

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

**“ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E
MORFOLÓGICAS DE PÓS DE SrMoO_4 PROCESSADOS EM
SISTEMAS HIDROTÉRMICOS”**

Júlio César Sczancoski

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo

Bolsista: CNPq

São Carlos - SP

2011

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

S437ep

Sczancoski, Júlio César.

Estudo das propriedades ópticas e morfológicas de pós de SrMoO_4 processados em sistemas hidrotérmicos / Júlio César Sczancoski. -- São Carlos : UFSCar, 2011.
177p.

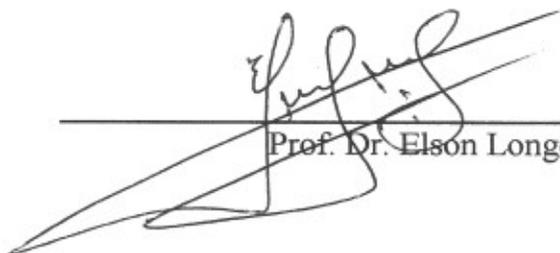
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Propriedades ópticas. 2. Sistemas hidrotérmicos. 3. Molibdato de estrôncio. 4. Microondas. I. Título.

CDD: 541.3414 (20^a)

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

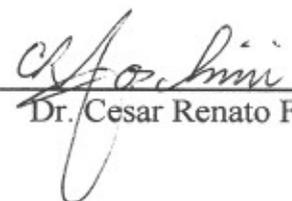
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato **Julio Cesar Sczancoski**, realizada em 08 de fevereiro de 2011:*



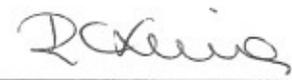
Prof. Dr. Elson Longo da Silva



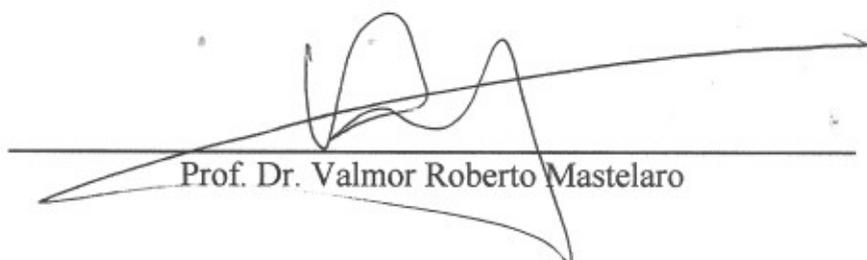
Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo



Dr. Cesar Renato Foschini



Profa. Dra. Renata Cristina de Lima



Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

*“... Habito em minha própria morada, jamais imitei alguém,...
... Após o cansaço da busca, aprendi o encontro.
Após afrontar vento frontal, navego com todos os ventos...”*

Friedrich Nietzsche - A Gaia Ciência

*Aos meus pais Geraldo e Célia e meus
irmãos Rosana e Jonas, muito obrigado...*

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento deste trabalho de pesquisa tornou-se possível mediante a contribuição ou participação das seguintes pessoas ou instituições:

Prof. Dr. Elson Longo pela orientação, apoio, confiança e oportunidade de realizar este trabalho;

Prof. Dr. Máximo Siu Li e Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani por todo o auxílio com as medidas de fotoluminescência;

Profa. Dra. Maria das Graças Sampaio Costa pelas análises de refinamento de Rietveld;

Dr. Laécio Santos Cavalcante, Dr. José Waldo Martinez Espinosa, Dra. Elaine Cristina Paris, Dra. Miryam Rincón Joya, Márcia Valéria de Lima, Tatiana Moraes Arantes, Cleocir José Dalmaschio e Luiz Fernando Gorup pelo apoio em atividades de laboratório e também pelo companheirismo e amizade;

Aos(as) técnicos(as) do LIEC: Adriana Beatriz Mascaró, Maria Madalena Turssi, Ricardo Luis Tranquilin e Rorivaldo Camargo pelas contribuições com as medidas de BET, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura;

Aos(as) secretários(as) do LIEC: Daniela Caceta Armelin, Priscila Novelim e Ismael Manzini por toda ajuda na área administrativa;

Ao CNPq pelo auxílio financeiro;

A todos os professores e funcionários do departamento de pós-graduação em química da UFSCar.

PUBLICAÇÕES

[1] MARQUES, V.S.; CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; ALCÂNTARA, A.F.P.; ORLANDI, M.O.; LONGO, E.; VARELA, J.A.; SIU LI, M. & SANTOS, M.R.M.C. “Effect of different solvent ratios (water/ethylene glycol) on the growth process of CaMoO_4 crystals and their optical properties”. *Cryst. Growth Des.*, **10** (11): 4752, 2010.

[2] SCZANCOSKI, J.C.; CAVALCANTE, L.S.; BADAPANDA, T.; ROUT, S.K.; PANIGRAHI, S.; MASTELARO, V.R.; VARELA, J.A.; SIU LI, M. & LONGO, E. “Structure and optical properties of $[\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_{2x/3}](\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ powders”. *Solid State Sci.*, **12** (7): 1160, 2010.

[3] BADAPANDA, T.; ROUT, S.K.; CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; PANIGRAHI, S.; SINHA, T.P. & LONGO, E. “Structural and dielectric relaxor properties of yttrium-doped $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ ceramics”. *Mater. Chem. Phys.*, **121** (1-2): 147, 2010.

[4] MOURA, A.P.; CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; STROPPA, D.G.; PARIS, E.C.; RAMIREZ, A.J.; VARELA, J.A. & LONGO, E. “Structure and growth mechanism of CuO plates obtained by microwave-hydrothermal without surfactants”. *Adv. Powder Technol.*, **21** (2): 197, 2010.

[5] SCZANCOSKI, J.C.; CAVALCANTE, L.S.; MARANA, N.L.; DA SILVA, R.O.; TRANQUILIN, R.L.; JOYA, M.R.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A.; SAMBRANO, J.R.; SIU LI, M.; LONGO, E. & ANDRÉS, J. “Electronic structure and optical properties of BaMoO_4 powders”. *Curr. Appl. Phys.*, **10** (2): 614, 2010.

[6] LEAL, S.H.; SCZANCOSKI, J.C.; CAVALCANTE, L.S.; ESCOTE, M.T.; MATOS, J.M.E.; SANTOS, M.R.M.C.; PONTES, F.M.; LONGO, E. & VARELA, J.A. “Structural and morphological characteristics of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ powders obtained by polymeric precursor method”. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **53** (1): 21, 2010.

[7] CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; LIMA Jr, L.F.; ESPINOSA, J.W.M.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A. & LONGO, E. “Synthesis, characterization, anisotropic growth and photoluminescence of BaWO_4 ”. *Cryst. Growth Des.*, **9** (2): 1002, 2009.

[8] SCZANCOSKI, J.C.; CAVALCANTE, L.S.; JOYA, M.R.; ESPINOSA, J.W.M.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A. & LONGO, E. “Synthesis, growth process and photoluminescence properties of SrWO_4 powders”. *J. Colloid Interface Sci.*, **330** (1): 227, 2009.

- [9] CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; DE VICENTE, F.S.; FRABBRO, M.T.; SIU LI, M.; VARELA, J.A. & LONGO, E. “Microstructure, dielectric properties and optical band gap control on the photoluminescence behavior of Ba[Zr_{0.25}Ti_{0.75}]O₃ thin films”. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **49** (1): 35, 2009.
- [10] OLIVEIRA, R.C.; CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; AGUIAR, E.C.; ESPINOSA, J.W.M.; VARELA, J.A.; PIZANI, P.S. & LONGO, E. “Synthesis and photoluminescence behavior of Bi₄Ti₃O₁₂ powders obtained by the complex polymerization method”. *J. Alloys Compd.*, **478** (1-2): 661, 2009.
- [11] SOUZA, I.A.; CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; MOURA, F.; PAIVA-SANTOS, C.O.; VARELA, J.A.; SIMÕES, A.Z. & LONGO, E. “Structural and dielectric properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Sn_xTi_{1-x})O₃ ceramics obtained by the soft chemical method”. *J. Alloys Compd.*, **477** (1-2): 877, 2009.
- [12] CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; ESPINOSA, J.W.M.; VARELA, J.A.; PIZANI, P.S. & LONGO, E. “Photoluminescent behavior of BaWO₄ powders processed in microwave-hydrothermal”. *J. Alloys Compd.*, **474** (1-2): 195, 2009.
- [13] CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; ESPINOSA, J.W.M.; MASTELARO, V.R.; MICHALOWICZ, A.; PIZANI, P.S.; DE VICENTE, F.S.; LI, M.S.; VARELA, J.A.; & LONGO, E. “Intense blue and green photoluminescence emissions at room temperature in barium zirconate powders”. *J. Alloys Compd.*, **471** (1-2): 253, 2009.
- [14] GONÇALVES, M.D.; CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; ESPINOSA, J.W.M.; PIZANI, P.S.; LONGO, E. & ROSA, I.L.V. “(Sr,Tm)ZrO₃ powders prepared by the polymeric precursor method: synthesis, optical properties and morphological characteristics”. *Opt. Mater.*, **31** (8): 1134, 2009.
- [15] SCZANCOSKI, J.C.; BOMIO, M.D.R.; CAVALCANTE, L.S.; JOYA, M.R.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; SIU LI, M. & ANDRÉS, J.A. “Morphology and blue photoluminescence emission of PbMoO₄ processed in conventional hydrothermal”. *J. Phys. Chem. C.*, **113** (14): 5812, 2009.
- [16] FERRI, E.A.V.; SCZANCOSKI, J.C.; CAVALCANTE, L.S.; PARIS, E.C.; ESPINOSA, J.W.M.; DE FIGUEIREDO, A.T.; PIZANI, P.S.; MASTELARO, V.R.; VARELA, J.A. & LONGO, E. “Photoluminescence behavior in MgTiO₃ powders with vacancy/distorted clusters and octahedral tilting”. *Mater. Chem. Phys.*, **117** (1): 192, 2009.

- [17] MARQUES, V.S.; CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; PARIS, E.C.; TEIXEIRA, J.M.C.; VARELA, J.A.; DE VICENTE, F.S.; JOYA, M.R.; PIZANI, P.S.; SIU LI, M.; SANTOS, M.R.M.C. & LONGO, E. "Synthesis of (Ca,Nd)TiO₃ powders by complex polymerization, Rietveld refinement and optical properties". *Spectrochim. Acta, Part A*, **74** (5): 1050, 2009.
- [18] CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; TRANQUILIN, R.L.; VARELA, J.A.; LONGO, E. & ORLANDI, M.O. "Growth mechanism of octahedron-like BaMoO₄ microcrystals processed in microwave-hydrothermal: experimental observations and computational modeling". *Particuology*, **7** (5): 353, 2009.
- [19] ELIZIÁRIO, S.A.; CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A.; ESPINOSA, J.W.M. & LONGO, E. "Morphology and photoluminescence of HfO₂ obtained by microwave-hydrothermal". *Nanoscale Res. Lett.*, **4** (11): 1371, 2009.
- [20] BADAPANDA, T.; ROUT, S.K.; CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; PANIGRAHI, S.; LONGO, E. & SIU LI, M. "Optical and dielectric relaxor behaviour of Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O₃ ceramic explained by means of distorted clusters". *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42** (17): 175414, 2009.
- [21] ROUT, S.K.; CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; BADAPANDA, T.; PANIGRAHI, S.; SIU LI, M. & LONGO, E. "Photoluminescence property of Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O₃ powders prepared by solid state reaction and polymeric precursor method". *Physica B*, **404** (20): 3341, 2009.
- [22] CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; ALBARICI, V.C.; MATOS, J.M.E.; VARELA, J.A. & LONGO, E. "Synthesis, characterization, structural refinement and optical absorption behavior of PbWO₄ powders". *Mater. Sci. Eng., B*, **150** (1): 18, 2008.
- [23] CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; TRANQUILIN, R.L.; JOYA, M.R.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A. & LONGO, E. "BaMoO₄ powders processed in domestic microwave-hydrothermal: synthesis, characterization and photoluminescence at room temperature". *J. Phys. Chem. Solids*, **69** (11): 2674, 2008.
- [24] CAVALCANTE, L.S.; MARQUES, V.S.; SCZANCOSKI, J.C.; ESCOTE, M.T.; JOYA, M.R.; VARELA, J.A.; SANTOS, M.R.M.C.; PIZANI, P.S. & LONGO, E. "Synthesis, structural refinement and optical behavior of CaTiO₃ powders: a comparative study of processing in different furnaces". *Chem. Eng. J.*, **143** (1-3): 299, 2008.

[25] MARQUES, V.S.; CAVALCANTE, L.S.; VOLANTI, D.P.; ESPINOSA, J.W.M.; SCZANCOSKI, J.C.; JOYA, M.R.; SANTOS, M.R.M.C.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A. & LONGO, E. "Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO_3 powders". *Solid State Sci.*, **10** (8): 1056, 2008.

[26] CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; LONGO, V.M.; DE VICENTE, F.S.; SAMBRANO, J.R.; DE FIGUEIREDO, A.T.; DALMASCHIO, C.J.; SIU LI, M.; VARELA, J.A. & LONGO, E. "Intense violet-blue photoluminescence in BaZrO_3 powders: a theoretical and experimental investigation of structural order-disorder". *Opt. Commun.*, **281** (14): 3715, 2008.

[27] SCZANCOSKI, J.C.; CAVALCANTE, L.S.; JOYA, M.R.; VARELA, J.A.; PIZANI, P.S. & LONGO, E. "SrMoO₄ powders processed in microwave-hydrothermal: synthesis, characterization and optical properties". *Chem. Eng. J.*, **140** (1-3): 632, 2008.

[28] CAVALCANTE, L.S.; ANICETE-SANTOS, M.; SCZANCOSKI, J.C.; SIMÕES, L.G.P.; SANTOS, M.R.M.C.; VARELA, J.A. PIZANI, P.S. & LONGO, E. "Intense and broad photoluminescence at room temperature in structurally disordered $\text{Ba}[\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}]\text{O}_3$ powders: an experimental/ theoretical correlation". *J. Phys. Chem. Solids*, **69** (7): 1782, 2008.

[29] NUNES, M.G.B.; CAVALCANTE, L.S.; SANTOS, V; SCZANCOSKI, J.C.; SANTOS, M.R.M.C.; SANTOS-JÚNIOR, L.S. & LONGO, E. "Sol- gel synthesis and characterization of $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CeO}_2$ doped with Pr ceramic pigments". *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **47** (1): 38, 2008.

[30] CAVALCANTE, L.S.; SIMÕES, A.Z.; SCZANCOSKI, J.C.; LONGO, V.M.; ERLO, R.; ESCOTE, M.T.; LONGO, E. & VARELA, J.A. "SrZrO₃ powders obtained by chemical method: synthesis, characterization and optical absorption behaviour". *Solid State Sci.*, **9** (11): 1020, 2007.

SUMÁRIO

RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xv
ÍNDICE DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xxiii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xxxiv
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Considerações Gerais.....	1
1.2 Fundamentações Científicas.....	3
1.2.1 Estrutura Cristalina das Scheelitas.....	3
1.2.2 Propriedades Físicas e Químicas do SrMoO ₄	5
1.2.3 Métodos de Síntese.....	7
1.2.3.1 Métodos de Síntese <i>Top-down</i>	7
1.2.3.2 Métodos de Síntese <i>Bottom-up</i>	9
A) Método Czochralski.....	9
B) Método de Polimerização de Complexos.....	11
C) Rotas Hidrotérmicas.....	13
1.2.4 Mecanismos de Crescimento.....	27
1.2.4.1 Agregação de Partículas.....	28
1.2.4.2 <i>Ostwald Ripening</i>	30
1.2.4.3 Agregação Orientada.....	31
1.2.5 Luminescência.....	34
1.2.5.1 Modelos de Estruturas de Bandas.....	38

A) Modelo de Blasse.....	38
B) Modelo de Korzhik.....	38
C) Modelo de Leonelli.....	39
2 OBJETIVOS.....	44
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	45
3.1 Reagentes.....	45
3.2 Síntese.....	47
3.3 Sistemas Hidrotérmicos.....	50
3.3.1 Sistema Hidrotérmico de Microondas (SHM).....	50
3.3.2 Sistema Hidrotérmico Convencional (SHC).....	51
3.4 Caracterizações.....	53
3.4.1 Difração de Raios X.....	53
3.4.2 Refinamento de Rietveld.....	53
3.4.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	55
3.4.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	56
3.4.5 Microscopia Eletrônica.....	56
3.4.6 Método de Brunauer, Emmett e Teller (BET).....	57
3.4.7 Espectroscopia Óptica nas Regiões do Ultravioleta e Visível.....	58
3.4.7.1 Cálculo da Energia de <i>Band Gap</i> (E_{gap}).....	58
3.4.8 Espectroscopia de Fotoluminescência.....	60
3.4.8.1 Ajuste dos Espectros de Fotoluminescência.....	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
4.1 Influências dos Diferentes Precursores de Estrôncio	62

4.2 Difração de Raios X.....	62
4.3 Refinamento de Rietveld.....	66
4.4 Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	77
4.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	83
4.6 Energia Dispersiva de Raios X.....	86
4.7 Morfologia e Mecanismos de Crescimento.....	94
4.7.1 Fase de SrMoO ₄ Preparada com Acetato de Estrôncio.....	94
4.7.2 Fase de SrMoO ₄ Preparada com Carbonato de Estrôncio.....	101
4.7.3 Fase de SrMoO ₄ Preparada com Cloreto de Estrôncio.....	108
4.7.4 Fase de SrMoO ₄ Preparada com Nitrato de Estrôncio.....	114
4.8 Análises de Área Superficial.....	120
4.8.1 Isotermas de Absorção.....	120
4.8.2 Método das Multicamadas de BET.....	128
4.9 Espectroscopia Óptica nas Regiões do Ultravioleta e Visível.....	132
4.10 Fotoluminescência (FL).....	138
4.10.1 Fotoluminescência: Comparativo entre Métodos Experimentais..	144
4.10.2 Fotoluminescência: Comparativo entre Precursores.....	148
4.10.3 Modelo para a Fotoluminescência do SrMoO ₄	151
5 CONCLUSÃO.....	153
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	155
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	156

RESUMO

Estudo das Propriedades Ópticas e Morfológicas de Pós de SrMoO₄ Processados em Sistemas Hidrotérmicos

Nos últimos anos, as emissões luminescentes do SrMoO₄ têm sido investigadas para aplicações tecnológicas em *lasers* de estado sólido, diodos emissores de luz, *displays* de telefones celulares e lâmpadas. Em termos de rotas de síntese, os sistemas hidrotérmicos têm recebido especial atenção da comunidade científica por causa da versatilidade nos processos de formação e cristalização de óxidos cerâmicos em baixas temperaturas (de 100 °C a 250 °C). Além dos custos reduzidos e ambientalmente corretos, esses métodos são capazes de permitir um controle sobre as morfologias e os tamanhos de partícula. Por isso, nesta pesquisa, pós de SrMoO₄ foram sintetizados pela reação de co-precipitação e processados no sistema hidrotérmico convencional e de microondas em 140 °C por 2 h. Deste modo, foram analisadas as influências das condições hidrotérmicas e dos diferentes precursores de estrôncio nas propriedades ópticas e morfológicas destes pós. Como resultados experimentais, os padrões de difração de raios X e os modos vibracionais Raman ativos provaram que todos os pós têm uma estrutura tetragonal do tipo scheelita. Picos de difração associados a fases secundárias foram somente identificados nas amostras preparadas com carbonato de estrôncio. Os refinamentos de Rietveld sugeriram a existência de distorções sobre ambos os *clusters* de [SrO₈] e [MoO₄]. Os modos típicos de flexão simétricos e de estiramento anti-simétricos entre as ligações O-Mo-O foram detectados pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho. As imagens de microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo revelaram que os distintos precursores de estrôncio, bem como as condições hidrotérmicas, foram capazes de modificar a forma dos microcristais. As isotermas de adsorção/dessorção mostraram perfis do tipo IV com curvas de histerese similares a H3, sugerindo a predominância de espaços vazios como “fendas” entre as partículas. Os

espectros de absorção nas regiões do ultravioleta e visível indicaram a presença de níveis de energia intermediários dentro do *band gap*, os quais são provenientes de defeitos estruturais nos materiais. Quando excitadas com comprimentos de onda de 350 nm, todas as amostras exibiram emissões fotoluminescentes de banda larga. Além disso, os perfis destes espectros foram influenciados tanto pelos precursores quanto pelos tratamentos hidrotérmicos.

ABSTRACT

Study on the Optical and Morphological Properties of SrMoO₄ Powders Processed in Hydrothermal Systems

In the last years, the luminescent emissions of SrMoO₄ have been investigated for technological applications in solid-state lasers, light emission diodes, cell phone displays and lamps. In terms of synthesis routes, the hydrothermal systems have received special attention of the scientific community because of the versatility in the formation and crystallization processes of ceramic oxides at low temperature conditions (from 100 °C to 250 °C). Besides the reduced costs and environmentally friendlies, these methods are able to allow a control on the morphologies and particle sizes. Hence, in this research, SrMoO₄ powders were synthesized by the co-precipitation reaction and processed in conventional and microwave-hydrothermal systems at 140 °C for 2 h. Thus, it was analyzed the influence of the hydrothermal conditions and the different strontium precursors on the optical and morphological properties of these powders. As experimental results, the X-ray diffraction patterns and the Raman-active vibration modes proved that all powders have a scheelite-type tetragonal structure. Diffraction peaks associated to the secondary phases were only identified in the samples prepared with strontium carbonate. The Rietveld refinements suggested the existence of distortions on both [SrO₈] and [MoO₄] clusters. The typical bending symmetric and stretching anti-symmetric modes between the O-Mo-O bonds were detected by the infrared spectroscopy. The field-emission gun scanning electron microscopy images revealed that the distinct strontium precursors as well as the hydrothermal conditions were able to change the microcrystal shapes. The adsorption/desorption isotherms showed profiles of type IV with hysteresis curves similar to the H3, suggesting the predominance of slit-like vacant spaces between the particles. The ultraviolet-visible absorption spectra indicated the presence of intermediary energy levels within the band gap, which are arising from structural defects in the materials.

When excited with 350 nm wavelengths, all samples exhibited broad band photoluminescence emissions. Moreover, the profiles of these spectra were influenced by the precursors and/or hydrothermal treatments.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

Abreviaturas e Símbolos (Maiúsculos)

3D	Três dimensões
A	Átomos modificadores de rede
ABO ₄	Fórmula geral das scheelitas
A _g	Tipo de simetria vibracional nos espectros Raman
A _m	Área média ocupada por uma molécula de adsorvato na monocamada
AO	Agregação orientada ou <i>oriented attachment</i>
A _u	Tipo de simetria vibracional nos espectros de infravermelho
A _V	Área da função Voigt
B	Átomos formadores rede
BC	Banda de condução
BCTA	Brometo de cetil trimetil amônio
BET	Brunauer, Emmett e Teller
B _g	Tipo de simetria vibracional nos espectros Raman
BGD	<i>Band gap</i> direto
BGI	<i>Band gap</i> indireto
BV	Banda de valência
C _{BET}	Constante de BET
CL	Comprimento de ligação
C _p	Capacidade térmica do elemento
CP	Co-precipitação
CZ	Czochralski
D	Distância de atenuação ou profundidade de propagação
DBSS	Dodecil benzeno sulfonato de sódio
DCMSV	<i>Diamond - crystal and molecular structure visualization</i>
DR	Deslocamento Raman

DRX	Difração de raios X
DSS	Dodecil sulfato de sódio
E	Energia
\vec{E}	Campo elétrico
EDSX	Energia dispersiva de raios X
E_g	Tipo de simetria vibracional nos espectros Raman
E_{gap}	Energia de <i>gap</i>
EPR	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica
E_u	Tipo de simetria vibracional nos espectros de infravermelho
EXAFS	Espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X
EXPGUI	Interface gráfica para o GSAS
FEG-SEM	Microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo
FL	Fotoluminescente(s) ou fotoluminescência
FM	Forno de microondas
FRE	Forno de resistência elétrica
FT-IR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier
FT-Raman	Espectroscopia Raman com transformada de Fourier
GSAS	<i>General structure analysis system</i>
H1	Uma das formas de curva de histerese encontradas nas isotermas do tipo IV e V
H2	Uma das formas de curva de histerese encontradas nas isotermas do tipo IV e V
H3	Uma das formas de curva de histerese encontradas nas isotermas do tipo IV e V
H4	Uma das formas de curva de histerese encontradas nas isotermas do tipo IV e V
$I4_1/a$	Grupo espacial das scheelitas

ICSD	<i>Inorganic crystal structure database</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
Jmol	Programa de simulação de moléculas
LERE	<i>Lasers</i> de espalhamento Raman estimulado
LIEC	Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica
M	Molar
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microonda(s)
N	Número de pontos medidos em um difratograma
N_A	Número de Avogadro
Nd-YAG	Cristal de ítrio e alumínio dopado com neodímio
OR	<i>Ostwald ripening</i>
P	Pressão
P_0	Pressão de saturação
PC	Polimerização de complexos
PEG	Polietilenoglicol
PIB	Produto interno bruto
PTFE	Politetrafluoretileno
PVP	Polivinilpirrolidona
R	Refletância
R_{exp}	Índice estatisticamente esperado para o R_{wp}
RH	Reator(es) hidrotérmico(s)
RES	Reação de estado sólido
R_{wp}	Índice ponderado da qualidade do refinamento em função dos pontos do perfil de difração dos raios X.
S	Função de minimização de resíduo no refinamento de Rietveld

S_4	Tipo de grupo pontual de simetria
S_{BET}	Área de superfície específica
SHC	Sistema hidrotérmico convencional
SHM	Sistema hidrotérmico de microondas
SMR	Simetria do modo Raman
T	Temperatura
T_d	Tipo de grupo pontual de simetria
UV-Vis	Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível
UNITCELL-97	Programa para refinar parâmetros de rede
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
V	Volume de gás adsorvido
V_M	Volume molar
V_m	Volume da monocamada
W	Tungstênio
XAS	Espectroscopia de absorção de raios X
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

Abreviaturas e Símbolos (Minúsculos)

a	Parâmetro de rede
b	Parâmetro de rede
c	Parâmetro de rede
c_L	Velocidade da luz
f_E	Frequência do campo elétrico
h	Constante de Planck
k	Constante de Boltzmann
n	Variável dependente do tipo de transição eletrônica
r_e	Raio da molécula esférica
t	Tempo
t_V	Termo de integração da função Voigt

$tg \delta$	Tangente de perda ou fator de dissipação de energia
x	Coordenada cartesiana
x_F	Espessura do filme
x_c	Centro do pico da função Voigt
x_V	Frequência da função Voigt
w_G	Largura da Gaussiana
w_i	Peso atribuído a intensidade de cada pico no difratograma
w_L	Largura da Lorentziana
y	Coordenada cartesiana
y_V	Variável da função Voigt
y_0	Linha de base no ajuste dos espectros de FL
y_i	Intensidades observada no i -ésimo ponto do difratograma
y_{ic}	Intensidades calculada no i -ésimo ponto do difratograma
z	Coordenada cartesiana

Símbolos Gregos

2θ	Ângulo de Bragg
α	Absorbância
α_L	Coeficiente de expansão térmica linear
$\alpha_{L(a)}$	Coeficiente de expansão térmica linear no eixo a
$\alpha_{L(b)}$	Coeficiente de expansão térmica linear no eixo b
$\alpha_{L(c)}$	Coeficiente de expansão térmica linear no eixo c
β	Ângulo de ligação entre Mo-O
ΔT	Variação da temperatura
Δt	Variação do tempo
δ	Ângulo de ligação entre O-Mo-O
ε''	Perda dielétrica
ε'	Constante dielétrica ou permissividade do material
ε_0	Permissividade no vácuo

ε_r	Permissividade relativa
ϕ	Diâmetro de poro
λ	Comprimento de onda(s)
λ_0	Comprimento de onda da radiação incidente
η	Viscosidade do meio
ρ	Densidade
τ	Tempo de relaxação
ν	Frequência do fóton
$\nu_1(A_1)$	Tipo de modo vibracional Raman ativo com simetria A_1
$\nu_2(E)$	Tipo de modo vibracional Raman ativo com simetria E
$\nu_3(F_2)$	Tipo de modo vibracional Raman ativo com simetria F_2
$\nu_4(F_2)$	Tipo de modo vibracional Raman ativo com simetria F_1
$\nu_{f.r.}(F_1)$	Modo Raman de rotação livre
Γ	Ponto da zona de Brillouin
χ^2	Índice de convergência ou precisão do ajuste do difratograma

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Representação esquemática de uma célula unitária tetragonal de SrMoO_4	4
FIGURA 1.2 - Representação esquemática do método de RSS.....	8
FIGURA 1.3 - Representação esquemática das principais etapas do método CZ ((a), (b) e (c)) e fotos de cristais de tungstato de estrôncio (SrWO_4) dopados com Eu e Nd, os quais foram crescidos por esta rota sintética (d)	10
FIGURA 1.4 - Representação esquemática das etapas de quelação e de poliesterificação da PC.....	12
FIGURA 1.5 - Representação esquemática de um SHC, em que a presença de gradientes térmicos resultou em correntes de convecção dentro do líquido.....	15
FIGURA 1.6 - Representação esquemática da interação das MO com diferentes tipos de materiais: (a) metal, (b) isolante, (c) absorvedor e (d) misto (matriz isolante contendo fases absorvedoras).....	20
FIGURA 1.7 - Representação esquemática dos eventos que se sucedem perante a interação da MO com moléculas de água. (1), (2), (3) Aproximação de duas moléculas de água ((a), (b)), onde uma delas teve a sua condição de movimento alterada (rotacionando) pelo campo elétrico da radiação incidente. (4) Depois do impacto, certa quantidade de energia rotacional da molécula (a) é transferida para a (b) e uma outra parte é convertida em energia térmica para o meio. Como resultado final desta colisão inelástica, ambas as moléculas ((a), (b)) passam a transladar (energia cinética) pelo sistema.....	22

FIGURA 1.8 - 1ª Situação: (1), (2), (3) aproximação de um íon (a) com uma molécula de água (b). (4) Depois da colisão, parte da energia rotacional da molécula e certa fração da energia cinética do íon são convertidas em energia térmica. No final, tanto o íon como a molécula ((a), (b)) possuem somente energia cinética. 2ª Situação: (5), (6), (7) aproximação dos íons ((c) e (d)). (8) Quando colidem inelasticamente, a energia cinética final de ambos os íons é diferente da inicial, justamente porque certa quantidade foi dissipada em energia térmica.....25

FIGURA 1.9 - Representação esquemática de um sistema hidrotérmico de MO, onde algumas regiões com elevada concentração de íons favoreceram o surgimento de pontos de superaquecimento.....26

FIGURA 1.10 - Representação esquemática de: (a) um sistema polidisperso de partículas provenientes de uma etapa mútua de nucleação e crescimento; (b) agrupamento de partículas aderidas por forças atrativas de van der Waals, os quais foram originados por meio de choques efetivos induzidos pelo movimento Browniano29

FIGURA 1.11 - Imagens de MEV dos pós de (a) PbMoO_4 (pH = 5) e (b) SrMoO_4 (pH = 9) obtidos pelo método solvotérmico sob condições experimentais de 160°C por 12 h.....29

FIGURA 1.12 - Representação esquemática de: (a) um sistema polidisperso de partículas provenientes de uma etapa mútua de nucleação e crescimento; (b) devido ao mecanismo de OR, ocorre um crescimento das partículas maiores em detrimento das menores via transferência de matéria.....31

