.2 - Análise estrutural por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	18
3.2.3.3 - Análise estrutural por espectroscopia Raman.....	19
3.2.3.4 - Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução por feixe de Emissão de Campo (MEV-FEG).....	19
3.2.3.5 - Análise composicional por microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	20

3.1.1.1 - Análise ótica por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	21
3.1.1.2 - Análise ótica por espectroscopia de fotoluminescência (FL).....	23
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
4.1 - Análise Estrutural por Difração de Raios X (DRX).....	24
4.2 - Análise Estrutural por Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	28
4.3 - Análise estrutural por espectroscopia Raman.....	33
4.4 - Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução por feixe de Emissão de Campo (MEV-FEG).....	37
4.5 - Análise composicional por microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	40
4.6 - Análise ótica por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	41
4.7 - Análise ótica por Espectroscopia de Fotoluminescência (FL).....	43
5 - CONCLUSÃO.....	51
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53

1 - INTRODUÇÃO

Embora os sistemas atuais de energia elétrica sejam ligeiramente diferentes daqueles de quarenta anos atrás, problemas como o consumo excessivo de energia elétrica ainda permanece, o que leva à busca por melhorias nestes sistemas e o desenvolvimento de novas tecnologias, ligadas direta ou indiretamente.

O consumo global de energia primária aumentou 1% em 2016, após crescimento de 0,9% em 2015 e 1% em 2014. O consumo de energia na China cresceu 1,3% em 2016, sendo que o crescimento em 2015 e 2016 foi o menor em dois anos desde 1997-1998. Apesar disso, a China continua sendo o país que mais consome energia mundialmente pelo 16º ano consecutivo. Já os Estados Unidos, pela sexta vez em oito anos, teve um declínio na demanda de eletricidade devido as melhorias na eficiência energética. Também ocorreu uma queda na demanda de eletricidade consumida pelo Japão, e a União Europeia permaneceu com seu consumo estável ¹.

Atualmente, as principais fontes de energia no Brasil são hidrelétricas, petróleo (óleo e gás), carvão mineral e biocombustíveis, consumindo 15, 49, 6 e 10%, respectivamente, em 2016 (FIGURA 1). De acordo com ENERDATA, em 2016 o Brasil se destacou como o décimo maior produtor primário de energia total no mundo, gerando 287 Mtep (3,337 GWh) e no mesmo ano foi o sétimo maior consumidor de energia total, utilizando 289 Mtep (3.361 GWh) ¹.

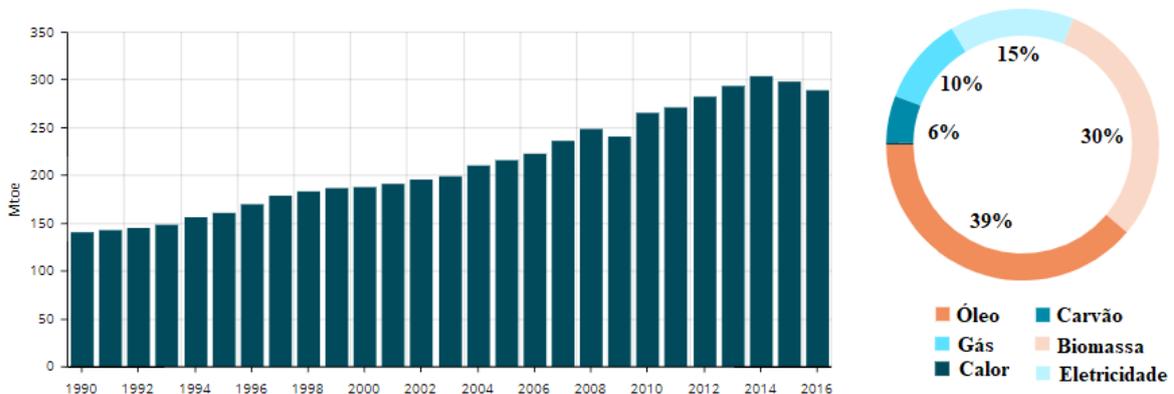


FIGURA 1 - Consumo energético do Brasil até 2016 ¹.

Nesse contexto, os diodos emissores de luz (LEDs) tornaram-se dispositivos de alto desempenho que estão revolucionando os setores de iluminação de nossa economia. A ABILUX (Associação Brasileira da Indústria de Iluminação) apresentou em 2015 um conjunto de medidas para a redução do consumo de energia no Brasil focado na maior utilização e disseminação de lâmpadas LED. A iluminação pública consome cerca de 3,5% da energia elétrica no país. A substituição de ao menos 5 milhões de pontos nas vias públicas representa economia de 3,7 TWh ao ano, ou seja, uma economia de aproximadamente R\$ 1 bilhão ².

A evolução no desenvolvimento de materiais inorgânicos com propriedades ópticas ajustáveis propiciou oportunidade para obtenção de luz de LEDs brancos. A maioria dos estudos para produção de tais LEDs inclui a inserção de terras raras (TR) para obtenção de fósforos ^{3,4}. No entanto as TR são um recurso encontrado em baixas concentrações e amplamente dispersos, resultando em energia intensiva e processos de mineração, extração e refino dispendiosos. Dessa forma, as TR tornam-se caras até mesmo para se recuperar, em comparação com os minerais tradicionais, como ferro ou carvão. Além disso a emissão de CO₂ acarretada por sua extração contribui para o efeito estufa, agregando potencial prejudicial ao meio ambiente com sua utilização em tecnologias como os LEDs que tem como objetivo melhorar a sociedade, em termos de economia e saúde ⁵.

Um dos desafios nesta área consiste em encontrar materiais com propriedades fotoluminescentes moldáveis sem a necessidade de inserção de TR. A seguir serão explanados alguns materiais com esse potencial.

1.1 - Hidroxiapatita

A hidroxiapatita (HA) possui fórmula estrutural $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ é um composto inorgânico biocerâmico à base de fosfato de cálcio. Ela ocorre raramente na natureza, porém é constituinte mineral natural encontrado nos ossos e nos dentes em porcentagens consideráveis. Sua fórmula estequiométrica apresenta razão Ca/P igual a 1,67 de conformação hexagonal e de grupo espacial $P6_3/m (C_{6h})$. Os formadores de rede deste grupo espacial são os clusters $[\text{PO}_4]$ com parâmetros de rede $a = b = 0,9418 \text{ \AA}$ e $c = 0,684 \text{ \AA}$. Esses fosfatos organizados como tetraedros formam a rede ao se arranjam com empacotamento compacto hexagonal (ABABA). Nas cavidades maiores entre esses tetraedros, os íons cálcio se inserem e exercem papel de modificadores de rede, como ilustrado na FIGURA 2 ⁶.

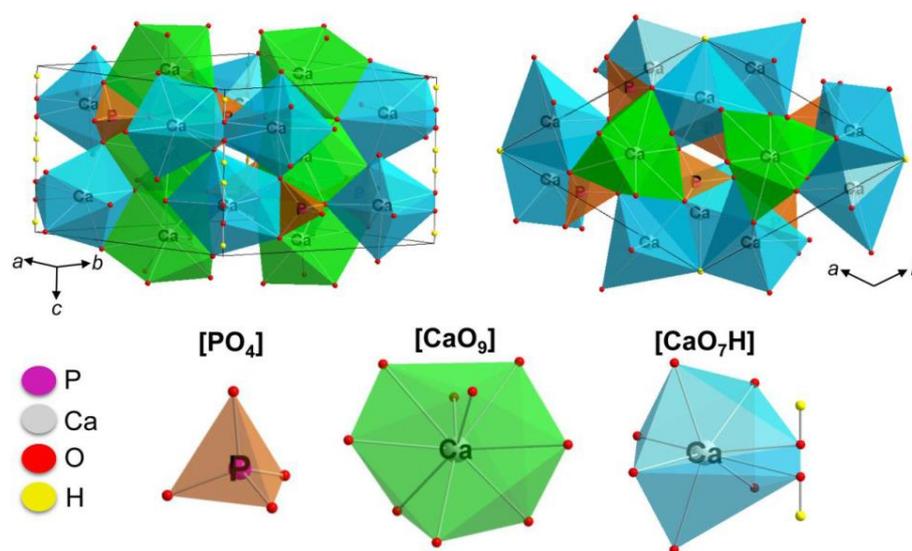


FIGURA 2 - Representação esquemática de uma cela unitária hexagonal de HA e os clusters de coordenação nela presentes (retirado de MACHADO, 2016) ⁶.

Inúmeras técnicas vêm sendo desenvolvidas ao longo das décadas para a síntese do pó de HA. Ela pode ser obtida por desproteinização do tecido ósseo ⁷, tratamento hidrotérmico de corais ⁸, reações de precipitação química ⁹, síntese hidrotérmica ¹⁰, rota sol-gel ¹¹, dentre outras. No entanto, independente do meio, a síntese da HA é notavelmente sensível, uma vez que ao precipitá-la

em solução, são formados produtos apatíticos que podem ter proporções molares Ca/P de 1,5 a 1,66 ou até mesmo fora desse intervalo. Além disso, durante a síntese pode haver contaminação por fosfatos ácidos e carbonatos e sua estrutura pode conter quantidades variáveis de água ¹².

O grande interesse nos estudos e na produção da HA é devido às propriedades interessantes apresentadas por esse material. Uma delas trata-se da alta capacidade de adsorver e/ou absorver moléculas, fazendo dela excelente para remoção de metais pesados em águas e solos poluídos, bem como na utilização em suporte para liberação controlada e prolongada de drogas anticancerígenas no tratamento de tumores ósseos ¹³. Sua forte capacidade de adsorção é relevante também para a fotodegradação, uma vez que a adsorção de substâncias alvo é o primeiro passo antes da decomposição fotocatalítica. Portanto, a HA tem potencial de ser fotocatalisador no aspecto da capacidade de adsorção forte, e somente sob luz UV profunda ($\lambda = 254$ nm) incitaria a decomposição fotocatalítica de substâncias orgânicas ¹⁴.

Entretanto as características mais visadas da HA são sua altíssima biocompatibilidade, osteointegração e baixo custo, o que a torna a substituta ideal do osso humano em implantes e próteses. Outro fator favorável para HA em termos de funcionalidade clínica é sua propriedade luminescente, tendo bons resultados na aplicação como marcadores biológicos ¹⁵. Sua luminescência a torna aplicável também em lâmpadas fluorescentes ¹⁶ e diodos emissores de luz ^{17,18}.

O meio acadêmico tem se voltado a estudar tais propriedade luminescentes, sendo que a grande maioria dos estudos utiliza a HA como hospedeira de terras raras (TRs) com a intenção de obter luminescência aprimorada ^{12,19}. Porém, em pesquisas recentes foi observado que indução de defeitos na rede possibilitam luminescência intensa com a vantagem de que a ausência de TR não encarece o produto final, bem como contribui para a química verde ao se abster de um potencial material nocivo ao meio ambiente

^{5,20}. Dessa forma a HA mostra-se excelente para futuros estudos voltados ao aprimoramento de sua luminescência uma vez que materiais atóxicos como ela trariam revolução benéfica aos dispositivos de iluminação.

1.2 - Vanadato de prata

Vanadato de prata (VPs) é uma classe de materiais de rica história sintética e eletroquímica. Os primeiros trabalhos relataram a síntese e caracterização de materiais, com particular ênfase nas diversas fases do VP de acordo com a variação nas condições de reação, materiais de partida e estequiometria dos reagentes. Alguns dos produtos obtidos por esses trabalhos, na presença de ar, combinando prata com óxidos de vanádio, em diferentes proporções, foram as fases β - $\text{Ag}_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5$, γ - $\text{Ag}_{1,12}\text{V}_3\text{O}_{7,8}$ e ε - $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$, bem como AgVO_3 , $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$ e Ag_3VO_4 ²¹.

No entanto, existem muitas substâncias entre este sistema cujas estruturas não foram estudadas detalhadamente, sendo o metavanadato de prata (AgVO_3) um deles. Atualmente, foram observados na literatura o desenvolvimento estudos em sua maioria sobre a fase estável β - AgVO_3 , mas existem também alguns poucos sobre as fases metaestáveis δ - AgVO_3 , γ - AgVO_3 e α - AgVO_3 ²²⁻²⁴. O α - AgVO_3 (AV), possui fase monoclinica e pertence ao grupo espacial $C2/c$ (nº 15) cujos parâmetros de rede da célula unitária são $a = 10.6192 \text{ \AA}$, $b = 10.0698 \text{ \AA}$, $c = 5.5738 \text{ \AA}$ e $\beta = 100.41^\circ$. Os átomos de prata são coordenados a seis átomos de oxigênio para formar aglomerados octaédricos $[\text{AgO}_6]$, enquanto que quatro átomos de oxigênio são coordenados com um átomo de vanádio que formam grupos tetragonais $[\text{VO}_4]$ ²², conforme ilustra a FIGURA 3.

Algumas técnicas descritas na literatura que obtiveram êxito na síntese do pó de AV foram por processo biomimético²¹, síntese hidrotérmica²⁶, co-precipitação²⁵, moagem de bolas²², dentre outros. Contudo, independente do

método, a síntese do AV deve levar em conta sua instabilidade a altas temperaturas ($T > 200\text{ °C}$), que pode converter a fase de alfa para beta ^{24,26}.

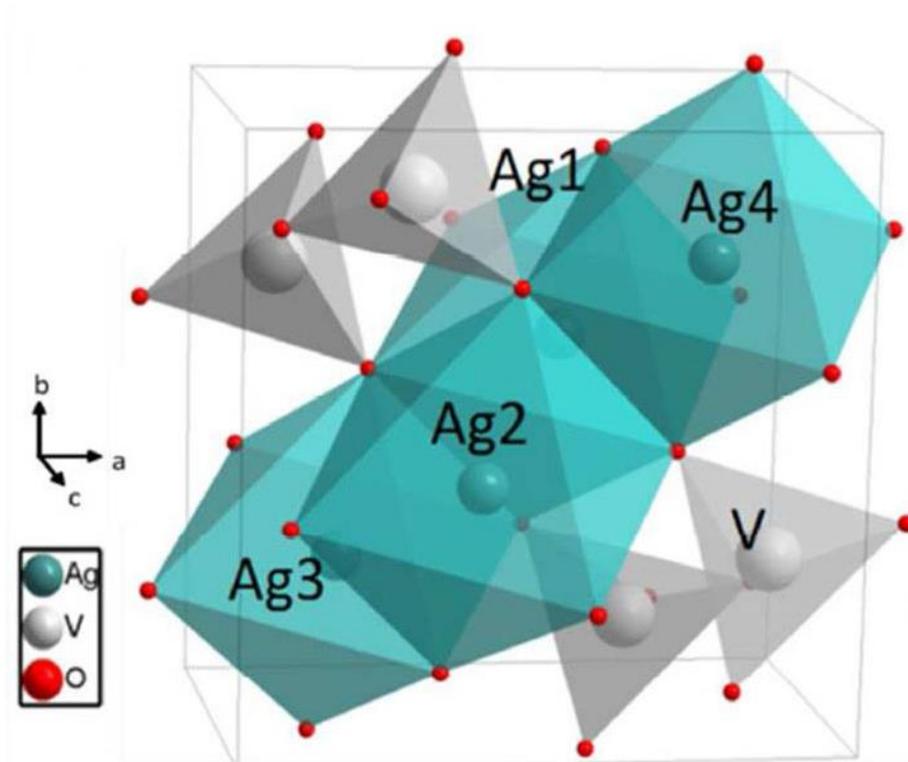


FIGURA 3 - Representação esquemática de uma célula unitária monoclinica de AV e os clusters de coordenação nele presentes (retirado de OLIVEIRA *et al.* ²⁵, 2017).

Dentre as aplicações possíveis para o AV é possível citar sua utilização como sensores ²⁶, material de cátodo e baterias de íons lítio que são empregados na alimentação de dispositivos médicos implantáveis ²¹. Outro fator favorável para o AV em aplicações clínicas é a sua propriedade bactericida promovida pela presença de prata em sua estrutura ²⁵. Também existem estudos sobre o potencial fotocatalisador do AV ^{27,28}, bem como suas propriedades luminescentes ²⁵. Esta última aplicação teve suas pesquisas iniciadas pelo presente grupo de pesquisa. Neste sentido, OLIVEIRA *et al.* ²⁵ demonstra em seu estudo o potencial fotoluminescente do AV.

1.3 - Sistemas mistos

A combinação de compostos que contém vanádio e fósforo em sua estrutura tem sido amplamente estudada de acordo com a literatura. Seja pela adição de vanádio na estrutura da HA ²⁹, por heterojunções fosfato/vanadato ³⁰ ou mesmo pela junção de fósforo e vanadatos como estruturas de apatitas ³¹. As possibilidades da união desses dois componentes é bastante ampla, tendo como objetivo, aderir uma propriedade de um dos materiais ao conjunto ou minimizar alguma falha de um deles, mantendo a propriedade de interesse.

Por exemplo, dos implantes metálicos que são recobertos com hidroxiapatita, o mais citado é o de titânio, geralmente incorporado ao alumínio e ao vanádio na liga Ti-6Al-4V com objetivo de aumentar sua resistência mecânica para fins de implantes ósseo e dental ³². Em especial, a utilização de componentes na implantodontia com uma película superficial de vanadato de prata, sobretudo nas fases iniciais de cicatrização, são excelentes antimicrobianos e preventivos da doença peri-implantar ³³.

ANDRADE *et al.* ³⁴ em seu estudo sobre o efeito da fase vanadato-apatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{V}_2\text{O}_6$) na adesão entre o osso e o implante de ligas de titânio verificaram que o fosfato de vanádio não se formará em soluções diluídas de Ca e P, como é o caso do meio sorológico. Do contrário, o vanadato-apatita é termodinamicamente estável em meio sorológico e portanto, a referida apatita se formará na superfície da liga de titânio, permitindo a adesão química de HA sobre a superfície da liga ocupada por ânions Vanadato ³⁴. Apesar dos vários estudos que podem ser encontrados na literatura com esses sistemas mistos, não há relatos da união do AV com a HA. Ambos possuem propriedades luminescentes interessantes e pouco estudadas de acordo com a literatura.