FIGURA 1.13 - Modelos esquemáticos da colisão entre partículas com orientações cristalográficas: (a) não compatíveis e (b) semelhantes, com a formação de simples cristais via AO perfeita ou imperfeita.....33

- FIGURA 1.14 - Micrografia de MET de um conjunto de partículas de PbWO_4 crescidas por AO na presença de 0,05M de BCTA.....33
- FIGURA 1.15 - Modelos esquemáticos das bandas eletrônicas de condutores, semicondutores e isolantes.....36
- FIGURA 1.16 - Modelos esquemáticos das recombinações envolvidas nas emissões de FL.....37
- FIGURA 1.17 - Modelos representativos de semicondutores com banda de *gap* (a) direto e (b) indireto, respectivamente.....38
- FIGURA 1.18 - Representação esquemática dos modelos de (A) Blasse, (B) Korzhik e (C) Leonelli. As setas pontilhadas em verde indicam as etapas de absorção, enquanto que as azuis e as vermelhas estão associadas às recombinações não-radiativas e radiativas, respectivamente.....40
- FIGURA 1.19 - Representação esquemática do modelo de banda larga. A seta pontilhada em verde indica as etapas de absorção, enquanto que a vermelha está relacionada com as recombinações radiativas.....41
- FIGURA 3.1 - Representação esquemática das moléculas de (a) H_2MoO_4 , (b) SrCO_3 , (c) SrCl_2 , (d) $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ e $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$46
- FIGURA 3.2 - Representação esquemática do procedimento experimental adotado neste trabalho. As principais etapas são: (a) e (b) dissolução do H_2MoO_4 e do precursor de Sr ($\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, SrCO_3 , SrCl_2 ou $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$); (c) controle do pH com NH_4OH ; (d) transferência da solução resultante, contendo alguns precipitados de SrMoO_4 , para o copo de Teflon; (e) e (f) sistemas hidrotérmicos (convencional e de microondas); (g) centrifugação e lavagem da solução hidrotermalizada até o valor de pH = 7; (h) secagem e obtenção dos pós de SrMoO_449
- FIGURA 3.3 - Fotos do SHM e seus principais componentes.....51

FIGURA 3.4 - Fotos do SHC e seus principais componentes.....	52
FIGURA 4.1 - Padrões de DRX do pós de SrMoO ₄ preparados com Sr(CH ₃ CO ₂) ₂	64
FIGURA 4.2 - Padrões de DRX dos pós de SrMoO ₄ preparados com SrCO ₃	64
FIGURA 4.3 - Padrões de DRX do pós de SrMoO ₄ preparados com SrCl ₂	65
FIGURA 4.4 - Padrões de DRX dos pós de SrMoO ₄ preparados com Sr(NO ₃) ₂	65
FIGURA 4.5 - Refinamento de Rietveld do SrMoO ₄ sintetizado pelo método de CP com Sr(CH ₃ CO ₂) ₂	67
FIGURA 4.6 - Refinamento de Rietveld do SrMoO ₄ sintetizado pelo método de CP com SrCO ₃	67
FIGURA 4.7 - Refinamento de Rietveld do SrMoO ₄ sintetizado pelo método de CP com SrCl ₂	68
FIGURA 4.8 - Refinamento de Rietveld do SrMoO ₄ sintetizado pelo método de CP com Sr(NO ₃) ₂	68
FIGURA 4.9 - Ilustração esquemática de um <i>cluster</i> de [MoO ₄], onde β e δ são os ângulos de ligação entre Mo e O.....	74
FIGURA 4.10 - Espectro Raman ilustrando os modos vibracionais do SrMoO ₄ sintetizado pelo método de CP com Sr(CH ₃ CO ₂) ₂	79
FIGURA 4.11 - Espectros Raman dos pós de SrMoO ₄ preparados com Sr(CH ₃ CO ₂) ₂	80

- FIGURA 4.12 - Espectros Raman dos pós de SrMoO_4 preparados com SrCO_3 . Os símbolos (\blacklozenge) indicam as posições das bandas associadas à fase de SrCO_380
- FIGURA 4.13 - Espectros Raman dos pós de SrMoO_4 preparados com SrCl_281
- FIGURA 4.14 - Espectros Raman dos pós de SrMoO_4 preparados com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$81
- FIGURA 4.15 - Espectros de FT-IR do SrMoO_4 preparado com $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$84
- FIGURA 4.16 - Espectros de FT-IR do SrMoO_4 preparado com SrCO_384
- FIGURA 4.17 - Espectros de FT-IR do SrMoO_4 preparado com SrCl_285
- FIGURA 4.18 - Espectros de FT-IR do SrMoO_4 preparado com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$85
- FIGURA 4.19 - Espectro de EDSX do SrMoO_4 sintetizado com $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ pelo método de CP. O círculo amarelo pontilhado indica a área selecionada para a análise de quantificação.....87
- FIGURA 4.20 - Espectro de EDSX do SrMoO_4 sintetizado com SrCO_3 pelo método de CP e processado no SHM. O círculo amarelo pontilhado indica a área selecionada para a análise de quantificação.....88
- FIGURA 4.21 - Espectro de EDSX do precursor de SrCO_388
- FIGURA 4.22 - Espectro de EDSX do SrMoO_4 sintetizado com SrCl_2 pelo método de CP e processado no SHC. O círculo amarelo pontilhado indica a área selecionada para a análise de quantificação.....89

- FIGURA 4.23 - Espectros de EDSX do SrMoO_4 sintetizado com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ pelo método de CP. O círculo amarelo pontilhado indica a área selecionada para a análise de quantificação.....89
- FIGURA 4.24 - Mapeamento de elementos por EDSX do SrMoO_4 sintetizado com $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ pelo método de CP.....92
- FIGURA 4.25 - Mapeamento de elementos por EDSX do SrMoO_4 sintetizado com SrCO_3 pelo método de CP e processado no SHM. O círculo amarelo pontilhado destaca a morfologia de SrCO_392
- FIGURA 4.26 - Mapeamento de elementos por EDSX do SrMoO_4 sintetizado com SrCl_2 pelo método de CP e processado no SHC.....93
- FIGURA 4.27 - Mapeamento de elementos por EDSX do SrMoO_4 sintetizado com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ pelo método de CP.....93
- FIGURA 4.28 - (a) Micrografia de FEG-SEM em baixa ampliação do SrMoO_4 sintetizado com $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ pelo método de CP; (b) micrografia da região selecionada em (a) (retângulo amarelo pontilhado), ilustrando as formas como “repolho” (roxo), “flor” (laranja) ou “grão de arroz” (verde); (c) ampliação de uma microestrutura do tipo “repolho”.....96
- FIGURA 4.29 - (a) Micrografia de FEG-SEM em baixa ampliação do SrMoO_4 sintetizado com $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ pelo método de CP e processado em seguida no SHC; (b) e (c) micrografias de FEG-SEM ilustrando as microestruturas como “repolho” formadas por várias partículas aglomeradas, irregulares e facetadas.....96
- FIGURA 4.30 - (a) Micrografia de FEG-SEM em baixa ampliação do SrMoO_4 sintetizado com $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ pelo método de CP e processado em seguida no SHM; (b) micrografia de FEG-SEM ilustrando as microestruturas como “repolho”; (c) micrografia das partículas com formato “bipiramidal”97

- FIGURA 4.31 - Representação esquemática do mecanismo de crescimento proposto para o SrMoO_4 sintetizado com $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ pelo método de CP e processado sob condições hidrotérmicas (SHC e SHM).....99
- FIGURA 4.32 - (a) Micrografia de FEG-SEM em baixa ampliação do SrMoO_4 sintetizado com SrCO_3 pelo método de CP; (b) e (c) micrografias de FEG-SEM das microestruturas de SrCO_3 (azul) e SrMoO_4 (verde).....102
- FIGURA 4.33 - (a) Micrografia de FEG-SEM em baixa ampliação do SrMoO_4 sintetizado com SrCO_3 pelo método de CP e processado em seguida no SHC; (b) e (c) micrografias de FEG-SEM das microestruturas de SrCO_3 (azul) e de SrMoO_4 (verde).....102
- FIGURA 4.34 - (a) Micrografia de FEG-SEM em baixa ampliação do SrMoO_4 sintetizado com SrCO_3 pelo método de CP e processado em seguida no SHM; (b) micrografias de FEG-SEM ilustrando as microestruturas de SrCO_3 (azul) e SrMoO_4 (verde); (c) ampliação das partículas de SrMoO_4 , em que é evidenciado um formato “bipiramidal” (círculos pontilhados em amarelo).....103
- FIGURA 4.35 - Simulação dos cristais de SrMoO_4 em vista superior (esquerdo) e frontal (direito) pelo programa *Krystal Shaper*.....104
- FIGURA 4.36 - Representação esquemática do mecanismo de crescimento para o SrMoO_4 sintetizado com SrCO_3 pelo método de CP e processado sob condições hidrotérmicas (SHC e SHM).....106
- FIGURA 4.37 - (a) Micrografia de FEG-SEM em baixa ampliação do SrMoO_4 sintetizado com SrCl_2 pelo método de CP; (b) e (c) micrografias de FEG-SEM dos microcristais de SrMoO_4 com formato de flor (laranja).....109
- FIGURA 4.38 - (a) Micrografia de FEG-SEM em baixa ampliação do SrMoO_4 sintetizado com SrCl_2 pelo método de CP e processado em seguida no SHC;

(b) micrografia de FEG-SEM ilustrando as microestruturas como “espiga de milho”; (c) micrografia dos microcristais com aspecto de “halter”.....109

FIGURA 4.39 - (a) Micrografia de FEG-SEM em baixa ampliação do SrMoO_4 sintetizado com SrCl_2 pelo método de CP e processado em seguida no SHM; (b) micrografia de FEG-SEM ilustrando as microestruturas do tipo “espiga de milho” (azul); (c) ampliação dos microcristais de SrMoO_4 , em que é evidenciado as formas do tipo “grão de arroz” (azul) e como “halter”.....110

FIGURA 4.40 - Representação esquemática do mecanismo de crescimento para o SrMoO_4 sintetizado com SrCl_2 pelo método de CP e processado sob condições hidrotérmicas (SHC e SHM).....112

FIGURA 4.41 - (a) Micrografia de FEG-SEM em baixa ampliação do SrMoO_4 sintetizado com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ pelo método de CP; (b) e (c) micrografias de FEG-SEM das microestruturas de SrMoO_4 com formato de “flor” (laranja).....115

FIGURA 4.42 - (a) Micrografia de FEG-SEM em baixa ampliação do SrMoO_4 sintetizado com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ pelo método de CP e processado em seguida no SHC; (b) micrografia de FEG-SEM ilustrando as microestruturas do tipo “flor-halter”; (c) micrografia dos microcristais com aspecto de “halter”.....116

FIGURA 4.43 - (a) Micrografia de FEG-SEM em baixa ampliação do SrMoO_4 sintetizado com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ pelo método de CP e processado em seguida no SHM; (b) micrografias de FEG-SEM ilustrando as microestruturas do tipo “grão de arroz” (azul); (c) ampliação dos microcristais de SrMoO_4 como “halter”.....116

FIGURA 4.44 - Representação esquemática do mecanismo de crescimento para o SrMoO_4 sintetizado com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ pelo método de CP e processado sob condições hidrotérmicas (SHC e SHM).....117

- FIGURA 4.45 - Representação esquemática das seis possíveis isotermas de absorção em sólidos. Nas isotermas II e IV, o ponto B indica a pressão relativa onde ocorreu a formação da monocamada.....121
- FIGURA 4.46 - Representação esquemática das quatro curvas de histerese classificadas pela IUPAC.....123
- FIGURA 4.47 - Representação esquemática das etapas envolvidas em uma isoterma de adsorção.....124
- FIGURA 4.48 - Isotermas de adsorção/dessorção das amostras de SrMoO_4 formadas com $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ pelos métodos de CP, SHC e SHM.....125
- FIGURA 4.49 - Isotermas de adsorção/dessorção das amostras de SrMoO_4 formadas com SrCO_3 pelos métodos de CP, SHC e SHM.....125
- FIGURA 4.50 - Isotermas de adsorção/dessorção das amostras de SrMoO_4 formadas com SrCl_2 pelos métodos de CP, SHC e SHM.....126
- FIGURA 4.51 - Isotermas de adsorção/dessorção das amostras de SrMoO_4 formadas com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ pelos métodos de CP, SHC e SHM.....126
- FIGURA 4.52 - Gráfico de $P/V(P_0 - P) \times P/P_0$ para a amostra de SrMoO_4 preparada com $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ pela reação de CP.....130
- FIGURA 4.53 - Espectro de UV-vis do SrMoO_4 preparado com $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ pela reação de CP134
- FIGURA 4.54 - Espectro de UV-vis do SrMoO_4 preparado com SrCO_3 pela reação de CP e processado no SHM.....134
- FIGURA 4.55 - Espectro de UV-vis do SrMoO_4 preparado com SrCl_2 pela reação de CP e processado no SHC.....135

FIGURA 4.56 - Espectro de UV-vis do SrMoO ₄ preparado com Sr(NO ₃) ₂ pela reação de CP.....	135
FIGURA 4.57 - Ajuste dos espectros de FL do SrMoO ₄ preparado com Sr(CH ₃ CO ₂) ₂	140
FIGURA 4.58 - Ajuste dos espectros de FL do SrMoO ₄ preparado com SrCO ₃	141
FIGURA 4.59 - Ajuste dos espectros de FL do SrMoO ₄ preparado com SrCl ₂	142
FIGURA 4.60 - Ajuste dos espectros de FL do SrMoO ₄ preparado com Sr(NO ₃) ₂	143
FIGURA 4.61 - Comparativo dos espectros de FL do SrMoO ₄ preparado com Sr(CH ₃ CO ₂) ₂ pelos métodos de CP, SHC e SHM.....	146
FIGURA 4.62 - Comparativo dos espectros de FL do SrMoO ₄ preparado com SrCO ₃ pelos métodos de CP, SHC e SHM.....	146
FIGURA 4.63 - Comparativo dos espectros de FL do SrMoO ₄ preparado com SrCl ₂ pelos métodos de CP, SHC e SHM.....	147
FIGURA 4.64 - Comparativo dos espectros de FL do SrMoO ₄ preparado com Sr(NO ₃) ₂ pelos métodos de CP, SHC e SHM.....	147
FIGURA 4.65 - Comparativo dos espectros de FL do SrMoO ₄ obtido com diferentes precursores de Sr pela reação de CP.....	149
FIGURA 4.66 - Comparativo dos espectros de FL do SrMoO ₄ obtido com diferentes precursores de Sr pelo processamento no SHC.....	150
FIGURA 4.67 - Comparativo dos espectros de FL do SrMoO ₄ obtido com diferentes precursores de Sr pelo processamento no SHM.....	150

FIGURA 4.68 - Representação esquemática de um simples mecanismo para explicar o comportamento FL do SrMoO₄. (a) Interação da radiação de MO e da (b) energia térmica com os *clusters* de [MoO₄]; (c) a conformação dos *clusters* pode modificar a densidade eletrônica da estrutura e gerar elétrons (e') e buracos (h^\bullet); (d) processo de excitação entre os estados de O 2*p* e de Mo 4*d*; (e) armadilhamento de e' por h^\bullet ; (f) processo de emissão de fótons pelo decaimento radiativo de elétrons localizados nos estados Mo 4*d* para os de O 2*p*; (g) espectro de FL obtido pela contagem de fótons decorrentes de distintos estados de energia.....151

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1.1 - Valores de $tg \delta$ de alguns elementos medidos em frequências de MO (2,45 GHz) e em temperaturas próximas de 20 °C.....	18
TABELA 1.2 - Valores de τ para algumas substâncias, os quais foram medidos em frequências de MO (2,45 GHz) e em aproximadamente 20 °C.....	24
TABELA 1.3 - Exemplos de luminescência.....	34
TABELA 3.1 - Reagentes químicos utilizados na obtenção da fase de SrMoO ₄	45
TABELA 3.2 - Solubilidade dos reagentes de Sr em temperaturas de 25 °C.....	46
TABELA 4.1 - Resultados de parâmetros de rede e dos coeficientes de confiabilidade do refinamento obtidos pelo método de Rietveld para o SrMoO ₄ sintetizado com Sr(CH ₃ CO ₂) ₂	69
TABELA 4.2 - Resultados de parâmetros de rede e dos coeficientes de confiabilidade do refinamento obtidos pelo método de Rietveld para o SrMoO ₄ sintetizado com SrCO ₃	69
TABELA 4.3 - Resultados de quantificação das fases cristalinas obtidos pelo método de Rietveld para o SrMoO ₄ sintetizado com SrCO ₃	70
TABELA 4.4 - Resultados de parâmetros de rede e dos coeficientes de confiabilidade do refinamento obtidos pelo método de Rietveld para o SrMoO ₄ sintetizado com SrCl ₂	70
TABELA 4.5 - Resultados de parâmetros de rede e dos coeficientes de confiabilidade do refinamento obtidos pelo método de Rietveld para o SrMoO ₄ sintetizado com Sr(NO ₃) ₂	71

TABELA 4.6 - Coordenadas atômicas do SrMoO ₄ sintetizado com Sr(CH ₃ CO ₂) ₂	74
TABELA 4.7 - Resultados de ângulos e CL entre Mo e O para as amostras de SrMoO ₄ sintetizadas pelo método de CP com diversos sais de Sr.....	75
TABELA 4.8 - Resultados de ângulos e CL entre Mo e O para as amostras de SrMoO ₄ sintetizadas pelo método de CP com diversos sais de Sr, as quais foram posteriormente submetidas ao SHC.....	75
TABELA 4.9 - Resultados de ângulos e CL entre Mo e O para as amostras de SrMoO ₄ sintetizadas pelo método de CP com diversos sais de Sr, as quais foram posteriormente submetidas ao SHM.....	76
TABELA 4.10 - Simetrias e posições relativas dos modos Raman ativos para as amostras de SrMoO ₄ obtidas neste trabalho.....	79
TABELA 4.11 - Porcentagem em massa dos elementos encontrados na estrutura do SrMoO ₄ por EDSX.....	90
TABELA 4.12 - Resultados obtidos por meio das isotermas de BET para as fases de SrMoO ₄ preparadas com diferentes sais de Sr.....	131
TABELA 4.13 - Resultados de E_{gap} dos pós de SrMoO ₄ preparados com diferentes reagentes de Sr, usando os métodos de CP, SHC e SHM.....	136
TABELA 4.14 - Resultados de E_{gap} publicados na literatura para o SrMoO ₄ ...	136
TABELA 4.15 - Dados dos ajustes da FL do SrMoO ₄ preparado com Sr(CH ₃ CO ₂) ₂	140
TABELA 4.16 - Dados dos ajustes da FL do SrMoO ₄ preparado com SrCO ₃	141

TABELA 4.17 - Dados dos ajustes da FL do SrMoO_4 preparado com SrCl_2	142
TABELA 4.18 - Dados dos ajustes da FL do SrMoO_4 preparado com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	143

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações Gerais

Nos últimos anos, as tecnologias tornaram-se parte essencial do cotidiano do ser humano, oferecendo geralmente amplos benefícios para a realização de suas tarefas diárias, bem como, para o seu entretenimento em momentos de lazer. Habitualmente, ao ligarmos a televisão ou ao utilizar os recursos oferecidos pela internet, nos deparamos com notícias, comerciais, programas informativos ou reportagens jornalísticas que abrangem, quase sempre em sua totalidade, as novas tendências ou lançamentos do mundo tecnológico. Neste caso, por exemplo, estes meios de comunicação são capazes de abordar temas relacionados desde a nova geração de processadores até os mais modernos e sofisticados sistemas eletrônicos empregados nas indústrias aeroespaciais ou automobilísticas. Em princípio, estas descobertas ou acontecimentos somente viraram realidade por causa das idéias inovadoras motivadas pela excelente relação entre pesquisa científica e indústria tecnológica.

Atualmente, em diversos países, a concorrência comercial estimulada pelas grandes multinacionais tem direcionado o rumo das pesquisas científicas para o aperfeiçoamento ou a busca de materiais que possam oferecer atrativas propriedades físicas e/ou químicas, tais como: magnéticas, dielétricas, piezoelétricas, ferroelétricas, catalíticas e fotoluminescentes [1-6]. Desta maneira, incrementar estas propriedades é de importância estratégica para a expansão de diversos setores industriais, em virtude da incessante necessidade de gerar novas tecnologias e também de aumentar ou prolongar a eficiência de dispositivos e/ou equipamentos que venham a suprir as exigências estabelecidas pela sociedade moderna. Por estes motivos, as empresas da área de eletrônicos que têm seus investimentos centrados principalmente no ramo lucrativo e bastante promissor das tecnologias de comunicação móvel e de eletrodomésticos têm se destacado ao longo destes últimos tempos. Estes mercados, por exemplo,

estão particularmente direcionados para a produção e/ou desenvolvimento das novas gerações de telefones celulares e de mídias *Blu-Ray*¹ [7,8]. Em ambos os casos, as propriedades ópticas são de fundamental importância para garantir um melhor desempenho ou funcionamento destes dispositivos eletrônicos. Precisamente, enquanto os *displays* coloridos de telefones celulares necessariamente se utilizam de fotoemissões azul ou verde para finalidades de ordem meramente estética, os aparelhos de *Blu-Ray* fazem uso de *lasers* violeta-azul como princípio básico de funcionamento para a leitura/gravação de informações em discos compactos. Além disso, buscando atender as exigências deste setor, alguns aspectos têm sido considerados de fundamental importância, tais como [9-11]:

- redução das dimensões dos sistemas eletrônicos;
- aumento da eficiência dos componentes emissores de luz visível;
- utilização de materiais não nocivos ao meio-ambiente ou a saúde humana;
- uso de técnicas experimentais de baixo custo e ambientalmente corretas em todas as etapas de fabricação de dispositivos ópticos.

Em termos de investimentos mundiais, os segmentos responsáveis pela pesquisa e produção de aparelhos eletro-ópticos movimentam aproximadamente US\$51 bilhões/ano, sendo que a previsão econômica para os próximos cinco ou dez anos é da ordem de US\$100 bilhões/ano [12,13]. No Brasil, a indústria de eletrônicos, em geral, tem impacto direto no Produto Interno Bruto (PIB), principalmente pela motivação tecnológica e pela influência que exerce em outros setores da economia. Em 2008, o movimento desse mercado foi de US\$ 4 bilhões, sendo US\$ 616,8 milhões correspondentes ao segmento de circuitos digitais integrados. Neste mesmo ano, o país importou

¹*Blu-ray* - é uma mídia de armazenamento de alta capacidade (aproximadamente 25 Gb por camada) desenvolvida por empresas filiadas a Sony. O aparelho de *Blu-ray* recebeu este nome por causa do *laser* violeta-azul empregado nas etapas de leitura e gravação de discos compactos [7,8].

cerca de US\$ 1 bilhão em *displays* (plasma e LCD). Apesar de ser considerado um grande produtor de eletrônicos, o Brasil ainda depende da importação de semicondutores e *displays* de outros países para abastecer suas linhas de produção [14].

Neste sentido, tendo em vista estes propósitos, os materiais com estrutura tetragonal do tipo scheelita (alguns tungstatos e molibdatos) podem ser considerados candidatos em potencial. Estes compostos têm sido amplamente pesquisados, não somente pelas suas propriedades luminescentes, mas também por suas aplicações em cintiladores, *lasers* de estado sólido, moduladores óptico-acústicos, sensores de umidade e fotocatalisadores [15-19]. De fato, as propriedades físicas e químicas destes óxidos podem ser governadas ou modificadas por meio de um controle sobre a composição, tipo de estrutura, forma e tamanho das partículas (nano, meso² e microescala) [20-25]. Porém, a literatura carece de explicações mais contundentes sobre a influência destes fatores morfológicos e estruturais nas propriedades fotoluminescentes (FL) dos molibdatos e/ou tungstatos. Compreender estes conceitos pode significar mais um pequeno passo no caminho do conhecimento científico ou contribuir para o desenvolvimento das futuras gerações de dispositivos ópticos.

1.2 - Fundamentação Científica

1.2.1 - Estrutura Cristalina das Scheelitas

O nome scheelita foi dado em homenagem ao químico sueco Carl Wilhelm Scheele pela descoberta dos elementos molibdênio (1778) e tungstênio (1781) [26]. De modo geral, pertencem à família das scheelitas os molibdatos e tungstatos com grupos espaciais $I4_1/a$ (nº 88) e pontuais C_{4h}^6 nas condições de temperatura ambiente [27-30]. Estes materiais são descritos por uma fórmula

²Mesoescala - termo utilizado para designar superestruturas em três dimensões (3D) com tamanhos próximos de 1000 nm. Estas superestruturas, também conhecidas como mesocristais, são compostas por um arranjo de nanocristais auto-organizados e alinhados ao longo de uma mesma direção cristalográfica [22-25].

química geral do tipo ABO_4 (A = bário (Ba), cálcio (Ca), estrôncio (Sr), chumbo (Pb); B = molibdênio (Mo) ou tungstênio (W)) [31,32]. Nesta estrutura, os átomos que ocupam o sítio A (modificadores de rede) estão coordenados a oito oxigênios (O), resultando em um poliedro conhecido como *disphenoid snub*³ [33,34]. Por sua vez, os sítios B (formadores de rede) tendem a formar ligações covalentes com quatro oxigênios, assumindo assim, uma configuração tetraédrica [35-39]. A Figura 1.1 ilustra a célula unitária de uma típica estrutura scheelita, a qual é basicamente composta por 13 tetraedros e 10 poliedros *disphenoid snub*.

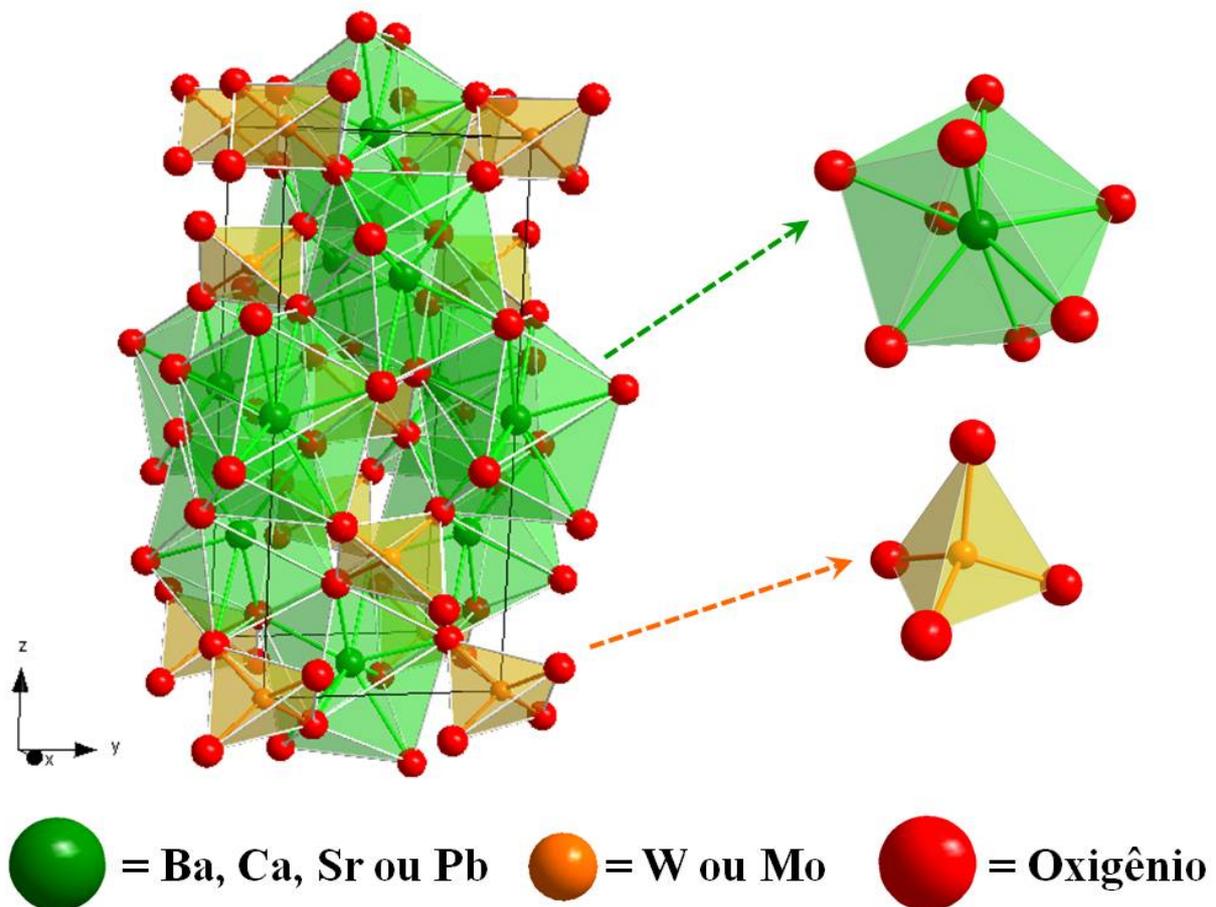


FIGURA 1.1 - Representação esquemática de uma célula unitária tetragonal de $SrMoO_4$. (Adaptado de [40,41]).

³*Disphenoid snub* - também conhecido como dodecaedro Siamese é um dos 92 sólidos de Johnson (J_{84}) no campo da Geometria. Este sólido tridimensional possui as suas faces compostas por um total de doze triângulos equiláteros. Apesar disso, ele não é considerado um poliedro regular porque alguns vértices têm cinco faces, enquanto outros têm apenas quatro [33,34].

De acordo com a literatura [42-44], os molibdatos e os tungstatos com estruturas do tipo scheelita tendem a apresentar transições de fase para wolframita⁴ ou M-fergusonita⁵ quando submetidos à alta pressão (≈ 20 GPa). Neste fenômeno, a pressão pode promover uma compressão da célula unitária ao longo dos eixos a ou c , provocando uma modificação na organização do arranjo estrutural do material, como uma consequência de alterações no comprimento das ligações A-O ou devido às distorções causadas nos tetraedros BO_4 .

1.2.2 - Propriedades Físicas e Químicas do SrMoO_4 .

Na última década, o SrMoO_4 tem se destacado em relação às demais scheelitas por ser ainda pouco explorado e também por exibir propriedades físico-químicas de enorme relevância para o aperfeiçoamento ou desenvolvimento de sistemas ópticos, tais como: *lasers*, diodos emissores de luz visível, lâmpadas, filtro óptico-acústicos e cintiladores [45-47].

Analisando sob o aspecto estrutural, a célula tetragonal do SrMoO_4 tem um volume aproximado de $349,20 \text{ \AA}^3$ a temperatura ambiente, correspondendo aos parâmetros de rede $a = b = 5,39 \text{ \AA}$ e $c = 12,02 \text{ \AA}$ [48]. A rede cristalina deste composto tem sido normalmente dopada com diferentes lantanídeos (europio (Eu), érbio (Er), hólmio (Ho), itérbio (Yb), neodímio (Nd), térbio (Tb) e túlio (Tm)) com a intenção de estender o comprimento de onda (λ) dos *lasers* de espalhamento Raman estimulado (LERE) para regiões específicas

⁴Wolframita - estrutura monoclinica típica de alguns molibdatos e tungstatos com grupo espacial $P2/c$ ($n^\circ 13$) e fórmula química geral ABO_4 . Nesta estrutura, tanto os átomos modificadores (A) quanto os formadores de rede (B) estão ambos coordenados a seis oxigênios (O) em uma configuração octaédrica [31,42-44].

⁵M-fergusonita - estrutura monoclinica pertencente a uma distinta classe de molibdatos e tungstatos com grupo espacial $I2/a$ ($n^\circ 15$) e fórmula química geral ABO_4 . Geralmente, as M-fergusonitas são consideradas uma versão deformada das scheelitas, visto que existe apenas uma ligeira distorção das ligações A-O e um considerável aumento nas distâncias de ligação B-O dentro da rede cristalina. Assim como nas scheelitas, os átomos modificadores (A) de rede estão ligados a oito oxigênios, enquanto que os formadores (B) estão coordenados a apenas quatro oxigênios [31,42-44].

do espectro eletromagnético ou de obter novos materiais fosforescentes [37,45,49-56].

Apesar de ser um processo de modificação estrutural reversível, o SrMoO_4 na forma de monocristal pode apresentar a fase fergusonita quando mantido sob à ação de pressões próximas a 25 GPa. A causa central deste comportamento está vinculada a pequenos deslocamentos dos átomos de Sr, O e Mo de suas posições de alta simetria, como uma resposta à compressão exercida sobre a rede cristalina [35]. Em relação às propriedades térmicas, tem-se observado a existência de uma anisotropia no coeficiente de expansão térmica linear (α_L) destes cristais, ou seja, esta propriedade física é dependente da orientação cristalográfica. Para uma evolução térmica de 100 °C a 800 °C são encontrados valores de $\alpha_{L(a)} = \alpha_{L(b)} \approx 5,09 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ (eixo a e b) e $\alpha_{L(c)} \approx 17,00 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ (eixo c) [56].

Outra característica importante do SrMoO_4 é quando o mesmo é uma fase secundária nos compostos de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Nesta condição, o SrMoO_4 encontra-se segregado nos contornos de grão, atuando como uma espécie de isolante neste sistema. Isto faz com que ocorra a formação de barreiras de tunelamento nos processos de condução dos portadores de carga entre os grãos de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Em resumo, este fenômeno é capaz de promover um aumento de até 38% na magnetoresistência⁶ do $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, quando comparado a sua própria fase pura [57,58].

Por meio do método de deposição por solução química, filmes finos de SrMoO_4 livres de trincas e com elevado grau de homogeneidade têm sido orientados na direção cristalográfica (001), quando crescidos em substratos de aluminato de lantânio (LaAlO_3) [59]. Por sua vez, se estiver depositado sobre substratos de silício (Si) (100), os filmes de SrMoO_4 tratados termicamente a 300 °C são encontrados em estado amorfo. Deste modo, a formação da fase

⁶Magnetoresistência - é uma propriedade física relacionada à mudança na resistência elétrica de um material por um campo magnético externo [57].

tetragonal e o aumento gradual de cristalinidade deste material são unicamente observados para uma evolução térmica realizada de 350 °C a 900 °C [60].

Independente da forma (pó, monocristal ou filme fino), o SrMoO₄ exibe uma intensa emissão FL azul e/ou verde na temperatura ambiente, quando excitado com λ da ordem de 250 nm [61-66].

1.2.3 - Métodos de Síntese

Segundo a literatura [67-71], as rotas de síntese utilizadas para a obtenção de materiais nano, meso ou microestruturados estão basicamente divididas em técnicas do tipo *top-down* ou *bottom-up*. Qualquer uma delas apresenta vantagens e limitações quanto ao controle morfológico e estrutural da fase desejada.

1.2.3.1 - Métodos de Síntese *Top-down*

Nos métodos conhecidos como *top-down*, o material microestruturado é submetido a processos de abrasão ou moagem de alta energia até que as dimensões de suas partículas sejam reduzidas à escala nanométrica [67,72,73]. Analisando os seus benefícios, esta técnica é muito eficiente na produção de compostos em escala industrial, ou seja, permite adquirir uma grande quantidade em gramas. Por outro lado, as severas condições impostas pela moagem podem acarretar em uma larga distribuição do tamanho das partículas e/ou amorfização da superfície dos grãos ou da amostra como um todo [73].

Em relação aos métodos *top-down*, uma das metodologias mais utilizadas para a preparação de molibdatos ou tungstatos é a reação de estado sólido (RES). Nesta simples rota sintética, carbonatos e/ou óxidos dos metais de interesse são individualmente triturados, com o intuito de homogeneizar o tamanho das partículas. Feito isto, estes pós são posteriormente misturados e submetidos a elevadas temperaturas de calcinação (normalmente acima de

1000 °C, dependendo do composto químico) para facilitar o mecanismo de difusão dos átomos ou o transporte de massa [74]. Apesar da versatilidade na produção de uma grande variedade de óxidos, os produtos finais formados por esta técnica podem apresentar uma não uniformidade em tamanho e forma das partículas, assim como, uma possível presença de fases secundárias [75,76]. Devido à lenta velocidade de difusão, muitas vezes são necessários vários ciclos de moagem e de tratamento térmico em altas temperaturas para completar toda a reação, ou seja, até obter o composto desejado [74]. A Figura 1.2 ilustra uma representação esquemática da RES entre duas substâncias fictícias. Inicialmente, após a mistura dos compostos AO e ABO_3 , a calcinação induz um contínuo e prolongado processo de difusão atômica entre os pontos de contato das partículas, favorecendo aos poucos, o surgimento da fase ABO_4 .

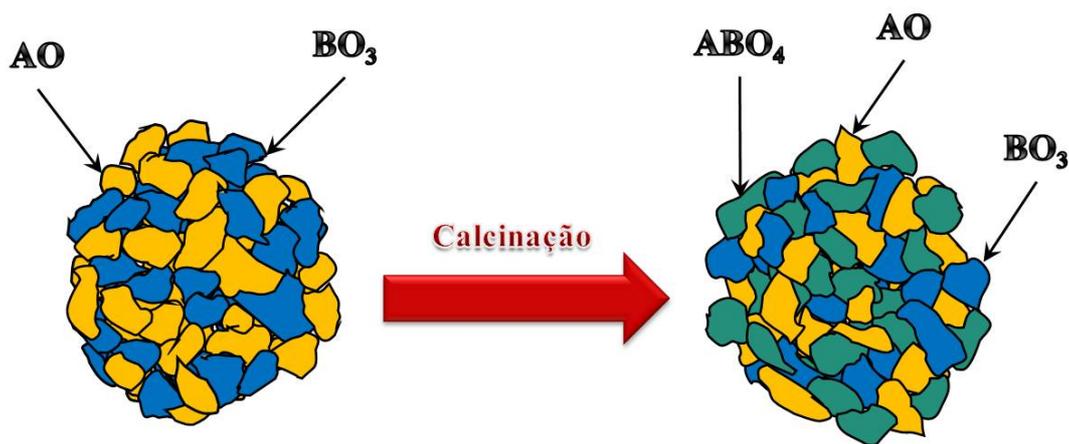


FIGURA 1.2 - Representação esquemática do método de RES. (Adaptado de [74]).

A literatura tem demonstrado que a RES é muito eficaz na formação de molibdatos ou tungstatos dopados com íons ternários (európio (Eu^{3+}), praseodímio (Pr^{3+}), samário (Sm^{3+}), térbio (Tb^{3+})) [55,77-79]. Por exemplo, XIA *et al* [79] estudaram o comportamento FL da estrutura de $BaMoO_4$ dopada com Sm^{3+} e íons monovalentes (lítio (Li^+), sódio (Na^+) e potássio (K^+)). Embora estes íons intensificassem drasticamente as emissões vermelhas nos espectros e causassem uma redução do tamanho das partículas, os

mesmos não puderam minimizar os efeitos da RES para tornar o sistema monodisperso.

1.2.3.2 - Métodos de Síntese *Bottom-up*

Ao contrário da técnica *top-down*, os métodos *bottom-up* fazem uso de precursores moleculares ou iônicos, que ao serem submetidos às reações químicas, induzem a nucleação e o crescimento das nanopartículas de interesse [68-71]. De modo geral, a quantidade do produto final obtido é limitada a poucas gramas, mas em prática, o controle quanto à formação da fase, forma e tamanho das partículas é superior em relação a *top-down* [73].

No caso específico de preparação de óxidos pertencentes ao grupo das scheelitas, podemos destacar dentre as mais utilizadas técnicas *bottom-up*: o método Czochralski⁷ (CZ) [80], a síntese de polimerização de complexos (PC) e as rotas hidrotérmicas.

A) Método Czochralski (CZ)

Em 1960, o tungstato de cálcio (CaWO_4) foi o primeiro óxido formado via crescimento CZ, cujos interesses da época para estes monocristais, estavam exclusivamente voltados para fins industriais nos segmentos de eletrônicos e de componentes ópticos [81]. O ponto chave desta metodologia é o crescimento de simples monocristais semicondutores ou metálicos em formatos cilíndricos ou como lingotes [82,83]. A Figura 1.3 ilustra uma representação esquemática das principais etapas envolvidas na obtenção de um monocristal por CZ.

Como demonstrado na Figura 1.3(a), os precursores de interesse são primeiramente fundidos em um reservatório (cadinho) sob temperatura controlada. Na sequência, um pequeno monocristal, também chamado de

⁷ Método Czochralski - o nome foi dado em homenagem ao cientista polonês Jan Czochralski, que em 1916 descobriu esta técnica por meio de seus estudos sobre as taxas de cristalização de metais [80].

semente, com a mesma composição do material final a ser crescido é fixado em uma espécie de haste. Logo em seguida, a mesma é vagarosamente mergulhada no meio fundido. Controlando a rotação, tanto do recipiente (sentido horário) como da haste (sentido anti-horário), o monocristal passa a ser lentamente retirado da substância fundida (Figura 1.3(b)). Nesta etapa, como a temperatura do monocristal encontra-se abaixo de seu ponto de fusão, gradualmente o gradiente resultante passa a favorecer o crescimento e a solidificação de um lingote com um diâmetro estável (Figura 1.3(c)) [82-84]. A Figura 1.3(d) ilustra dois monocristais de SrWO_4 dopados com terras-raras (Nd e Eu) (2 cm de diâmetro \times 5 cm de comprimento), os quais foram obtidos por CZ após sete dias sob temperaturas próximas a 1100 °C [85].

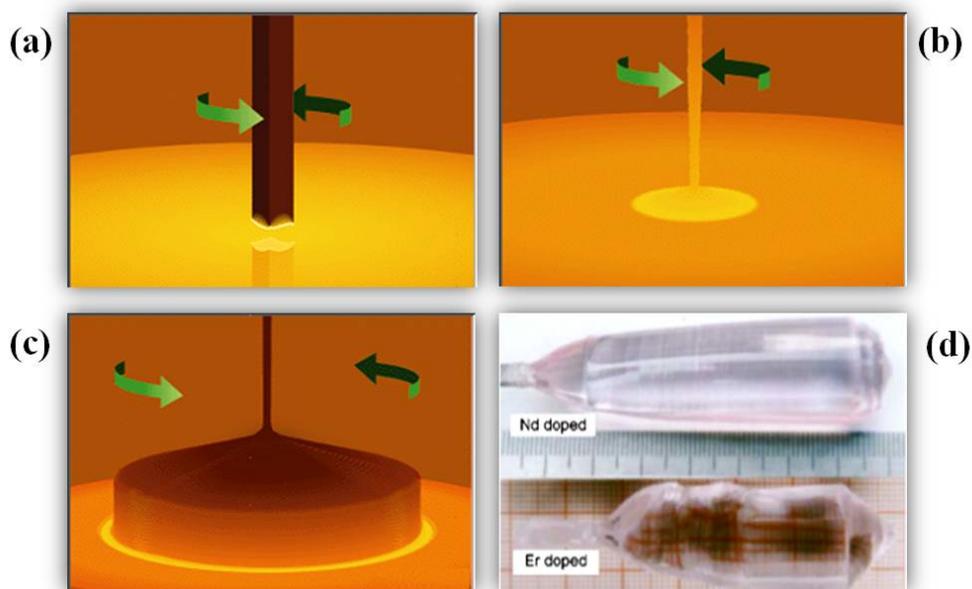


FIGURA 1.3 - Representação esquemática das principais etapas do método CZ ((a), (b) e (c)) e fotos dos monocristais de tungstato de estrôncio (SrWO_4) dopados com Eu e Nd, os quais foram crescidos por esta rota sintética (d) [85,86].

Assim como em algumas rotas de síntese, o método CZ tem como desvantagens o uso de substâncias com pontos de fusão muito próximos, problemas com contaminação, formação de monocristais não homogêneos e

com uma enorme densidade de defeitos, alto custo envolvido, elevadas temperaturas e longos períodos de tratamento térmico [84,87,88].

Trabalhos pioneiros sobre o crescimento de monocristais de scheelitas pela metodologia CZ foram realizados por ERRANDONEA *et al* [31,35,42-44]. Este grupo de pesquisa verificou, por intermédio das técnicas de difração de raios X e de espectroscopia Raman, que estes monocristais possuem transições de fase reversíveis (scheelita \leftrightarrow wolframita ou scheelita \leftrightarrow M-fergusonita) quando submetidos a condições extremas de pressão. Segundo estes autores, as variações na compressibilidade dos diferentes tipos de tungstatos ou de molibdatos estão intrinsecamente relacionadas com o comprimento das ligações entre os átomos A (modificadores de rede) com os oxigênios (O). Outro ponto importante abordado por estes pesquisadores é o fato dos molibdatos exibirem um volume de célula unitária menor do que os tungstatos, justamente em virtude de existir uma maior repulsão eletrostática de cátion para cátion nestas estruturas.

B) Método de Polimerização de Complexos (PC)

Outra técnica muito empregada para a produção de óxidos do tipo scheelita, principalmente sob a forma de filmes finos, é a polimerização de complexos (PC). Na verdade, esta rota de síntese é uma modificação do método originalmente proposto por Pechini [89] ou também da conhecida como sol-gel [90-93]. Neste método, os cátions metálicos de interesse são complexados ou quelados por um ácido policarboxílico (normalmente ácido cítrico) em meio aquoso. Posteriormente, um poliálcool (geralmente etilenoglicol) é adicionado a esta solução para promover uma reação de poliesterificação, formando uma resina viscosa com homogeneidade em nível molecular [94]. A Figura 1.4 ilustra ambas as etapas envolvidas na PC.

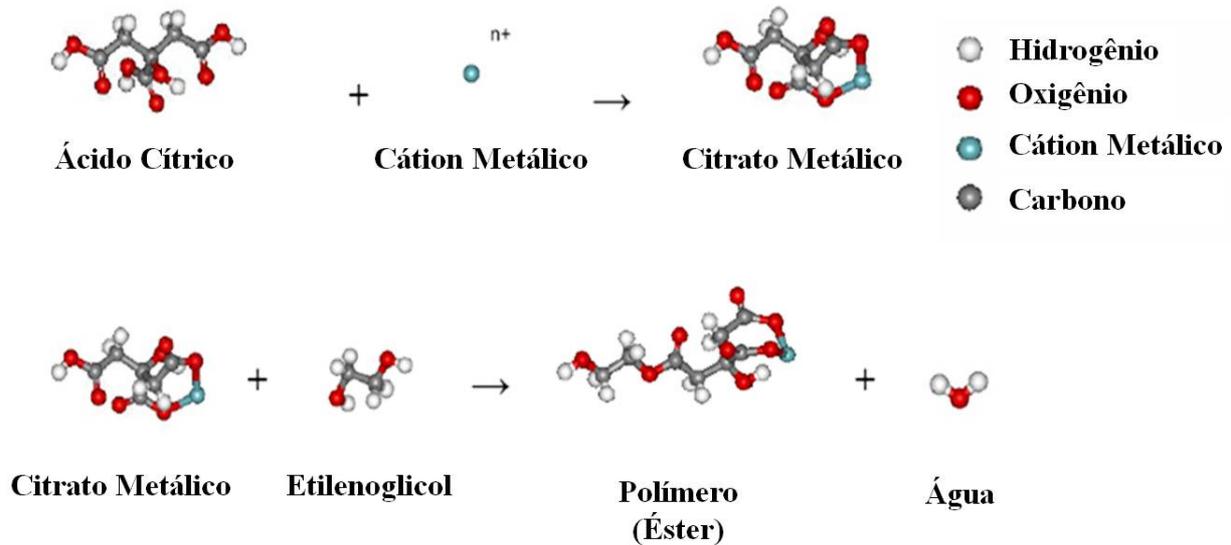


FIGURA 1.4 - Representação esquemática das etapas de quelação e de poliesterificação da PC [9].

Ao contrário do método Pechini, as reações de complexação e poliesterificação ocorrem em etapas separadas e minimizam o processo de segregação de fases secundárias. Porém, como as resinas preparadas são ricas em cadeias orgânicas, torna-se imprescindível uma pré-calcinação acima de 350 °C durante um longo tempo para poder eliminar ao máximo a matéria orgânica [9]. Além disso, os demais tratamentos térmicos empregados para a cristalização dos pós amorfos poderão causar o aparecimento de poros e um crescimento desordenado das partículas do sistema [95].

Em um trabalho anterior, ORHAN *et al* [10] prepararam filmes finos de SrWO_4 utilizando a técnica de PC. As medidas de microscopia de força atômica revelaram que os filmes tinham uma superfície homogênea e livre de trincas para os tratamentos térmicos realizados a 300 °C. Contudo, a partir de 500 °C, o drástico crescimento dos grãos causou um aumento da rugosidade superficial. Outro estudo interessante sobre a PC foi desenvolvido por MARQUES *et al* [61]. Por intermédio desta rota de síntese, estes autores cristalizaram filmes finos de diferentes molibdatos (BaMoO_4 , CaMoO_4 , SrMoO_4) em substratos de Si(100), usando um forno de resistência elétrica

(FRE) e um outro de microondas (FM). Embora a temperatura de 600 °C tenha sido constante em ambos os fornos, os tempos de calcinação não foram exatamente os mesmos (2 h para o FRE e 10 min para o FM). Nestas circunstâncias, os distintos meios de aquecimento proporcionados por ambos os fornos alteraram o aspecto morfológico dos filmes. Enquanto o FRE causou o surgimento de uma densa camada composta por inúmeros grãos, o FM resultou na formação de pequenas ilhas ao longo do filme.

C) Rotas Hidrotérmicas

Normalmente, em assuntos que abordam à preparação de materiais cerâmicos, é praticamente inevitável pensar em métodos de síntese que não estejam vinculados a elevadas temperaturas de tratamento térmico, longos tempos de processamento e consumo excessivo de energia elétrica. Com a finalidade de contornar ou minimizar estes fatores, as rotas hidrotérmicas evoluíram e começaram a conquistar um maior espaço junto à comunidade científica.

A palavra hidrotérmica tem historicamente sua origem no campo da Geologia. Esta foi empregada pela primeira vez no século XIX, por Sir Roderick Murchison (geólogo inglês), quando ele tentava descrever o processo de formação e modificação de rochas ou minerais encontrados na crosta terrestre pela ação da água sob elevadas pressões e temperaturas [96]. Na Química, os primeiros experimentos hidrotérmicos de laboratório foram realizados pelo cientista alemão Robert Wilhelm Bunsen no ano de 1845. Adotando um tubo de vidro como aparato experimental, ele sintetizou os carbonatos de bário e de estrôncio em meio líquido sob condições de temperatura acima de 200°C e pressões da ordem de 100 bar [97]. Mais precisamente até o ano de 1881, os tubos de vidro eram considerados as principais tecnologias da época, isto no que diz respeito a reatores de processamento hidrotérmico. Contudo, os pesquisadores deste período começaram a perceber que estes tubos estavam

sendo quimicamente atacados após os ensaios, comprometendo assim, a pureza dos produtos finais. Para prevenir a corrosão causada por certos solventes, von Chroustshoff passou a utilizar tubos feitos em aço nos seus experimentos. Esta modificação resultou no aprimoramento dos sistemas hidrotérmicos, visto que a alta resistência do aço possibilitou aumentar as condições de pressão e de temperatura durante as sínteses [96]. Por outro lado, mesmo com todos estes progressos, ainda não havia até o final do século XIX uma unanimidade ou um consenso geral sobre a definição de síntese hidrotérmica. Em 1994, YOSHIMURA *et al* [96] propuseram uma definição, a qual é atualmente aceita, que síntese hidrotérmica é um processo reacional em meio aquoso realizado dentro de um sistema fechado em altas temperaturas ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) e pressões ($> 1\text{ atm}$).

A simplicidade do sistema hidrotérmico convencional (SHC) e a sua ampla eficácia na formação dos mais variados tipos de materiais em brandas temperaturas ($< 250\text{ }^{\circ}\text{C}$), tem conquistado mais adeptos na área de ciência dos materiais. Estes equipamentos são capazes de crescer óxidos cerâmicos com elevado grau de cristalinidade e permitir um controle sobre o tamanho e a forma das partículas [98-100]. Apesar de todos estes benefícios, as principais desvantagens do SHC recaem sobre: (a) longos tempos de processamento (normalmente de 12 h a 24 h), decorrentes da lenta velocidade de reação e (b) presença de intensos gradientes térmicos por toda solução, como uma conseqüência da flutuação de temperatura [98].

O funcionamento de um SHC é baseado em processos físicos de transferência de energia. Inicialmente, o reator hidrotérmico (normalmente feito em aço) é aquecido por meio de uma fonte externa (por exemplo, banho de óleo, manta de aquecimento ou resistência elétrica) via condução térmica⁸ [101-103]. Em seguida, as regiões da solução que estão em contato com as paredes do

⁸ Condução térmica - a transferência de energia em uma substância ocorre via colisões atômicas, eletrônicas ou moleculares, devido a um grande gradiente de temperatura [103].

reator irão aquecer primeiramente, causando então, o aparecimento de gradientes térmicos dentro deste ambiente líquido. Por causa deste fenômeno, correntes de convecção⁹ surgem no interior da solução, mantendo a mesma sob constante agitação até que a condição de equilíbrio térmico seja alcançada [101-103]. A Figura 1.5 ilustra uma representação esquemática de um típico funcionamento do SHC.

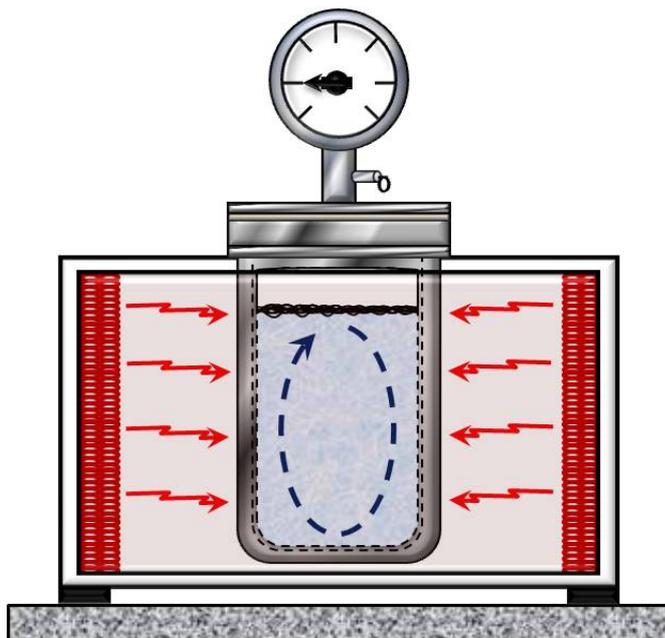


FIGURA 1.5 - Representação esquemática de um SHC, em que a presença de gradientes térmicos resultou em correntes de convecção dentro do líquido. (Adaptado de [104]).

Durante a Segunda Guerra Mundial, devido aos grandes interesses voltados para as tecnologias militares, a invenção do magnetron¹⁰ possibilitou o uso das propriedades de microondas¹¹ (MO) em sistemas de radares,

⁹ Convecção - é um processo de transferência de energia caracterizado pelo movimento da massa de um fluido (líquido ou gás) devido à diferença de densidade [103].

¹⁰ Magnetron - é um dispositivo que gera microondas através da interação de um feixe de elétrons com um campo magnético. O magnetron foi inventado em 1940 por Randall e Booth na Universidade de Birmingham (Inglaterra) [105,106].

¹¹ Microondas - são ondas eletromagnéticas com frequências de 0,3 GHz a 300 GHz, correspondendo a comprimentos de onda de 1 cm à 1 m. No espectro eletromagnético, as frequências de microondas estão localizadas entre as de infravermelho e as de rádio. [101,102, 106].

precisamente para a detecção de aeronaves e submarinos inimigos [105-108]. Após o término da guerra, esta radiação eletromagnética passou a ser conhecida mundialmente com a fabricação dos primeiros fornos de MO domésticos. Nestes equipamentos, o aquecimento dos alimentos é causado pela ressonância das moléculas de água com a frequência de MO (2,45 GHz) [101-103,108].

Em ciência dos materiais, somente após 1950 que as MO passaram a ser empregadas na sinterização e no tratamento térmico de óxidos cerâmicos [108]. Com o avanço das pesquisas neste segmento, foi notado que este tipo de radiação poderia aquecer uniformemente uma amostra, acelerar os mecanismos de difusão, aperfeiçoar as propriedades mecânicas de um sólido, elevar as taxas de aquecimento, minimizar os gastos com energia elétrica e reduzir as temperaturas e os tempos de sinterização [102,108,109]. Por outro lado, o emprego das MO na síntese de compostos em ambientes líquidos só começou a partir da metade da década de 80. Como uma medida de precaução, as reações químicas eram feitas em sistemas abertos, a fim de evitar possíveis problemas com a pressão de vapor dos solventes [106].

Por isso, KOMARNENI *et al* [110] tendo adquirido todo este conhecimento a respeito das propriedades de MO, pensou em utilizar esta radiação como uma fonte de energia nos SHC, buscando assim, resolver os problemas de gradientes térmicos e da lenta velocidade de reação nesses equipamentos. Com esta inovação, estes pesquisadores conseguiram obter novas fases para alguns materiais e criaram desta maneira, um novo método de síntese que ficou conhecido como sistema hidrotérmico de microondas (SHM) [111,112]. Com este equipamento, além de possuir as mesmas vantagens do SHC, foi também possível aumentar a velocidade de cristalização dos materiais por uma ou duas ordens de magnitude e reduzir os tempos de tratamento (alguns minutos ou poucas horas) [113].

Uma das principais vantagens do SHM é a possibilidade de obter nano, meso ou microestruturas em temperaturas relativamente brandas (menores

que 250 °C). Inclusive, as partículas previamente formadas pelas reações hidrotérmicas podem vir a interagir com as MO no transcorrer da síntese ou processamento. Em princípio, as propriedades dielétricas destas partículas irão determinar o quanto as mesmas poderão ou não aquecer sobre a influência de MO.

A propriedade dielétrica dos materiais comumente conhecida como fator de dissipação de energia ou tangente de perda ($tg \delta$) é a principal responsável pelo processo de conversão de energia de MO em energia térmica. A $tg \delta$ está relacionada com o tempo que os dipolos de um material levam para se reorientar na presença de um campo elétrico (\vec{E}) oscilante. Nesta circunstância, se os dipolos não têm tempo suficiente para realinhar (alta frequência de MO) ou se reorientar rapidamente (baixa frequência de MO) em um \vec{E} , nenhum processo de aquecimento ocorre. Esta grandeza física é descrita pela seguinte equação [101,102,106]:

$$tg \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1.1)$$

onde ε'' é a perda dielétrica (indica a eficiência com que a energia da onda eletromagnética é convertida em energia térmica) e ε' é a constante dielétrica ou permissividade do material (descreve a capacidade com que os dipolos são polarizados em um campo elétrico).

Portanto, a equação 1.1 implica que substâncias com elevados valores de $tg \delta$ são muito eficazes na absorção de MO, e conseqüentemente, aquecem rapidamente. Por estes motivos, o acoplamento de sólidos ou líquidos com as MO podem ser classificados em três grupos: elevado ($tg \delta > 0,5$), médio ($tg \delta \approx 0,1$ a $0,5$) e baixo ($tg \delta < 0,1$) [101,102]. A Tabela 1.1 ilustra os valores de $tg \delta$ de algumas substâncias encontradas na literatura.

TABELA 1.1 - Valores de $tg \delta$ de alguns elementos medidos em frequências de MO (2,45 GHz) e em temperaturas próximas de 20 °C [101,102].

Substância	$tg \delta (\times 10^{-4})$
<i>Quartzo</i>	0,6
<i>Vidro de borosilicato</i>	10
<i>Porcelana</i>	11
<i>Etilenoglicol</i>	13500
<i>Ácido acético</i>	1740
<i>Água</i>	1230

Quando um dielétrico é capaz de transformar energia de MO em energia térmica, conseqüentemente ocorre uma elevação de sua temperatura. Portanto, para um sistema ideal em que se desconsidera as perdas de energia, a equação que governa este comportamento é descrita por [109,114]:

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'' |\vec{E}|^2}{\rho C_p} \quad (1.2)$$

onde $\Delta T/\Delta t$ (K/s) é a taxa de variação da temperatura com relação ao tempo, f_E (Hz) é a frequência do campo elétrico, ε_0 (F/m) permissividade no vácuo, ε'' é a perda dielétrica, $|\vec{E}|$ (V/m) é a magnitude do campo elétrico interno, ρ (kg/m³) é a densidade e C_p (J/kg K) é a capacidade térmica do elemento.

Conforme as MO começam a se propagar através de um sólido, pode haver uma atenuação ou redução na amplitude do seu \vec{E} . Dependendo das características do composto, esta redução pode chegar a até 37% do seu valor inicial. O parâmetro físico que explica este fenômeno é conhecido como

distância de atenuação ou profundidade de propagação (D), o qual é descrita por [114,115]:

$$D = \frac{\lambda_0}{2\pi} \left[\frac{2}{\varepsilon_r (\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta} - 1)} \right]^{1/2} \quad (1.3)$$

onde λ_0 (m) é o comprimento de onda da radiação incidente e ε_r é a permissividade relativa ($\varepsilon_r = \varepsilon'/\varepsilon_0$).

Cabe enfatizar que a $\operatorname{tg} \delta$ é dependente da temperatura e da frequência do \vec{E} incidente. Portanto, pode haver um aumento desta propriedade dielétrica em baixas temperaturas ou em altas frequências (isto para alguns óxidos ou solventes). Sendo assim, da equação 1.3 conclui-se que quanto mais elevados forem os valores de $\operatorname{tg} \delta$, menor será a propagação das MO na substância, ou seja, esta radiação eletromagnética estará sendo absorvida pelo meio [101,102]. Por exemplo, MO em frequências abaixo de 100 MHz podem percorrer alguns metros em determinado volume de água. Em 2,45 GHz, esta radiação consegue se propagar somente por poucos centímetros ($\approx 0,7$ cm a 3 °C e 2 cm a 40 °C) [106].

Analisando especificamente o caso de sólidos, a literatura salienta que existe apenas três diferentes maneiras de ocorrer a interação das MO com a matéria: reflexão, transmissão e absorção [101,116,117]. A Figura 1.6 ilustra estes mecanismos de interação.

A reflexão de MO é um fenômeno tipicamente visualizado em metais, especialmente aqueles com alta condutividade elétrica. Embora não exista um processo de acoplamento, estas ondas eletromagnéticas podem ocasionar a indução de cargas elétricas na superfície destes sólidos [101,116,117].