E no quesito união de materiais distintos para estudos ópticos, vale ressaltar que TEIXEIRA buscou propriedades luminescentes por meio da decoração de CaTiO_3 com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. O CaTiO_3 puro foi sintetizado utilizando o sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM) a 140 °C em função do

tempo de síntese (4, 8, 16 e 32 min) sendo, em seguida, decorados com α - Ag_2WO_4 por coprecipitação. As amostras decoradas apresentaram aspecto fotoluminescente (FL) de banda larga, que cobria toda região do espectro visível, com dois máximos de emissão, em 450 nm (emissão no azul) e 700 nm (emissão no vermelho), atribuídos à presença de dois centros de recombinação diferentes ocasionados pela soma de emissão dos dois materiais presentes na amostra ou por meio da interação entre eles ³⁵.

De forma similar, YURI e colaboradores sintetizaram nanopartículas Ag_2MO_4 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), decoradas com $\text{Ag}_2\text{M}'\text{O}_4$ ($\text{M}' = \text{W}, \text{Mo}$), agora por meio da síntese em sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas (140 °C, pH 7) e uma co-precipitação simples a (70 °C, pH 4). As duas abordagens originam β - Ag_2MoO_4 ; no entanto, obteve-se β - Ag_2WO_4 em uma técnica e α - Ag_2WO_4 para outra. O mais interessante foi que obtiveram aprimoramento das bandas FL de baixa energia com os sistemas β - $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\beta$ - Ag_2WO_4 e do α - $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\beta$ - Ag_2MoO_4 ³⁶. Assim sendo, com esses os dois exemplos citados anteriormente, nota-se que a decoração é uma boa opção para obtenção de luminescência pela junção de distintos materiais.

1.4 -Luminescência

A luminescência presente no brilho de insetos, cogumelos, peixes, microrganismos, algas marinhas, minerais e nas luzes polares são conhecidas desde a antiguidade (FIGURA 4). Este fenômeno, inicialmente misterioso, certamente atraiu a atenção de muitas pessoas, no entanto, não foi submetido a estudos sistemáticos até meados do século XIX. Porém nas últimas três décadas um rápido crescimento na pesquisa e desenvolvimento de materiais luminescentes ocorreu por causa de suas diversas aplicações ³⁷.



FIGURA 4 - Exemplos de luminescência que ocorrem na natureza (adaptado de FOGAÇA, 2016 e PENA, 2012) ^{38,39}

De acordo com a energia utilizada para a excitação, pode-se classificar a luminescência. Quando a energia de uma luz incide na superfície de um sólido, inúmeros caminhos de fotoexcitação levam a diferentes processos fotofísicos e fotoquímicos interconectados como a fotocondutividade, formação de defeitos (interstícios ou vacâncias), reações químicas (fotocatalíticas) ou ainda fotoluminescência (FL) ilustrada na FIGURA 5. A FL é classificada de acordo com a magnitude do tempo de retardo entre os eventos de absorção e emissão, sendo denominada fluorescência ($t < 10^{-5}$ segundos) ou fosforescência ($t > 10^{-4}$ segundos). Ela pode ser classificada ainda como intrínseca, relacionada com a luminescência banda-banda com a existência de éxcitons ou como extrínseca, que apresenta a luminescência causada intencionalmente pela incorporação de impurezas ou defeitos no sólido ³⁷.

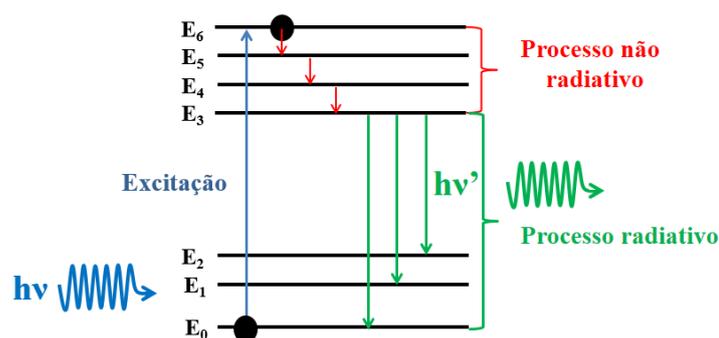


FIGURA 5 - Esquema de processos de excitação e emissão de FL (adaptado de BLASSE e GRANMAIER 1994) ⁴⁰

Dos vários tipos de luminescência possíveis, a FL tem boa parte da atenção acadêmica, uma vez que fósforos aplicáveis em LEDs brancos são materiais requisitados devido à enorme utilização de tais dispositivos na atualidade. No entanto, a maioria dos trabalhos engloba sistemas de uma rede hospedeira com um ou mais tipos de átomos de impurezas. ZHOU *et al.* ⁴¹ sintetizaram fósforos de $\text{Sr}_3\text{La}(\text{VO}_4)_3$ que exibem brilhante luminescência autoativada e, por intermédio de dopagem com Eu^{3+} , confere luz branca quente e intensa sob excitação quase UV ⁴¹. No caso das apatitas, elas são utilizadas frequentemente como hospedeiras para diferentes centros luminescentes, especialmente metais de transição e lantanídeos. Encontram-se na literatura diversos estudos inserindo íons de terras raras em sua rede, tais quais: Eu^{3+} ^{16,20}, Tb^{3+} ¹⁹ e Ce^{3+} ¹⁷.

No entanto, a minimização do uso desses elementos é interessante devido ao alto custo envolvido em sua produção. Nesse aspecto sabe-se que apatitas não dopadas podem apresentar emissão azul auto-ativada, que segundo ZHANG *et al.* ¹⁷, ocorre devido aos radicais CO_2^\cdot presentes na rede. Recentemente, nosso grupo de pesquisa demonstrou experimentalmente que essa luminescência pode ser devido à presença de defeitos e/ou impurezas presas (H_2O , NH_4^+ , HA ... H^+ e CO_3^{2-}) bem como vagas de OH, na ordem-desordem

estrutural, proporcionando FL intrínseca em amostras de HA tratadas termicamente (de 200 °C a 800 °C) ¹⁸.

Como visto no parágrafo anterior, distintas interpretações podem ser propostas para explicar os fenômenos FL, bem como distintos modelos são encontrados na literatura com esse fim. Nesse contexto, o modelo da banda larga explica o fenômeno FL pela formação de novos níveis energéticos na região do band gap, com base em resultados experimentais e cálculos teóricos. Segundo este modelo, esses níveis de energia na região proibida originam-se da distribuição aleatória e não homogênea de cargas na rede cristalina. Dessa forma, desordens estruturais do sistema podem ocasionar a FL ⁴². Isso abre espaço para novos estudos, uma vez que compósitos e materiais decorados podem influenciar na ordem-desordem dos materiais envolvidos, tanto quanto pela dopagem. Uma vez que, tanto apatitas quanto vanadatos apresentam FL, este estudo propõe a união desses materiais por meio da decoração e verificar a influência de ambos na luminescência do sistema final.

2 - OBJETIVOS

Verificando a carência de pesquisas que combinem hidroxiapatita (HA) e α -AgVO₃ (AV), o presente trabalho apresenta um estudo sobre a decoração contendo esses dois materiais, a fim de verificar suas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas. O objetivo geral do trabalho foi obter a fase alfa do metavanadato de prata decorada com hidroxiapatita (AV:HA) e estudar as características citadas anteriormente conforme a proporção de HA é variada.

Resumidamente, os objetivos específicos são listados a seguir para melhor compreensão de como foi estruturado o trabalho:

1. Estudar as condições ótimas para obtenção de AV decorado com HA;
2. Decorar o AV, com diferentes níveis de concentração de HA,
3. Averiguar os efeitos nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas de cada material decorado;
4. Verificar a fotoluminescência (FL) dos materiais puros e nos decorados;

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem por objetivo apresentar os reagentes, a instrumentação e os aparatos utilizados no trabalho, assim como descrever todo o procedimento experimental desde a limpeza das vidrarias até a síntese e caracterização do material.

3.1 - Materiais

Os principais reagentes usados para todas as sínteses são de grau analítico e utilizados diretamente sem purificação prévia e estão descritos na TABELA 1. Além disso, foram utilizados distintos equipamentos descritos na TABELA 2 e as soluções preparadas para síntese da HA, utilizaram água purificada em um sistema Milli-Q®.

TABELA 1 - Lista de reagentes e sua procedência.

Reagente	Fórmula química	Procedência
Metavanadato de Amônio	NH_4VO_3	Sigma-Aldrich, 99,0%
Nitrato de Prata	AgNO_3	Cennabras, 99,8%
Hidrogenofosfato diamônico	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Stream Chemicals, >98,0%
Nitrato de Cálcio tetrahidratado	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich, 99,0%
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Synth, 30,0% em NH_3
Álcool etílico absoluto	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Synth, 99,5%
Ácido Nítrico	HNO_3	Synth, 70,3%

TABELA 2 - Equipamentos utilizados na obtenção dos pós.

Equipamento	Fornecedor	Modelo
Balança Analítica	Sartorius	CPA225D
Placa com agitador magnético e controle de aquecimento	IKA	C-MAG HS-7
Bomba Peristáltica	Masterflex	77240-10 L/S
Mangueira	Masterflex	Tygon E-Lab E-3603
Centrífuga	Eppendorf	5804
Banho Ultrassônico	Branson	1510R-MT
Estufa	Quimis	Q-317 B22

3.2 - Metodologia

3.2.1 - Limpeza das vidrarias

O primeiro passo para realizar uma limpeza correta de vidrarias e materiais de laboratório é saber quais os tipos de substâncias foram utilizados nelas anteriormente. Isso porque para cada situação existem métodos, produtos e tipos de limpezas específicos. Quando não existe uma limpeza correta dos materiais de laboratório os resultados podem ser comprometidos ou mesmo inutilizáveis⁴³.

A estrutura das apatitas permite a introdução de diferentes espécies em sua rede na forma de substituições parciais e totais¹². Devido à facilidade de incorporar impurezas na rede cristalina, a limpeza das vidrarias utilizadas na síntese da HA é mais minuciosa que a limpeza das vidrarias utilizadas para síntese do AV. Foi necessária limpeza com solução ácida para solubilizar e livrar a vidraria de quaisquer resquícios de HA que possa existir nas vidrarias de uma síntese para a outra.

Primeiramente, as vidrarias foram lavadas normalmente com água, em seguida foram imersas em banho de ácido nítrico. Após, as vidrarias foram

lavadas com água comum, seguidas de água deionizada e, por conseguinte lavadas com água purificada em um sistema Milli-Q®. Por fim, as vidrarias foram secas em estufa e reservadas para os procedimentos.

3.2.2 - Sínteses

3.2.2.1 - Obtenção dos pós de HA

A amostra de hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; HA] foi preparada de acordo com o método relatado por MACHADO *et al.*¹⁸, onde nanopartículas de HA foram sintetizadas pelo método de precipitação química na proporção de 6:10 de $\text{PO}_4^{3-}:\text{Ca}^{2+}$. Em um béquer, 10,0 mmol de nitrato de cálcio tetra-hidratado $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 50,0 mL de água *mili-Q*. Em outro béquer, 6,0 mmol de hidrogenofosfato diamônico $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ foi dissolvido em 100,0 mL de água *mili-Q*. As duas soluções foram ajustadas ao pH entre 9,5–10,0 com NH_4OH , aquecidas a 93 °C e posteriormente misturadas, por gotejamento da solução precursora de fosfato à solução precursora de cálcio usando bombeamento peristáltico com fluxo de 7,0 mL/min. Após a precipitação, a solução foi mantida a 93 °C em agitação durante 2 horas e o valor de pH sobrenadante mantido entre de 9,5-10,0 com amoníaco. Em seguida, a solução leitosa formada foi centrifugada, o precipitado lavado várias vezes com água *mili-Q* e etanol, e por fim, seco a 80 °C na estufa por 24 horas.

3.2.2.2 - Obtenção dos pós de AV

O alfa vanadato de prata [$\alpha\text{-AgVO}_3$; AV] em pó foi sintetizado de acordo com a metodologia descrita por OLIVEIRA *et al.*²⁵, onde 0,2 mmol NH_4VO_3 foram dissolvidos em 5,9 mL de água destilada sob agitação magnética e aquecimento até total solubilização. Em seguida, 0,2 mmol de nitrato de prata AgNO_3 foram solubilizados em 5,9 mL de água destilada, até que a solução ficasse límpida. Ambas as soluções foram resfriadas até aproximadamente 10 °C e misturadas por versão imediata do precursor de prata sobre o precursor de

vanadato, com formação instantânea de precipitados sólidos de AV (sobrenadante alaranjado e precipitado amarelo claro). A solução formada foi rapidamente centrifugada, o precipitado lavado várias vezes com água destilada, e por fim, seco a 70 °C na estufa por 24 horas.

3.2.2.3 - Obtenção dos pós de AV decorado com HA (AV:HA)

Foram preparadas seis diferentes amostras de AV:HA com proporções distintas de HA, mantendo sempre a proporção de AV fixa nas amostras decoradas. Para a síntese com menor proporção em relação ao AV, foram dissolvidos 0,2 mmol de NH_4VO_3 em 5,9 mL de água destilada por agitação magnética e aquecimento até total solubilização. Nesta solução foram acrescentados 6,0 μmol da amostra de HA obtidos na seção 3.2.2.1, dispersos por agitação em ultrassom realizada durante 15 minutos. Em seguida, dissolveram-se 0,2 mmol de AgNO_3 em 5,9 mL de água destilada, até que a solução ficasse límpida. Ambas as soluções foram resfriadas até aproximadamente 10 °C. A mistura foi feita por versão imediata da solução precursora de prata sobre a solução precursora de vanadato contendo as nanopartículas de HA, em banho ultrassônico, para a obtenção dos precipitados sólidos de AV:HA (sobrenadante alaranjado e precipitado amarelo claro). As soluções instantaneamente formadas foram rapidamente centrifugadas. Em seguida, o precipitado foi lavado várias vezes com água destilada, e por fim, o material resultante foi secado a 70 °C na estufa por 24 horas. Os materiais decorados com as demais proporções de AV:HA seguiram o mesmo procedimento, divergindo na quantidade de HA, que para cada amostra foram utilizadas as quantidades especificadas na TABELA 3 abaixo.

TABELA 3 - Valores de AV e HA utilizadas nas amostras decoradas.

Amostras (Proporção molar)	AV (mmol)	HA (μmol)
AV: HA (1:1/32)	0,2	6
AV: HA (1:1/16)	0,2	12
AV: HA (1:1/8)	0,2	25
AV: HA (1:1/4)	0,2	50
AV: HA (1:1/2)	0,2	100
AV: HA (1:1)	0,2	200

3.2.3 - Caracterizações

3.2.3.1 - Análise estrutural por difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica não destrutiva expressa matematicamente pela lei de Bragg. Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arrançados de maneira sistemática, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos. Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente ⁴⁴.

A técnica de DRX foi utilizada com o objetivo de analisar os produtos obtidos pela precipitação química quanto às fases cristalinas e propriedades estruturais dos materiais cerâmicos analisados e para tal, a ordem a

longo alcance dos pós foi determinada utilizando um Difratorômetro modelo DMax/2500PC (Rigaku, Japão) de anodo rotatório, monocromador de grafite, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) na região 2θ de $10\text{-}60^\circ$ com tensão 30 kV e 150 mA. As análises foram feitas com velocidade de varredura de $0,2^\circ/\text{min}$. As fases foram indexadas e analisadas com base nas fichas cristalográficas JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction*) por intermédio dos *softwares Search-Match e OriginPro 8*.

3.2.3.2 - Análise estrutural por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Com base nas frequências vibracionais das moléculas, a técnica de absorção na região do infravermelho identifica as unidades estruturais dos compostos. Os movimentos de rotação, torção, deformação e vibração dos átomos constituintes dos materiais dependem da massa e das constantes de força entre os mesmos. As bandas registradas são decorrentes da absorção da radiação eletromagnética resultante desses movimentos, o que permite extrair informações diretas sobre a estrutura de determinados materiais. Quando há um grande número de bandas cada uma delas corresponde a um tipo de vibração específica da rede cristalina, o que geralmente ocorre no caso de sólidos ⁴⁵.

A espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR) foi realizada à temperatura ambiente com o objetivo de analisar o grau de ordenamento a curto alcance das amostras preparadas, bem como a possível presença de outras espécies residuais. Utilizou-se um espectrofotômetro Jasco FT/IR-6200 (Japão) operado no modo de absorbância. Os espectros possuem resolução de 4 cm^{-1} variando entre 400 e 4000 cm^{-1} . Estas medições foram realizadas em pastilhas de 12 mm de diâmetro, que foram compostas por 1% em peso de cada amostra misturada com 99% em peso de brometo de potássio (KBr-99%, Sigma Aldrich). O tratamento dos dados foi feito por intermédio do *software OriginPro 8*.

3.2.3.3 - Análise estrutural por espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de alta resolução que mede a diferença de energia entre os níveis fundamental e excitado da rede. Quando a energia atinge a matéria, a radiação pode ser espalhada inelasticamente com frequência maior (espalhamento Raman anti-Stokes) ou menor (espalhamento Raman Stokes) que a energia do fóton incidente. O efeito Raman se baseia no espalhamento inelástico da luz monocromática pela matéria. Como a vibração da rede é característica de cada material, em um curto espaço de tempo, é possível obter informações sobre a química, estrutura, cristalinidade, polimorfismo e transições de fase de certos materiais ⁴⁶.