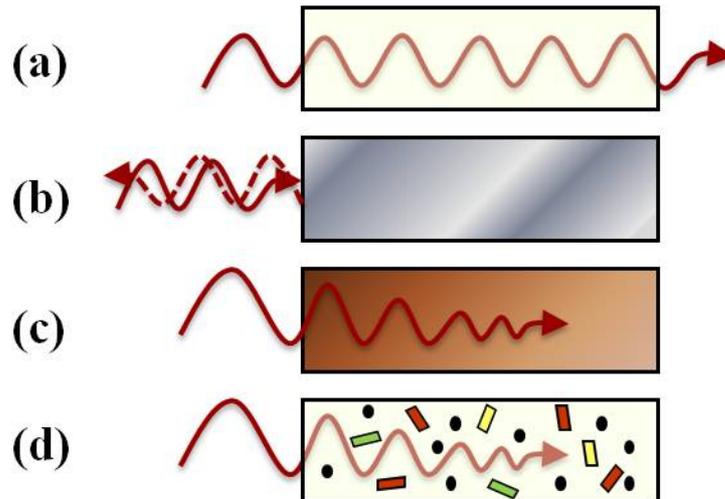


FIGURA 1.6 - Representação esquemática da interação das MO com diferentes tipos de materiais: (a) metal, (b) isolante, (c) absorvedor e (d) misto (matriz isolante contendo fases absorvedoras) (Adaptado de [106]).

Os elementos chamados de transparentes ou isolantes ($tg \delta < 0,1$) à ação de MO são aqueles que permitem a livre passagem desta radiação sem causar perdas significativas em sua energia. Nesta categoria destacam-se como exemplos: o Teflon¹², os vidros e a alumina (Al_2O_3). Esta característica faz destes materiais excelentes candidatos para serem utilizados na fabricação de reatores de SHM [101,102,116-119].

O último grupo compreende as substâncias que são consideradas acopladores com MO, as quais estão subdivididas em dois grupos: isolantes e mistos. A classe dos isolantes abrange os compostos com altas $tg \delta (> 0,5)$, tais como: carbeto de silício (SiC), óxido de cobre (CuO), óxido de níquel (NiO) etc. Estes aquecem rapidamente por serem extremamente eficientes no processo de absorção e conversão de energia de MO em energia térmica [101,116,117].

Os materiais classificados como mistos, nada mais são do que matrizes isolantes contendo impurezas ou sólidos acopladores. Nesta espécie de composto, as fases com altas $tg \delta$ irão aquecer preferencialmente, sendo que

¹² Teflon - marca mundialmente conhecida para o polímero politetrafluoretileno (PTFE), cuja propriedade é pertencente à empresa DuPont. Este material é capaz de suportar temperaturas de aproximadamente 350 °C e, além disso, é transparente a influência de microondas ($tg \delta = 1,5 \times 10^{-4}$) [101,118,119].

parte desta energia será transferida para a matriz, permitindo que esta também aqueça rapidamente [101,116,117].

Os sistemas hidrotérmicos são típicos métodos de síntese que utilizam predominantemente água como solvente. Entretanto, no que diz respeito ao SHM, podem ser encontrados outros fenômenos físicos mais complexos do que os simples mecanismos de troca de calor que governam os SHC.

Baseado em conceitos da Física, sabe-se que as moléculas de um líquido podem absorver e emitir energia. Conseqüentemente, isto pode alterar o estado de movimento dos seus átomos constituintes, os quais podem vibrar e/ou rotacionar. A energia associada a este tipo de movimento é de natureza quântica. No entanto, moléculas polares respondem diretamente às forças induzidas por um \vec{E} associado a uma onda eletromagnética incidente. Este tipo de comportamento faz com que estas moléculas consigam rodar sobre si próprias e/ou alinhar-se uma com as outras na presença deste campo oscilante. Uma vez que as moléculas mais pesadas não rotacionam facilmente, pode-se prever que estas tenham ressonâncias rotacionais de baixa frequência (infravermelho longínquo até as MO) [120].

Considerando a interação de MO com líquidos, a literatura explica que pode haver dois mecanismos distintos atuando individualmente ou simultaneamente em um mesmo sistema: polarização dipolar ou condução iônica [91,102,121]. A polarização dipolar é um fenômeno bastante comum quando as sínteses por MO envolvem solventes polares. Quando exposto a frequências de MO, os dipolos moleculares passam a rotacionar quando submetidos à ação do \vec{E} . Com maior probabilidade, estas moléculas podem também colidir efetivamente com outras próximas as suas vizinhanças, convertendo parte da energia rotacional das mesmas em energia translacional e térmica para o sistema [122]. A Figura 1.7 ilustra uma representação esquemática deste fenômeno para uma molécula de água.

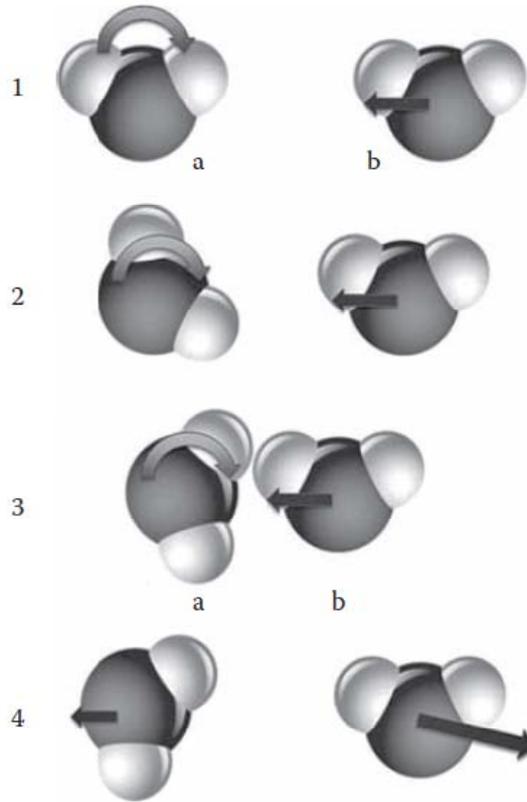


FIGURA 1.7 - Representação esquemática dos eventos que se sucedem perante a interação da MO com moléculas de água. (1), (2), (3) Aproximação de duas moléculas de água ((a), (b)), onde uma delas teve a sua condição de movimento alterada (rotacionando) pelo campo elétrico da radiação incidente. (4) Depois do impacto, certa quantidade de energia rotacional da molécula (a) é transferida para a (b) e uma outra parte é convertida em energia térmica para o meio. Como resultado final desta colisão inelástica, ambas as moléculas ((a), (b)) passam a transladar (energia cinética) pelo sistema [122].

Analisando a situação de líquidos constituídos de moléculas polarizáveis, pode-se destacar um importante parâmetro físico conhecido como tempo de relaxação (τ). O τ é definido como o tempo necessário para que os dipolos retornem ao seu estado de desordem inicial, após a remoção do \vec{E} cíclico [114]. Em baixas frequências de radiação, o tempo que o \vec{E} muda de sentido é superior ao tempo de resposta dos dipolos. Neste caso, o \vec{E} está em fase com a polarização e a energia da onda eletromagnética é, sobretudo, empregada na rotação dos dipolos. Para frequências de radiação muito altas, os dipolos não conseguem acompanhar as mudanças do \vec{E} e conseqüentemente, não se

movimentam. Para frequências compreendidas entre estes dois casos limites, os dipolos elétricos se retardam levemente com respeito às mudanças do \vec{E} e parte da energia eletromagnética é armazenada. Esta energia será então transformada em energia térmica, devido aos choques efetivos dos dipolos com as moléculas vizinhas [123]. Este mecanismo é conhecido como aquecimento por rotação de dipolo [106]. No entanto, cabe salientar que a eficiência com que estas moléculas irão dissipar parte da energia de MO em térmica dependerá fundamentalmente da $\tan \delta$.

Debye foi o primeiro pesquisador a propor que o τ é dependente do tamanho da molécula e da natureza das forças moleculares. Segundo ele, o τ para moléculas com geometria esférica submetidas a um movimento rotacional é definido por [106,114]:

$$\tau = \frac{4\pi r_e^3 \eta}{kT} \quad (1.4)$$

onde r_e é o raio da molécula esférica, η é a viscosidade do meio, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do sistema.

Desde sua invenção, os equipamentos de MO comerciais são geralmente projetados para operar sob frequências constantes de 2,45 GHz. Nesta frequência, o único parâmetro capaz de influenciar as propriedades dielétricas do sistema é a temperatura [123]. Com o aumento da agitação térmica, a resistência das forças moleculares é minimizada, diminuindo então a viscosidade da fase líquida. Desta maneira, como as moléculas podem rotacionar rapidamente, o valor de τ é reduzido, como previsto pela equação 1.4. Na Tabela 1.2 estão apresentados os valores de τ para alguns solventes comuns.

TABELA 1.2 - Valores de τ para algumas substâncias, os quais foram medidos em frequências de MO (2,45 GHz) e em aproximadamente 20 °C [114].

Solvente	Tempo de relaxação (τ) (ps)
<i>Água</i>	9,04
<i>Etanol</i>	170
<i>Etilenoglicol</i>	113
<i>Glicerina</i>	1216

A condução iônica é o segundo mecanismo mais conhecido de interação de MO com solventes. Além das moléculas, uma solução pode conter uma enorme concentração de íons. Quando submetidos a um \vec{E} externo, estas espécies eletricamente carregadas passam a vibrar periodicamente, podendo assim, colidir com outros íons ou moléculas. Deste modo, ocorre uma conversão de energia cinética em térmica para o sistema [102]. A Figura 1.8 ilustra uma representação esquemática destes dois mecanismos de colisões, envolvendo primeiramente um íon e uma molécula de água e depois a situação entre dois íons.

Também, dependendo da viscosidade do solvente, este pode induzir uma força resistiva ao movimento dos íons, podendo promover uma perda de energia cinética destas partículas carregadas, a qual é espontaneamente convertida em energia térmica.

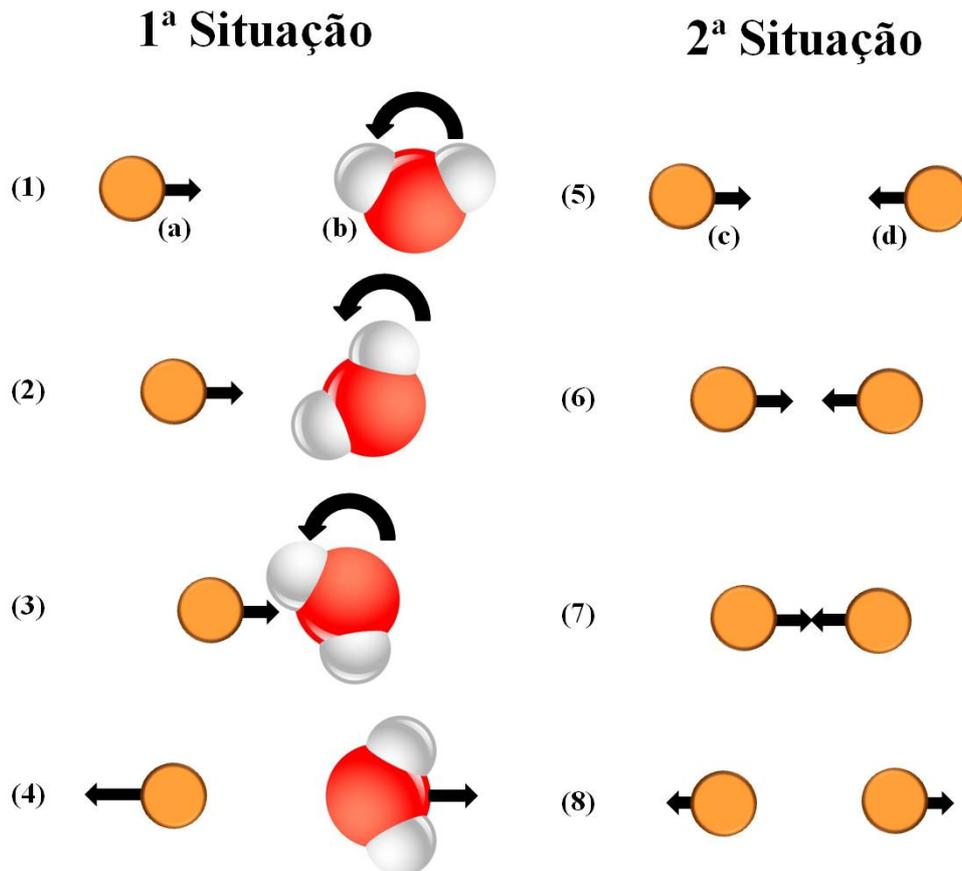


FIGURA 1.8 - 1ª Situação: (1), (2), (3) aproximação de um íon (a) com uma molécula de água (b). (4) Depois da colisão, parte da energia rotacional da molécula e certa fração da energia cinética do íon são convertidas em energia térmica. No final, tanto o íon como a molécula ((a), (b)) possuem somente energia cinética. 2ª Situação: (5), (6), (7) aproximação dos íons ((c) e (d)). (8) Quando colidem inelasticamente, a energia cinética final de ambos os íons é diferente da inicial, justamente porque certa quantidade foi dissipada em energia térmica.

A literatura [110] descreve que uma das vantagens mais relevantes do SHM está na capacidade de poder aquecer diretamente um volume específico de solução, minimizando consideravelmente o efeito de gradientes térmicos. Como os ensaios nestes tipos de sistemas são basicamente feitos em água, as MO podem gerar pontos de superaquecimento em regiões que possuem um grande número de portadores de carga (íons) [104]. Nestas regiões localizadas há uma enorme quantidade de choques efetivos entre íons. Na Figura 1.9 está ilustrado este fenômeno de superaquecimento.

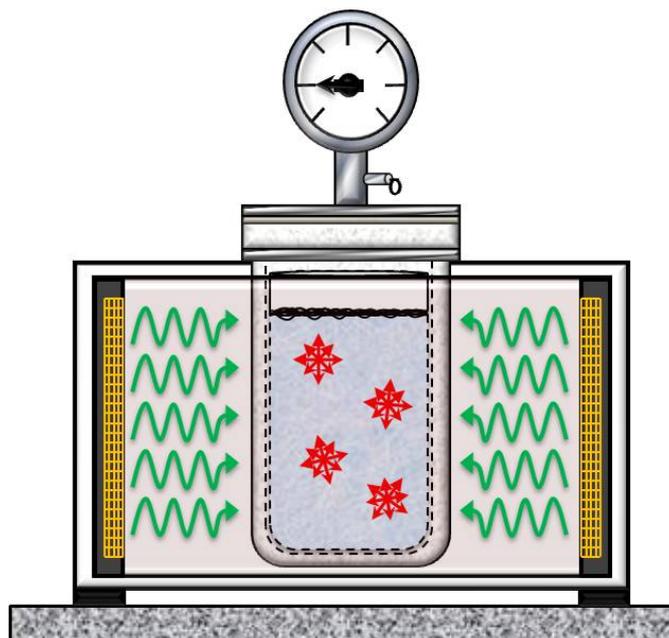


FIGURA 1.9 - Representação esquemática de um sistema hidrotérmico de MO, onde algumas regiões com elevada concentração de íons favoreceram o surgimento de pontos de superaquecimento. (Adaptado de [104]).

Nas rotas de síntese que empregam MO, acredita-se que a forma peculiar de aquecimento induzido pelas propriedades dielétricas do meio seja responsável por uma série de efeitos físico-químicos. Dentre estes efeitos, destaca-se a elevação da temperatura de ebulição de alguns líquidos [124, 125], o aumento das velocidades de reação em algumas sínteses específicas [125,126] e a seletividade em reações orgânicas [126, 127]. Além dos efeitos térmicos, alguns relatos indicam a existência de efeitos não puramente térmicos nas sínteses com MO. Segundo este conceito, a radiação de MO resulta na alteração de propriedades termodinâmicas dos sistemas reacionais. Um exemplo disto seria a redução da energia livre de Gibbs de ativação das reações, tanto pelo armazenamento de energia de MO ou de energia vibracional por uma molécula ou grupo funcional (efeito entálpico), quanto pelo alinhamento das moléculas (efeito entrópico) [106,123,124,127,128].

Apesar de certos fenômenos associados com a radiação de MO terem sido teoricamente e/ou experimentalmente explicados, ainda há vários que

não foram plenamente esclarecidos, especialmente aqueles associados ao crescimento de cristais. Porém, independente da natureza do efeito das MO (térmico ou não-térmico), apenas pode-se dizer que estas podem promover modificações nas formas das partículas ou induzir um crescimento preferencial em certos materiais.

1.2.4 - Mecanismos de Crescimento

As propriedades físicas e químicas de qualquer material estão vinculadas à sua composição, estrutura, forma e tamanho de suas partículas [20,21]. Obviamente, para poder assegurar a formação de partículas monodispersas e com formas bem definidas, é necessário que as etapas de nucleação e crescimento ocorram separadamente. Contudo, na maioria das vezes, isto não é uma tarefa muito simples devido à natureza do composto ou por causa das condições experimentais peculiares de cada rota de síntese [129,130]. Na prática, a etapa de nucleação começa quando a solução precursora torna-se supersaturada. A supersaturação leva o sistema químico a um mínimo de energia livre em sua configuração. Deste modo, o estado de equilíbrio termodinâmico é estabelecido mediante a coalescência das espécies existentes no meio reacional, dando origem aos núcleos. Em seguida, as moléculas ou íons presentes no soluto passam a migrar em direção à superfície destes núcleos, iniciando a etapa de crescimento [131]. Teoricamente, se haver dentro do ambiente reacional um processo competitivo entre nucleação e crescimento, definitivamente poderá ocorrer uma coalescência ou agregação de partículas de maneira aleatória e descontrolada. Conseqüentemente, isto refletirá na forma e distribuição do tamanho das partículas do sistema [130].

Alguns estudos [129,132-134] apontam que durante as reações químicas podem acontecer dois tipos de nucleação: heterogênea e homogênea. A nucleação homogênea acontece em uma única e veloz etapa, quando a concentração das espécies alcança a supersaturação crítica. O crescimento

uniforme dos núcleos ocorre devido à difusão do soluto para a superfície destes. Este mecanismo cessa somente quando os núcleos atingem um tamanho crítico final [129,134]. No segundo caso, a nucleação heterogênea ocorre por meio de sementes ou agentes nucleantes (por exemplo, impurezas ou partículas insolúveis) que servirão de núcleos estáveis para o crescimento preferencial das partículas desejadas [132,134,135].

Mesmo que estas teorias estejam bem estabelecidas na comunidade científica, ainda há vários estudos sendo realizados por diversos pesquisadores para poder comprovar as hipóteses ou suposições que persistem quanto ao comportamento da dinâmica de nucleação e crescimento de partículas.

1.2.4.1 - Agregação de Partículas

Em meio a uma reação química em que as etapas de nucleação e de crescimento ocorrem simultaneamente, é normal originar um sistema composto de centenas de partículas com geometrias irregulares e com elevado grau de aglomeração. Cientificamente, o movimento Browniano e as forças de van der Waals desempenham um papel fundamental nestas circunstâncias, ao passo que a influência da gravidade torna-se insignificante [133]. O movimento Browniano é responsável pelos sucessivos eventos de colisões aleatórias de molécula-molécula, molécula-partícula e/ou partícula-partícula [133, 136]. Especialmente, nas situações que incluem choques entre partículas, estas podem vir a permanecer unidas mesmo em faces cristalográficas incomuns, quando as interações atrativas são governadas por forças de van der Waals [133,137,138]. No estado final, isto acaba repercutindo em um agrupamento de partículas com uma enorme dispersão no tamanho e com uma elevada concentração de defeitos superficiais. A aglomeração via van der Waals é de caráter irreversível, visto que a energia necessária para separar duas partículas neste estado é muito elevada [139]. Na Figura 1.10 está ilustrado um modelo de aglomeração de partículas, enquanto que na Figura 1.11 temos duas imagens de microscopia

eletrônica de varredura (MEV) referentes aos pós de PbMoO_4 e SrMoO_4 com natureza polidispersa, respectivamente.

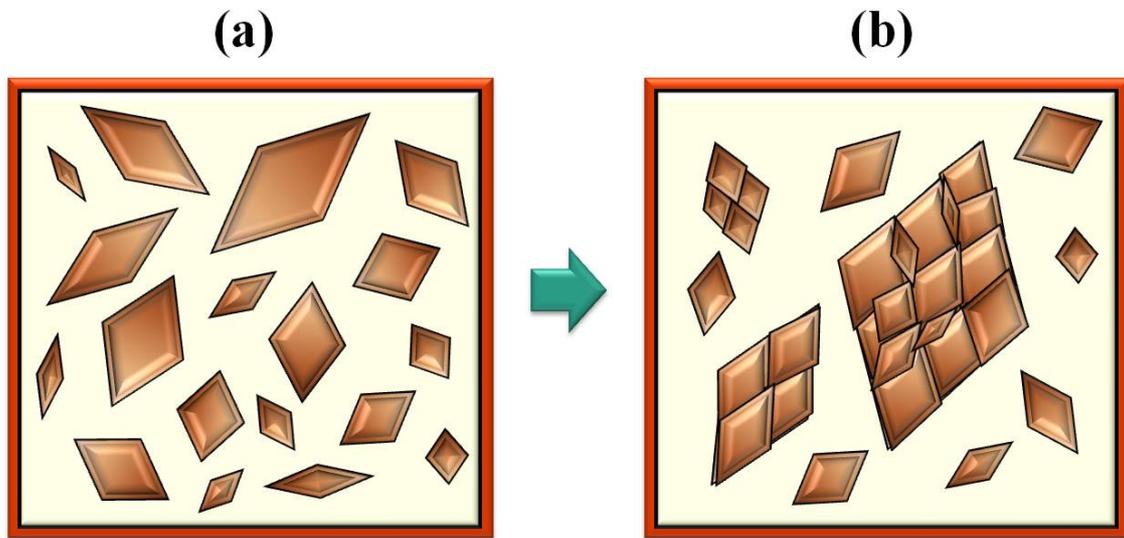


FIGURA 1.10 - Representação esquemática de: (a) um sistema polidisperso de partículas provenientes de uma etapa mútua de nucleação e crescimento; (b) agrupamento de partículas aderidas por forças atrativas de van der Waals, os quais foram originados por meio de choques efetivos induzidos pelo movimento Browniano.

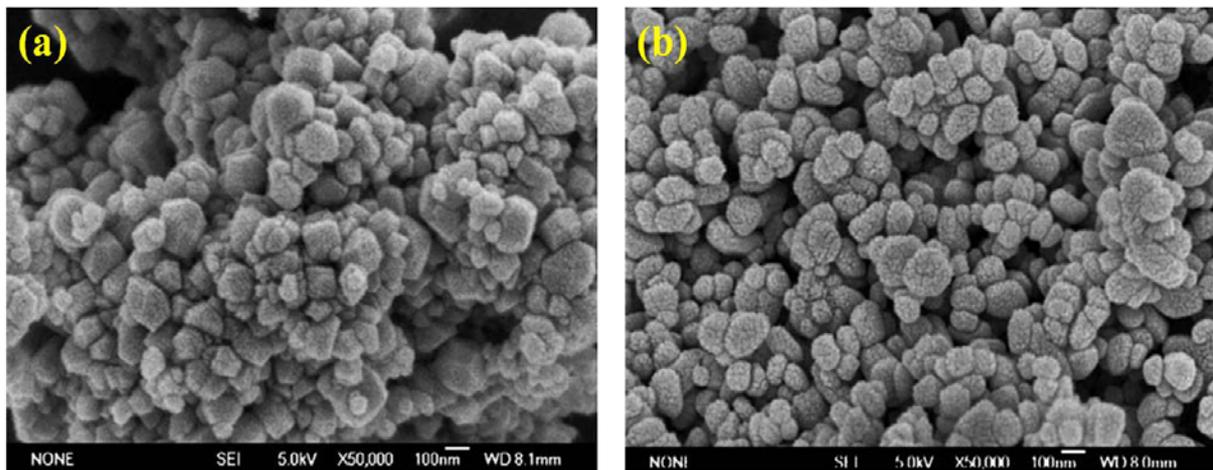


FIGURA 1.11 - Imagens de MEV dos pós de (a) PbMoO_4 (pH = 5) e (b) SrMoO_4 (pH = 9) obtidos pelo método solvotérmico sob condições experimentais de 160 °C por 12 h [18].

Cabe ressaltar que, além das forças de van der Waals, um processo de interação partícula-partícula em nanoescala pode também envolver forças do tipo polar, covalente ou eletrostática. Estas podem ser diretamente influenciadas pela viscosidade e/ou polarizabilidade do solvente. Praticamente, todos estes

fatores poderão favorecer ou inibir a adesão ou a separação entre as partículas [138].

Uma das regras básicas para conseguir um sistema monodisperso é impedir a atração entre partículas. Normalmente, isto pode ser obtido através da modificação superficial das partículas pela adsorção de agentes estabilizantes (surfactantes, polímeros) ou também por estabilização eletrostática [136,138,141].

1.2.4.2 - *Ostwald Ripening*

A evolução de partículas primárias (zero ou uma dimensão) pode resultar na formação de superestruturas ou novos cristais. Para chegar até esta condição, um dos fenômenos que pode prevalecer durante o crescimento destas partículas em um sistema coloidal é chamado de *Ostwald Ripening*¹³ (OR) [141,142]. No mecanismo de OR, a dissolução das partículas menores promove o crescimento e o aumento de cristalinidade das maiores [143,144], como ilustrado na Figura 1.12.

Estudos sobre OR têm sido freqüentemente empregados para justificar a formação de superestruturas ocas [145-148]. Por exemplo, ZHANG *et al* [147] sintetizaram microesferas de $PbWO_4$ e $CaWO_4$ pelo SHC, adicionando surfactantes (dodecil benzeno sulfonato de sódio (DBSS) e brometo de cetil trimetil amônio (BCTA)) na solução. Para ambos os materiais, estes autores mencionaram que as interações hidrofóbicas e de van der Waals entre as moléculas orgânicas e as nanopartículas levaram a formação de agregados com formato de esferas, os quais cresceram predominantemente por OR. Em outro estudo interessante com o SHC, WANG *et al* [148] conseguiram formar também as mesmas microesferas ocas de $CaWO_4$, mas desta vez, foi adicionando dodecil

¹³ Ostwald Ripening - o nome deste mecanismo de crescimento deve-se a seu descobridor Wilhelm Ostwald (1895). Este famoso cientista alemão é considerado o fundador da química de colóides, onde nesta área, trabalhou principalmente com reologia, precipitação e coagulação [141,142].

sulfato de sódio (DSS) ao meio reacional. Para estes pesquisadores, o DSS promoveu uma condição de supersaturação favorável para originar as primeiras esferas, de modo que estas morfologias poderiam apresentar diferentes densidades de empacotamento ao longo da direção radial. Uma segunda questão importante destacada por eles, é que os nanocristais localizados no interior das microesferas tinham uma maior solubilidade em relação aos mais externos, como uma consequência da energia de superfície associada à curvatura. O mecanismo de crescimento por OR foi considerado o principal responsável pelo processo de transferência de massa do interior para as camadas externas das microesferas, as quais se tornavam ocas com o passar do tempo.

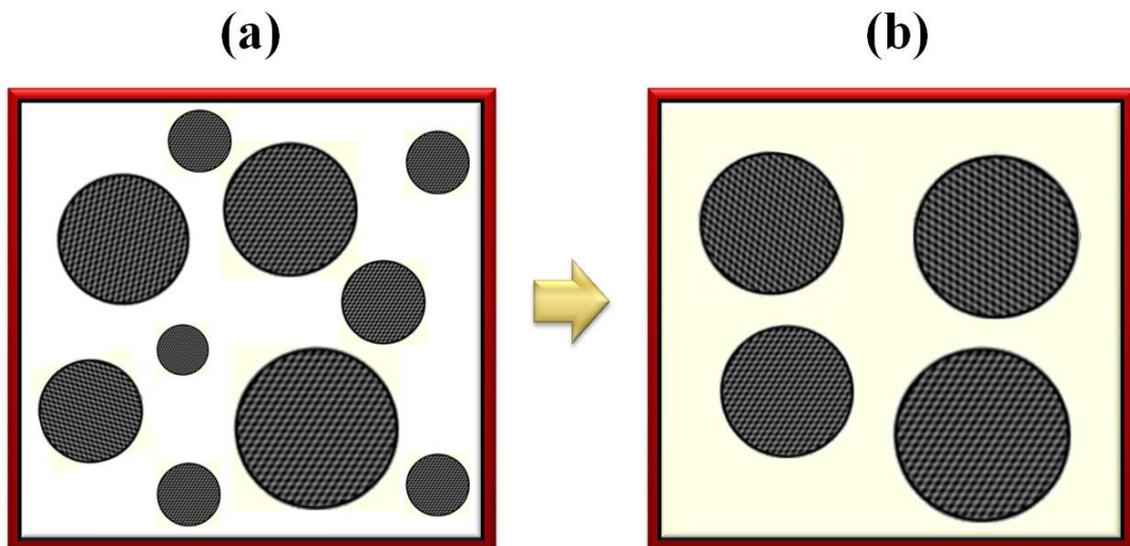


FIGURA 1.12 - Representação esquemática de: (a) um sistema polidisperso de partículas provenientes de uma etapa mútua de nucleação e crescimento; (b) devido ao mecanismo de OR, ocorre um crescimento das partículas maiores em detrimento das menores via transferência de matéria. (Adaptado de [144]).

1.2.4.3 - Agregação Orientada

Na cinética de formação de cristais, outro mecanismo que pode controlar o crescimento de tungstos e molibdatos é a agregação orientada (AO), também conhecida como *oriented attachment*. Em 1998, a AO foi identificada pela primeira vez por PENN e BANFIELD [149] quando estudavam

a organização de nanopartículas de óxido de titânio (TiO_2) sob condições hidrotérmicas. Em princípio, este mecanismo está fundamentado em uma auto-organização espontânea de partículas adjacentes que coalescem em uma mesma orientação cristalográfica [149]. Uma das peculiaridades da AO, não observado em OR, é a presença de uma interface sólido-sólido que aparece somente depois de estabelecido o contato entre as partículas [144]. Este contato só acontece perante aos eventos de colisão causados pelo movimento Browniano da suspensão coloidal. Exemplificando, consideremos um estado coloidal cineticamente estável onde as forças repulsivas predominam. Neste caso, a colisão entre partículas com diferentes orientações cristalográficas não será efetiva, de modo que estas, não permanecerão unidas (Figura 1.13(a)). Contrariamente, quando os choques entre partículas encontram orientações cristalográficamente compatíveis, pode ocorrer uma AO irreversível. Isto irá implicar na formação de um simples cristal (Figura 1.13(b)) [144,150]. Muitas vezes, na interface de contato, pode acontecer um ligeiro deslocamento no alinhamento cristalográfico entre as partículas (AO imperfeita), originando defeitos nesta região como discordâncias ou maclas [149]. Uma segunda maneira de ocorrer AO é mediante o contato entre partículas que rotacionam livremente em um estado parcialmente floculado [151].

ZHOU *et al* [152] reportaram a existência do fenômeno de AO no crescimento de partículas de PbWO_4 (com geometria bipiramidal) sintetizadas pela rota de co-precipitação (CP)¹⁴. Eles explicaram que a auto-organização foi possível pela influência da concentração de BCTA adicionada a solução aquosa. A Figura 1.14 ilustra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) destas morfologias crescidas por AO.

¹⁴ Co-precipitação - é um processo químico que envolve a separação de partículas sólidas de uma fase líquida contendo várias espécies iônicas. Neste método, a velocidade de precipitação dos cátions metálicos é influenciada pela solubilidade de seus precursores [74].