Os espectros Raman foram obtidos à temperatura ambiente como técnica complementar ao FTIR por permitir obter informações adicionais quanto ao grau de ordenamento a curto alcance das amostras preparadas. Utilizou-se espectrômetro Micro- Raman modelo iHR550 (Horiba Jobin-Yvon, Japão) acoplado com detector CCD operando com um *laser* de íon argônio (Melles Griot, EUA) em 514,5 nm com potência máxima de 200 mW. As mediadas foram coletadas na região de 100 a 1200 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} . O tratamento de dados foi feito por intermédio do *software OriginPro 8*.

3.2.3.4 - Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução por feixe de emissão de campo (MEV-FEG)

O MEV permite obter imagens nítidas da superfície do material estudado ao varrer a amostra com um feixe ultrafino de elétrons focalizados. Esses feixes ocasionam efeitos diversos na amostra sendo que a emissão de elétrons e/ou fótons é o mais importante efeito para esta análise. Isso porque os elétrons secundários ejetados da amostra geram sinal que informa a interação

inelástica de elétrons energéticos do feixe incidente com elétrons pouco energéticos originando dessa forma, imagens da topografia superficial do material analisado ⁴⁷.

As características morfológicas dos sistemas foram analisadas por microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG), modelo Supra 35-VP (*Carl Zeiss*, Alemanha) operando com um feixe de elétrons incidentes de 6 kV equipado com detector “*in lens*” que permite maior resolução para altas magnificações.

Para a realização desta análise o preparo de cada amostra consistiu na dispersão dos pós em água desionizada por 10 minutos em banho de ultrassom. Em seguida, uma alíquota desta suspensão foi depositada sobre o substrato de silício (Si). Após a evaporação do solvente, este foi fixado ao porta amostra de alumínio usando uma fita de carbono. Em sequência, contatos elétricos foram feitos, interligando o substrato de Si ao suporte de alumínio, com tinta de prata. Todas as etapas de preparo das amostras foram realizadas em temperatura ambiente.

3.2.3.5 - Análise composicional por microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) é constituído de uma fonte de elétrons, e estes são orientados e acelerados por alta diferença de potencial ao longo de uma coluna que contém lentes eletromagnéticas e aberturas para ajustar o feixe de elétrons antes e após o mesmo interagir com a amostra. Todo o sistema deve estar em alto vácuo ($\sim 10^{-5}$ Pa) para que o feixe de elétrons seja gerado e incida na matéria sem interferência do meio. As imagens surgem devido aos tipos de interação que o feixe eletrônico sofre ao atravessar o material ⁴⁸.

Podem acontecer diferentes fenômenos com o elétron ao atingir o material: o elétron pode ser transmitido sem interagir com qualquer átomo; o

elétron pode chocar-se com o núcleo sendo então espalhado elasticamente (sem perda de energia) ou o elétron pode ser espalhado inelasticamente (com perda de energia) gerando raios x ou transferindo energia para elétrons secundários. Conforme a configuração de lentes obtém-se imagens da amostra no espaço direto (modo imagem) ou no espaço recíproco (modo difração). O modo imagem pode gerar duas variantes: campo claro e campo escuro. Na técnica de campo claro permite-se passar somente o feixe transmitido direto, já o campo escuro produz imagens com um ou mais feixes difratados, selecionados com abertura da objetiva ⁴⁸.

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) consiste no acoplamento de um detector ao MET. Quando os átomos da amostra são ionizados por elétrons durante a análise o detector absorve a energia que é emitida na forma de raios x, seguido de um processamento eletrônico dos dados obtidos que transformam esses sinais em picos característicos por um analisador multi-canal (display MCA). Uma vez que a energia emitida é única de cada átomo, é possível identificar os elementos presentes bem como a natureza da amostra ⁴⁸.

Os pós obtidos foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão (MET) obtendo imagens em campo claro e escuro, por meio de um microscópio FEI TECNAI F20 (Holanda) operando a 200 kV. As amostras foram dispersas em solventes adequados e uma gota de cada solução foi depositada sobre grades de cobre recobertas com filme fino de carbono. Nesta análise também foram realizadas medidas em modo de alta resolução, bem como por EDX.

3.1.1.1 - Análise ótica por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A Espectroscopia ótica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) visa fornecer o *gap* do material. Devido à proximidade, os elétrons das camadas

mais externas de átomos de alguns materiais passam a compartilhar níveis de energia. No caso dos sólidos esse número de átomos é tão grande que os níveis de energia dos orbitais formam uma banda contínua de energia, conhecida como estrutura de bandas. A condutividade do material depende da quantidade de elétrons que passam de uma banda à outra, por isso quanto menor a energia que separa as duas bandas maior será o número de elétrons transferidos e maior será a condutividade ⁴⁹.

A energia que separa as bandas pode ser representada por E_g , e o índice g representa a palavra “*gap*” que traduzindo do inglês significa intervalo. Existem dois tipos de *gaps* possíveis de acordo a zona de *Brillouin*. Quando a transição eletrônica acontece na mesma zona de *Brillouin* tem-se o *gap* de energia direto e quando a transição eletrônica acontece em zonas de *Brillouin* distintas tem-se o *gap* de energia indireto. Dessa forma, esta medida é de fundamental importância no entendimento da estrutura de bandas dos materiais estudados ⁴⁹.

As medidas de espectroscopia óptica na região ultravioleta-visível (UV-Vis) das amostras foram feitas em temperatura ambiente utilizando um espectrômetro modelo Cary 5G (Varian, EUA), programado em modo de refletância difusa. Para isto, utilizaram-se comprimentos de onda na faixa de 190 a 800 nm para obter os espectros. As amostras padrão nas medições de refletância foram SRS-80-010 e SRS02-010 para padrões brancos e pretos de *Labsphere* ⁵⁰. O valor de E_g foi calculado de acordo com a metodologia proposta por WOOD E TAUC ⁵¹. O tratamento de dados foi feito por intermédio do *software OriginPro 8*.

3.1.1.2 - Análise ótica por espectroscopia de fotoluminescência (FL)

A espectroscopia FL é baseada na emissão espontânea de luz de um material sob excitação ótica. É utilizado para investigar as propriedades óticas de materiais semicondutores, bem como a taxa de recombinação de elétrons/buracos de captura, migração e transferência de portadores de carga nos materiais semicondutores ⁵².

As medidas de fotoluminescência (FL) dos materiais sintetizados foram realizadas por meio de um monocromador Monospec 27 (Thermal Jarrel Ash, EUA) acoplado a uma fotomultiplicadora (Hamamatsu Photonics, Japão). A excitação foi feita por laser de criptônio (Coherent Innova 200K) operando com comprimento de onda em 350 nm e potência igual a 500 mW, sabendo, porém, que após o alinhamento do feixe modulado para excitação, o laser atinge a amostra com ~14 e ~7 mW, respectivamente.

A fim de compreender as alterações nos espectros de FL, principalmente do perfil de banda larga, os espectros foram ajustados empregando o programa PeakFit, no qual simula o perfil experimental da curva de FL por meio de vários picos sobrepostos. Cada uma das componentes apresenta uma contribuição individual que pode ser avaliada por suas áreas e intensidades. Nesse trabalho, as bandas de FL foram ajustadas pela função matemática Voigt Area. A obtenção dos gráficos finais se deu por intermédio do *software OriginPro 8*.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos todos os resultados obtidos a partir das técnicas mencionadas no capítulo 3, correlacionando-os de forma a compreender como as características observadas afetam os testes fotocatalíticos, bactericidas e a fotoluminescência dos materiais.

4.1 - Análise Estrutural por Difração de Raios X (DRX)

A FIGURA 6 ilustra os padrões de DRX dos pós puros de AV, dos pós puros de HA, bem como dos pós de vanadato de prata decorado com hidroxiapatita (AV:HA). Observa-se que as amostras decoradas apresentam picos de difração semelhantes aos da ficha cristalográfica JCPDS No. 89-4396²⁴ de simetria monoclinica e grupo espacial $C2/c$, indicando a presença da fase alfa do AV (α -AgVO₃), exatamente como a amostra de AV pura - difratograma ilustrado em vermelho. Observa-se também que todas as amostras de AV:HA apresentam picos de difração semelhantes ao da ficha cristalográficas JCPDS No. 9-432⁵³ indicando a presença fase hexagonal da HA com grupo espacial $P6_3/m$, exatamente como a amostra de HA pura - difratograma ilustrado em azul. Não foram observados picos de outras fases cristalinas, apenas dois conjuntos de picos de difração, indicando que as amostras decoradas são apenas compostas pelas fases de HA e AV descritas acima. Isto indica viabilidade em preparar-se decorados utilizando os parâmetros estudados.

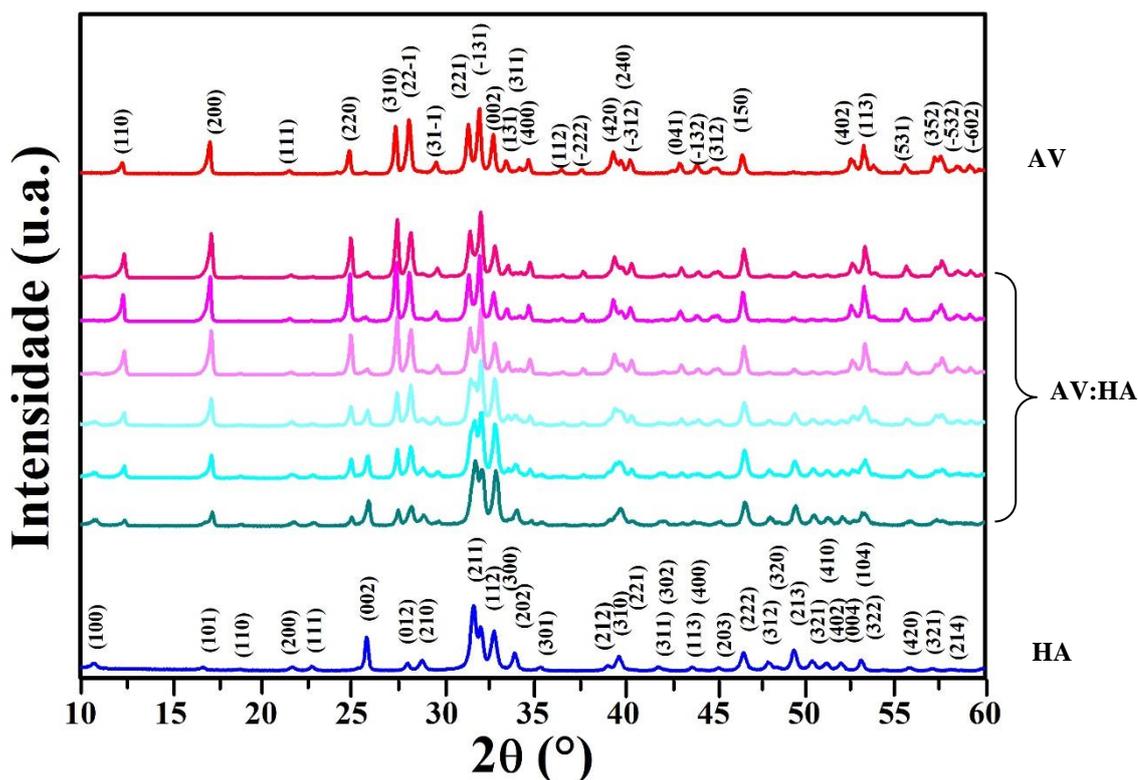


FIGURA 6 - Difratomogramas dos pós de AV (vermelho), HA (azul) e AV:HA nas proporções de 1:1 (ciano escuro), 1:1/2 (ciano), 1:1/4 (ciano claro), 1:1/8 (magenta claro), 1:1/16 (magenta) e 1:1/32 (rosa).

Analisando os difratogramas de raios X na FIGURA 7, verifica-se nas amostras decoradas a coexistência de ambos os picos referentes ao AV e a HA. Os de maiores intensidades, encontram-se sobrepostos, sendo que os picos observados são a somatória da contribuição de cada material individualmente (região entre 30–35° principalmente). Entretanto, existem alguns picos da HA de menores intensidades que podem ser observados mais claramente, visto que não ocorre esta sobreposição com os picos provenientes da fase de AV. No geral, as amostras decoradas possuem picos referentes ao HA com intensidade pequena, mas as linhas verticais azuis da FIGURA 7-a evidenciam a presença de HA nos decorados, em regiões que não convergem com os picos de AV. Os materiais decorados apresentam picos notáveis referentes aos planos (002), (210), (312), (213), (321), (402) e (410) da estrutura da HA que aumentam sua intensidade com o aumento da proporção de HA. Este efeito é evidente na região entre 47,5

a $52,5^\circ$ graus 2θ , pois o difratograma do AV puro possui picos de intensidade insignificante nesta mesma região. Isso confirma a presença de HA, bem como a variação de sua proporção nos decorados.

A FIGURA 7-b ilustra os picos de AV nas amostras de AV:HA mediante linhas verticais vermelhas em regiões que não convergem com os picos de HA. Os materiais decorados apresentam picos mais intensos de AV, quando comparado com a intensidade dos picos referentes à HA, contudo é notável a diminuição da intensidade dos picos de AV com o aumento da proporção de HA. Os planos (110), (200), (220), (310) e (150) referentes ao AV para as amostras AV:HA 1:1/32, AV:HA 1:1/16 e AV:HA 1:1/8 são claramente mais intensos e melhor definidos do que os presentes no AV puro. Isso indica que, pequenas adições de HA, elevam a cristalinidade do AV e originam materiais decorados também mais cristalinos. É possível observar que esses mesmos planos nas amostras AV:HA 1:1/4, AV:HA 1:1/2 e AV:HA 1:1 são semelhantes aos picos AV puro, indicando que o aumento de concentração da HA não aumenta a cristalinidade do AV nos materiais decorados.

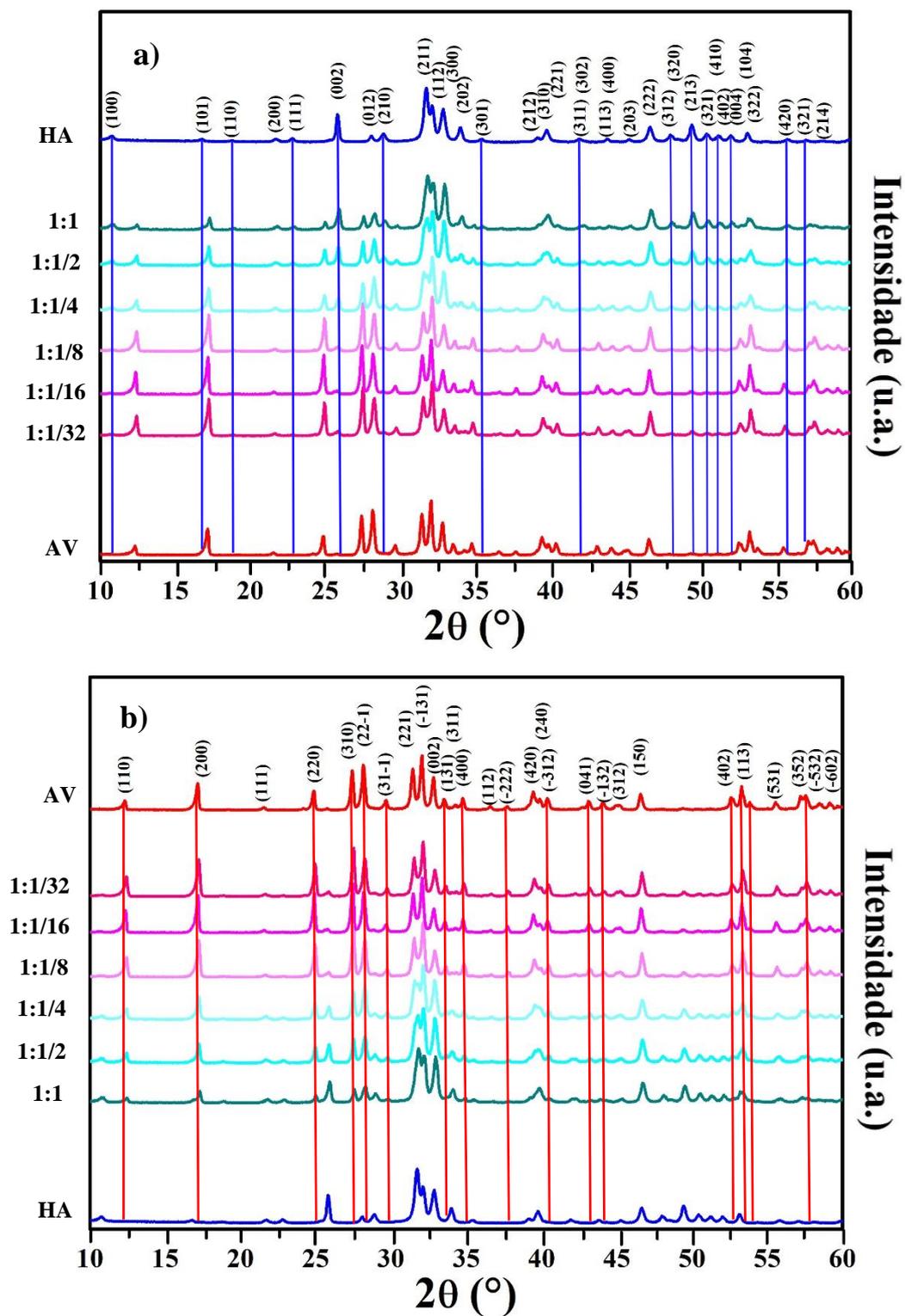


FIGURA 7 - Difratoogramas dos pós de HA, AV:HA e AV a) com linhas verticais em azul evidenciando planos (hkl) referentes à HA e b) com linhas verticais em vermelho evidenciando planos (hkl) referentes ao AV.