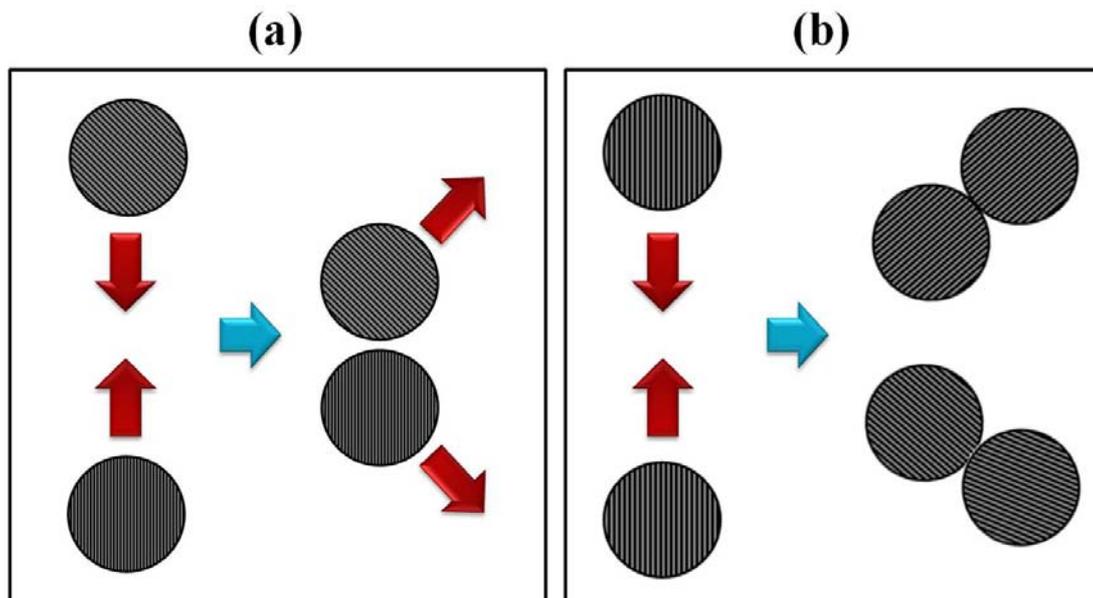


FIGURA 1.13 - Modelos esquemáticos da colisão entre partículas com orientações cristalográficas: (a) não compatíveis e (b) semelhantes, com a formação de simples cristais via AO perfeita ou imperfeita. (Adaptado de [144,150]).

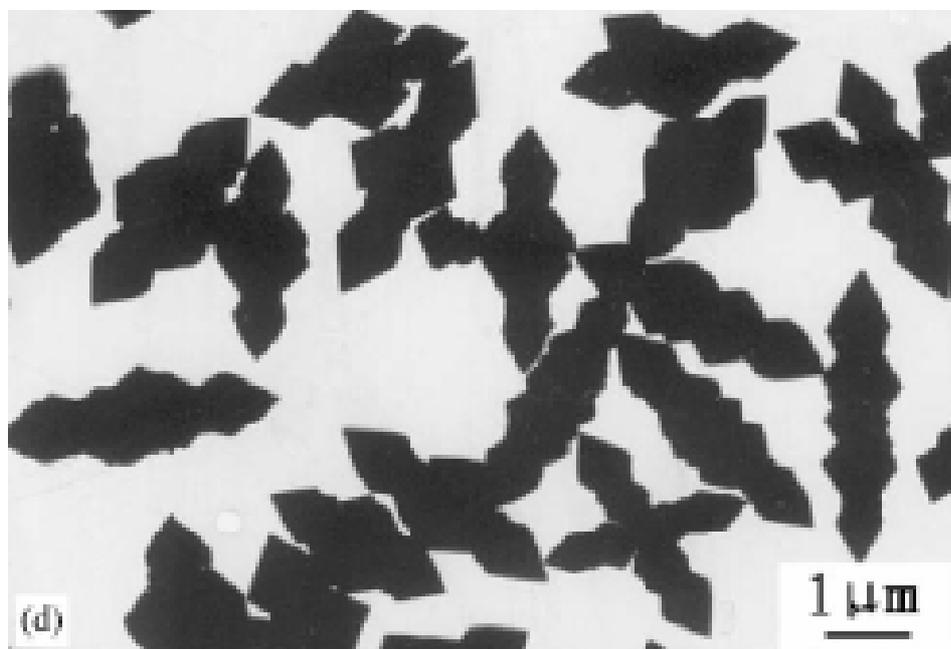


FIGURA 1.14 - Micrografia de MET de um conjunto de partículas de PbWO_4 crescidas por AO na presença de 0,05M de BCTA [152].

1.2.5 - Luminescência

Na História da Ciência, os fenômenos ópticos sempre fascinaram e desafiaram a mente do ser humano. Isso se estende desde a antiguidade remota, com as observações e os relatos registrados pelos filósofos gregos, até as contribuições matemáticas e físicas deixadas por grandes cientistas como: Isaac Newton, James Clerk Maxwell, Max Planck, Albert Einstein e outros [120].

Neste contexto, especialmente no que dizem respeito à ciência e engenharia de materiais, pesquisadores têm buscado elucidar quais aspectos físicos dominam a luminescência em sólidos, buscando com isto, tornar tecnologicamente viável a reprodutibilidade e o aumento da eficiência de dispositivos eletro-ópticos, por exemplo: lâmpadas, *lasers*, sensores de radiação e diodos emissores de luz visível.

Na natureza, a luminescência é um fenômeno físico que pode se manifestar das mais variadas maneiras, dependendo essencialmente do tipo de energia responsável pelo processo de excitação eletrônica [153]. Na Tabela 1.3 estão descritos alguns exemplos comuns desta propriedade óptica.

TABELA 1.3 - Exemplos de luminescência [153].

Tipo de Luminescência	Origem da Energia de Excitação
<i>Bioluminescência</i>	Mecanismos biológicos
<i>Catodoluminescência</i>	Feixe de elétrons de alta energia
<i>Eletroluminescência</i>	Tensões elétricas
<i>Fotoluminescência</i>	Fótons
<i>Quimioluminescência</i>	Reações químicas
<i>Termoluminescência</i>	Termicamente estimulada por uma outra fonte de energia

Para poder compreender os mecanismos fundamentais de excitação eletrônica em sólidos é necessário ter conhecimento sobre os níveis de energia. O modelo mais aceito explica que um átomo isolado tem estados quânticos estacionários caracterizados por níveis de energia discretos e quantizados, correspondendo aos orbitais atômicos (s , p , d e f). Em um átomo com muitos elétrons, o estado fundamental pode ser encontrado quando os vários elétrons são distribuídos nos níveis de menor energia possível, obedecendo sempre o Princípio de Exclusão de Pauli. Como o elétron é dotado de spin, cada estado orbital comporta dois elétrons de spins opostos. Entretanto, em estado sólido os átomos são numerosos e muito próximos em células unitárias, as quais se repetem infinitamente. Essa característica causa uma perturbação nos níveis de energia dos átomos, isto é, se aproximarmos um grande número de átomos, teremos então um grande número de níveis energéticos próximos uns dos outros formando uma banda de energia quase contínua. Contudo, para uma distância infinita, os níveis de energia de estados equivalentes coincidem e são iguais aos de um átomo isolado. À medida que a distância diminui, os níveis se separam devido à interação entre os vizinhos, dando origem a bandas de energia permitidas e proibidas [154]. A Figura 1.15 ilustra a configuração de bandas para três diferentes categorias de materiais (condutor, semicondutor e isolante).

Os condutores possuem uma elevada condutividade eletrônica, exatamente por causa de uma sobreposição existente entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) (parcialmente preenchida). Neste sentido, existe um grande número de elétrons livres disponíveis para as propriedades de condução, mesmo a temperatura ambiente [155].

Em um semicondutor, a BV (totalmente ocupada) e a BC (vazia) estão ligeiramente separadas por uma região proibida conhecida como *band gap*, onde não existem estados eletrônicos. Posteriormente a etapa de excitação, para que elétrons deixem os estados localizados próximos ao topo da BV e passem a ocupar aqueles situados abaixo da BC é necessário que consigam superar a

energia de *band gap* (E_{gap}). Um exemplo de semicondutor intrínseco é o Si ($E_{gap} \approx 2,0$ eV) [155-156].

Um material é considerado isolante devido à presença de um enorme intervalo de energia entre a BV e a BC. Como resultado, os elétrons do sólido são suficientes apenas para preencher completamente os níveis de energia da BV. Podemos destacar como exemplo o diamante ($E_{gap} \approx 7,0$ eV) [155-156].

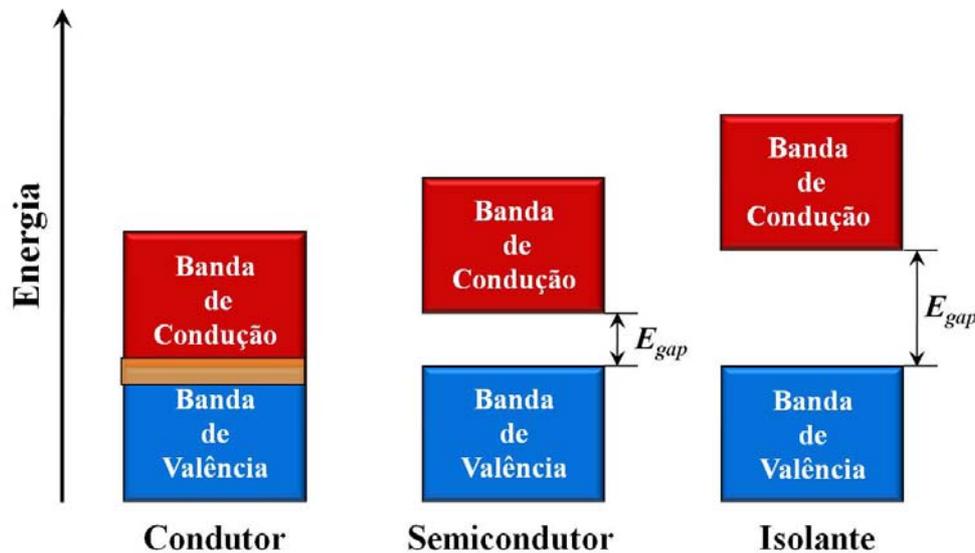


FIGURA 1.15 - Modelo esquemático das bandas eletrônicas de condutores, semicondutores e isolantes. (Adaptado de [155]).

Em particular, dos inúmeros tipos de luminescência, a fotoluminescência (FL) é uma das mais conhecidas. Esta propriedade óptica é frequentemente verificada em materiais com características semicondutoras. De modo geral, após a excitação mediante a absorção de fótons, os elétrons provenientes da BV não permanecem por muito tempo nos estados de menor energia situados na BC. Durante a etapa de decaimento, os processos de recombinação de elétrons podem ser de duas maneiras: não radiativa e radiativa. A recombinação não radiativa ocorre quando o intervalo entre os níveis de maior energia é pequeno, dissipando então parte da energia eletrônica em térmica para a rede cristalina via excitação de fônons. Para tanto, geralmente quando há um grande afastamento dos estados energéticos como em transições do tipo banda-

banda, as recombinações radiativas podem predominar por meio da liberação parcial da energia eletrônica sob a forma de fótons [157]. A Figura 1.16 ilustra os processos competitivos de recombinação eletrônica.

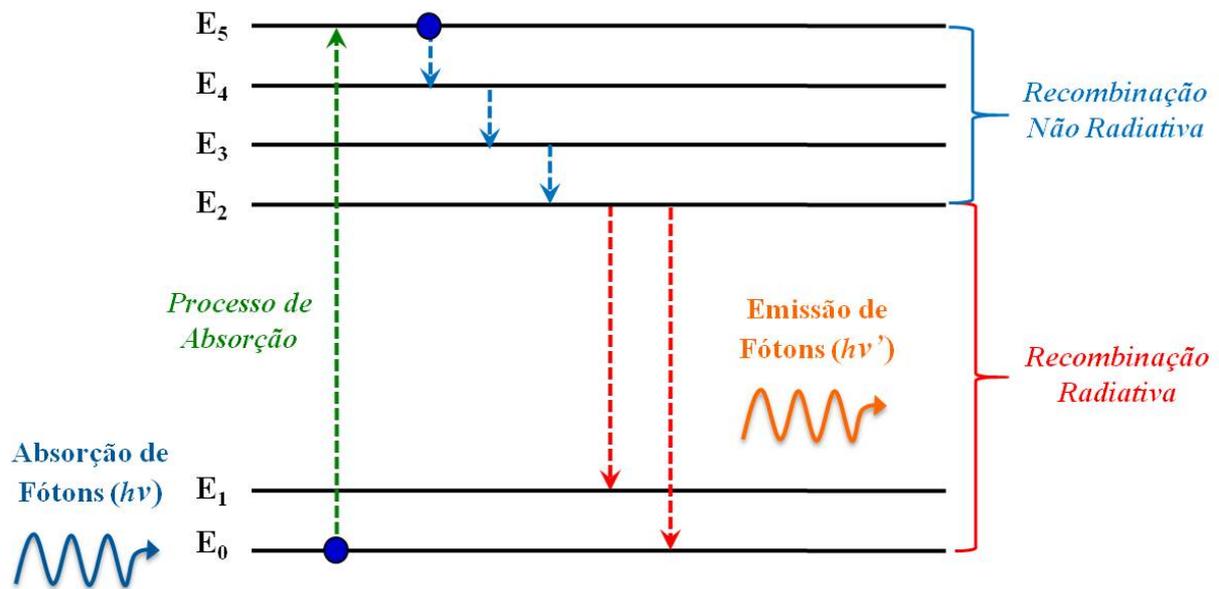


FIGURA 1.16 - Modelos esquemáticos das recombinações envolvidas nas emissões de FL. (Adaptado de [158]).

Na Física de materiais, tanto a energia quanto o momento são duas grandezas que devem ser conservadas nas transições eletrônicas entre bandas de energia. Para semicondutores com *band gap* direto (BGD), o estado de máxima energia da BV e o mínimo da BC são encontrados sobre um mesmo vetor de onda (\vec{k}), ou seja, em uma equivalente zona de Brillouin no sólido [157, 159] (Figura 1.17(a)). Nesta condição, a conservação do momento é satisfeita nas etapas de recombinação dos pares elétron-buraco, enquanto que a conservação da energia está vinculada a liberação de fótons, respectivamente. Isto diferencia das transições de *band gap* indireto (BGI), onde as transições eletrônicas acontecem em regiões distintas da zona de Brillouin, isto é, apresentando uma variação sobre \vec{k} . É importante destacar que, a recombinação dos pares elétron-buraco não tem o mesmo momento. Para que isto seja possível, é

obrigatoriamente necessário que o excesso de momento deva ser cancelado pelos fônons [157,159] (Figura 1.17(b)).

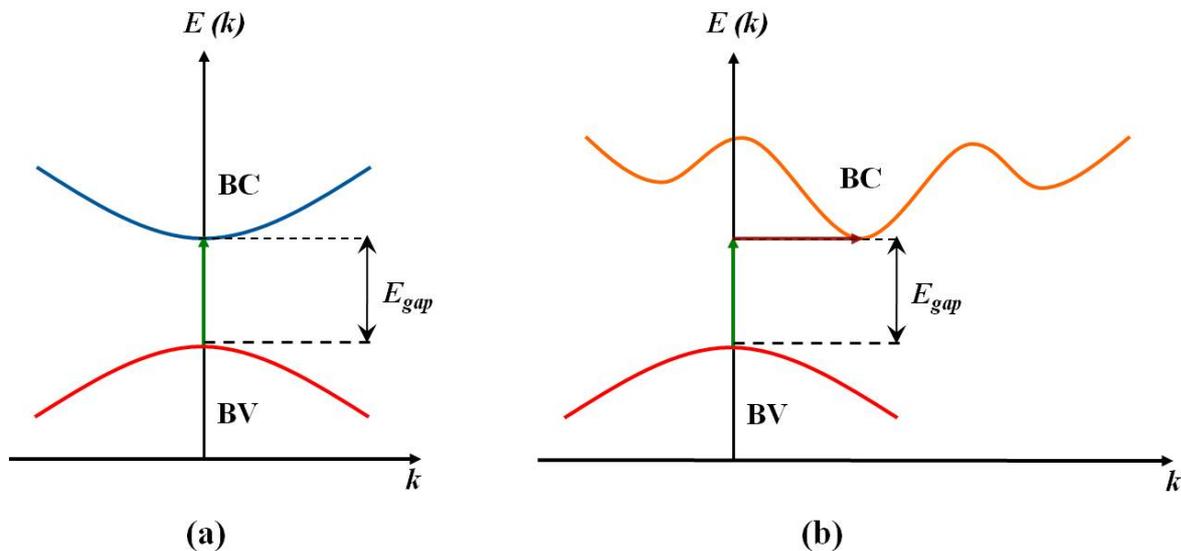


FIGURA 1.17 - Modelos representativos de semicondutores com *band gap* (a) direto e (b) indireto, respectivamente. (Adaptado de [157,159]).

1.2.5.1 - Modelos de Estruturas de Bandas

No passado, a contínua evolução das teorias e dos conceitos físicos com respeito às propriedades ópticas, levou alguns pesquisadores a sugerirem modelos e/ou mecanismos que permitissem explicar a origem da FL em semicondutores. Dentre os modelos de FL podemos destacar:

A) Modelo de Blasse: é meramente baseado na transição direta de elétrons da BV para a BC, onde o processo de decaimento é acompanhado de recombinações não-radiativas como radiativas. A princípio, este modelo era muito limitado, pois não explicava a procedência das emissões FL de banda larga verificado em vários tipos de materiais (Figura 1.18 A) [153].

B) Modelo de Korzhik: é praticamente uma modificação do modelo proposto por Blasse. Porém, este pesquisador assumiu a existência de estados localizados na região proibida devido aos defeitos estruturais intrínsecos ou as impurezas dentro da rede cristalina. Estes níveis de energia intermediários chamados de

buracos podem capturar ou armadilhar elétrons durante as etapas de transição eletrônica (Figura 1.18 B) [160].

C) Modelo de Leonelli: levou em consideração a polarização da rede cristalina. Este pesquisador propôs que durante a excitação, os movimentos dos elétrons poderiam interagir com os átomos constituintes do cristal, causando deformações estruturais (efeito chamado de *polaron*). Como resultado, estados intermediários poderiam ser criados dentro do *band gap*. Entretanto, os elétrons livres presentes nos níveis de menor energia da BC poderiam ser atraídos eletrostaticamente pelos buracos (comportando-se como uma carga positiva) dos estados desocupados, levando a formação de éxcitons (par elétron-buraco ligado). Como todos os éxcitons são instáveis em relação ao processo de recombinação, as energias das aniquilações dos pares elétron-buraco auto-armadilhados são transformadas em fótons (Figura 1.18 C) [161].

Atualmente, com relação aos estudos sobre as propriedades de FL, o modelo de banda larga (Figura 1.19) tem sido muito bem aceito. Este modelo presume que a quebra de simetria causada por distorções ou deformações (curto, médio ou longo alcance) sobre os *clusters* formadores ou modificadores de rede geram uma distribuição aleatória e não homogênea de cargas na estrutura cristalina. Como consequência, isto origina estados energeticamente localizados na região proibida, os quais podem capturar aleatoriamente os elétrons. Neste sentido, os fótons incidentes podem excitar os elétrons aprisionados em diferentes níveis energéticos, especialmente aqueles encontrados nas proximidades da BV. Depois do decaimento, as contribuições dos diferentes estados de energia resultam em um espectro de FL de banda larga, abrangendo certa região ou todo o espectro eletromagnético visível [162,163].

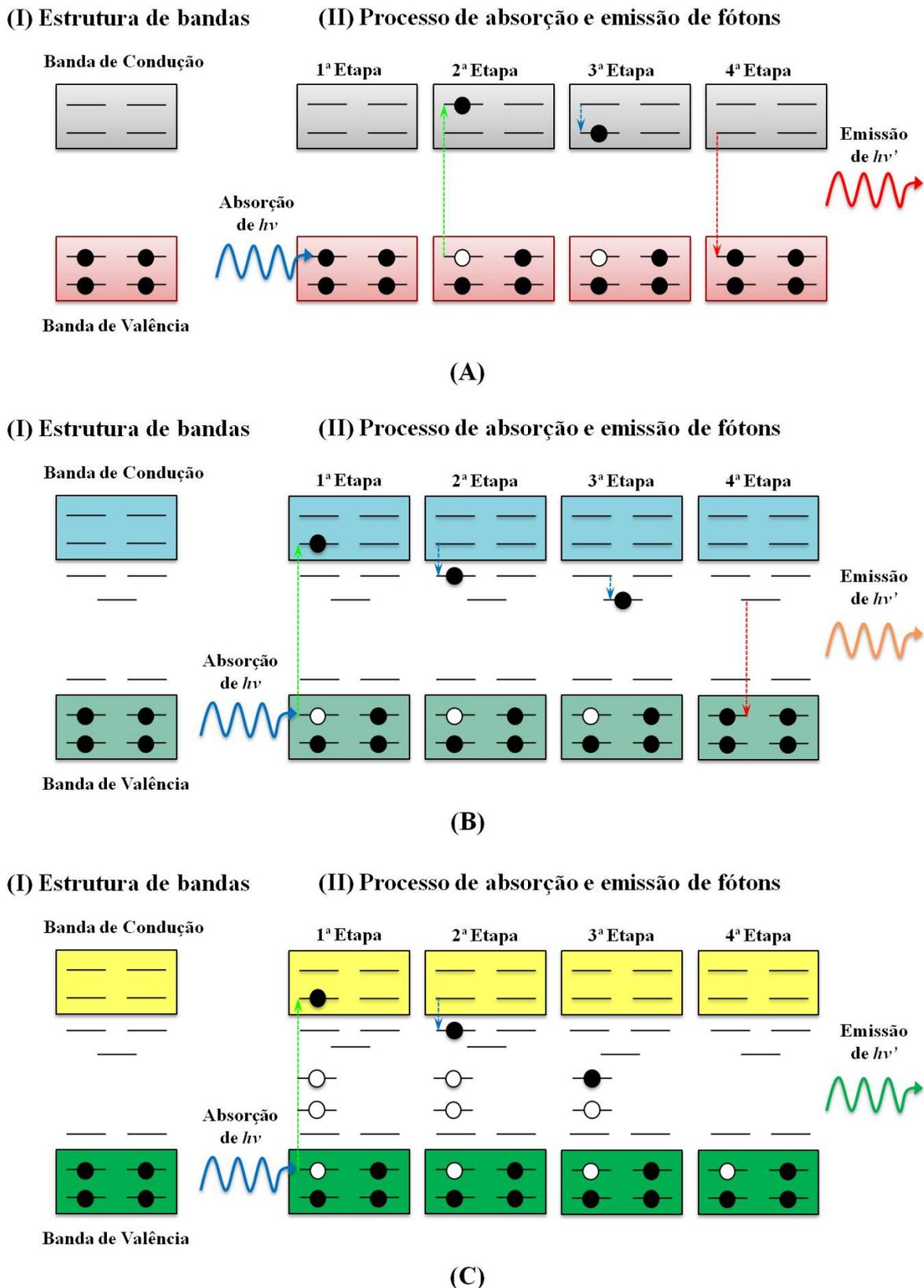


FIGURA 1.18 - Representação esquemática dos modelos de (A) Blasse, (B) Korzhik e (C) Leonelli. As setas pontilhadas em verde indicam as etapas de absorção, enquanto que as azuis e as vermelhas estão associadas às recombinações não-radiativas e radiativas, respectivamente. (Adaptado de [162]).

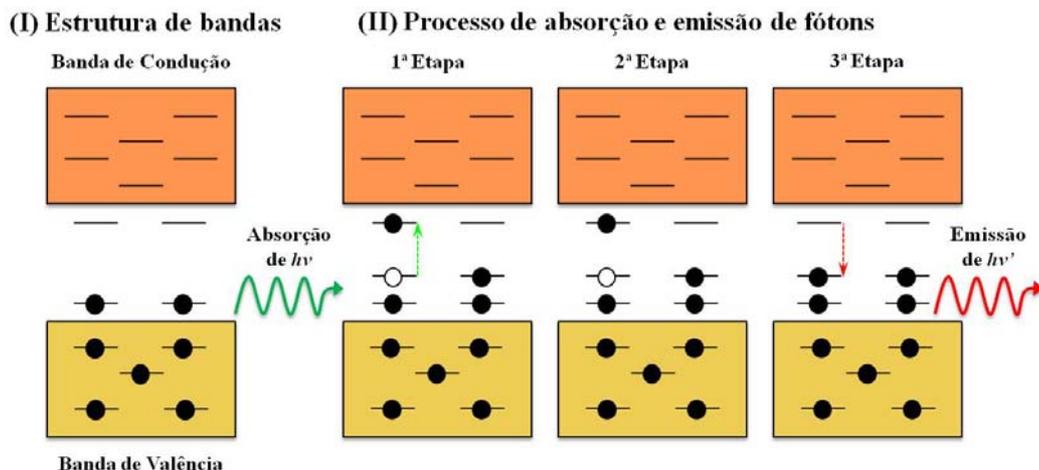


FIGURA 1.19 - Representação esquemática do modelo de banda larga. A seta pontilhada em verde indica as etapas de absorção, enquanto que a vermelha está relacionada com as recombinações radiativas. (Adaptado de [162,163]).

O modelo de banda larga implica na existência de ordem-desordem estrutural nos *clusters* a curto, médio ou longo alcance. Os compostos ditos altamente desordenados ou amorfos podem exibir certo grau de organização local ou de curta distância, levando em consideração a coordenação dos átomos com seus vizinhos. Quando há uma ligeira modificação na posição de equilíbrio dos átomos de um *cluster* via distorção de ângulos diedros, dizemos então que há uma desordem a média distância. A ordem a longo alcance é característica típica de materiais cristalinos, onde é evidenciado um elevado grau de periodicidade no arranjo tridimensional da rede cristalina [164].

Nos últimos anos, analisando as teorias e as suposições que giram em torno do comportamento dos espectros de FL dos molibdatos e tungstatos, é possível concluir que existem ainda limitações e/ou contradições. Esta propriedade óptica é influenciada tanto pelo tipo como pelas condições experimentais dos métodos de síntese, dificultando de certa maneira, a formulação de uma teoria ou de um modelo mais globalizado. Podemos destacar como exemplo, alguns trabalhos relevantes previamente publicados.

MAO *et al* [165] sintetizaram superestruturas de SrMoO_4 com diferentes formas (folhas, carretel, esferas, etc.) pelo método sonoquímico¹⁵ [166], investigando o efeito do pH e de surfactantes (polietilenoglicol (PEG), polivinilpirrolidona (PVP) e DSS) neste sistema. Os resultados apontaram uma sensível dependência da FL com os defeitos estruturais e com os aspectos morfológicos.

LOU *et al* [167] prepararam filmes finos de CaWO_4 e SrWO_4 pela técnica de *spray pyrolysis*¹⁶ [168], usando temperaturas distintas de tratamento térmico. As emissões FL azul e verde emitidas por estes filmes foram atribuídas as transições intrínsecas dentro dos complexos $[\text{WO}_4]^{2-}$.

WU *et al* [169] relacionaram o comportamento da FL azul do BaMoO_4 com os modos vibracionais ativos Jahn-Teller de simetria T_2 , os quais são capazes de influenciar nas transições de absorção $A_1 \rightarrow T_{1(2)}$ dos grupos $[\text{MoO}_4]$ ligeiramente distorcidos.

CAMPOS *et al* [170] corroboraram os dados experimentais com os cálculos teóricos para explicar que a FL dos pós de CaMoO_4 é decorrente de distorções sobre os *clusters* de MoO_3 e MoO_4 dentro da rede. Segundo estes autores, os defeitos estruturais acarretam em estados localizados dentro do *band gap*, os quais são essencialmente do tipo O $2p$ (próximos ao topo da BV) e Mo $4d$ (abaixo da BC).

MARQUES *et al* [27], por intermédio do método de precursores poliméricos, estabeleceram que há um grau de dependência da ordem-desordem estrutural, bem como, do histórico de tratamento térmico sobre o perfil das propriedades FL em molibdatos.

Mesmo assim, constatamos que ainda não há um consenso geral na comunidade científica sobre quais fenômenos físicos definitivamente

¹⁵ Método sonoquímico - as reações químicas são realizadas em meio às ondas de ultra-som [166].

¹⁶ *Spray Pyrolysis* - técnica de deposição de filmes na qual é borrifado uma solução do metal desejado sobre à superfície de um substrato aquecido [168].

predominam ou regem completamente as condições favoráveis para a emissão FL de um sólido. Neste sentido, é de fundamental interesse avaliar a influência exercida por distintos métodos experimentais (por exemplo, as rotas hidrotérmicas) sobre estas propriedades ópticas, a fim de que as teorias possam futuramente elucidar mais precisamente as causas centrais da FL nos materiais.

2 - OBJETIVOS

Fundamentado nos tópicos descritos na introdução, pode-se afirmar que são necessários estudos mais aprofundados sobre a correlação das rotas de síntese e da forma dos microcristais nas propriedades ópticas do SrMoO₄. Portanto, este projeto de doutorado teve como objetivo:

- Sintetizar pós de SrMoO₄ pelo método de co-precipitação usando diferentes precursores de estrôncio e processar os mesmos sob condições hidrotérmicas (SHC e SHM);
- Investigar o comportamento das propriedades morfológicas e fotoluminescentes deste material.

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho de pesquisa, pós de SrMoO_4 foram sintetizados pela rota de co-precipitação (CP) e posteriormente processados em condições hidrotérmicas. Para uma melhor compreensão das etapas de formação deste material, bem como, de suas propriedades estruturais e ópticas, este capítulo foi direcionado para uma descrição detalhada dos reagentes químicos, equipamentos de hidrotermalização e técnicas de caracterização empregadas.

3.1 - Reagentes

Todos os reagentes químicos usados nas reações de CP foram de grau analítico. As empresas fornecedoras e os respectivos níveis de pureza de cada precursor estão listados na Tabela 3.1

TABELA 3.1 - Reagentes químicos utilizados na obtenção da fase de SrMoO_4 .

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Ácido molíbdico	H_2MoO_4	Aldrich	85
Acetato de estrôncio	$\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	Aldrich	99,5
Carbonato de estrôncio	SrCO_3	Aldrich	99,9
Cloreto de estrôncio hexahidratado	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99
Nitrato de estrôncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Aldrich	99
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Synth	30% em NH_3

Outros fatores que podem ser de significativa relevância, tanto do ponto de vista de síntese como de processamento hidrotérmico, é a solubilidade em água dos sais de Sr (Tabela 3.2) e a conformação de suas moléculas (Figura

3.1). Estes em solução podem ter influência direta no resultado final das partículas que constituem os microcristais.

TABELA 3.2 - Solubilidade dos reagentes de Sr em temperaturas de 25 °C [171].