4.2 Análise Estrutural por Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A FIGURA 8 ilustra os espectros FTIR completos na região entre 4000–400 cm^{-1} obtidos no modo absorbância. Os materiais corroboram com sinais típicos da HA e do AV descritos na literatura. A intensidade das bandas foi proporcional às contribuições de cada material sem grandes deslocamentos em relação às bandas dos materiais puros. A maioria dos modos são atribuídas a ligações entre átomos de oxigênio e vanádio e átomos de oxigênio e fósforo.

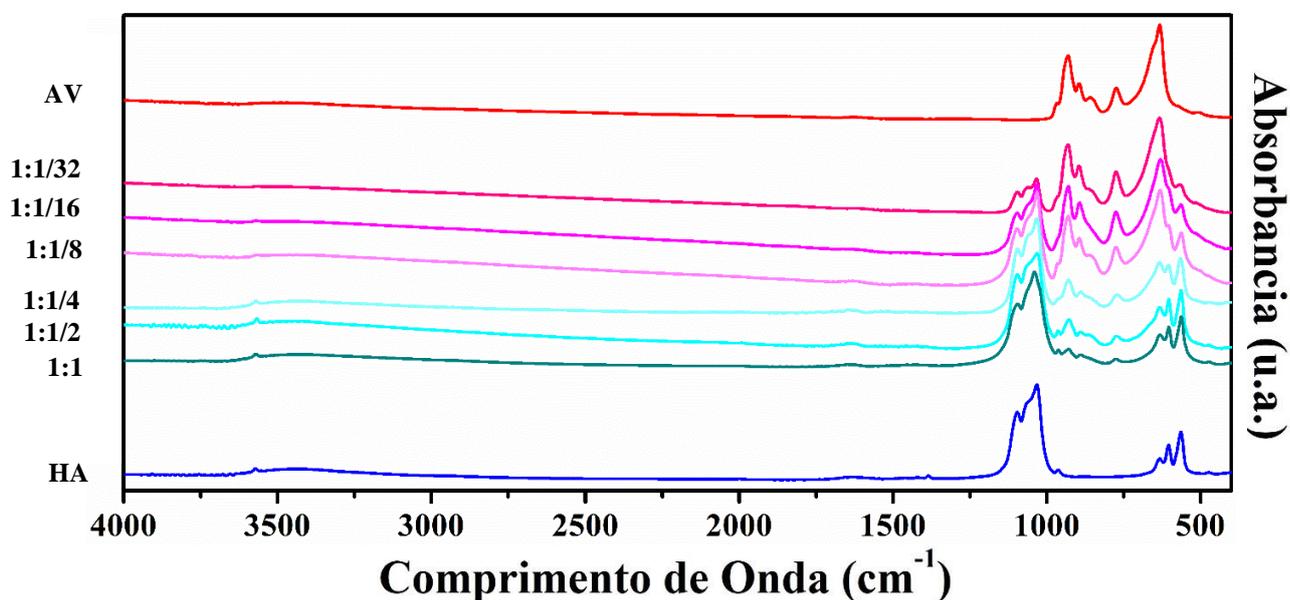


FIGURA 8 - Espectroscopia FTIR dos pós das amostras de AV (vermelho), HA (azul) e AV:HA nas proporções de 1:1 (ciano escuro), 1:1/2 (ciano), 1:1/4 (ciano claro), 1:1/8 (magenta claro), 1:1/16 (magenta) e 1:1/32 (rosa).

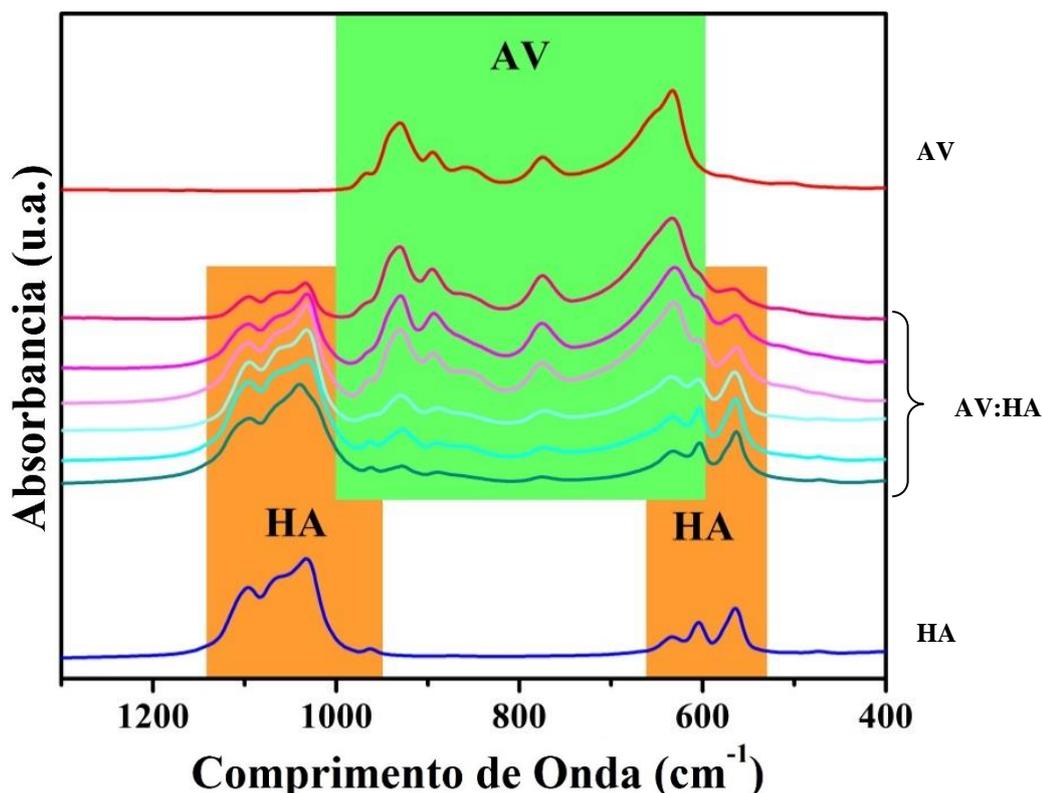


FIGURA 9 - Espectroscopia FTIR das amostras na região de 1300–400 cm^{-1} com destaque da variação dos modos da HA em laranja e do AV em verde.

A FIGURA 9 ilustra que existe a presença dos modos referentes à HA e ao AV nos pós de AV:HA. Os modos referentes ao HA tornam-se mais intensos enquanto os modos referentes ao AV diminuem sua intensidade nos decorados com maior proporção de HA.

Com base na FIGURA 10-a vemos bandas FTIR relacionadas com AV em 508 cm^{-1} , 572 cm^{-1} , 633 cm^{-1} , 654 cm^{-1} , 775 cm^{-1} , 856 cm^{-1} , 894 cm^{-1} , 930 cm^{-1} , 967 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} . A FIGURA 10-b ilustra os modos de acordo com a literatura das bandas AV experimentais. A banda a 508 cm^{-1} é atribuída a νVOV ^{54,55}. A banda em 575 cm^{-1} pode ser devido ao modo librational de OH ⁵⁴. A banda a 633 cm^{-1} está relacionada a vibrações de flexão $\delta\text{V-O}$ ⁵⁶. Os modos em 654 cm^{-1} , 894 cm^{-1} , 930 cm^{-1} e 967 cm^{-1} correspondem à vibração $\nu\text{V=O}$ ⁵⁷. A banda em 775 cm^{-1} está relacionada aos grupos de vanadatos poliméricos ^{57,58}. A banda em 856 cm^{-1} é devido ao alongamento $\nu\text{V-O}$ e $\nu\text{Ag-O-V}$ ^{57,58}. O modo a

3500 cm^{-1} ocorre devido à água adsorvida e aos grupos hidroxila de superfície^{54,55}. Esses dados encontram-se na TABELA 4.

TABELA 4 - Referências dos modos vibracionais FTIR do AV experimentais de acordo com a teoria encontrada na literatura.

Experimental (cm^{-1})	Teórico (cm^{-1})	Modos Vibracionais	Referência
508	503 / 511	$\nu_1 \text{V-O-V}$	FROST <i>et al.</i> ⁵⁴ / SIVAKUMAR <i>et al.</i> ⁵⁵
572	575	$\nu_L \text{O-H}$	FROST <i>et al.</i> ⁵⁴
633	633	$\delta \text{V-O}$	ANDRONACHE <i>et al.</i> ⁵⁶
654	677 / 653	$\nu \text{V=O}$	HOLTZ <i>et al.</i> ⁵⁷ / CASTRO <i>et al.</i> ⁵⁸
775	940-770 / 775	Vanadatos poliméricos	HOLTZ <i>et al.</i> ⁵⁷ / CASTRO <i>et al.</i> ⁵⁸
856	849 / 849	$\nu \text{V-O}$ e $\nu \text{Ag-O-V}$	HOLTZ <i>et al.</i> ⁵⁷ / CASTRO <i>et al.</i> ⁵⁸
894	895 / 856	$\nu \text{V=O}$	HOLTZ <i>et al.</i> ⁵⁷ / CASTRO <i>et al.</i> ⁵⁸
930	915 / 625	$\nu \text{V=O}$	HOLTZ <i>et al.</i> ⁵⁷ / CASTRO <i>et al.</i> ⁵⁸
967	964 / 965	$\nu \text{V=O}$	HOLTZ <i>et al.</i> ⁵⁷ / CASTRO <i>et al.</i> ⁵⁸
3500	3549 / 3432	$\nu \text{O-H}$ e H_2O	FROST <i>et al.</i> ⁵⁴ / SIVAKUMAR <i>et al.</i> ⁵⁵

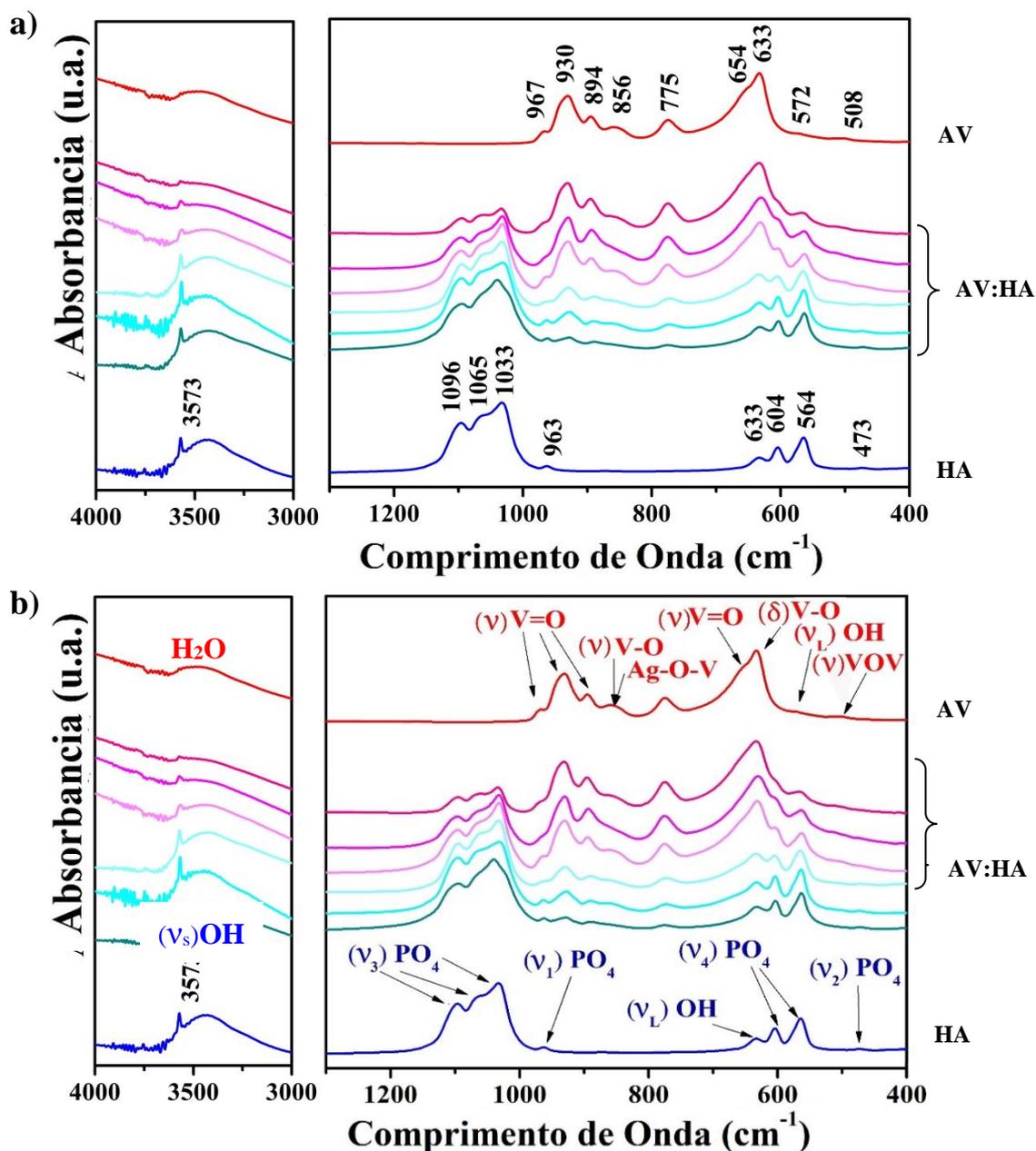


FIGURA 2 - Espectroscopia FTIR das amostras nas regiões de 4000–3000 cm⁻¹ e 1300–400 cm⁻¹ a) com picos específicos encontrados nas amostras, b) com os modos experimentais de HA e AV de acordo com a literatura.

A FIGURA 10-a ilustra ainda as bandas relacionadas à HA em 473 cm⁻¹, 564 cm⁻¹, 604 cm⁻¹, 633 cm⁻¹, 963 cm⁻¹, 1033 cm⁻¹, 1065 cm⁻¹, 1096 cm⁻¹ e 3573 cm⁻¹. Conforme ilustrado na FIGURA 10-b e detalhado na TABELA 5, as bandas νPO₄ correspondem a 473 cm⁻¹ (ν₂), 564 cm⁻¹ e 604 cm⁻¹ (ν₄), 963 cm⁻¹ (ν₁) 1033 cm⁻¹, 1065 cm⁻¹ e 1096 cm⁻¹ (ν₃)^{12,18}. Os modos a 633

cm^{-1} e 3573 cm^{-1} são decorrentes dos modos librational (ν_L) e alongamento (ν_s) dos grupos OH ¹⁸.

TABELA 5 - Referências dos modos vibracionais FTIR do HA experimentais de acordo com a teoria encontrada na literatura.

Experimental (cm^{-1})	Teórico (cm^{-1})	Modos Vibracionais	Referência
473	474 / 471	$\nu_2 \text{ PO}_4$	ELLIOT ¹² / MACHADO <i>et al.</i> ¹⁸
564	574 / 563	$\nu_4 \text{ PO}_4$	ELLIOT ¹² / MACHADO <i>et al.</i> ¹⁸
604	601 / 604	$\nu_4 \text{ PO}_4$	ELLIOT ¹² / MACHADO <i>et al.</i> ¹⁸
633	630 / 633	$\nu_L \text{ OH}$	ELLIOT ¹² / MACHADO <i>et al.</i> ¹⁸
963	962 / 963	$\nu_1 \text{ PO}_4$	ELLIOT ¹² / MACHADO <i>et al.</i> ¹⁸
1033	1032 / 1033	$\nu_3 \text{ PO}_4$	ELLIOT ¹² / MACHADO <i>et al.</i> ¹⁸
1065	1072 / 1063	$\nu_3 \text{ PO}_4$	ELLIOT ¹² / MACHADO <i>et al.</i> ¹⁸
1096	1087 / 1096	$\nu_3 \text{ PO}_4$	ELLIOT ¹² / MACHADO <i>et al.</i> ¹⁸
3573	3572 / 3568	$\nu_s \text{ OH}$	ELLIOT ¹² / MACHADO <i>et al.</i> ¹⁸

4.3 Análise estrutural por espectroscopia Raman

A FIGURA 11 ilustra o espectro Raman de todas as amostras sintetizadas neste estudo. Os modos típicos de vibração de cristal alfa AV prevalecem no espectro Raman dos materiais decorados, localizados a 913 cm^{-1} , 891 cm^{-1} , 867 cm^{-1} , 616 cm^{-1} , 520 cm^{-1} , 490 cm^{-1} , 355 cm^{-1} , 333 cm^{-1} , 325 cm^{-1} , 269 cm^{-1} , 210 cm^{-1} , 200 cm^{-1} , 149 cm^{-1} , de uma maneira compatível com bandas relatadas na literatura, detalhado na TABELA 6, provando a manutenção da ordem estrutural de curto alcance de AV.

As bandas Raman a 913 cm^{-1} , 891 cm^{-1} e 867 cm^{-1} correspondem a vibrações de alongamento entre átomos de vanádio e oxigênio ^{26,59}. O pico mais intenso, localizado em 913 cm^{-1} , origina-se das vibrações da ligação V-O-Ag ou devido a vibrações de alongamento O-V-O, bem como o pico em 831 cm^{-1} provém de vibrações da ligação Ag-O-Ag ^{25,26}. A banda presente em 867 cm^{-1} corresponde a vibrações da ligação V-O-Ag ^{25,55}. As bandas a 616 cm^{-1} , 520 cm^{-1} , 490 cm^{-1} são atribuídas à vibração de estiramento do oxigênio compartilhado para dois átomos de vanádio (V-O-V) ^{25,26,55,59}. Uma banda presente a 355 cm^{-1} ocorre devido à vibração $\delta\text{V-O}$ ⁵⁹ ou νVO_4^{3-} ⁵⁵. As bandas Raman observadas a 333 cm^{-1} , 325 cm^{-1} , 269 cm^{-1} , 210 cm^{-1} , 200 cm^{-1} e 149 cm^{-1} foram descritas por OLIVEIRA *et al.* ²⁵ em regiões similares, no entanto não foram associados a modos específicos. FROST *et al.* ⁵⁴ associou comprimentos de onda inferiores a 200 cm^{-1} à vibrações de rede, e segundo o mesmo pode-se dizer que em 269 cm^{-1} é descrito o modo de flexão de V-O-V.

TABELA 6 - Referências dos modos vibracionais Raman do AV experimentais de acordo com a teoria encontrada na literatura.

Experimental (cm ⁻¹)	Teórico (cm ⁻¹)	Modos Vibracionais	Referência
149	153	-	OLIVEIRA <i>et al.</i> ²⁵
200	204	-	OLIVEIRA <i>et al.</i> ²⁵
210	211	-	OLIVEIRA <i>et al.</i> ²⁵
269	245 / 271	$\delta V-O-V$ / -	FROST <i>et al.</i> ⁵⁴ / OLIVEIRA <i>et al.</i> ²⁵
325	328	-	OLIVEIRA <i>et al.</i> ²⁵
333	335	-	OLIVEIRA <i>et al.</i> ²⁵
355	357 / 360 / 350	$\delta V-O$ /- / νVO_4^{3-}	GRIFFITH e WICKINS ⁵⁹ / OLIVEIRA <i>et al.</i> ²⁵ / SIVAKUMAR <i>et al.</i> ⁵⁵
490	490 / 490 /-	$\nu V-O-V$ / $\nu V-O-V$ / -	GRIFFITH e WICKINS ⁵⁹ / SIVAKUMAR <i>et al.</i> ⁵⁵ / OLIVEIRA <i>et al.</i> ²⁵
520	526 / 509	$\nu V-O-V$	OLIVEIRA <i>et al.</i> ²⁵ / FROST <i>et al.</i> ⁵⁴
616	624, 624 / 737	$\nu V-O-V$	OLIVEIRA <i>et al.</i> ²⁵ , SIVAKUMAR <i>et al.</i> ⁵⁵ / MCNULTY <i>et al.</i> ²⁶
867	873 / 811	$\nu Ag-O-V$	OLIVEIRA <i>et al.</i> ²⁵ / SIVAKUMAR <i>et al.</i> ⁵⁵
891	896 / 849	$\nu Ag-O-Ag$	OLIVEIRA <i>et al.</i> ²⁵ / MCNULTY <i>et al.</i> ²⁶
913	919 / 892	$\nu Ag-O-V$	OLIVEIRA <i>et al.</i> ²⁵ / MCNULTY <i>et al.</i> ²⁶

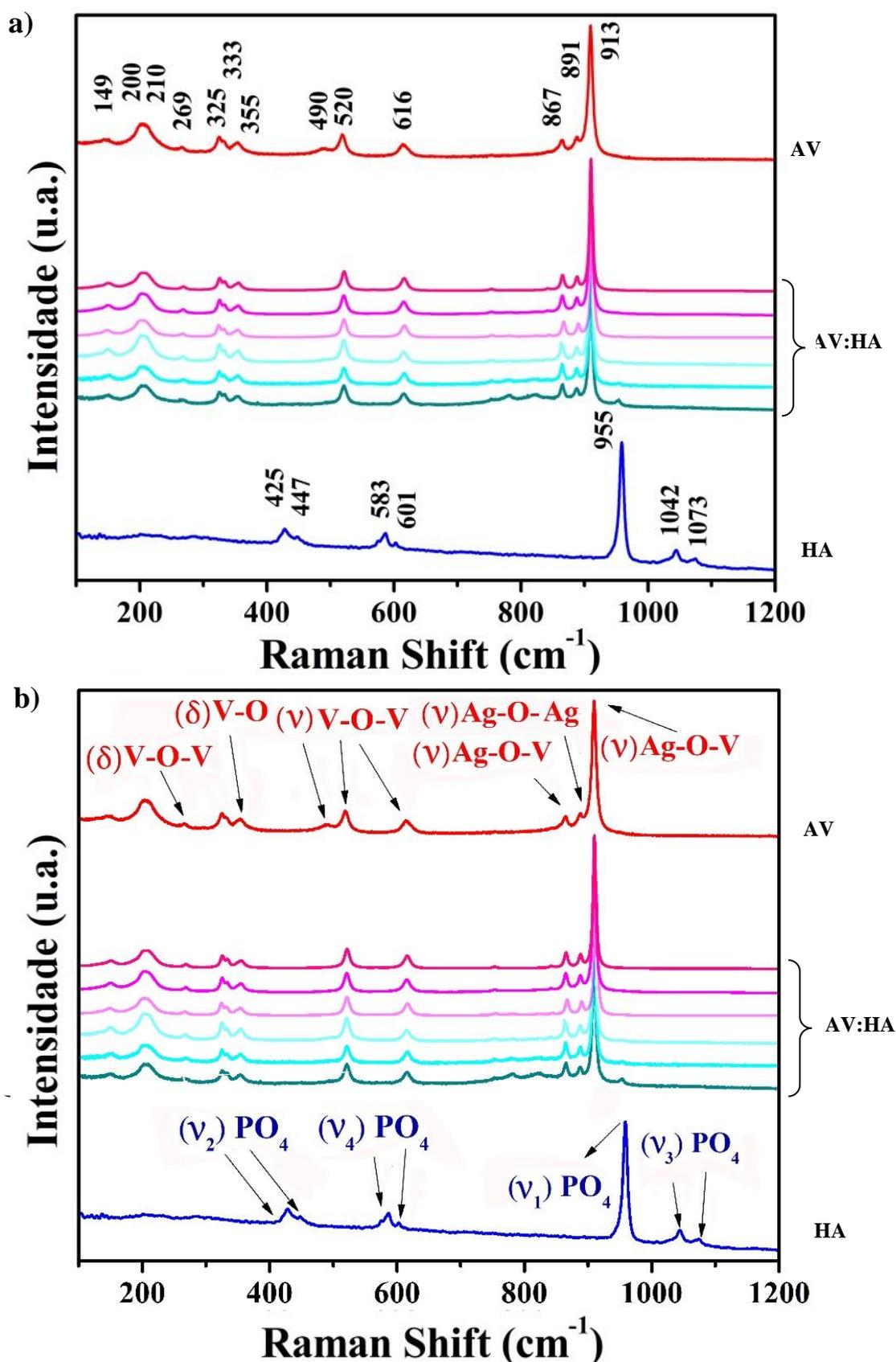


FIGURA 3 - Espectroscopia Raman das amostras nas regiões de $100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$
 a) com picos específicos encontrados nas amostras, b) com os modos experimentais de HA e AV de acordo com a literatura.

No entanto, os modos vibracionais detalhados na TABELA 7 em 1073 cm^{-1} , 1042 cm^{-1} , 955 cm^{-1} , 691 cm^{-1} , 583 cm^{-1} , 447 cm^{-1} e 425 cm^{-1} associados com HA puro ^{12,60} não podem ser observados nos materiais decorados, provavelmente porque os modos vibracionais relacionados ao AV são mais intensos que os modos HA devido à proporção utilizada, superando-os nos espectros. Amplificando na região de $878\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ é possível ver uma vibração mais intensa de HA referindo-se ao modo $\nu_1\text{ PO}_4^{3-}$ em 955 cm^{-1} ^{12,60} nos materiais decorados, como ilustra a FIGURA 12.

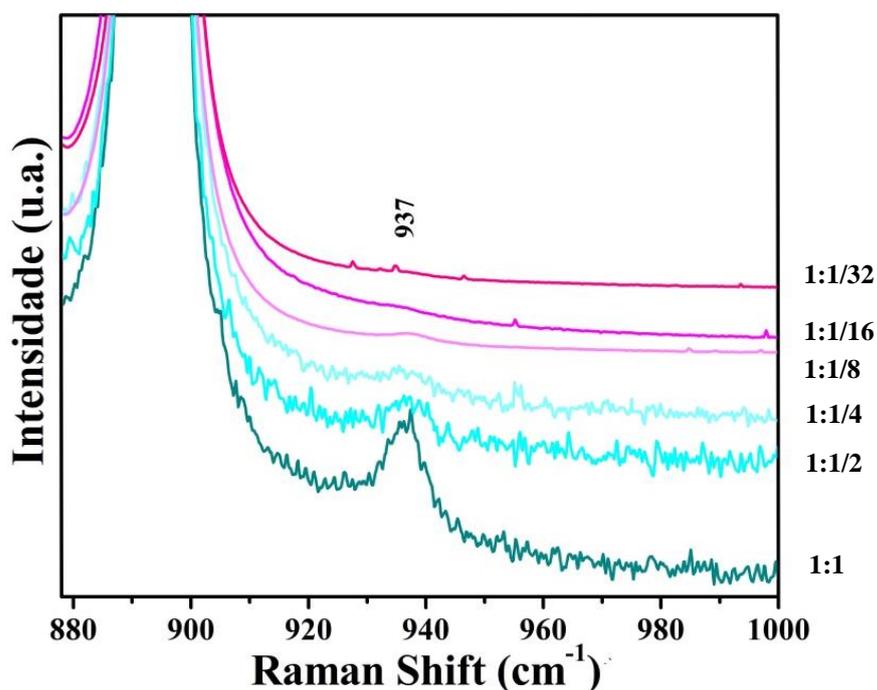


FIGURA 4 - Região de $878\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ das amostras de AV:HA, amplificada para melhor visualização do modo HA.

TABELA 7 - Referências dos modos vibracionais Raman do HA experimentais de acordo com a teoria encontrada na literatura.

Experimental (cm^{-1})	Teórico (cm^{-1})	Modos Vibracionais	Referência
425	432 / 431	$\nu_2 \text{PO}_4$	ELLIOT <i>et al.</i> ¹² / MARKOVIC <i>et al.</i> ⁶⁰
447	447 / 439	$\nu_2 \text{PO}_4$	ELLIOT <i>et al.</i> ¹² / MARKOVIC <i>et al.</i> ⁶⁰
583	580 / 581	$\nu_4 \text{PO}_4$	ELLIOT <i>et al.</i> ¹² / MARKOVIC <i>et al.</i> ⁶⁰
601	608 / 608	$\nu_4 \text{PO}_4$	ELLIOT <i>et al.</i> ¹² / MARKOVIC <i>et al.</i> ⁶⁰
955	962 / 963	$\nu_1 \text{PO}_4$	ELLIOT <i>et al.</i> ¹² / MARKOVIC <i>et al.</i> ⁶⁰
1042	1039 / 1048	$\nu_3 \text{PO}_4$	ELLIOT <i>et al.</i> ¹² / MARKOVIC <i>et al.</i> ⁶⁰
1073	1075 / 1078	$\nu_3 \text{PO}_4$	ELLIOT <i>et al.</i> ¹² / MARKOVIC <i>et al.</i> ⁶⁰

4.4 Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução por feixe de Emissão de Campo (MEV-FEG)

As imagens de MEV-FEG presentes na FIGURA 13 mostraram que os nanobastões de HA puros possuem comprimento de 438 ± 112 nm e largura de 86 ± 16 nm. O AV puro exibiu um comprimento de $9,5 \pm 3,4$ μm e largura de $0,67 \pm 0,18$ μm com formato de microbastões. Foram contadas 100 partículas de HA, bem como de AV para obtenção do tamanho médio de partículas.

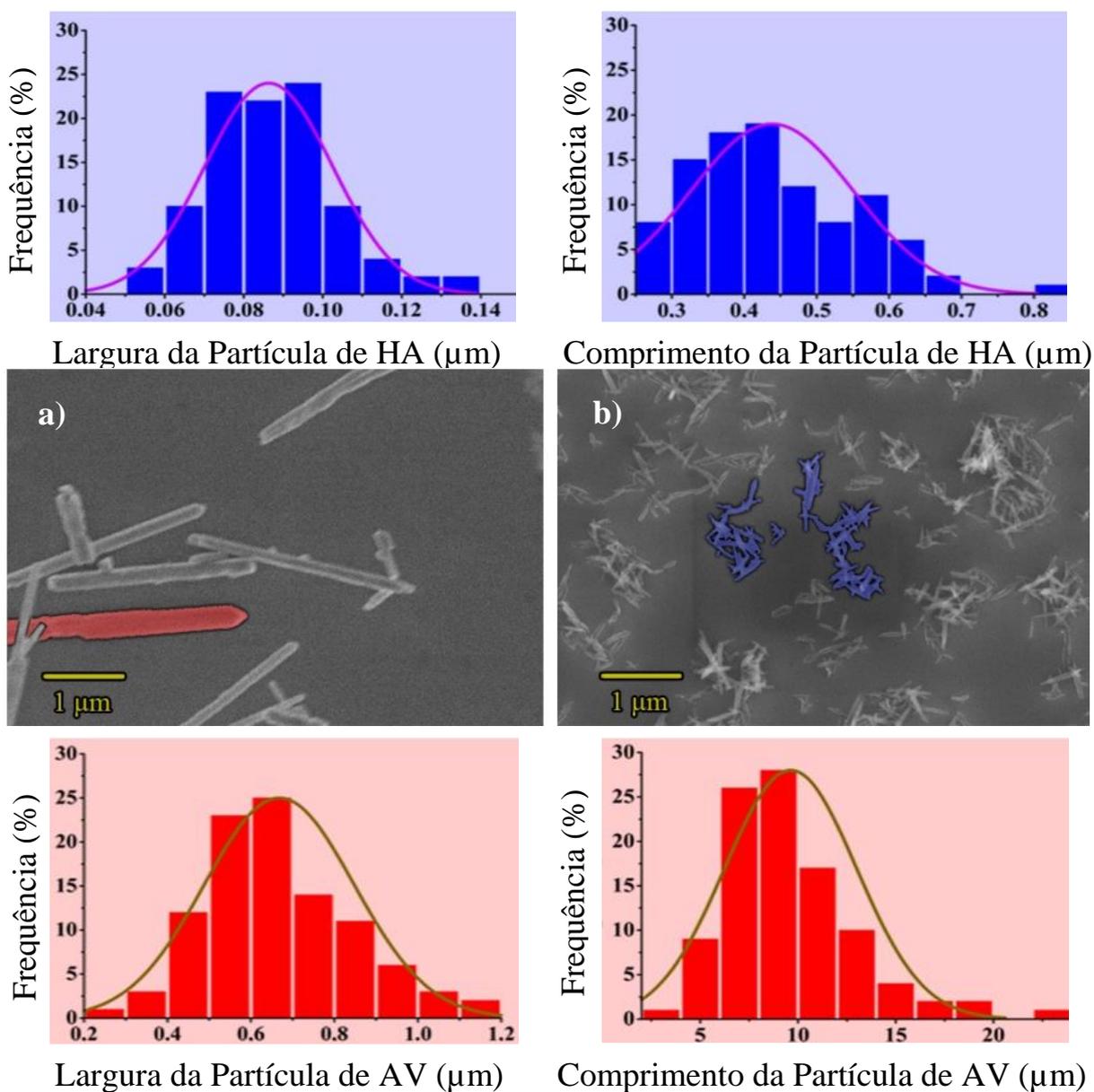


FIGURA 5 - Micrografias obtidas por MEV-FEG para as amostras de a) AV e b) HA com gráficos de distribuição de tamanho médio de partículas em azul para a HA e vermelho para o AV.

A FIGURA 14 ilustra as imagens de MEV-FEG dos decorados que exibiram a cobertura da superfície dos microbastões de AV pelos nanobastões de HA. Deve-se notar que as amostras com proporções de HA mais baixas são mais adequadamente espalhadas sobre a superfície do AV, tal como observado

na FIGURA 14 de a-c). Na FIGURA 14 de d-f) ocorre o cobrimento da superfície do AV mas com excesso de HA não aderidos à superfície do AV.

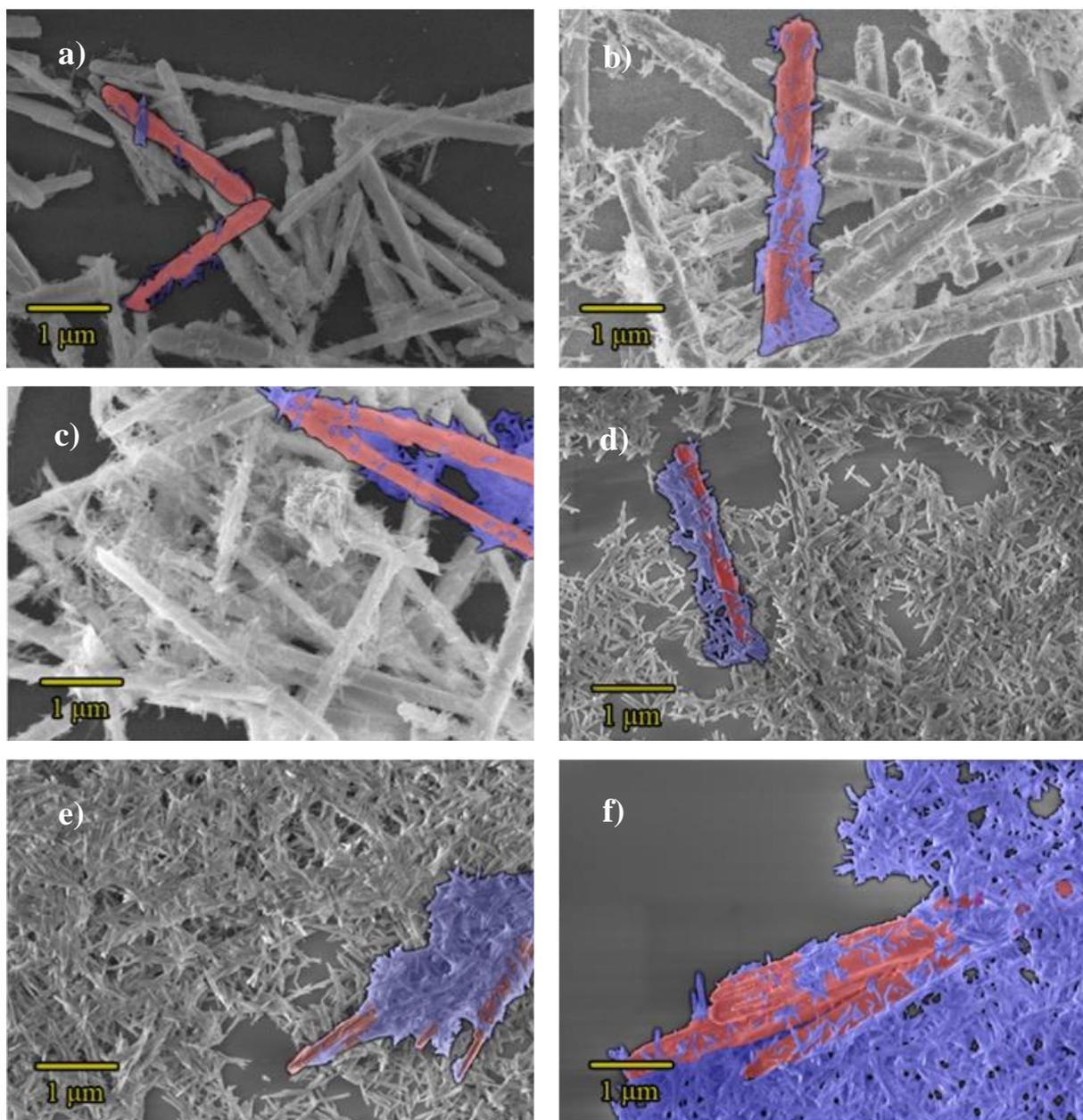


FIGURA 6 - Micrografias obtidas por MEV-FEG para as amostras de AV: HA nas proporções de a) 1:1/32, b) 1:1/16, c) 1:1/8, d) 1:1/4, e) 1:1/2, f) 1:1 em mol.