Reagente	Solubilidade (g/100g H ₂ O)
Acetato de estrôncio	40,00
Carbonato de estrôncio	$0,34 \times 10^{-3}$
Cloreto de estrôncio	54,70
Nitrato de estrôncio	80,20

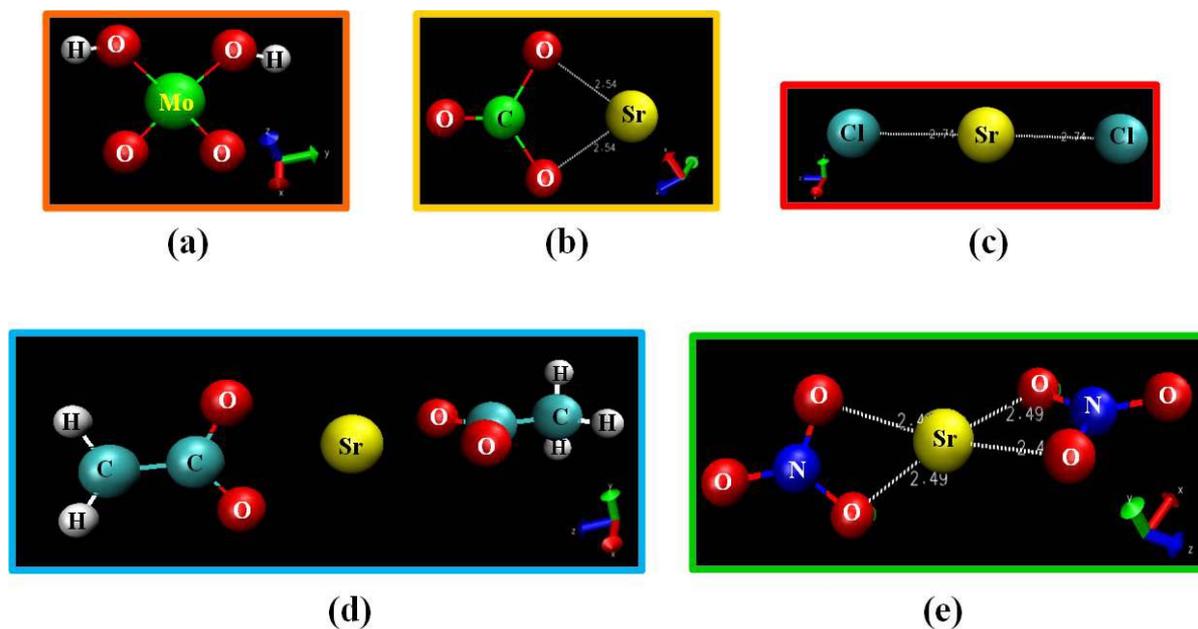


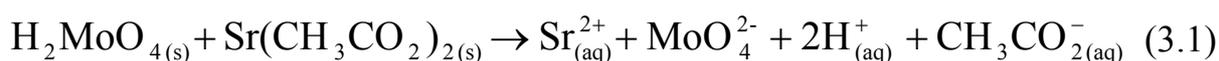
FIGURA 3.1 - Representação esquemática das moléculas de (a) H₂MoO₄, (b) SrCO₃, (c) SrCl₂, (d) Sr(CH₃CO₂)₂ e Sr(NO₃)₂.

3.2 - Síntese

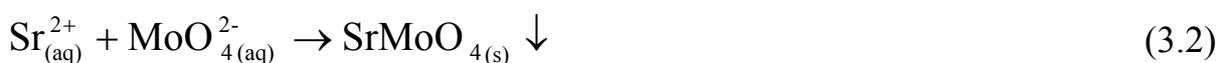
Em uma primeira etapa, os pós de SrMoO₄ foram preparados pela reação química de co-precipitação CP [74]. Primeiramente, 5×10⁻³ mols de H₂MoO₄ foram dissolvidos em 50 mL de água deionizada em temperatura ambiente. Para garantir uma completa dissolução deste reagente, manteve-se o sistema aquoso sob constante agitação durante 15 min, por intermédio de um equipamento do tipo banho ultrasônico. Em seguida, foram acrescentados 5×10⁻³ mols do precursor de Sr (Sr(CH₃CO₂)₂, SrCO₃, SrCl₂ ou Sr(NO₃)₂) neste ambiente líquido. O volume desta solução foi então completado até 94 mL com água deionizada, a qual foi novamente submetida a mais 15 min de agitação. A fim de assegurar uma mesma condição entre as reações, 6 mL de NH₄OH foram lentamente gotejados neste meio, estabilizando o valor de pH em 10. Cabe destacar que o NH₄OH teve apenas o papel de ajustar o pH da solução. As reações químicas que governam a formação da fase de SrMoO₄ com diferentes reagentes de Sr podem ser descritas pelas seguintes equações:

(a) Sr(CH₃CO₂)₂

- Dissolução:

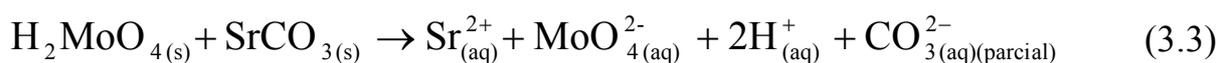


- Precipitação:



(b) SrCO₃

- Dissolução:

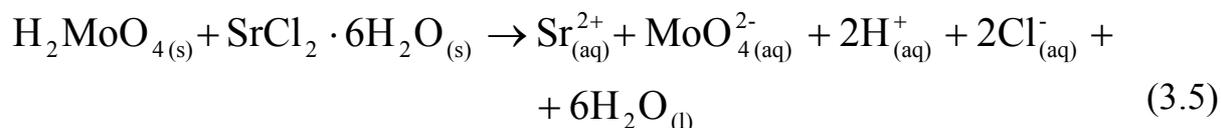


- Precipitação:



(c) $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

- Dissolução:



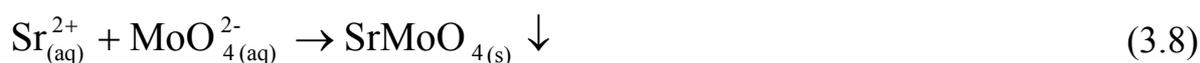
- Precipitação:

(d) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

- Dissolução:



- Precipitação:



De maneira geral, nota-se que em todas estas equações os contra-íons (CH_3CO_2^- , CO_3^{2-} , 2Cl^- , 2NO_3^-) liberados em solução diferem de um reagente para outro. Estes podem ter influência direta tanto nas propriedades físicas (perda dielétrica ($\text{tg } \delta$), profundidade de propagação (D) e tempo de relaxação (τ)) do meio líquido, quanto nos processo de formação e crescimento dos cristais de SrMoO_4 . Em princípio, é importante enfatizar que nenhuma destas propriedades foi determinada neste trabalho.

Finalmente, depois da reação de CP, a solução resultante foi transferida para um copo de Teflon (capacidade máxima de 120 mL), o qual foi posteriormente fixado dentro de um dos reatores hidrotérmicos (RH) (SHM - reator feito em Teflon e SHC - reator construído em aço inoxidável). Feito isto, o RH foi então encaminhado para o SHM ou SHC, onde a taxa de aquecimento ($25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$), a temperatura ($140 \text{ }^\circ\text{C}$) e o tempo de processamento (2 h) foram igualmente programados em ambos os equipamentos. A pressão interna dentro

do RH manteve-se constante ao longo de todo o tratamento. Finalizado o experimento, o RH foi deixado resfriar lentamente em temperatura ambiente. Em seguida, a solução resultante foi retirada do RH, sendo então centrifugada e lavada inúmeras vezes com água deionizada até neutralizar o pH (≈ 7). Chegando nesta condição, os precipitados brancos de SrMoO_4 eram coletados e secados em $50\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h dentro de uma estufa. A Figura 3.2 ilustra uma representação esquemática de todo procedimento experimental

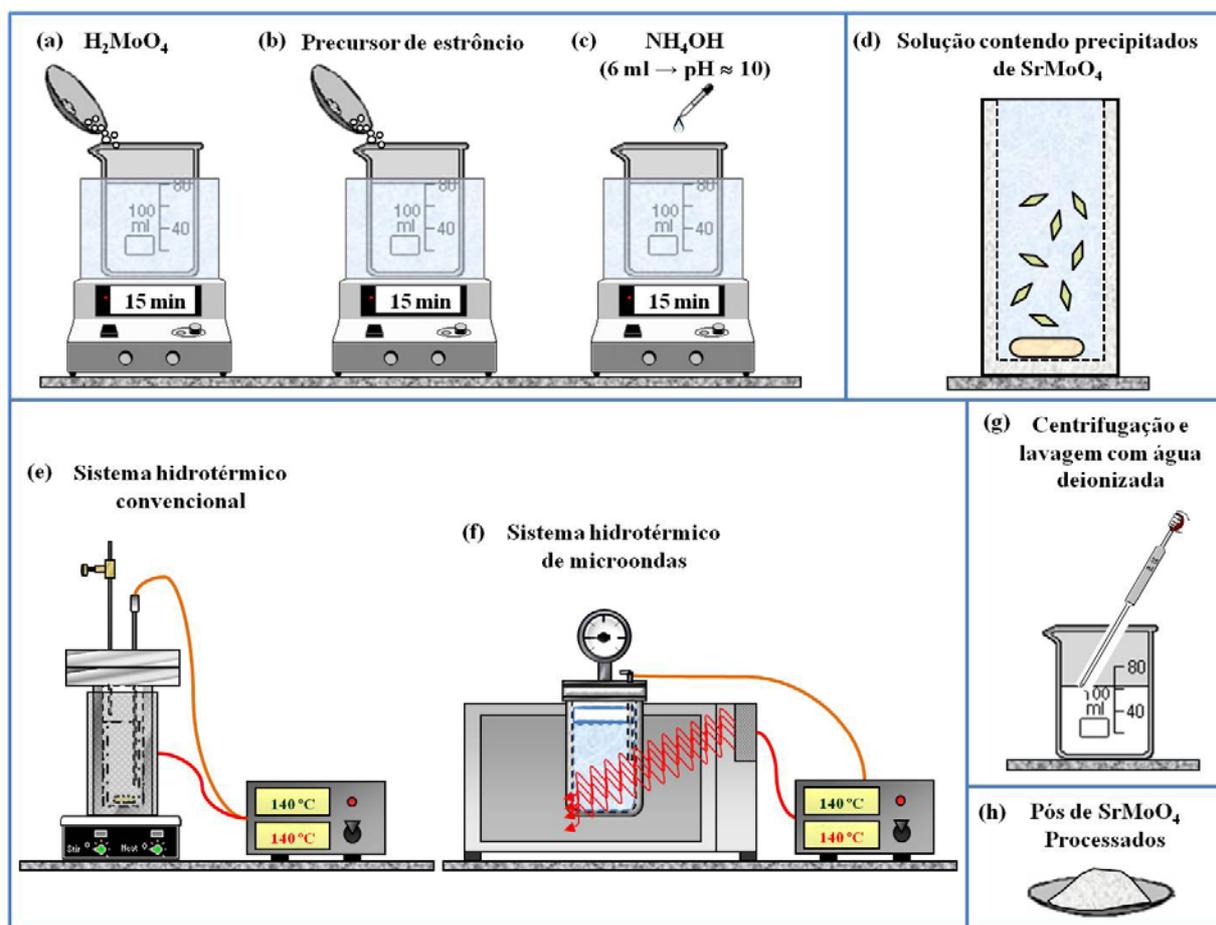


FIGURA 3.2 - Representação esquemática do procedimento experimental adotado neste trabalho. As principais etapas são: (a) e (b) dissolução do H_2MoO_4 e do precursor de Sr ($\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, SrCO_3 , SrCl_2 ou $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$); (c) controle do pH com NH_4OH ; (d) transferência da solução resultante, contendo alguns precipitados de SrMoO_4 , para o copo de Teflon; (e) e (f) sistemas hidrotérmicos (convencional e de microondas); (g) centrifugação e lavagem da solução hidrotérmalizada até o valor de pH = 7; (h) secagem e obtenção dos pós de SrMoO_4 .

Também, é de fundamental importância ressaltar algumas observações, por exemplo, em todas as sínteses de CP referentes a um conjunto específico de amostras, sempre uma delas não foi submetida aos ensaios hidrotérmicos. As soluções CP eram colocadas e mantidas fechadas dentro de um frasco por um período de 12 h. Depois disso, as mesmas eram centrifugadas e lavadas com água deionizada até atingir a condição de pH neutro. O procedimento de secagem dos pós foi o mesmo adotado para os tratados hidrotérmicamente. Estas amostras selecionadas foram chamadas de co-precipitadas (CP) no texto e também nos gráficos pertinentes a cada uma das técnicas experimentais. Sendo considerada como uma espécie de referência, as mesmas permitiram avaliar mais precisamente a evolução das propriedades estruturais, morfológicas e ópticas das fases de SrMoO_4 , conforme as modificações proporcionadas pela influência dos sais de Sr ou pelo ambiente hidrotérmico (SHC e SHM).

3.3 - Sistemas Hidrotérmicos

3.3.1 - Sistema Hidrotérmico de Microondas (SHM)

O SHM foi basicamente desenvolvido a partir de uma série de modificações realizadas sobre a estrutura física de um forno de MO doméstico (Panasonic, modelo MN-S46B, frequência de MO de 2,45 GHz e potência de 800 W) (Figura 3.3) [172]. Para assegurar um controle mais efetivo das temperaturas e dos tempos de processamento, o magnetron foi completamente desabilitado do painel digital de programação do forno e então, ligado a um controlador externo. Como uma medida de precaução de danos ao equipamento, todas as partes metálicas do SHM (parafusos de fixação, tampa de aço inoxidável e o próprio forno) foram devidamente aterradas, evitando assim, qualquer possibilidade de ocorrência de arcos voltaicos.

Quanto ao reator do SHM, a tampa superior foi inteiramente fabricada em aço inoxidável para minimizar a corrosão causada por certos tipos

de solventes químicos, livrando o meio racional de contaminações desta ordem. Nesta tampa estão fixados uma válvula (limitada em 15 bar), um manômetro de pressão (padronizado para a faixa de 0 a 21 bar) e uma espécie de bainha. A válvula é responsável pela segurança tanto do operador quanto do equipamento, enquanto que o manômetro faz a leitura da pressão interna do RH. A bainha de aço inoxidável serve apenas para abrigar o termopar, evitando o contato direto deste dispositivo com a solução.

A parte inferior deste reator, a qual fica inteiramente dentro do SHM, é um cilindro de base circular construído em Teflon. A cavidade interna deste cilindro é reservada para o encaixe de um copo reacional. Como foi descrito no capítulo de introdução, a escolha deste material deve-se ao seu baixo fator de dissipação de energia ($tg \delta = 1,5 \times 10^{-4}$), pois isto o torna transparente à ação de MO. Outras características atrativas deste polímero são: capacidade de suportar temperaturas próximas a 350 °C e resistência a ataques químicos [118,119].



Sistema Hidrotérmico de Microondas



Reator Hidrotérmico



Copo de Teflon

FIGURA 3.3 - Fotos do SHM e seus principais componentes.

3.3.2 - Sistema Hidrotérmico Convencional (SHC)

O SHC é formado pelo RH, resistência elétrica, placa de agitação e controlador de temperatura (Figura 3.4) [173]. A geometria e a tampa deste RH assemelham-se ao do SHM, diferenciando apenas no fato deste ser totalmente

confeccionado em aço inoxidável. A alta condutividade térmica e a excelente combinação entre propriedades mecânicas e resistência à corrosão, justificam a preferência pela escolha deste metal. Como as paredes deste reator são espessas (≈ 2 cm), o equipamento pode suportar pressões extremas da ordem de 40 bar.



FIGURA 3.4 - Fotos do SHC e seus principais componentes.

Para promover o aquecimento do RH, o mesmo teve o seu corpo lateral externo completamente envolvido por uma resistência elétrica do tipo coleira (1000 W de potência e temperatura máxima de 350 °C), comercialmente fabricada em aço inoxidável. O funcionamento deste dispositivo elétrico e a programação das condições de temperatura e de tempo de processamento do SHC foram desempenhados por um controlador externo.

A solução submetida ao ensaio do SHC era sempre colocada dentro de um copo de Teflon, este contendo uma barra magnética em seu interior, antes de ser levada para o interior do RH. Este procedimento foi adotado para

minimizar possíveis fontes de contaminação presentes nas paredes de aço do reator. Por sua vez, a placa de agitação tinha a finalidade de assegurar o contínuo movimento do líquido e de impedir o acúmulo de partículas no fundo do copo.

3.4 - CARACTERIZAÇÕES

3.4.1 - Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) foi empregada para analisar o comportamento e a evolução das fases cristalográficas de SrMoO_4 . As medidas foram obtidas com um difratômetro modelo DMax2500PC (Rigaku, Japão), utilizando radiação Cu-K_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A taxa de varredura foi de $0,02^\circ/\text{s}$ para um intervalo em 2θ de 10° a 90° . Nas análises de Rietveld foram feitos ensaios em 2θ de 10° a 110° , usando passos de $0,02^\circ$ e acumulação de 3 s/ponto. Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões reportados nas fichas cristalográficas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) [174].

Os parâmetros de rede, bem como os volumes de célula unitária das fases de SrMoO_4 foram calculados pelo método de refinamento de Rietveld [175].

3.4.2 - Refinamento de Rietveld

A análise de refinamento de Rietveld é uma ferramenta voltada para a interpretação dos padrões de difração de nêutrons ou de raios X. A idéia fundamental deste método é encontrar o melhor ajuste possível de um difratograma experimental em relação a um padrão difratométrico. Isto permite extrair informações relacionadas à estrutura cristalina de um sólido (determinação de fases cristalográficas, dimensões da célula unitária, posições atômicas, tamanho de cristalito, microdeformações de rede, orientação

preferencial) sem levar em consideração os efeitos provenientes de anomalias instrumentais ou de radiação de fundo [175-177].

No método de Rietveld, o critério para o refinamento dos parâmetros é definido por meio de uma função de minimização de resíduo (S) baseado no princípio dos mínimos quadrados, ou seja [175]:

$$S = \sum_{i=1}^N w_i (y_i - y_{ic})^2 \quad (3.9)$$

onde N é o número de pontos medidos no difratograma, w_i é o peso atribuído a cada intensidade ($w_i = I/y_i$), y_i e y_{ic} são as intensidades observadas e calculadas no i -ésimo ponto, respectivamente.

Para verificar a qualidade do ajuste, devem-se examinar alguns indicadores de confiabilidade rotineiramente executados no método de Rietveld, sendo que os mais comuns são: R_{wp} , R_{exp} e χ^2 .

O índice ponderado do refinamento em função dos pontos do perfil (R_{wp}) é descrito por [178]:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2}{\sum_i w_i (y_i)^2}} \quad (3.10)$$

O valor estatisticamente esperado para o R_{wp} (R_{exp}) é estimado pela seguinte equação [178]:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N - P)}{\sum_i w_i (y_i)^2}} \quad (3.11)$$

onde P é o número de parâmetros refinados.

O fator de convergência ou precisão do ajuste (χ^2) é determinado por [175]:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (3.12)$$

Um valor de χ^2 igual 1 na equação 3.12, indica que o R_{wp} atingiu o máximo dos valores estatisticamente esperados (R_{exp}) para todos os parâmetros refinados.

Para as amostras de SrMoO_4 com diferentes precursores de Sr, os refinamentos foram executados por meio do programa *General Structure Analysis System* (GSAS) [179] com interface gráfica EXPGUI [180]. Os perfis e a assimetria dos picos foram ajustados por intermédio da função pseudo-Voigt modificada de THOMPSON-COX-HASTINGS [179] e pelo modelo de FINGER *et al* [181]. Os padrões difratométricos usados nos refinamentos foram retirados do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) [174].

3.4.3 - Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica complementar à DRX, pelo fato de ser mais sensível às mudanças estruturais de ordem local em um dado material. Nesta pesquisa, as medidas de espectroscopia de espalhamento Raman com transformada de Fourier (FT-Raman) foram realizadas em temperatura ambiente com o auxílio de um espectrômetro modelo RFS100 (Bruker, Alemanha) equipado com um *laser* de Nd-YAG ($\lambda = 1064$ nm) operado em 100 mW. Para a região compreendida de 50 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} , foram feitas 32 varreduras com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

3.4.4 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é utilizada na identificação de unidades estruturais encontradas nas substâncias com base nas frequências vibracionais de suas moléculas. As bandas registradas são decorrentes da absorção da radiação eletromagnética, resultante dos movimentos de vibração dos átomos constituintes de uma molécula. No caso de sólidos, existe um grande número de bandas, sendo que cada uma corresponde a um tipo de vibração específica de um composto [182].

Neste trabalho, a espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada empregando um espectrômetro modelo Equinox 55 (Bruker, Alemanha) em modo de refletância difusa. Os espectros foram medidos com 32 varreduras na região entre 385 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} , usando uma resolução de 4 cm^{-1} . Todas estas medidas foram feitas em temperatura ambiente.

Quanto ao preparo das amostras, inicialmente misturou-se uma alíquota de 200 mg de cada pó de SrMoO_4 com 1,5 mg de brometo de potássio (substância opticamente transparente à λ situados na região de infravermelho). Posteriormente, foi necessário o uso de um pistilo e de um almofariz para desaglomerar e homogeneizar o tamanho das partículas desta pequena quantidade de material.

3.4.5 - Microscopia Eletrônica

Nos materiais sólidos, além da composição química, a estrutura cristalina e os aspectos morfológicos (forma, tamanho e distribuição do tamanho das partículas) são fatores diretamente ligados ao comportamento das propriedades físicas e químicas dos mesmos. Tentando extrair estas informações dos pós de SrMoO_4 , utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-SEM) modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) operado com feixe de elétrons incidentes de 6 kV.

Um FEG-SEM modelo XL-30 (FEI/Philips, Holanda) acoplado a um sistema de microanálise por energia dispersiva de raios X (EDSX) modelo Link ISIS 300 (Oxford Instruments, Inglaterra) foi empregado na quantificação e análise da composição química das amostras. Este microscópio foi operado com feixe de elétrons incidentes de 30 kV.

O preparo de cada amostra consistiu em dissolver aproximadamente 1 mg do pó de SrMoO_4 em 20 mL de acetona. Em seguida, cada solução foi submetida a 20 min de ultra-som para dispersar as partículas neste líquido. Na seqüência, uma alíquota desta suspensão era depositada sobre um substrato de Si e este aderido a um porta-amostra de alumínio por fita de carbono. Após a evaporação do solvente, contatos elétricos eram feitos, interligando as bordas do substrato com a superfície do porta-amostra. Todas estas etapas foram realizadas sob condições de temperatura ambiente.

3.4.6 - Método de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

Para estimar a área de superfície específica e o grau de aglomeração das partículas de SrMoO_4 foi necessário o uso das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2) pela metodologia proposta por Brunauer, Emmett e Teller, a qual é popularmente conhecido como BET [183]. Para isso, os ensaios foram realizados em um porosímetro modelo ASAP (*Accelerated Surface Area Porosimeter*) 2000 (Micromeritics, Estados Unidos), utilizando gás N_2 sob pressões relativas da ordem de 200 mmHg e temperaturas de aproximadamente -196 °C.

Para evitar uma possível influência de umidade adsorvida na superfície dos pós, estes foram então deixados por 12 h em uma estufa aquecida em 60 °C. Para garantir uma condição padrão neste experimento, a massa de todas as amostras foi mantida em torno de 200 mg.

3.4.7 - Espectroscopia Óptica nas Regiões do Ultravioleta e Visível

Os espectros ópticos nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) são de fundamental importância para a compreensão da estrutura de bandas eletrônicas de um sólido. Em nosso caso, as medidas de UV-Vis das amostras de SrMoO_4 foram feitas em temperatura ambiente com o auxílio de um espectrômetro modelo Cary 5G (Varian, Estados Unidos), programado em modo de refletância difusa. Utilizaram-se λ situados na faixa de 200 nm a 800 nm para obter os espectros. A calibração do equipamento foi ajustada com o uso das esferas integradoras desenvolvidas pela empresa Labsphere [184]. Segundo o fabricante, o padrão branco (SRS-99-010) tem aproximadamente 99 % de refletância, enquanto o preto (SRS-02-010) apresenta apenas 0,2 %. Com a intenção de evitar qualquer suspeita quanto ao comportamento das curvas de UV-Vis, cada amostra passou por três medições no espectrômetro.

3.4.7.1 - Cálculo da Energia de *Band Gap* (E_{gap})

A Teoria de Quantização de Energia fundamentada por Planck afirma que a energia de um único fóton E (J ou eV) é determinada por [185]:

$$E = h \nu \quad (3.13)$$

$$E = h \left(\frac{c}{\lambda} \right) \quad (3.14)$$

onde h é a constante de Planck ($h = 6,6262 \times 10^{-34}$ J.s), ν é a frequência (s^{-1}), c_L é a velocidade da luz ($c_L = 2,997 \times 10^8$ m/s) e λ é o comprimento de onda (m).

Quando se trata de fenômenos que abordam a interação de fótons com a matéria, às vezes, é necessário conhecer a absorvância α (adimensional) da substância que está sendo investigada. Para o caso de filmes finos, a lei de

Beer-Lambert permite estimar o valor desta variável pela seguinte equação [186]:

$$\alpha = \left[-\ln\left(\frac{T}{100}\right) \right] / x_F \quad (3.15)$$

onde α (m^{-1} para este caso) é a absorvância, T é a transmitância e x_F a espessura do filme.

Como esta lei não se aplica para as situações em que os materiais estão sobre a forma de pó, devido à indefinição do caminho óptico, então a equação 3.15 foi modificada para [186]:

$$\alpha = -\ln\left(\frac{R}{100}\right) \quad (3.16)$$

onde leva-se em consideração a refletância do pó (R) (%).

Tendo conhecimento de todas estas variáveis físicas, a E_{gap} de um óxido semiconductor pode ser calculada qualitativamente pelo método proposto por Wood e Tauc [187]. Conforme estes pesquisadores, a E_{gap} está relacionada com a absorvância e a energia dos fótons pela seguinte equação:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{gap})^n \quad (3.17)$$

onde A é uma constante e n é uma variável que depende do tipo de transição eletrônica ($n = 1/2, 2, 3/2$ ou 3 para permitida direta, permitida indireta, proibida direta ou proibida indireta, respectivamente).

Alguns trabalhos publicados [188-190] têm demonstrado que os molibdatos ou tungstatos pertencentes à família das scheelitas exibem típicos processos de absorção do tipo BGD. Admitindo que esta hipótese esteja

verdadeiramente correta, deste modo, considerou-se o valor de $n = 2$ na equação 3.17 para as fases de SrMoO_4 .

3.4.8 - Espectroscopia de Fotoluminescência

As medidas de FL foram realizadas em temperatura ambiente usando um monocromador Monospec 27 (Thermal Jarrel Ash, Estados Unidos) acoplado a uma fotomultiplicadora modelo R446 (Hamamatsu Photonics, Japão). Um *laser* de criptônio (Coherent Innova 90 K, USA) ($\lambda = 350$ nm) foi empregado como fonte de excitação, mantendo a sua máxima potência de saída em 200 mW.

Teoricamente, quanto maior a quantidade de matéria exposta ao λ incidente, mais fótons serão emitidos pelo material, resultando em um ganho significativo na intensidade das emissões FL. Portanto, para assegurar um comportamento mais coerente com a natureza do material, os espectros de FL de todas as amostras foram normalizados em termos de massa (≈ 25 mg). Neste caso, esta quantidade em massa de pó foi colocada sobre os porta-amostras, antes destes serem posicionados em direção ao feixe de *laser*.

3.4.8.1 - Ajuste dos Espectros de Fotoluminescência

Para compreender as modificações ocorridas nos espectros de FL dos materiais, especialmente aqueles com perfis de banda larga, muitas vezes é preciso recorrer a métodos numéricos ou ferramentas matemáticas que forneçam dados significativos para explicar o fenômeno experimentalmente observado.

Por este motivo, os espectros de FL dos pós de SrMoO_4 foram ajustados com o programa PeakFit [191]. Basicamente, este programa tenta simular o perfil experimental da curva de FL por intermédio de uma série de picos sobrepostos. A contribuição individual de cada uma destas componentes é avaliada por meio de suas respectivas áreas e intensidades. Em nosso caso, a

função matemática que melhor se ajustou a banda de FL foi a Voigt área, a qual é descrita por [192]:

$$y_V = y_0 + A_V \frac{2 \ln 2}{\pi^{3/2}} \frac{w_L}{w_G^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-t_V^2)}{\left(\sqrt{\ln 2} \frac{w_L}{w_G} \right)^2 + \left(\sqrt{4 \ln 2} \frac{x_V - x_c}{w_G} - t \right)^2} dt_V \quad (3.18)$$

onde y_0 é a linha de base, A_V é a área da função Voigt, w_G é a largura da Gaussiana, w_L é a largura da Lorentziana, x_c é o centro do pico, x_V é a frequência, t_V é um termo de integração.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Influências dos Diferentes Precursores de Estrôncio

Este trabalho de doutorado consistiu basicamente em investigar quais os possíveis efeitos ou modificações na fase de SrMoO_4 , seja de caráter estrutural, morfológico ou do ponto de vista de propriedades físico-químicas, que poderiam ser decorrentes dos diferentes sais de Sr nas reações de CP e/ou nos processamentos por SHC e SHM. Portanto, neste capítulo serão abordados os principais resultados e discussões a respeito destes assuntos.

4.2 - Difração de Raios X

Como mencionado na introdução deste trabalho, um material pode exibir diferentes graus de organização estrutural, ou seja, podendo variar desde amorfo (desordenado) até um padrão de rede periódico (cristalino). Com relação à ordem-desordem estrutural a longa distância, pesquisas científicas [193,194] têm demonstrado que a técnica de DRX pode ser uma ferramenta muito útil para extrair este tipo de informação.

As Figuras de 4.1 a 4.4 ilustram os padrões de DRX dos pós de SrMoO_4 obtidos pelos métodos de CP, SHC e SHM, usando diferentes precursores de Sr. Como podem ser notados nestes difratogramas, a única exceção quanto a obtenção da fase pura de SrMoO_4 foi verificada para o uso do reagente químico de SrCO_3 , independente da síntese ou do tratamento hidrotérmico. Para os demais precursores, todos os picos de difração foram perfeitamente indexados, segundo a ficha JCPDS 08-0482 [174], a estrutura tetragonal do tipo scheelita com grupo espacial $I4_1/a$.

A existência da fase adicional (SrCO_3) (estrutura ortorrômbica) no difratograma da Figura 4.2 era prevista pelas informações registradas na Tabela 3.2. Conforme estes dados, a solubilidade do precursor de SrCO_3 é extremamente baixa ($0,34 \times 10^{-3}$ g) em água. Por isso, é impossível a sua completa solubilização em reações de CP ou de processamento hidrotérmico em

baixas temperaturas. A literatura [195] aponta que a fase de SrCO_3 é quimicamente muito estável e se decompõe somente em temperaturas acima de $1290\text{ }^\circ\text{C}$. Por outro lado, a dissolução parcial deste carbonato no meio aquoso acaba liberando alguns íons de Sr^{2+} . Estes interagem eletrostaticamente com os complexos de MoO_4^{2-} , precipitando assim, a fase de SrMoO_4 .

Outro aspecto importante, evidente em todos os difratogramas, é a presença de picos de difração intensos, estreitos e bem definidos, característica essa de sólidos estruturalmente ordenados a longo alcance. Portanto, a própria reação de CP a temperatura ambiente foi suficiente para formar a fase de SrMoO_4 , sem a necessidade de utilizar outras etapas de tratamento térmico em fornos convencionais. Esta informação em hipótese alguma implica que estes óxidos possam estar livres dos inúmeros tipos de defeitos estruturais (vacâncias, discordâncias, maclas etc.) encontrados na natureza de formação dos materiais.