4.5- Análise composicional por Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A FIGURA 15 ilustra imagens de MET em campo claro e campo escuro da amostra de AV: HA. Pode-se observar a presença dos microbastões AV envolvidos por nanobastões de HA.

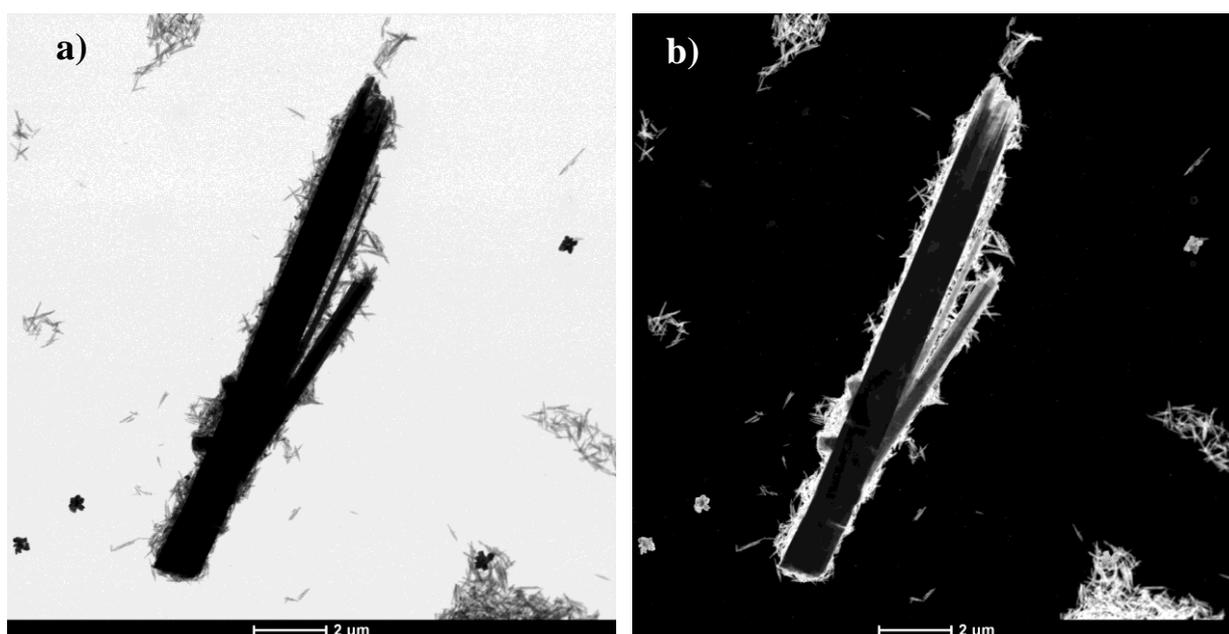


FIGURA 7 - Imagens de TEM da amostra de AV:HA 1:1/4 em a) campo claro e b) campo escuro.

A composição da amostra AV:HA 1:1/4 foi estudada por mapeamento EDX (FIGURA 16). O padrão EDX confirma a presença dos elementos que compõe tanto o AV quanto a HA. É possível notar a presença de HA por toda a área externa do AV, uma vez que as três últimas imagens indicam presença de cálcio, fósforo e oxigênio em regiões que vão além das duas primeiras imagens que indicam a presença de vanádio e prata. Dessa forma, corrobora-se a obtenção de AV:HA.

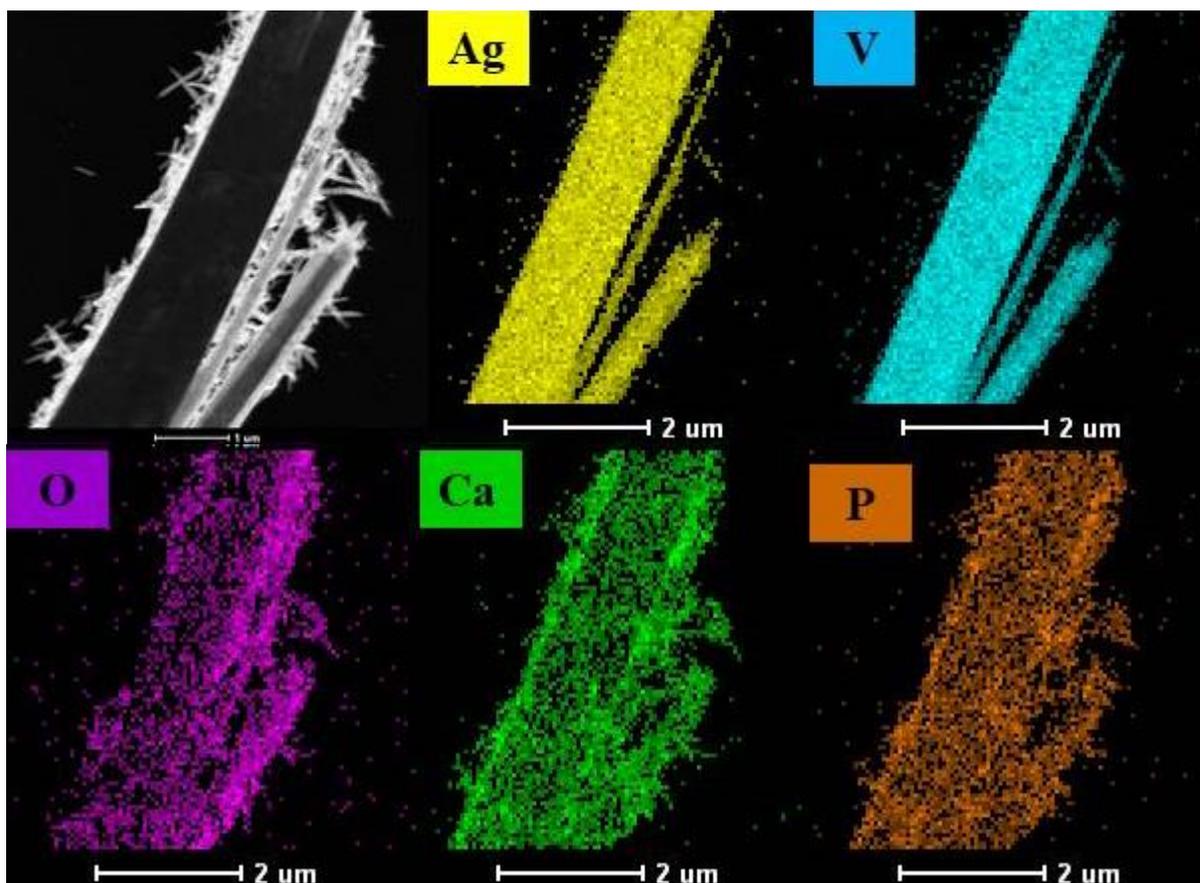


FIGURA 8 - Análise por EDX que confirma os elementos presentes na amostra AV:HA, sendo eles a prata (Ag) em amarelo, o vanádio (V) em ciano, oxigênio (O) em púrpura, o cálcio (Ca) em verde e o fósforo (P) em laranja.

4.6 Análise ótica por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

O intervalo de banda da HA pura possui transição permitida indireta e o valor de E_g encontrado foi de 5,8 eV, semelhante aos valores relatados na literatura com CALDERÍN, SCOTT e RUBIO ⁶¹ relatando E_g de 5,4 eV em 2003 e MACHADO *et al.* ¹⁸ relatando E_g de 5,64 eV em 2017.

O intervalo de banda da AV pura também possui transição permitida indireta e o valor de E_g encontrado foi de 2,65 eV, que corrobora com a literatura com OLIVEIRA *et al.* ²⁵ relatando E_g de 2,45 eV em 2017 e KONTA *et al.* ²⁷ relatando E_g de 2,5 eV em 2003.

O valor de E_g para as amostras decoradas foi calculado como intervalo de banda com transição permitida indireta, os valores encontrados foram de 2,64 eV; 2,60 eV; 2,63 eV; 2,59 eV; 2,64 eV; e 2,62 eV, como se vê na FIGURA 17, com absorção observada a 469,63 nm; 476,86 nm; 471,42 nm; 478,70 nm; 469,63 nm e 473,22 nm para as amostras AV:HA 1:1, AV:HA 1:1/2, AV:HA 1:1/4, AV:HA 1:1/8, AV:HA 1:1/16 e AV:HA 1:1/32, respectivamente.

Os intervalos da banda de energia dos materiais decorados são, portanto, determinados pela absorção do componente AV. Estes valores podem ser explicados pelo HA não absorvente na região AV, o que não leva à modificação do intervalo de banda desses materiais como um todo. Deve-se mencionar que, embora o intervalo de banda dos decorados seja semelhante ao AV, os níveis de energia HA ainda estão presente nos decorados, o que foi confirmado por medidas de FL.

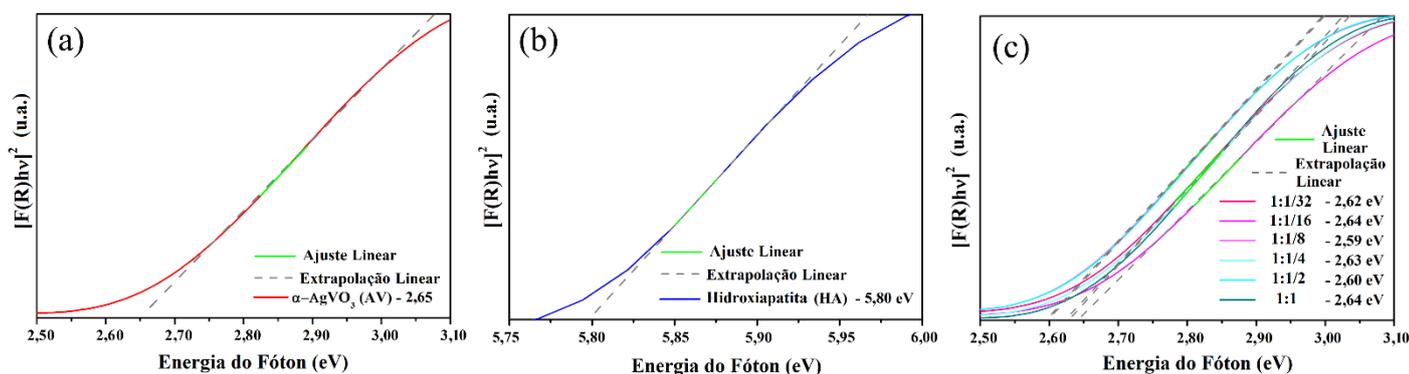


FIGURA 9 - Espectroscopia de refletância difusa de a) AV puro e b) HA puro e c) decorados.

4.7 Análise ótica por Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)

A FIGURA 18 ilustra os espectros de FL obtidos para os pós puros de HA e os pós puros de AV. Foi desenvolvido no presente grupo de pesquisa estudos prévios relacionados à presença de defeitos na HA e no AV de acordo com o modelo de banda larga, que relaciona a emissão fotoluminescente (FL) em semicondutores, com a desordem criada por distorções, quebra de simetria e a criação de defeitos gerais, o que leva à formação de variados níveis de energia dentro do espaço de banda, gerando assim o perfil de banda larga na emissão FL⁶². A emissão FL de AV e HA foi estudada em nosso grupo por OLIVEIRA *et al.*²⁵ e MACHADO *et al.*²⁰, respectivamente.

Nos espectros FL da HA pura é possível observar uma banda larga que pode ser deconvoluída em três picos: 452 nm (azul), 509 nm (verde) e 575 nm (amarelo). Zang *et al.*¹⁷ atribuiu a luminescência do HA aos radicais CO₂[•] que se inserem na rede hospedeira. MACHADO *et al.*²⁰, sugere que a luminescência é oriunda de defeitos que causam a quebra na simetria dos clusters. Esses defeitos surgem perto da banda de condução e de valência, por vacâncias de cálcio (V_{Ca}) nos clusters [CaO₉] e [CaO₇H] relacionadas aos estados 3p e 4s do Ca e distorções nos clusters [PO₄] relacionadas aos estados 3s, 3p do P e 2s, 2p do O, respectivamente²⁰.

Devido ao fato de que a fonte de excitação usada neste trabalho tem menor energia (~ 3,54 eV) que o valor de E_g = 5,8 eV encontrado para a amostra de HA pura, a emissão FL da HA corrobora com a teoria da banda larga, ou seja, a FL é formada a partir dos níveis dentro do intervalo de banda, sem influência de transições eletrônicas de banda para banda²⁰.

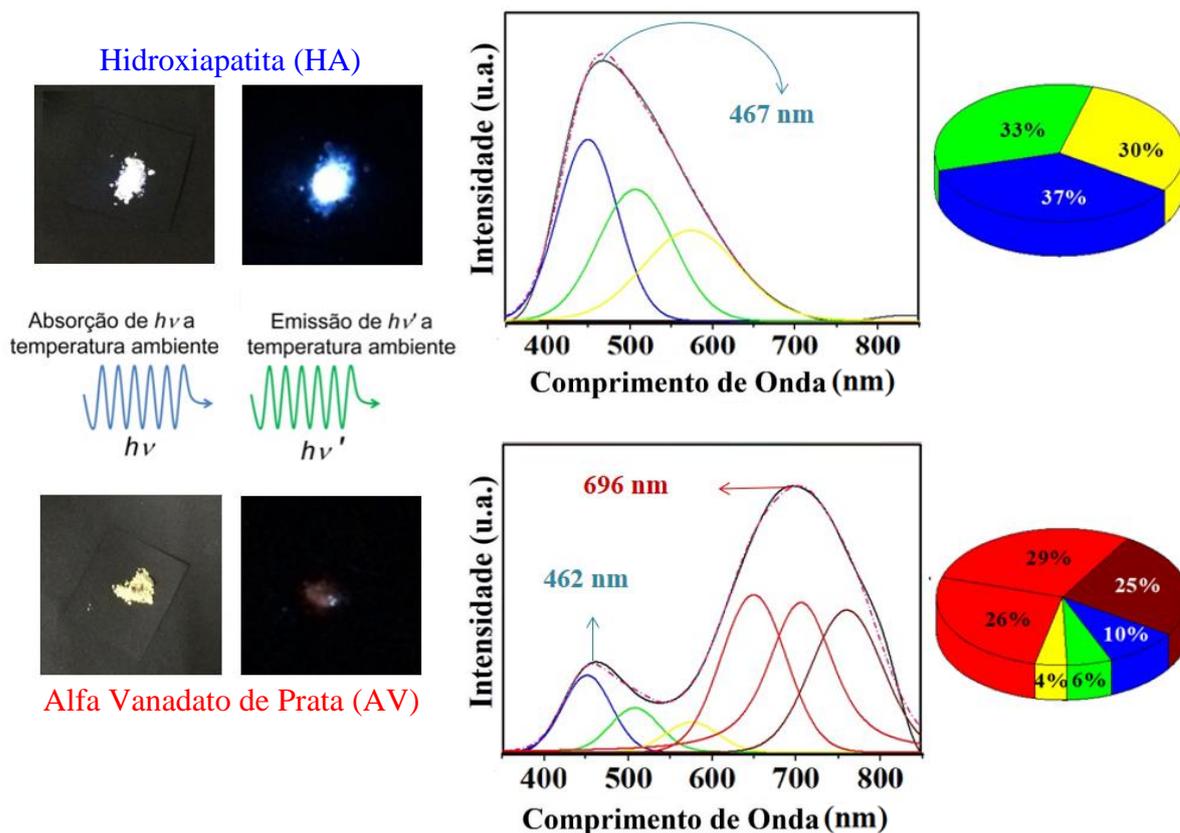


FIGURA 10 - Espectros de emissão das amostras puras de HA e AV, com $\lambda_{exc} = 350$ nm.

A FIGURA 18 ilustra ainda os espectros FL do AV puro que apresentou duas bandas de emissão, as mesmas foram deconvoluídas em seis picos com máximos em 452 nm (azul), 509 nm (verde), 575 nm (amarelo), 650 nm (vermelho), 714 nm (vermelho) e 789 nm (infravermelho). As duas bandas apresentaram máximos nas regiões azul e vermelha. OLIVEIRA *et al.*²⁵ informou que a emissão FL de AV na região azul está associada a distorções e quebra de simetria dos agrupamentos tetraédrico $[VO_4]$ e octaédrico $[AgO_6]$, definidos como níveis rasos e a emissão FL vermelha ocorre devido às vacâncias de oxigênio, definidas como níveis profundos²⁵.