Os resultados de DRX deste trabalho, de certo modo, diferem da explicação fornecida por THONGTEM *et al* [196]. Estes pesquisadores conseguiram obter diferentes molibdatos (BaMoO_4 , CaMoO_4 e SrMoO_4) pela técnica de radiação cíclica de MO. Neste método, nitratos de metais alcalinos (Ba, Ca ou Sr) foram dissolvidos com o molibdato de sódio em um meio contendo 20 mL de propileno glicol e 10 mL de NaOH (3 mol/L). Por fim, cada uma das soluções foi processada em um forno de MO doméstico (potência de 600W e frequência de MO de 2,45 GHz) por 20 min. Eles explicaram que a formação dos molibdatos foi simplesmente possível mediante a ação das MO sobre as partículas carregadas. Em um segundo trabalho publicado por estes autores [38], os compostos de BaWO_4 , CaWO_4 e SrWO_4 foram sintetizados pelo método sonoquímico durante um período de 5 h. No entanto, concluíram que estas fases foram obtidas pela influência da energia ultrasônica nas etapas de reação. Em nosso trabalho, a fase de SrMoO_4 foi formada pela reação de CP e não nos sistemas hidrotérmicos. Estes últimos apenas cresceram ou modificaram a morfologia das partículas.

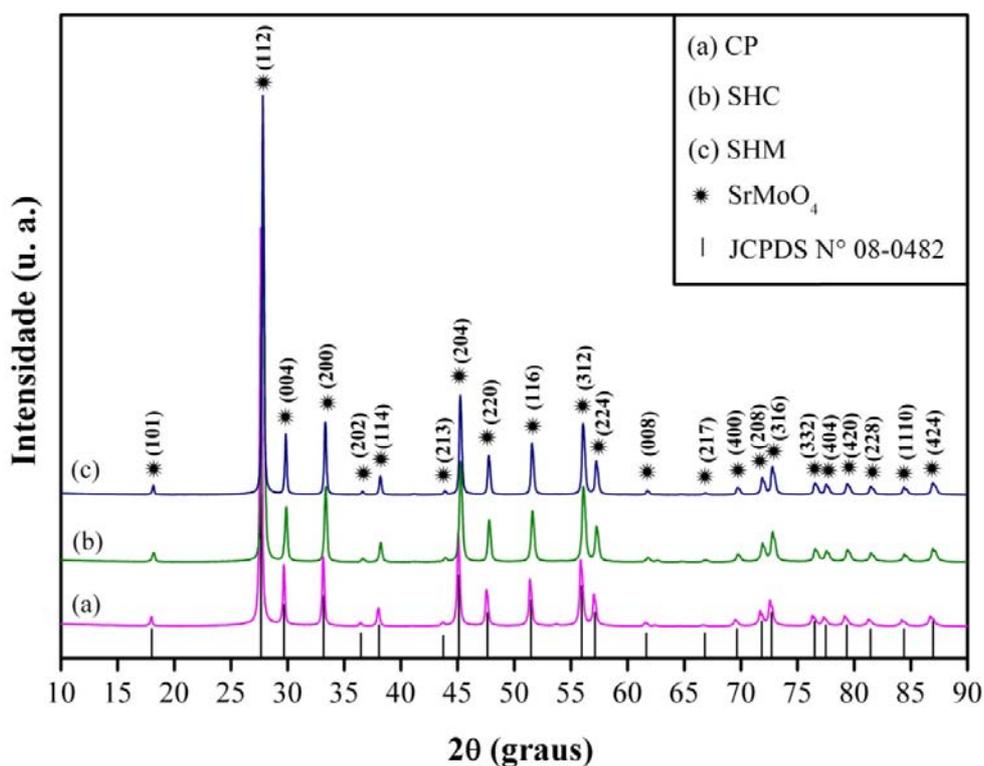


FIGURA 4.1 - Padrões de DRX do pós de SrMoO₄ preparados com Sr(CH₃CO₂)₂.

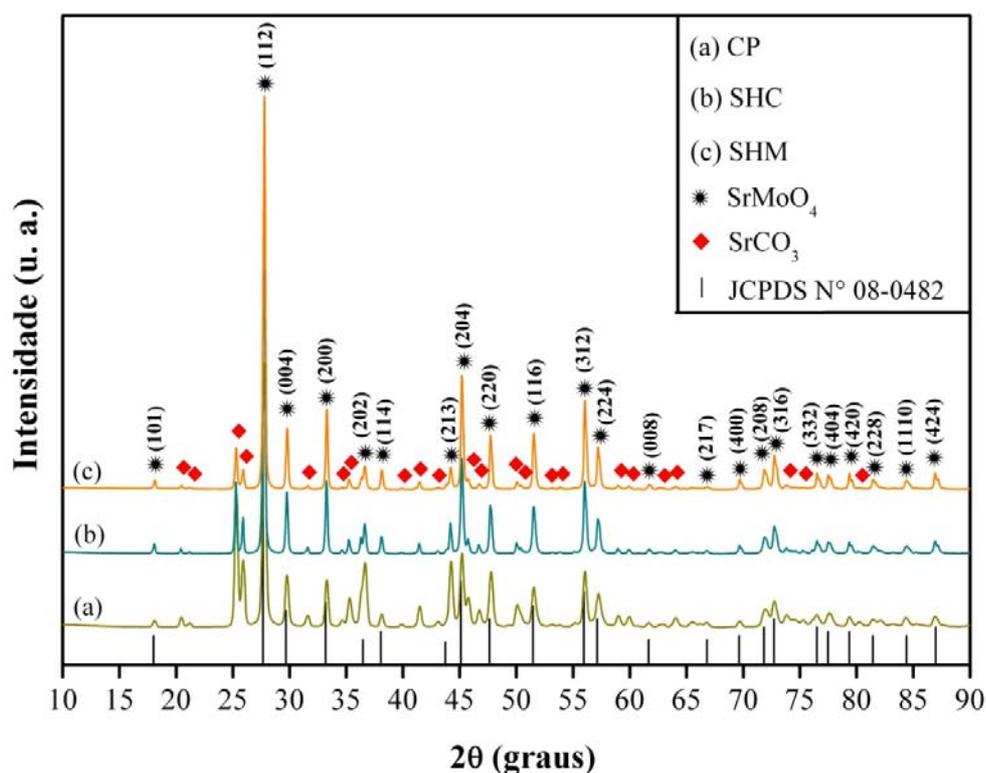


FIGURA 4.2 - Padrões de DRX dos pós de SrMoO₄ preparados com SrCO₃.

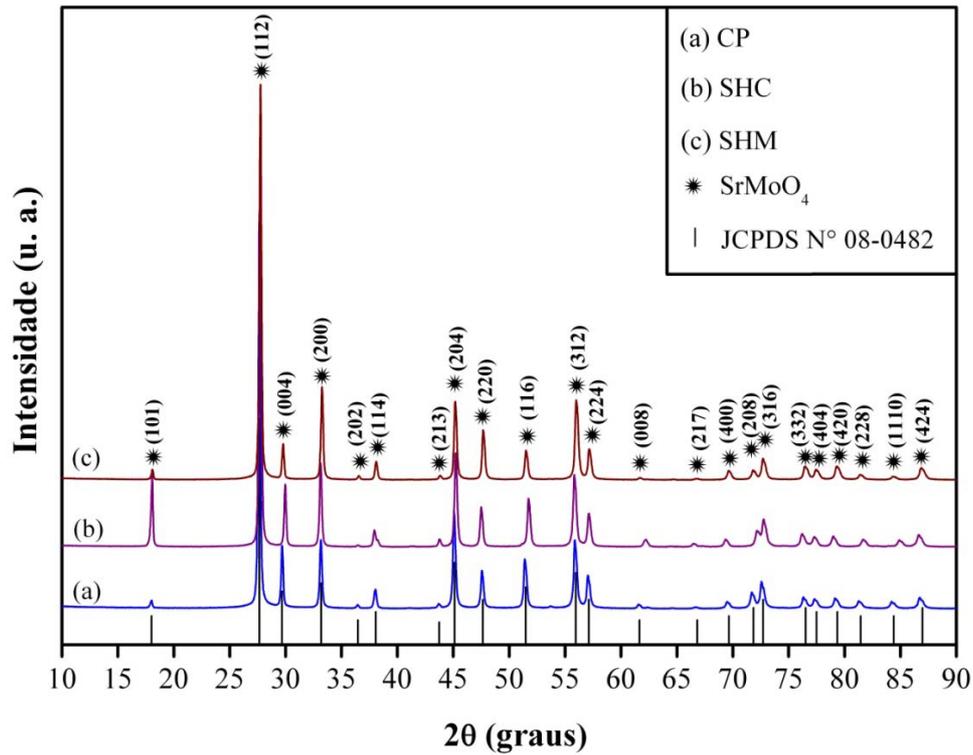


FIGURA 4.3 - Padrões de DRX dos pós de SrMoO_4 preparados com SrCl_2 .

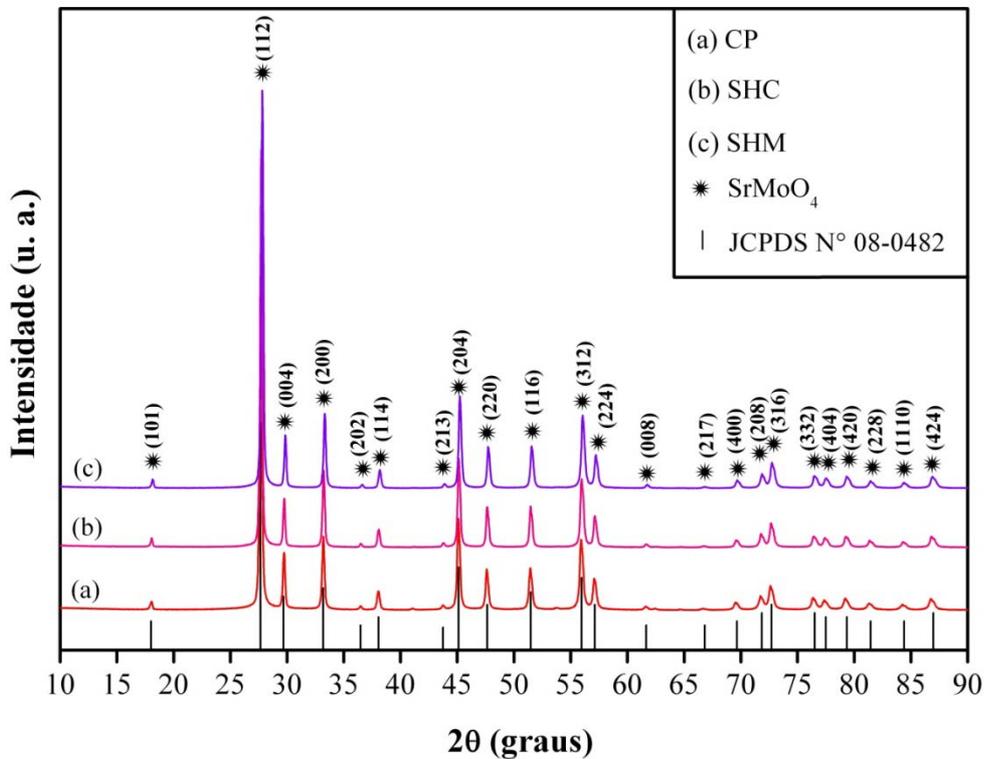


FIGURA 4.4 - Padrões de DRX dos pós de SrMoO_4 preparados com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Analisando ainda em termos de método experimental e condições de temperatura de tratamento térmico para a obtenção das scheelitas, verifica-se que há diferenças entre este trabalho e o publicado por ANICETE-SANTOS *et al* [197]. Utilizando a rota química de PC, estes autores fizeram um estudo sistemático sobre o comportamento da evolução estrutural e das propriedades FL do SrWO_4 com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Embora a diferença com o SrMoO_4 seja apenas o átomo formador de rede (W ocupando o sítio do Mo dentro da scheelita), eles demonstraram experimentalmente que a fase cristalina de SrWO_4 foi formada a 500 °C. De fato, o que difere a metodologia de PC da CP é basicamente a presença das etapas de complexação e de polimerização de cátions metálicos em meio aquoso [94]. Nestas duas etapas, os compostos químicos ricos em cadeias carbônicas são eliminados dos precursores amorfos somente por intermédio de uma calcinação mínima a 350 °C. Presume-se que a elevada concentração de orgânicos contida nos pós atua como uma barreira à mobilidade ou interdifusão dos cátions metálicos no processo de formação da fase desejada. Na rota de CP, a fração de material orgânico é insignificante quando comparada a PC. Nesta metodologia, os sais solúveis dos metais desejados e o agente precipitante (por exemplo, NH_4OH) são dissolvidos em um meio aquoso. A interação eletrostática entre os íons em suspensão promovem a formação de um sólido cristalino (como as scheelitas) ou de um hidróxido [198].

4.3 - Refinamento de Rietveld

Os parâmetros de rede, bem como a quantificação das fases cristalinas presentes nos materiais foram determinadas por meio de refinamento estrutural pelo método de Rietveld [175].

As Figuras de 4.5 a 4.8 ilustram gráficos típicos de refinamentos de Rietveld das estruturas de SrMoO_4 formadas com diferentes sais de Sr. Os dados obtidos de todas as amostras foram listados nas Tabelas de 4.1 a 4.5.

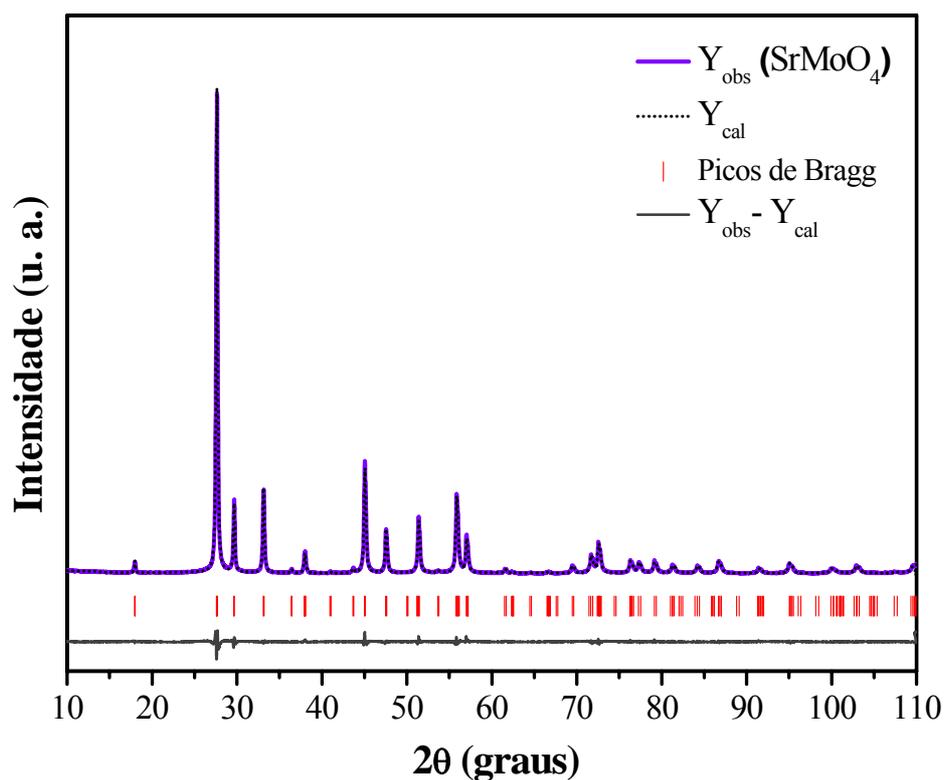


FIGURA 4.5 - Refinamento de Rietveld do SrMoO₄ sintetizado pelo método de CP com Sr(CH₃CO₂)₂.

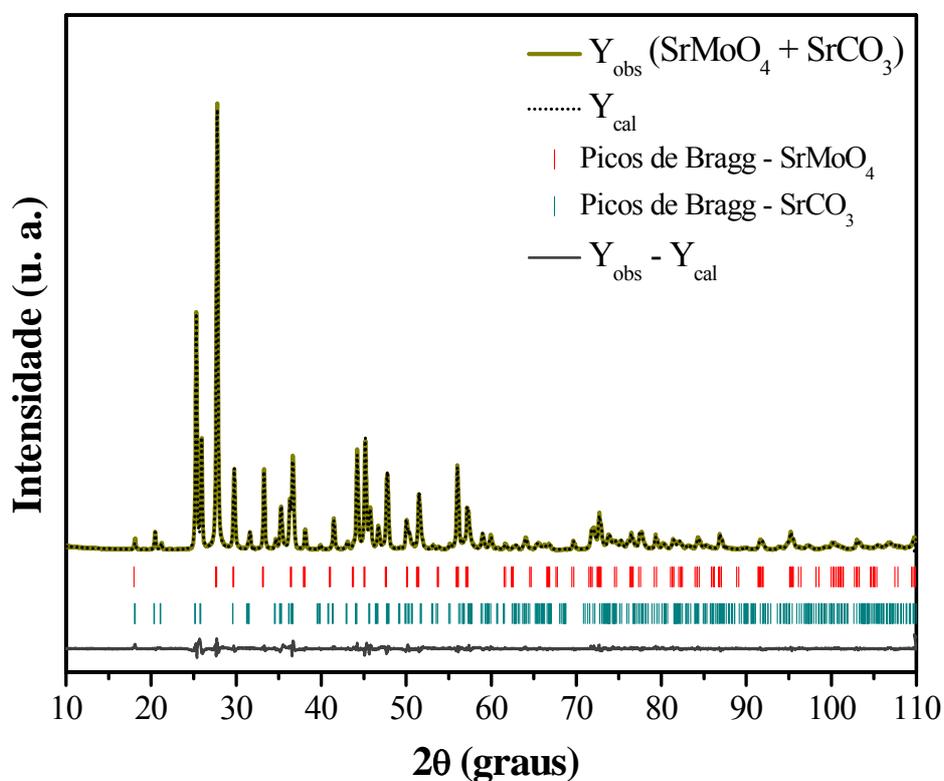


FIGURA 4.6 - Refinamento de Rietveld do SrMoO₄ sintetizado pelo método de CP com SrCO₃.

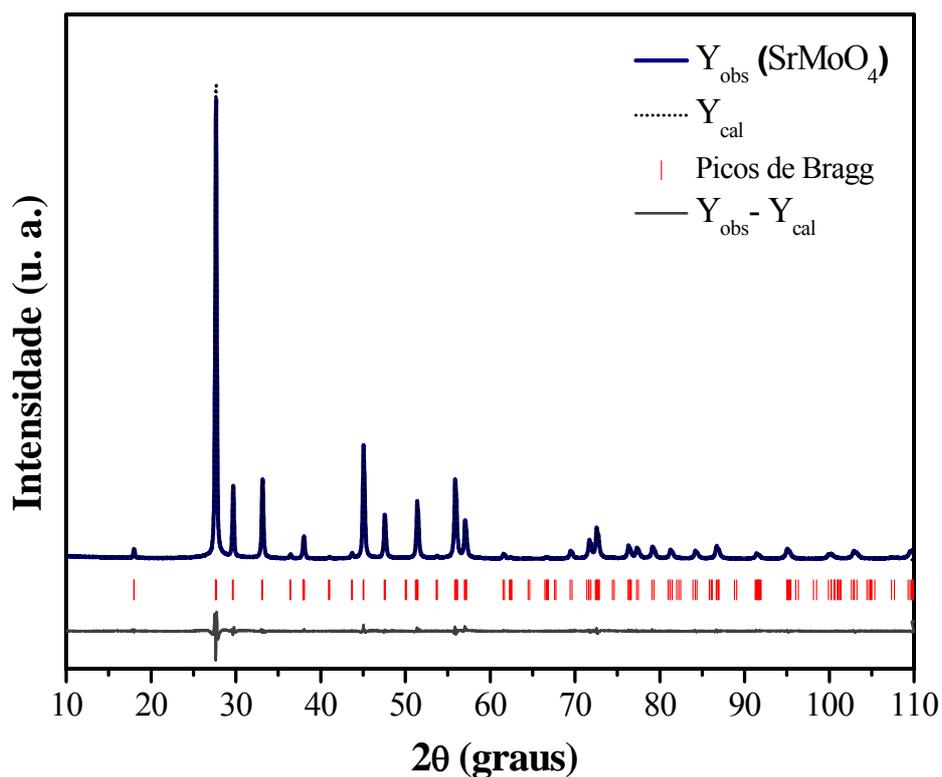


FIGURA 4.7 - Refinamento de Rietveld do SrMoO₄ sintetizado pelo método de CP com SrCl₂.

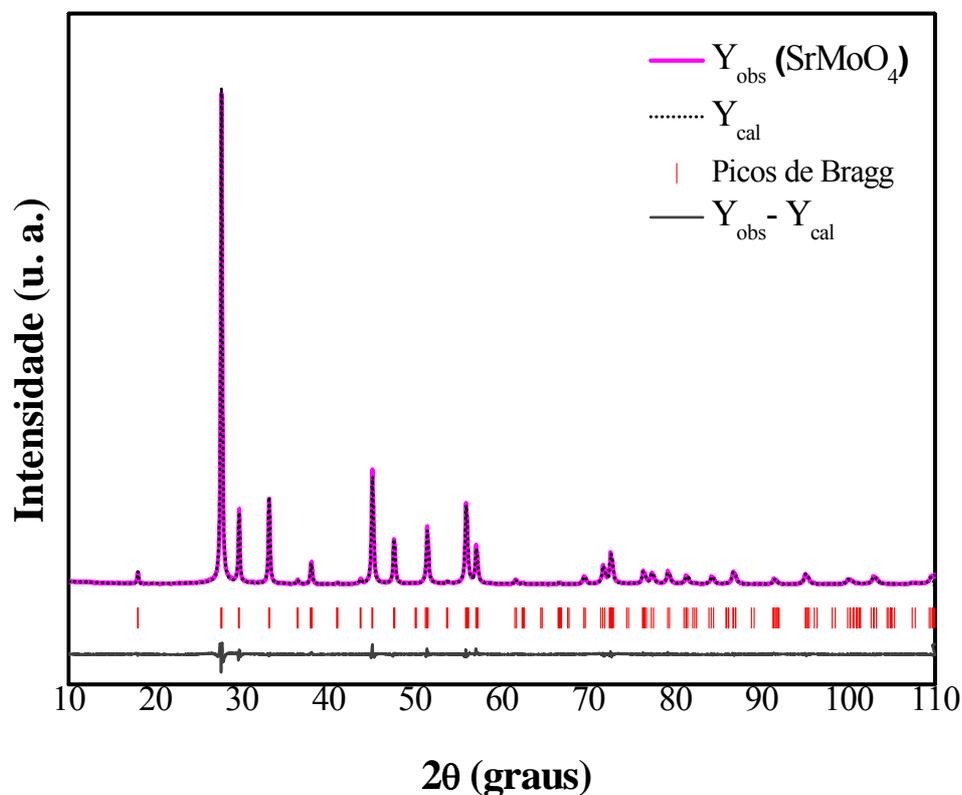


FIGURA 4.8 - Refinamento de Rietveld do SrMoO₄ sintetizado pelo método de CP com Sr(NO₃)₂.

TABELA 4.1 - Resultados dos parâmetros de rede e dos coeficientes de confiabilidade do refinamento obtidos pelo método de Rietveld para o SrMoO₄ sintetizado com Sr(CH₃CO₂)₂.

Sr(CH₃CO₂)₂						
Métodos	Parâmetros de Rede			Parâmetros de Refinamento		
	<i>a = b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Volume (Å ³)	R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	χ ²
CP	5,40(7)	12,04(7)	352,20(1)	6,63	5,11	1,29
SHC	5,40(2)	12,04(0)	351,34(6)	7,63	5,72	1,33
SHM	5,40(1)	12,03(9)	351,18(7)	7,03	5,20	1,35
ICSD 24-5802	5,38(0)	12,01(9)	347,88(2)			

TABELA 4.2 - Resultados de parâmetros de rede e dos coeficientes de confiabilidade do refinamento obtidos pelo método de Rietveld para o SrMoO₄ sintetizado com SrCO₃.

SrCO₃						
Métodos	Parâmetros de Rede			Parâmetros de Refinamento		
	<i>a = b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Volume (Å ³)	R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	χ ²
CP	5,40(4)	12,04(8)	351,84(0)	7,80	5,54	1,40
SHC	5,40(1)	12,03(6)	351,09(9)	6,77	4,68	1,44
SHM	5,40(2)	12,03(9)	351,31(7)	6,96	5,12	1,35
ICSD 24-5802	5,38(0)	12,01(9)	347,88(2)			

TABELA 4.3 - Resultados de quantificação das fases cristalinas obtidos pelo método de Rietveld para o SrMoO₄ sintetizado com SrCO₃.

SrCO₃		
Métodos	Quantidade das fases (%)	
	SrCO₃	SrMoO₄
CP	55,2	44,8
SHC	29,9	71,1
SHM	26,2	73,8

TABELA 4.4 - Resultados de parâmetros de rede e dos coeficientes de confiabilidade do refinamento obtidos pelo método de Rietveld para o SrMoO₄ sintetizado com SrCl₂.

SrCl₂						
Métodos	Parâmetros de Rede			Parâmetros de Refinamento		
	<i>a</i> = <i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Volume (Å ³)	R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	χ ²
CP	5,40(9)	12,04(8)	352,49(1)	7,12	5,46	1,30
SHC	5,42(4)	11,96(9)	352,12(5)	9,50	8,49	1,11
SHM	5,40(5)	12,04(5)	351,88(2)	5,69	4,10	1,38
ICSD 24-5802	5,38(0)	12,01(9)	347,88(2)			

TABELA 4.5 - Resultados de parâmetros de rede e dos coeficientes de confiabilidade do refinamento obtidos pelo método de Rietveld para o SrMoO_4 sintetizado com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Sr(NO₃)₂						
Métodos	Parâmetros de Rede			Parâmetros de Refinamento		
	<i>a</i> = <i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Volume (Å ³)	<i>R</i> _{wp} (%)	<i>R</i> _{exp} (%)	χ^2
CP	5,40(8)	12,04(8)	352,36(1)	6,31	5,70	1,10
SHC	5,40(5)	12,04(5)	351,88(2)	5,96	4,72	1,26
SHM	5,40(4)	12,04(4)	351,72(3)	6,66	6,01	1,10
ICSD 24-5802	5,38(0)	12,01(9)	347,88(2)			

Inicialmente, analisando todos gráficos de refinamento de Rietveld com a plataforma GSAS, verifica-se que há uma boa correlação entre os padrões de difração observados e calculados, assim como, entre as intensidades e as posições de cada um dos picos de Bragg (Figuras de 4.5 a 4.8). Sem surpresas, estes resultados apenas confirmaram o que havia sido discutido anteriormente pela técnica de DRX, ou seja, todos os reagentes de Sr utilizados na pesquisa formaram a fase pura de SrMoO_4 , exceto o precursor de SrCO_3 . Nestes refinamentos é importante destacar que os padrões difratométricos teóricos foram retirados das fichas ICSD 15-195 (SrCO_3) e 24-5802 (SrMoO_4) [174].

Além disso, como verificado nas Tabelas de 4.1 a 4.5, os valores dos coeficientes de confiabilidade (R_{wp} , R_{exp} e χ^2) encontram-se dentro dos parâmetros aceitáveis de um bom refinamento [199]. Isto certifica que há uma credibilidade dos dados adquiridos a partir das análises de DRX pelo método de Rietveld.

Considerando as informações contidas exclusivamente nestas tabelas, constata-se que não existem grandes variações entre os parâmetros de rede do SrMoO_4 deste trabalho com os reportados na ficha ICSD [174]. Em resumo, existe uma modificação nos parâmetros a e b , causando um ligeiro decréscimo no volume da célula unitária.

Em ensaios de alta pressão realizados sobre monocristais de SrMoO_4 crescidos pela técnica CZ, ERRANDONEA *et al* [35] demonstraram por refinamento de Rietveld que na estrutura deste molibdato, os tetraedros MoO_4 permanecem praticamente livres de distorções e as posições dos O quase não se alteram. Contudo, a redução no volume da célula unitária foi unicamente atribuída à compressão das ligações Sr-O.

Por outro lado, embora esta pesquisa seja diferente da desenvolvida por estes pesquisadores, conclui-se que a contração da célula unitária seja uma resposta à distorção ou modificação no comprimento das ligações de Sr-O e/ou Mo-O, como uma consequência do método e das condições experimentais (pressão, temperatura, tempo etc.) de preparação.

A técnica de refinamento de Rietveld foi uma ferramenta fundamental e precisa para estimar quantitativamente a porcentagem de fase adicional existente nos pós de SrMoO_4 preparados com SrCO_3 (Figura 4.6). Avaliando estes resultados na Tabela 4.3, nota-se que há uma quantidade muito superior de SrCO_3 (55,2 %) em relação a fase desejada de SrMoO_4 (44,8 %) nas reações de CP. Na realidade, este comportamento era esperado, pois como foi visto anteriormente, o sal de SrCO_3 tem uma baixa solubilidade em meio aquoso na temperatura ambiente (Tabela 3.2).

Ao contrário, quando os pós foram submetidos ao ambiente hidrotérmico, uma redução significativa ocorreu na fase de SrCO_3 . Por isso, suspeita-se que a pressão e a temperatura possam ter levados a uma dissolução parcial das partículas de SrCO_3 , sejam por mecanismos de choques efetivos ou de superaquecimento local. Deste modo, os íons de Sr^{2+} e CO_3^{2-} livres em

solução ligaram-se novamente, resultando na recristalização das partículas de SrCO_3 ou formando preferencialmente o SrMoO_4 (interação de Sr^{2+} com MoO_4^{2-}) (equações 3.3 e 3.4). O ligeiro acréscimo na porcentagem da fase de SrMoO_4 pelo SHM em relação ao SHC é devido a um aumento na dissolução do SrCO_3 por efeitos de superaquecimento pela radiação de MO, os quais podem ocorrer em certas regiões do meio líquido e/ou em algumas áreas das partículas sólidas.

Os valores dos parâmetros de rede e das coordenadas atômicas estimadas por intermédio dos refinamentos de Rietveld foram utilizadas no programa *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization* (DCMSV) [200] com a finalidade de simular a estrutura de SrMoO_4 e obter informações mais detalhadas da conformação dos *clusters* de $[\text{MoO}_4]$ e $[\text{SrO}_8]$.

Apenas como um exemplo, na Tabela 4.6 foram reunidos alguns valores típicos das coordenadas atômicas do SrMoO_4 preparados a partir do $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$. Diferindo dos dados de refinamento reportados por ERRANDONEA *et al* [35], esta tabela demonstra que os átomos de Sr e Mo permaneceram fixos em suas posições características, perante os três métodos de preparação. Porém, os átomos de O exibiram deslocamentos distintos ao longo das coordenadas cartesianas x , y e z da célula unitária.

A Figura 4.9 ilustra um típico *cluster* de $[\text{MoO}_4]$ com os seus principais ângulos de ligação ($\delta \rightarrow \text{O-Mo-O}$ e $\beta \rightarrow \text{Mo-O}$). Os respectivos valores destes ângulos e também dos comprimentos de ligação (CL) entre Mo e O das estruturas de SrMoO_4 formadas com distintas fontes químicas de Sr estão organizados nas Tabelas de 4.7 a 4.9. Cabe ressaltar que os dados descritos nestas tabelas foram estimados de um modo qualitativo e não quantitativo.

TABELA 4.6 - Coordenadas atômicas do SrMoO₄ sintetizado com Sr(CH₃CO₂)₂.