A espectroscopia FL propiciou identificação qualitativa da decoração, conforme ilustrado na FIGURA 19. Todas as amostras decoradas apresentaram duas bandas largas. Foi estabelecida deconvolução fixa em seis picos para todos os decorados exatamente como para o AV puro nos

comprimentos de onda de 452 nm, 509 nm, 575 nm, 650 nm, 714 nm, e 789 nm que correspondem às transições eletrônicas de 2,43 eV, 2,16 eV, 1,90 eV, 1,74 eV e 1,57 eV, respectivamente.

Dessa forma pode-se estudar os estados de energia da superfície e do bulk que são divididos em estados de defeitos rasos e profundos. As emissões nas regiões do amarelo ao vermelho são ocasionadas pelos defeitos profundos que estão localizados em regiões mais internas da zona proibida e são característicos de amostras mais desordenadas. Emissões mais energéticas no azul/violeta são tipicamente observados em materiais com maior grau de ordem a médio alcance, ocasionados por defeitos rasos localizados próximo às bandas, tanto acima da banda de valência quanto abaixo da banda condução ⁶.

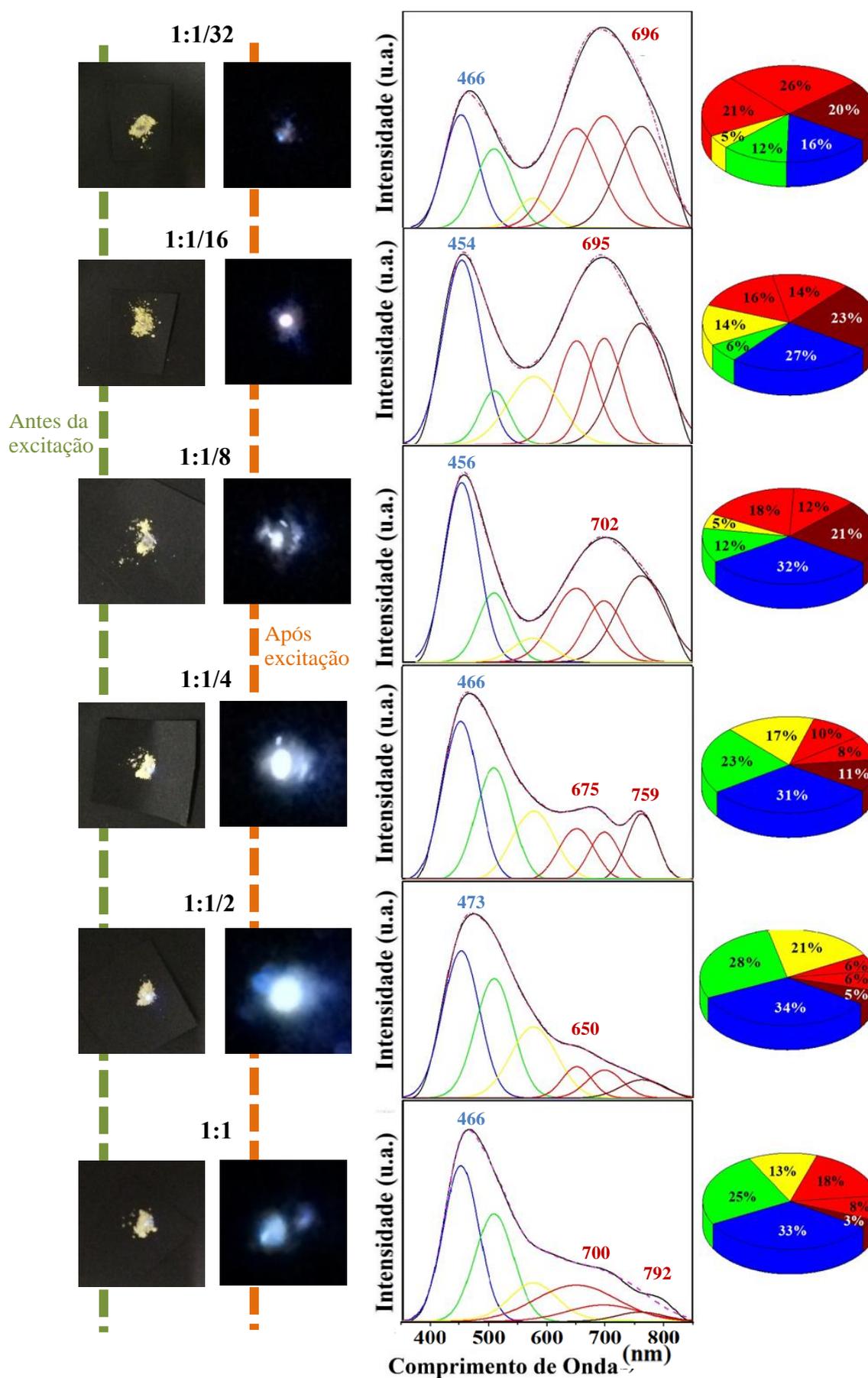


FIGURA 19 - Espectros de emissão das seis amostras de AV:HA com diferentes proporções de HA, com $\lambda_{exc} = 350$ nm.

Na FIGURA 19 é possível observar que a amostra de AV:HA na proporção de 1:1/32 têm perfil de emissão semelhante ao AV, porém as contribuições no vermelho e infravermelho diminuíram em 8% e 5%, já as contribuições do azul, verde e amarelo aumentam em 6%, 6% e 1% respectivamente. Na imagem referente à luminescência observada a olho nu quase não se é possível visualizar a tonalidade vermelha, apesar dela ser a contribuição dominante. Isso ocorre porque a intensidade da luminescência da HA é maior que a do AV e mesmo essa amostra contendo quantidade ínfima de HA, essa quantidade já é suficiente para encobrir quase que completamente a tonalidade vermelha característica do AV.

Nas amostras de AV:HA com proporção de 1:1/16 e 1:1/8 ainda é possível visualizar uma leve tonalidade vermelha, com luminescência a olho nu lembrando a luz de uma lâmpada incandescente. Ocorre aumento na contribuição azul para 27% e 32% e essa última proporção se mantém praticamente a mesma no restante das amostras, com variação de $\pm 1\%$ ou $+2\%$.

As amostras de AV:HA com proporção de 1:1/2 e 1:1 são as que possuem perfil mais semelhante ao espectro da HA pura. Porém, devido as pequenas contribuições nas regiões vermelha e infravermelha, promovidas pelo AV nesses decorados, ocorre alteração na cor e intensidade da luz azul que é emitida que difere da HA pura. A HA pura emite uma luz azul mais intensa já os decorados mencionados nesse parágrafo emitem luz menos intensa de cor branca azulada e azul clara.

Por fim a amostra de AV:HA com proporção de 1:1/4 possui um espectro a parte, com as contribuições do infravermelho, vermelho e amarelo com proporções similares (11%, 18% e 17%) o que atribuí ao espectro similaridade ao espectro de emissão da luz do dia. Ao observar a luminescência a olho nu é possível notar luz unicamente branca mais intensa que todas as outras amostras decoradas.

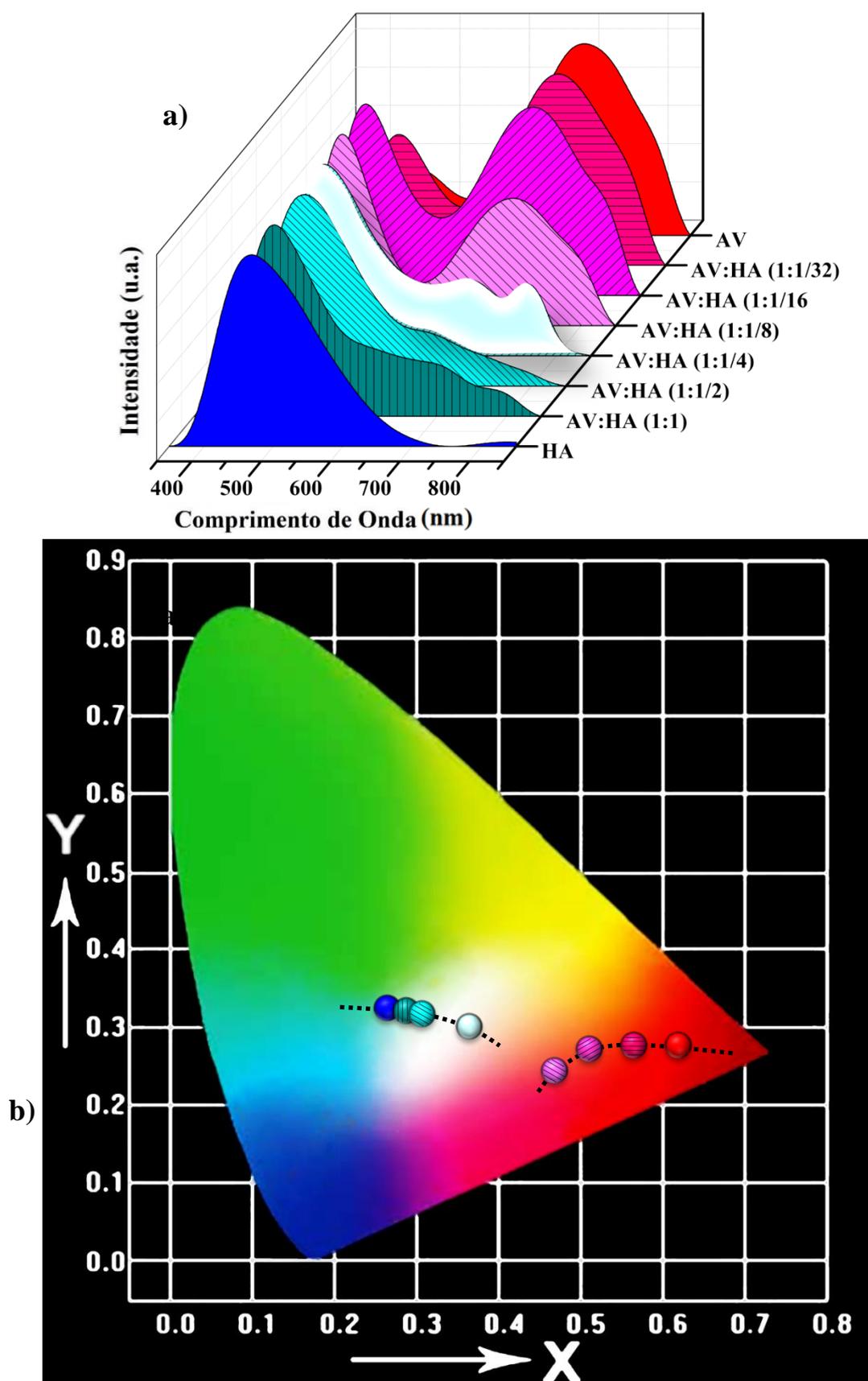


FIGURA 11 - a) Espectros FL, $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$ e b) Diagrama de cromaticidade das amostras sintetizadas.

De acordo com a FIGURA 20 observa-se que foi possível moldar a FL a partir dos materiais utilizados neste estudo. As amostras puras de HA e AV de acordo com o diagrama de cromaticidade emitem luz azul e vermelha, respectivamente. A emissão de luz de acordo com o diagrama de cromaticidade das amostras de AV:HA 1:1/32, AV:HA 1:1/16 e AV:HA 1:1/8 migra do vermelho ao rosa. Já a amostra de AV:HA 1:1/4 apresentou coordenadas exatas da emissão branca, e em sequência as amostras AV:HA 1:1/2 e AV:HA 1:1 apresentaram coordenadas que confirmam cor branco azulada. A contribuição de cada material para a formação do perfil FL das amostras seguiu a relação molar entre os materiais.

Como já foi dito, a intensidade FL da HA é maior em relação à AV. O ajuste entre a relação molar entre os materiais permitiu que o HA e AV emitissem suas respectivas contribuições FLs com intensidades semelhantes e dessa forma foi possível ajustar a FL do azul de HA para o vermelho de AV, ou vice-versa. Ambos os materiais exibem processos de multi-fótons com contribuições complementares que permitiu abranger todo o espectro visível com potencial de emitir luz em diferentes regiões, se forem utilizadas proporções diferentes.

A estratégia mais comum de obter emissão de luz branca é a mistura de três fontes monocromáticas (vermelho, verde e azul / RGB), mas foi possível nas amostras AV:HA 1:1/4, AV:HA 1:1/2 e AV:HA 1:1, obter luz branca, segundo o diagrama de cromaticidade. Isso contribui para o fato de que sintetizar materiais decorados de luminescência complementares e com intensidade similares pode ser um novo método para obtenção de luz branca.

Outro fato importante sobre a amostra AV:HA 1:1/4, é o formato do espectro. Uma vez que existem vários LEDs emissores de branco atualmente comercializados e, embora a distribuição espectral descontínua desses LEDs pareça uma iluminação branca natural para o olho humano quando incidida em algum objeto, em emulações de filme e imagens digitais, ou mesmo sistemas

projetados para reproduzir cores precisas (como luzes diurnas ou incandescentes), a cor dos mesmos objetos parecerá não natural na tela ⁶³. Estes LEDs de fósforo branco ainda são deficientes em certas partes do espectro de cores e melhorar a renderização é um fator importante no aprimoramento desta tecnologia, que tem sido associada à emissão mais próxima à luz do dia. Neste ponto, o AV:HA 1:1/4 mostra-se promissor, já que proporcionou emissão branca mais semelhante à emissão de luz do dia do que os dispositivos luminosos existentes comercializados, conforme ilustrado na FIGURA 21.

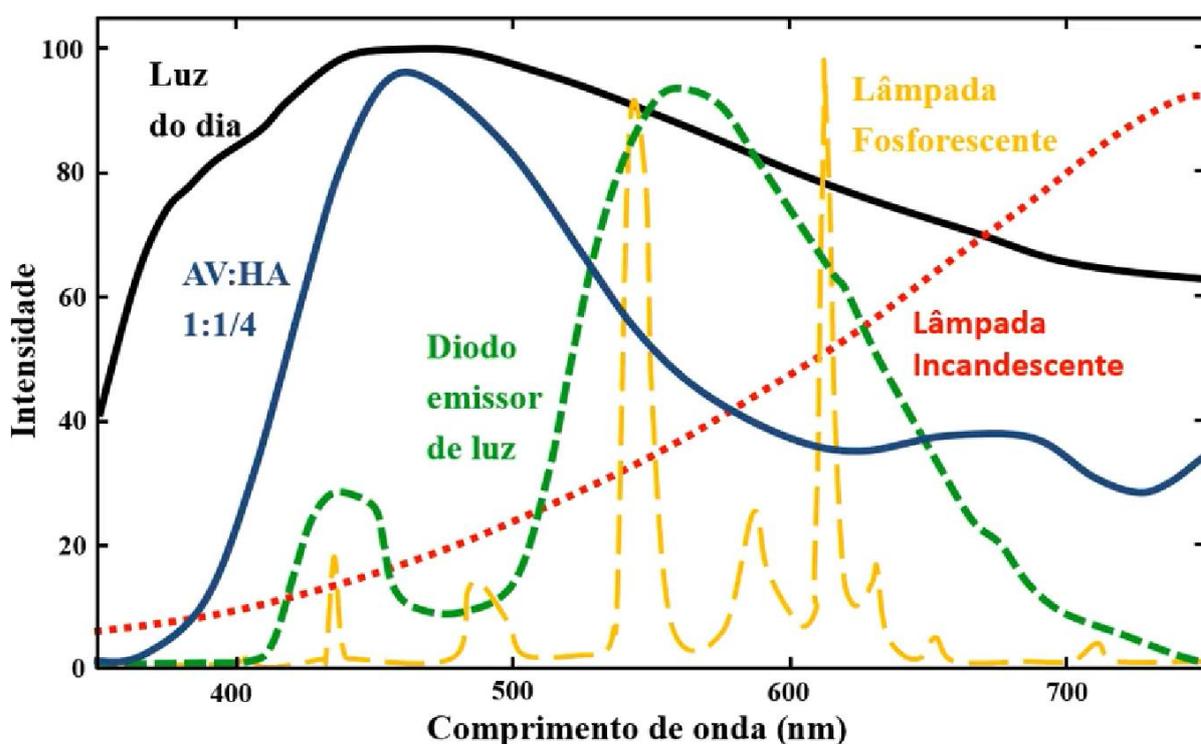


FIGURA 12 - Espectros de emissão da amostra AV:HA 1:1/4 comparado ao espectro de emissão da luz do dia e de diferentes dispositivos luminosos.

5 - CONCLUSÃO

Por meio do método de precipitação por versão imediata, os pós de α -AgVO₃ (AV) foram sintetizados em meio às partículas de hidroxiapatita (HA). Ou seja, os pós de HA, obtidos previamente, decoraram o AV. Os difratogramas evidenciam alguns planos específicos que indicam maior cristalinidade do AV nos materiais decorados com menores proporções de HA. Também foi possível observar que a HA apresentou estrutura hexagonal com grupo espacial $P6_3/m$ e o AV estrutura monoclinica com grupo espacial $C2/c$.

A maioria dos modos Raman do AV se sobrepuseram aos do HA devido à pequena intensidade deste último. No entanto foi claramente possível observar a variação do modo de ambos os materiais nos decorados com FTIR. Dessa forma, as espectroscopias vibracionais apresentaram os modos tipicamente encontrados nestes materiais. As imagens de MEV-FEG e MET mostraram a deposição de nanobastões de HA na superfície dos microbastões de AV. Conforme a proporção de HA aumentava a superfície do AV foi sendo mais envolvido, no entanto proporções de AV:HA acima de 1:1/8 ocorre o cobrimento da superfície do AV com excesso de HA não aderidos à superfície do AV.

Os materiais decorados foram sintetizados com uma proporção molar de cada material de forma estratégica para emitir as cores entre as emissões de HA e AV. As amostras decoradas apresentaram um aspecto de FL de banda larga, que cobre toda região do espectro visível, com pelo menos dois máximos de emissão, uma com emissão no azul variando de 456–473 nm e outra com emissão no vermelho variando de 650–702 nm. Apenas as amostras de AV:HA nas proporções de 1:1/4 e 1:1 apresentaram uma terceira banda na região infravermelha de 759 e 792 nm, respectivamente. Essas emissões foram atribuídas à presença de dois centros de recombinação diferentes, que podem ser

favorecidos pela soma de emissão dos dois materiais presentes na amostra ou por meio da interação entre eles.

As cores emitidas variaram entre o azul de HA e o vermelho de AV, obedecendo a uma tendência observada no diagrama de cromaticidade, incluindo duas amostras com emissões brancas. Contudo, são necessárias mais investigações sobre as propriedades luminescentes destes dois materiais para propor um mecanismo de FL para os pós decorados, uma vez que existem vários fatores que interferem na emissão fotoluminescente. De todo modo, a estratégia para sintonizar a FL descrita neste trabalho é interessante para obter LEDs com cores diferentes, além de criar a possibilidade de moldar as emissões de FL para aplicação em dispositivos que necessitem de boa luminescência tais como LEDs e marcadores biológicos.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ENERDATA "World Energy Consumption Statistics".
Global Energy Statistical Yearbook. <<https://yearbook.enerdata.net/>>,
2017. Acessado em janeiro de 2018.
- 2 ABILUX (Associação Brasileira da Indústria de Iluminação)
"Uso de LED para reduzir em 50% o consumo de energia"
<<http://www.abilux.com.br/portal/index>>. Acessado em janeiro de 2018.
- 3 BHARAT, L. K., JEON, S. K., KRISHNA, K. G., YU, J. S.
"Rare-earth free self-luminescent $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ phosphors for intense
white light-emitting diodes". *Sci. Rep.*, **7** 2017.
- 4 ZHANG, Q., WANG, C.-F., LING, L.-T., CHEN, S.
"Fluorescent nanomaterial-derived white light-emitting diodes: what's
going on". *J. Mater. Chem. C.*, **2** (22), 2014.
- 5 ZAIMES, G. G., HUBLER, B. J., WANG, S., KHANNA, V.
"Environmental life cycle perspective on rare earth oxide production".
ACS Sustain. Chem. Eng., **3** (2), 2015.
- 6 MACHADO, T. R. Estudo, caracterização e propriedades de ortofosfatos
multifuncionais. São Carlos, Programa de pós-graduação em química -
UFSCar, 2016. Tese de Doutorado.
- 7 PARK, J. B. Biomaterials Science and Engineering Biomaterials Science
and Engineering. 1st ed., New York Softcover, Plenum Press, 1984.
- 8 NANDI, S. K., KUNDU, B., MUKHERJEE, J., MAHATO, A., DATTA,
S., BALLA, V. K. "Converted marine coral hydroxyapatite implants with
growth factors: In vivo bone regeneration". *Mater. Sci. Eng. C.*, **49** 2015.
- 9 RODRÍGUEZ-LORENZO, L. M., VALLET-REGÍ, M.
"Controlled crystallization of calcium phosphate apatites". *Chem. Mater.*,
12 (8), 2000.
- 10 ZHANG, C., YANG, J., QUAN, Z., YANG, P. "Hydroxyapatite nano-and
microcrystals with multiform morphologies: Controllable synthesis and
luminescence properties". *Cryst. Growth Des.*, **9** (6), 2009.
- 11 SANTOS, M. L., FLORENTINO, A. O., SAEKI, M. J., APARECIDA, A.
H., LIA FOOK, M. V., GUASTALDI, A. C. "Síntese de hidroxiapatita
pelo método sol-gel utilizando precursores alternativos: nitrato de cálcio e
ácido fosfórico". *Eclét. Quim.*, **30** (3), 2005.
- 12 ELLIOT, J. C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium
orthophosphates. 18 ed., Amsterdam, Elsevier, 1994.
- 13 MAVROPOULOS, E. A hidroxiapatita como removedora de chumbo. Rio
de Janeiro, Escola Nacional de Saúde - Fundação Osvwaldo Cruz, 1999.
Dissertação de Mestrado.
- 14 NISHIKAWA, M., TAN, L. H., NAKABAYASHI, Y., HASEGAWA, T.,

- SHIROISHI, W., KAWAHARA, S., SAITO, N., NOSAKA, A., NOSAKA, Y. "Visible light responsive vanadium-substituted hydroxyapatite photocatalysts". *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **311** 2015.
- 15 WANG, C., LIU, D., ZHANG, C., SUN, J., FENG, W., LIANG, X. J., WANG, S., ZHANG, J. "Defect-related luminescent hydroxyapatite-enhanced osteogenic differentiation of bone mesenchymal stem cells via an ATP-induced cAMP/PKA pathway". *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **8** (18), 2016.
- 16 TERNANE, R., PANCZER, G., COHEN-ADAD, M. T., GOUTAUDIER, C., BOULON, G., KBIR-ARIGUIB, N., TRABELSI-AYEDI, M. "Relationships between structural and luminescence properties in Eu^{3+} -doped new calcium borohydroxyapatite". *Opt. Mater. (Amst.)*, **16** 2001.
- 17 ZHANG, C., HUANG, S., YANG, D., KANG, X., SHANG, M., PENG, C., LIN, J. "Tunable luminescence in Ce^{3+} , Mn^{2+} -codoped calcium fluorapatite through combining emissions and modulation of excitation: A novel strategy to white light emission". *J. Mater. Chem.*, **20** 2010.
- 18 MACHADO, T. R., SCZANCOSKI, J. C., BELTRÁN-MIR, H., NOGUEIRA, I. C., LI, M. S., ANDRÉS, J., CORDONCILLO, E., LONGO, E. "A novel approach to obtain highly intense self-activated photoluminescence emissions in hydroxyapatite nanoparticles". *J. Solid State Chem.*, **249** 2017.
- 19 ZHANG, Z. H., WANG, H., CHEN, L., GUO, D. X., CAI, K. Q., LIU, X. J., HUANG, Z. L. "Synthesis of Tb^{3+} -doped Ca-deficient hydroxyapatite and its photoluminescence for white light-emitting diode application". *Adv. Mater. Res.*, **560–561** 2012.
- 20 MACHADO, T. R., SCZANCOSKI, J. C., BELTRÁN-MIR, H., LI, M. S., ANDRÉS, J., CORDONCILLO, E., LEITE, E., LONGO, E. "Structural properties and self-activated photoluminescence emissions in hydroxyapatite with distinct particle shapes". *Ceram. Int.*, **44** (1), 2018.
- 21 TRACEY, A. S., WILLSKY, G. R., TAKEUCHI, E. S. Vanadium chemistry, biochemistry, pharmacology and practical applications. 1 ed., Boca Raton, CRC Press, 2007.
- 22 KITAKA, S., NISHIDA, S., IWASHITA, T., OHTANI, T. "Reactivity and structural properties of a mechanochemically treated $\text{Ag}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$ system in relation to AgVO_3 polymorphs". **149** 2002.
- 23 OLIVEIRA, R. C., TEIXEIRA, M. M., COSTA, J. P. C., PENHA, M., FRANCISCO, E. M., DA SILVA, J. S., LI, M. S., LONGO, E., GRACIA, L., ANDRÉS, J. " α - and β - AgVO_3 polymorphs as photoluminescent materials: An example of temperature-driven synthesis". *Ceram. Int.*, 2018.

- 24 KITTAKA, S., MATSUNO, K., AKASHI, H. "Crystal structure of α - AgVO_3 and phase relation of AgVO_3 ". *J. Solid State Chem.*, **367** (2), 1999.
- 25 OLIVEIRA, R. C., DE FOGGI, C. C., TEIXEIRA, M. M., DA SILVA, M. D. P., ASSIS, M., FRANCISCO, E. M., PIMENTEL, B. N. A. D. S., PEREIRA, P. F. D. S., VERGANI, C. E., MACHADO, A. L., ANDRES, J., GRACIA, L., LONGO, E. "Mechanism of antibacterial activity via morphology change of α - AgVO_3 : theoretical and experimental insights". *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **9** (13), 2017.
- 26 MCNULTY, D., RAMASSE, Q., O'DWYER, C. "The structural conversion from α - AgVO_3 to β - AgVO_3 : Ag nanoparticle decorated nanowires with application as cathode materials for Li-ion batteries". *Nanoscale.*, **8** (36), 2016.
- 27 KONTA, R., KATO, H., KOBAYASHI, H., KUDO, A. "Photophysical properties and photocatalytic activities under visible light irradiation of silver vanadates". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5** (14), 2003.
- 28 GEORGE, T., JOSEPH, S., SUNNY, A. T., MATHEW, S. "Visible-light photocatalytic activities of α - AgVO_3 nanorods and BiVO_4 nanobars". *Int. J. Nanotechnol.*, **8** (10–12), 2011.
- 29 MADDILA, S., ABAFE, O. A., BANDARU, H. N., MADDILA, S. N., LAVANYA, P., SESHADRI, N., JONNALAGADDA, S. B. "V-CaHAp as a recyclable catalyst for the green multicomponent synthesis of benzochromenes". *Arab. J. Chem.*, 2015.
- 30 MING, G., MIAN-MIAN, T., GUANG-HUAN, C. "Synthesis of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiVO}_4$ composite photocatalyst and its photocatalytic degradation of dyes under visible light irradiation". *Acta Phys.- Chem. Sin.*, **30** (11), 2014.
- 31 MAEDA, Y., WASHITAKE, Y., NISHIMURA, T., IWAI, K., YAMAUCHI, T., UEMURA, S. "Calcium phosphate-vanadate apatite (CPVAP)-catalyzed aerobic oxidation of propargylic alcohols with molecular oxygen". *Tetrahedron.*, **60** (41), 2004.
- 32 ALMEIDA, J. M. V. DE, SENA, L. Á. DE, JR., G. M. V., SOARES, G. A. "Avaliação da adesão de hidroxiapatita sobre implantes metálicos utilizando jato com suspensão de bicarbonato de sódio". *Rev. Bras. Eng. Biomédica.*, **18** (3), 2002.
- 33 OLISCOVICZ, N. F. Tratamento de superfície para dispositivos de implantodontia com antimicrobiano nanoparticulado, Ribeirão Preto, Departamento de materiais dentários e próteses - USP, 2014.
- 34 ANDRADE, M. C., SOARES, G. A., ALMENDRA, E. R., BARROS, A. L. C. V., Ogasawara, T. O efeito da fase vanadato-apatita na adesão osso-implante de ligas de titânio, in: *An. Do 43º Congr. Bras. Cerâmica, Florianópolis – S.C., 1999: pp. 1–13.*

- 35 TEIXEIRA, M. M. Síntese e estudo das propriedades fotoluminescentes dos pós de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, São Carlos - UFSCar, 2016. Dissertação de Mestrado.
- 36 SANTANA, Y. V. B., GOMES, J. E. C., MATOS, L., CRUVINEL, G. H., PERRIN, A., PERRIN, C., ANDRÈS, J., VARELA, J. A., LONGO, E. "Silver molybdate and silver tungstate nanocomposites with enhanced photoluminescence". *Nanomater. Nanotechnol.*, **4** 2014.
- 37 GRIBKOVSKII, V. P. Luminescence of solids. 1st ed., New York, Springer Science+Business Media, LLC, 1964.
- 38 FOGAÇA, J. R. "Diferença entre fluorescente e fosforescente". Brasil Escola <<http://brasilecola.uol.com.br/>>, 2016. Acessado em janeiro de 2018.
- 39 PENA, R. F. A. "Aurora boreal". Brasil Escola <<http://brasilecola.uol.com.br/>>, 2012. Acessado em janeiro de 2018.
- 40 BLASSE, G., GRANMAIER, B. C. Luminescent Materials. Berlim, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
- 41 ZHOU, J., HUANG, F., XU, J., CHEN, H., WANG, Y. "Luminescence study of a self-activated and rare earth activated $\text{Sr}_3\text{La}(\text{VO}_4)_3$ phosphor potentially applicable in W-LEDs". *J. Mater. Chem. C.*, **3** (13), 2015.
- 42 LONGO, V. M., CAVALCANTE, L. S., DE FIGUEIREDO, A. T., SANTOS, L. P. S., LONGO, E., VARELA, J. A., SAMBRANO, J. R., PASKOCIMAS, C. A., DE VICENTE, F. S., HERNANDES, A. C. "Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO_3 powders". *Appl. Phys. Lett.*, **90** (9), 2007.
- 43 PROLAB "Saiba como fazer a correta limpeza de vidrarias e materiais de laboratório", 2012. Acessado em janeiro de 2018.
- 44 CALLISTER, W., RETHWISCH, D. Materials science and engineering: an introduction. 7 ed., New Jersey, Hoboken, NJ: Wiley, 2007.
- 45 NOGUEIRA, I. C. Fotoluminescência dos compostos $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ sintetizados com diferentes solventes. São Carlos, Programa de pós-graduação em ciências e engenharia de materiais - UFSCar, 2013. Tese de Doutorado.
- 46 SANTOS, C. C. Fônons nos sistemas RVO_4 e $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$, Ceará, Programa de pós-graduação de física - UFC, 2006. Dissertação de Mestrado.
- 47 DIAZ, J. C. C. A. Influência da adição de BaTiO_3 nas propriedades estruturais, elétricas e anelásticas de cerâmicas piezoelétricas de $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$. São Carlos, Programa de pós-graduação em física - UFSCar, 2014. Dissertação de mestrado.
- 48 OLEA, C. A. W. Caracterização por microscopia eletrônica do aço SAE 1141 microligado ao Nb. Rio Grande do Sul, Programa de pós

- graduação em engenharia de minas, metalurgia e de materiais - UFRS, 2002. Dissertação de Mestrado.
- 49 LAZARO, S. R. Estudo da estrutura eletrônica dos materiais PbTiO_3 e $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$ (M = Ca, Sr, Ba), São Carlos, Programa de pós graduação em Química- UFSCar, 2006. Tese de Doutorado.
 - 50 LABSPHERE "Reflectance Standard". 1980 , 2012. Acessado em janeiro de 2018.
 - 51 WOOD;, D. L., TAUC, J. "Weak absorption tails in amorphous semiconductors". *Phys. L Rev. B.*, **5** (8), 1972.
 - 52 SANTILLI, J. A. "Centro Cerâmico da UFSCar descobre fotoluminescência em materiais amorfos". FAPESP Na Mídia < <http://www.bv.fapesp.br/namidia/>> 2002. Acessado em janeiro de 2018.
 - 53 WOLFF, P. M. "A simplified criterion for the reliability of a powder pattern indexing". *J. Appl. Crystallogr.*, **1** (2), 1968.
 - 54 FROST, R. L., PALMER, S. J., ČEJKA, J., SEJKORA, J., PLÁŠIL, J., BAHFENNE, S., KEEFFE, E. C. "A Raman spectroscopic study of the different vanadate groups in solid-state compounds – model case: mineral phases vésigniéite [$\text{BaCu}_3(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_2$] and volborthite [$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]". *J. Raman Spectrosc.*, **42** (8), 2011.
 - 55 SIVAKUMAR, V., SURESH, R., K.GIRIBABU, V.NARAYANAN "AgVO₃ nanorods: synthesis, characterization and visible light photocatalytic activity". *Solid State Sci.*, **39** 2015.
 - 56 ANDRONACHE, C. I., RACOLTA, D. Structural investigation of $\text{MO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ (MO = Fe_2O_3 or V_2O_5) glass systems by FTIR spectroscopy, in: AIP Conf. Proc., AIP Publishing, 2014: pp. 115–119.
 - 57 HOLTZ, R. D., SOUZA FILHO, A. G., BROCCHI, M., MARTINS, D., DURÁN, N., ALVES, O. L. "Development of nanostructured silver vanadates decorated with silver nanoparticles as a novel antibacterial agent". *Nanotechnology.*, **21** (18), 2010.
 - 58 CASTRO, D. T., VALENTE, M. L. C., DA SILVA, C. H. L., WATANABE, E., SIQUEIRA, R. L., SCHIAVON, M. A., ALVES, O. L., DOS REIS, A. C. "Evaluation of antibiofilm and mechanical properties of new nanocomposites based on acrylic resins and silver vanadate nanoparticles". *Arch. Oral Biol.*, **67** 2016.
 - 59 GRIFFITH, W. P., WICKINS, T. D. "Raman studies on species in aqueous solutions. Part I. The vanadates". *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.*, 1966.
 - 60 MARKOVIĆ, S., VESELINOVIĆ, L., LUKIĆ, M. J., KARANOVIC, L., BRAČKO, I., IGNJATOVIĆ, N., USKOKOVIĆ, D. "Synthetical bone-like and biological hydroxyapatites: A comparative study of crystal structure and morphology". *Biomed. Mater.*, **6** (4), 2011.

- 61 CALDERÍN, L., STOTT, M. J., RUBIO, A. "Electronic and crystallographic structure of apatites". *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **67** (13), 2003.
- 62 MOURA, A. P., DE OLIVEIRA, L. H., ROSA, I. L. V., XAVIER, C. S., LISBOA-FILHO, P. N., LI, M. S., LA PORTA, F. A., LONGO, E., VARELA, J. A. "Structural, optical, and magnetic properties of NiMoO₄ nanorods prepared by microwave sintering". *Sci. World J.*, **2015** 2015.
- 63 SMITH, D. "Calculating the Emission Spectra from Common Light Sources". COMSOL., 2016. < <https://br.comsol.com> >, Acessado em janeiro de 2018.