Método	Átomo	Posições de Wyckoff	Coordenadas		
			<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
CP	Sr	4b	0,000	0,250	0,625
	Mo	4a	0,000	0,250	0,125
	O	16f	0,236	0,117	0,050
SHC	Sr	4b	0,000	0,250	0,625
	Mo	4a	0,000	0,250	0,125
	O	16f	0,233	0,119	0,048
SHM	Sr	4b	0,000	0,250	0,625
	Mo	4a	0,000	0,250	0,125
	O	16f	0,235	0,118	0,047

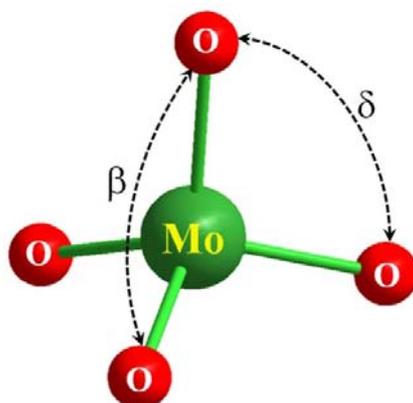
FIGURA 4.9 - Ilustração esquemática de um *cluster* de [MoO₄], onde β e δ são os ângulos de ligação entre Mo e O.

TABELA 4.7 - Resultados de ângulos e CL entre Mo e O para as amostras de SrMoO₄ sintetizadas pelo método de CP com diversos sais de Sr.

CP			
Precursor	Informações sobre as ligações O-Mo-O		
	δ (°)	β (°)	CL (Å)
<i>Acetato</i>	117,01	105,83	1,71
<i>Carbonato</i>	119,83	104,55	1,77
<i>Cloreto</i>	117,10	105,79	1,73
<i>Nitrato</i>	116,91	105,88	1,73
ICSD 24-5802	119,73	104,59	1,77

TABELA 4.8 - Resultados de ângulos e CL entre Mo e O para as amostras de SrMoO₄ sintetizadas pelo método de CP com diversos sais de Sr, as quais foram posteriormente submetidas ao SHC.

SHC			
Precursor	Informações sobre as ligações O-Mo-O		
	δ (°)	β (°)	CL (Å)
<i>Acetato</i>	114,91	106,82	1,71
<i>Carbonato</i>	112,78	107,84	1,72
<i>Cloreto</i>	112,13	104,26	1,69
<i>Nitrato</i>	115,72	106,42	1,73
ICSD 24-5802	119,73	104,59	1,77

TABELA 4.9 - Resultados de ângulos e CL entre Mo e O para as amostras de SrMoO₄ sintetizadas pelo método de CP com diversos sais de Sr, as quais foram posteriormente submetidas ao SHM.

SHM			
Precursor	Informações sobre as ligações O-Mo-O		
	δ (°)	β (°)	CL (Å)
<i>Acetato</i>	114,98	106,79	1,72
<i>Carbonato</i>	113,63	107,42	1,75
<i>Cloreto</i>	116,72	105,97	1,72
<i>Nitrato</i>	116,79	105,93	1,72
ICSD 24-5802	119,73	104,59	1,77

Fazendo uma análise geral de todos os dados reunidos nestas tabelas, constatamos que ocorreram ligeiras mudanças nos ângulos e nos CL dos *clusters* de [MoO₄], tanto por influência do método de síntese quanto do precursor utilizado. Apesar de serem matematicamente valores qualitativos, do ponto de vista molecular as pequenas flutuações destes parâmetros podem trazer modificações expressivas no comportamento das propriedades físico-químicas de um material. Assim, examinando somente o ângulo δ , nota-se que os valores mais elevados foram encontrados para as reações de CP. Este efeito pode ter sido induzido pela elevada taxa de precipitação da fase SrMoO₄, ou seja, quando o pH da solução tornou-se básico pela adição de NH₄OH. Este fenômeno acelerou a interação dos íons em suspensão, causando a formação de *clusters* de [MoO₄] mais distorcidos dentro da estrutura tetragonal. Quando submetido aos métodos hidrotérmicos, a temperatura e as MO (somente no SHM) minimizaram os defeitos estruturais, promovendo uma nova conformação das ligações O-Mo-O. Fato este que pode justificar as reduções dos ângulos δ e o aumento dos ângulos β .

O banco de dados ICSD 24-5802 [174] refere-se aos dados retirados do trabalho desenvolvido por ERRANDONEA *et al* [35]. Como mencionado no texto, estes autores produziram monocristais de SrMoO₄. Portanto, independente da fonte química de Sr, as Tabelas 4.8 e 4.9 indicam que ambos os ângulos δ e β dos *clusters* de [MoO₄] nestes monocristais são maiores quando comparados aos pós tratados no SHC e SHM. Novamente, isto reforça a idéia de uma dependência da organização estrutural das scheelitas com os métodos de síntese, as condições experimentais e as formas do sólido (pó, filme ou monocristal).

No comparativo entre precursores, praticamente em todos os métodos o CL entre Mo-O do SrMoO₄ preparado com SrCO₃ prevaleceu sobre os demais. Este pequeno estiramento pode ser decorrente da conformação do sal de SrCO₃ (Figura 3.1), que supostamente, tem influência direta sobre algumas propriedades físico-químicas (energias de formação e de ativação, características dos orbitais moleculares etc.) envolvidas na interação entre os íons MoO₄²⁻ e Sr²⁺, principais formadores da estrutura de SrMoO₄.

Uma importante constatação é o fato dos *clusters* de [SrO₈] manterem uma organização quase invariável de seus átomos de O e Sr, ou seja, atuando como unidades rígidas dentro da estrutura scheelita. Para estes *clusters* com geometrias do tipo *disphenoid snub* [33,34] foram encontrados ângulos entre Sr-O próximos de 72,50° e 97,20° e CL em torno de 2,60 Å e 6,69 Å para todos os sais de Sr. Por isso, estes dados não foram contabilizados nas tabelas.

4.4 - Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica não-destrutiva que faz uso das frequências características de vibração do material para poder extrair informações a respeito de suas propriedades químicas e/ou estruturais, incluindo: composição, identificação estrutural, transições de fase, grau de cristalinidade e organização local [201-203].

De acordo com BASIEV *et al.* [204], uma célula primitiva de SrMoO_4 é caracterizada pelos *clusters* de $[\text{MoO}_4]$ e $[\text{SrO}_8]$. Devido ao fraco acoplamento entre estas espécies, os modos vibracionais Raman do SrMoO_4 podem ser classificados em modos internos ou externos. Os modos internos correspondem às vibrações dos grupos $[\text{MoO}_4]$, considerando o centro de massa estacionário. Os modos externos são provenientes do movimento das unidades $[\text{SrO}_8]$. No espaço livre, os tetraedros de $[\text{MoO}_4]$ tem um grupo pontual de simetria T_d , porém dentro de uma scheelita, estes apresentam uma simetria do tipo S_4 . As vibrações destes *clusters* estão subdivididas em quatro modos internos ($\nu_1(A_1)$, $\nu_2(E)$, $\nu_3(F_2)$ e $\nu_4(F_2)$), um modo de rotação livre ($\nu_{f.r.}(F_1)$) e um modo de translação (F_2). Em temperatura ambiente, o SrMoO_4 exibe um grupo pontual C_{4h}^6 , desta maneira, a representação irreduzível de suas vibrações no ponto Γ da zona de Brillouin é descrito pela equação [204,205]:

$$\Gamma = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 3B_u + 5E_g + 5E_u \quad (4.1)$$

Fundamentado neste mesmo princípio, Ling *et al.* [205] propuseram que os modos vibracionais detectados em espectros Raman ou de infravermelho para molibdatos com grupo pontual C_{4h}^6 podem ser determinados por:

$$\Gamma = 3A_g + 5B_g + 5E_g + 4A_u + 4E_u \quad (4.2)$$

onde as vibrações A_g , B_g e E_g são modos Raman ativos, enquanto os outros $4A_u$ e $4E_u$ são somente detectados em frequências de infravermelho.

As Figuras de 4.10 a 4.14 ilustram os espectros Raman dos pós de SrMoO_4 obtidos pelos métodos de CP, SHC e SHM, usando diferentes precursores de Sr. Para garantir uma melhor visualização e compreensão destes espectros, os distintos modos Raman foram simulados no programa DCMSV [200] (Figura 4.10) e suas relativas posições dispostas na Tabela 4.10.

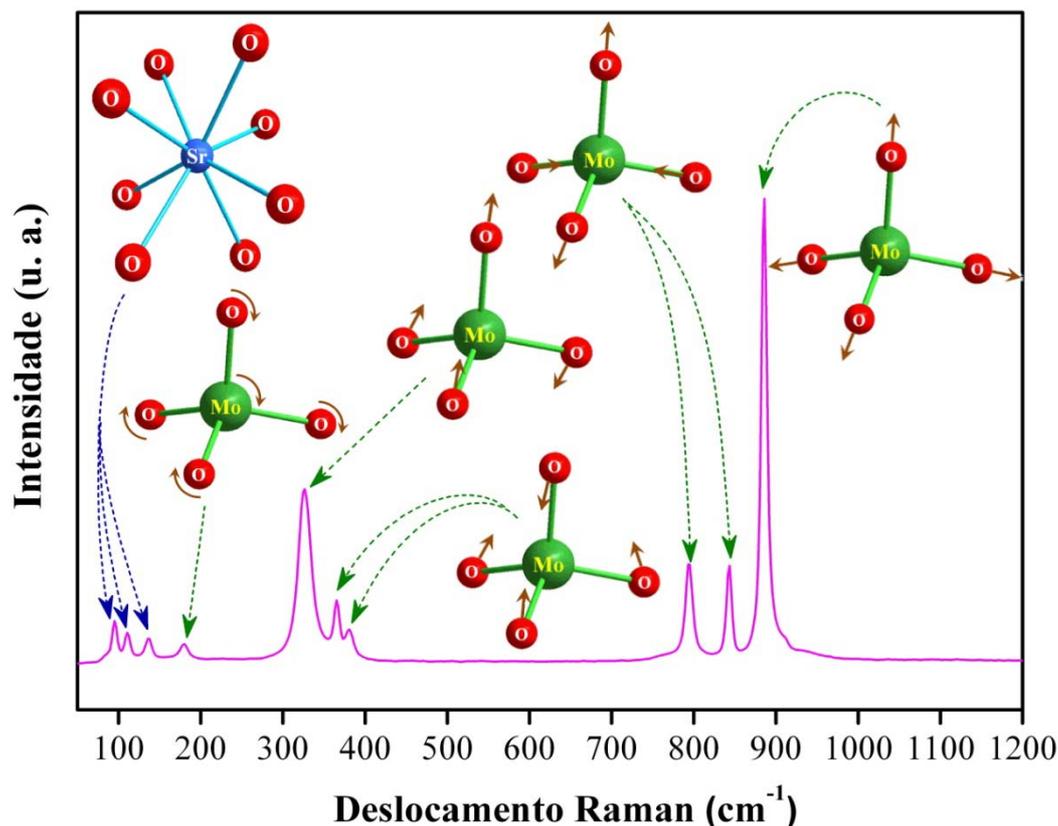


FIGURA 4.10 - Espectro Raman ilustrando os modos vibracionais do SrMoO₄ sintetizado pelo método de CP com Sr(CH₃CO₂)₂.

TABELA 4.10 - Simetrias e posições relativas dos modos Raman ativos para as amostras de SrMoO₄ obtidas neste trabalho.

Símbolo	SMR	DR (cm ⁻¹)	Tipo de Vibração
■	A_g	884,20	Estiramento simétrico O-Mo-O
▼	B_g	842,62	Estiramento assimétrico O-Mo-O
▼	E_g	794,55	Estiramento assimétrico O-Mo-O
*	E_g	381,90	Flexão simétrica O-Mo-O
*	B_g	364,35	Flexão simétrica O-Mo-O
●	A_g/B_g	327,10	Flexão assimétrica O-Mo-O
□	B_g	178,57	Rotação livre O-Mo-O
◆	E_g	135,07	Movimento livre O-Sr-O
◆	E_g	113,20	Movimento livre O-Sr-O
◆	B_g	97,82	Movimento livre O-Sr-O

SMR = Simetria do modo Raman; DR = Deslocamento Raman.

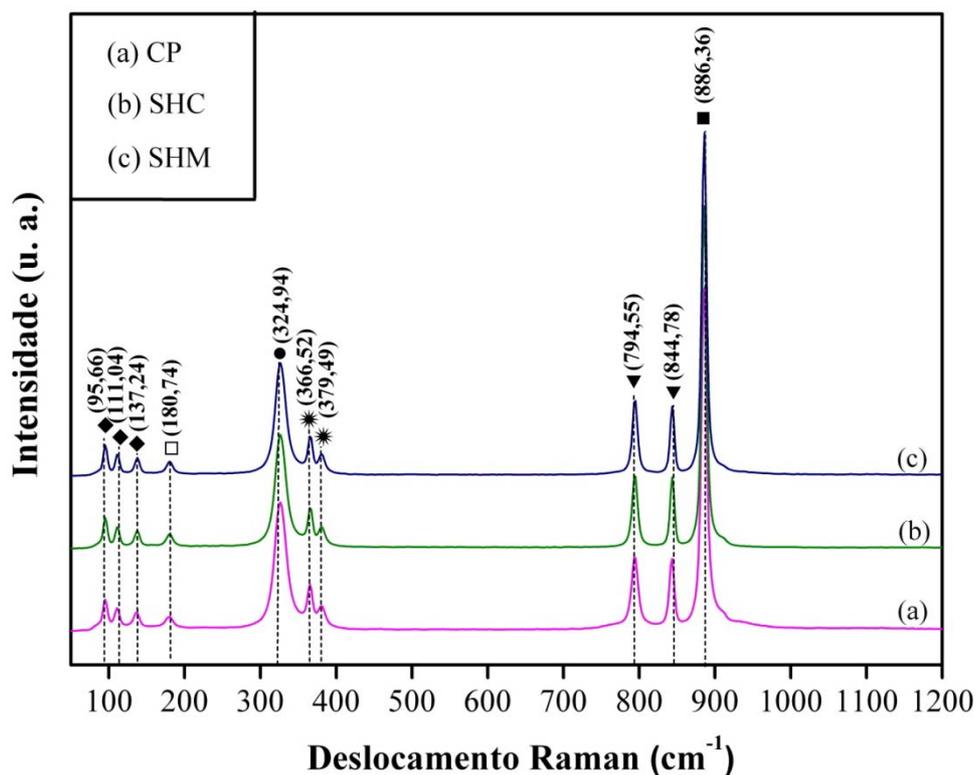


FIGURA 4.11 - Espectros Raman dos pós de SrMoO₄ preparados com Sr(CH₃CO₂)₂.

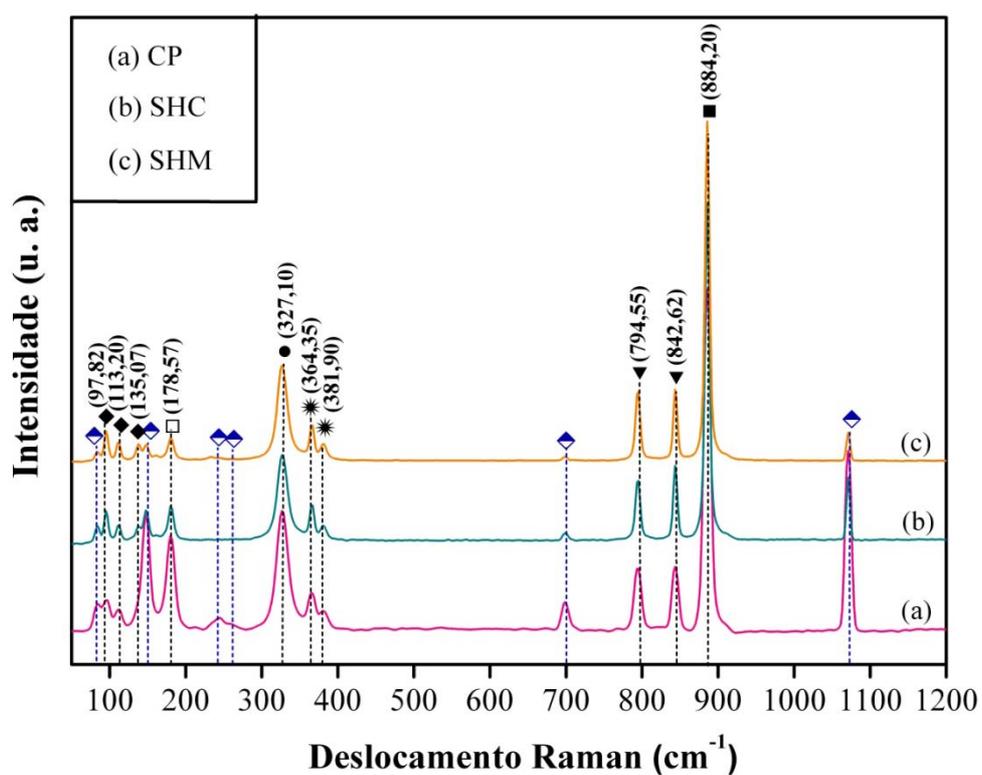
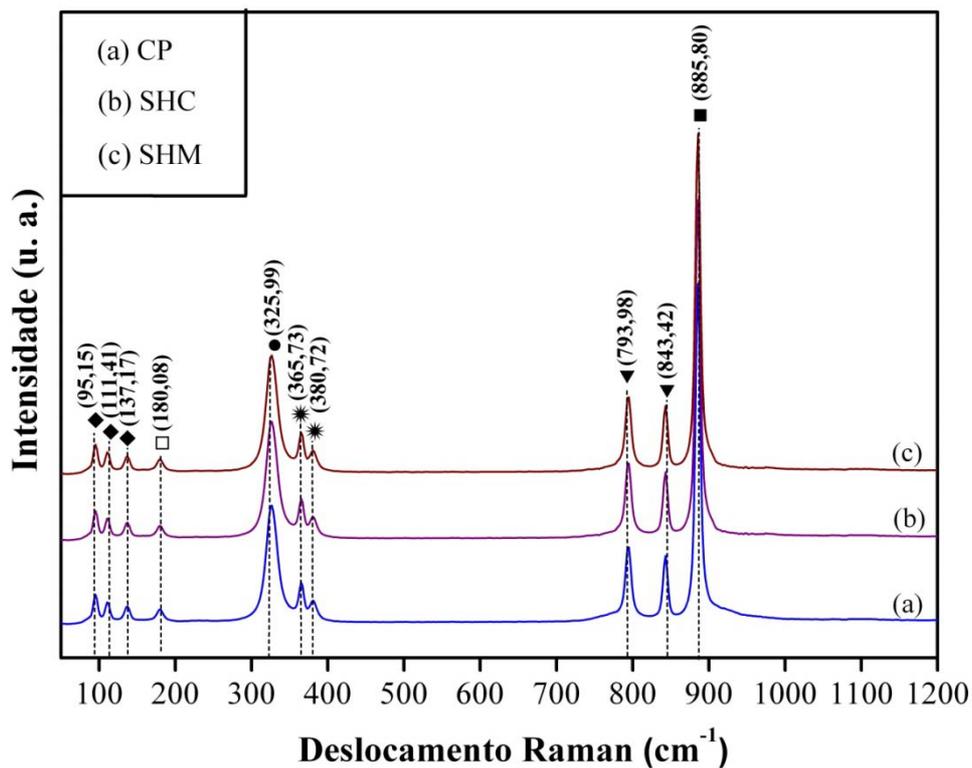
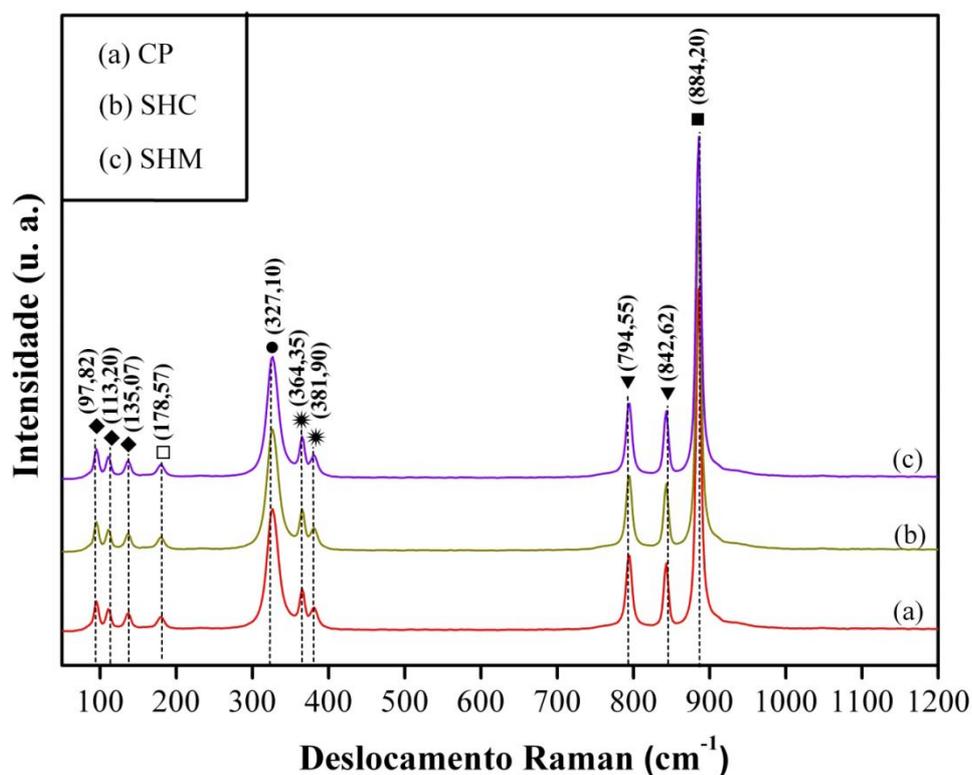


FIGURA 4.12 - Espectros Raman dos pós de SrMoO₄ preparados com SrCO₃. Os símbolos (◆) indicam as posições das bandas associadas à fase de SrCO₃.

FIGURA 4.13 - Espectros Raman dos pós de SrMoO₄ preparados com SrCl₂.FIGURA 4.14 - Espectros Raman dos pós de SrMoO₄ preparados com Sr(NO₃)₂.

Apesar da equação 4.2 prever a existência de treze modos vibracionais nos espectros Raman, neste trabalho foi identificado apenas dez destes modos (Figuras de 4.10 a 4.14 e Tabela 4.10), os quais estão em plena concordância com os publicados [27,65,193,204]. Estes modos não detectados podem estar sobrepostos por outros mais intensos ou terem um baixo sinal no espectro. Este comportamento está especificamente relacionado ao caso onde existe um aumento significativo do CL entre Sr-O ou Mo-O. Em resposta a este fenômeno, o feixe de luz monocromático pode alterar fracamente a polarizabilidade destas espécies, de maneira que a intensidades de seus respectivos modos sejam praticamente nulos ou quase inexistentes. Uma importante referência da literatura [204] indica uma sobreposição de modos vibracionais A_g e B_g na região de deslocamento Raman próxima de 327 cm^{-1} (segundo modo mais intenso do espectro) (Tabela 4.10).

Investigando os trabalhos publicados [27,193, 197,206] sobre o comportamento estrutural das scheelitas preparadas pela PC, é constatado pela DRX que estes compostos cristalizam em faixas de temperatura compreendidas entre $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e $500 \text{ }^\circ\text{C}$, porém, os espectros Raman não tem modos vibracionais bem definidos. Este aspecto é atribuído a presença de ordem-desordem estrutural na rede cristalina. Contudo, nesta pesquisa de doutorado, os espectros Raman têm modos estreitos, intensos e muito bem definidos (Figuras de 4.10 a 4.14). Estas características são peculiares de sólidos contendo vibrações do tipo estiramento ou de flexão, em que as ligações entre metal-oxigênio dos grupos aniônicos são mais curtas e muito fortes [205]. Dentro deste contexto, conclui-se que os pós de SrMoO_4 tem um elevado grau de ordem estrutural a curto alcance. Além da ordem-desordem estrutural na PC, existe ainda o efeito da quelação ou complexação dos cátions metálicos com substâncias constituídas por incontáveis cadeias carbônicas [94]. Conseqüentemente, estas podem retardar o processo de ligação entre os *clusters* de $[\text{MoO}_4]$ e $[\text{SrO}_8]$.

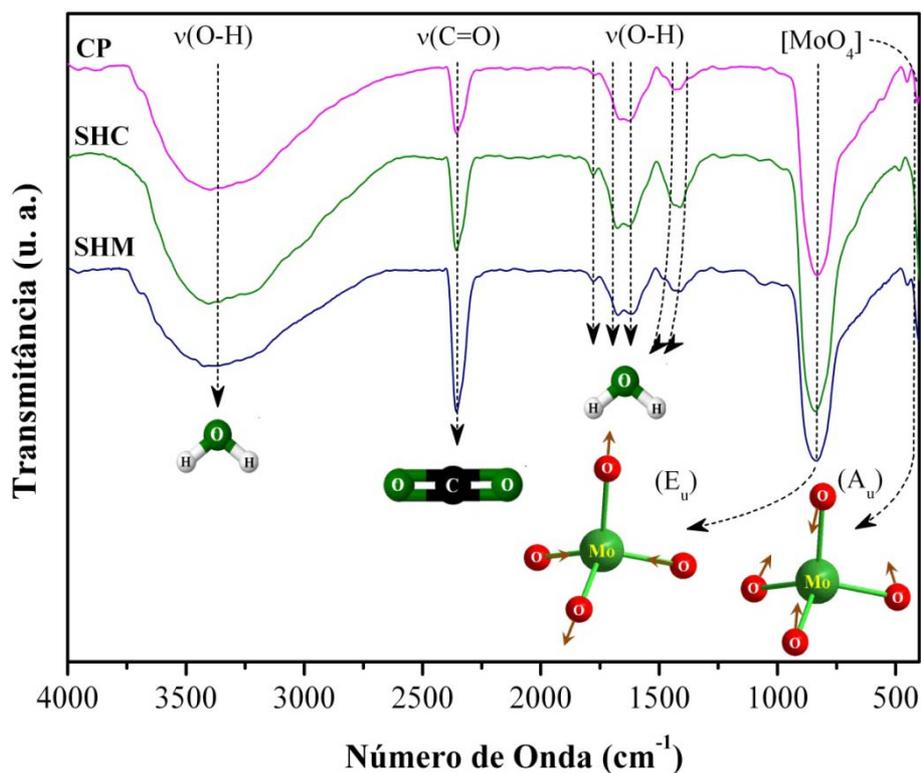
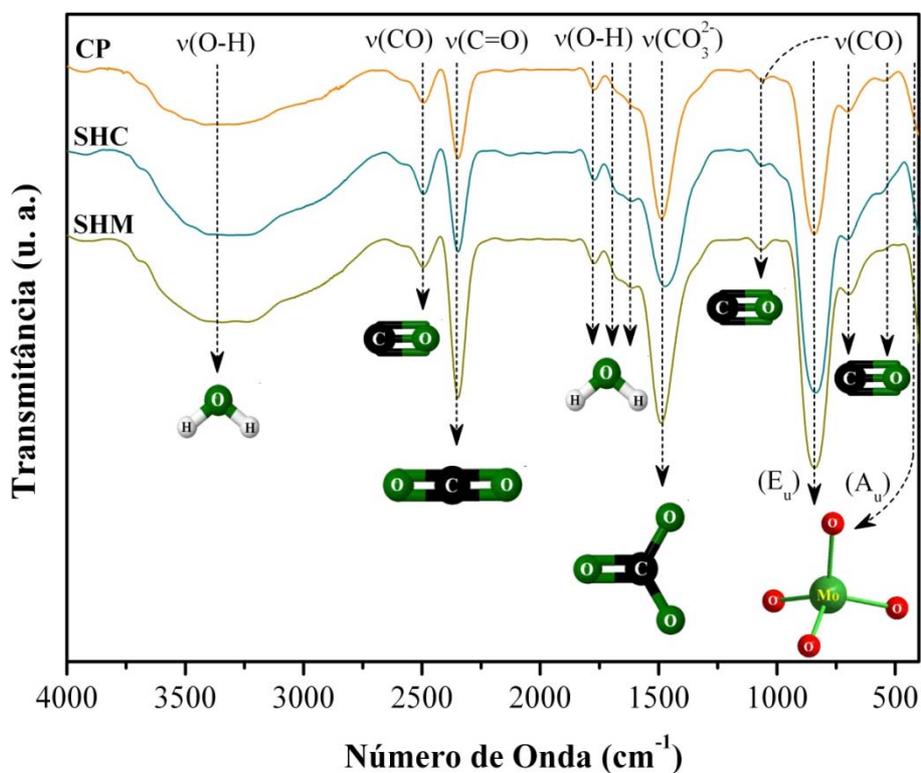
Complementando o que previamente havia sido encontrado nos dados de quantificação pelo método de Rietveld, os espectros Raman indicaram também uma redução na intensidade dos modos assinalados a fase de SrCO_3 (símbolos \blacklozenge na Figura 4.12) para as amostras de SrMoO_4 sintetizadas por CP e processadas no SHC ou SHM. Este fenômeno está associado ao ligeiro aumento de solubilidade do sal de SrCO_3 no meio aquoso, por efeitos de temperatura, pressão e MO (apenas no SHM) nestes sistemas fechados.

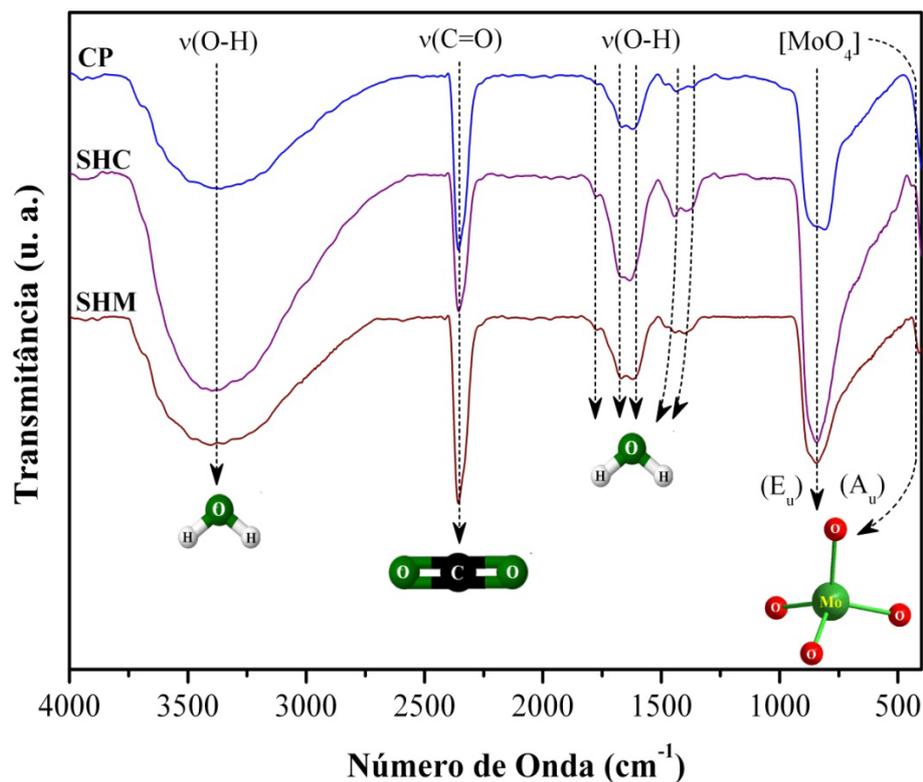
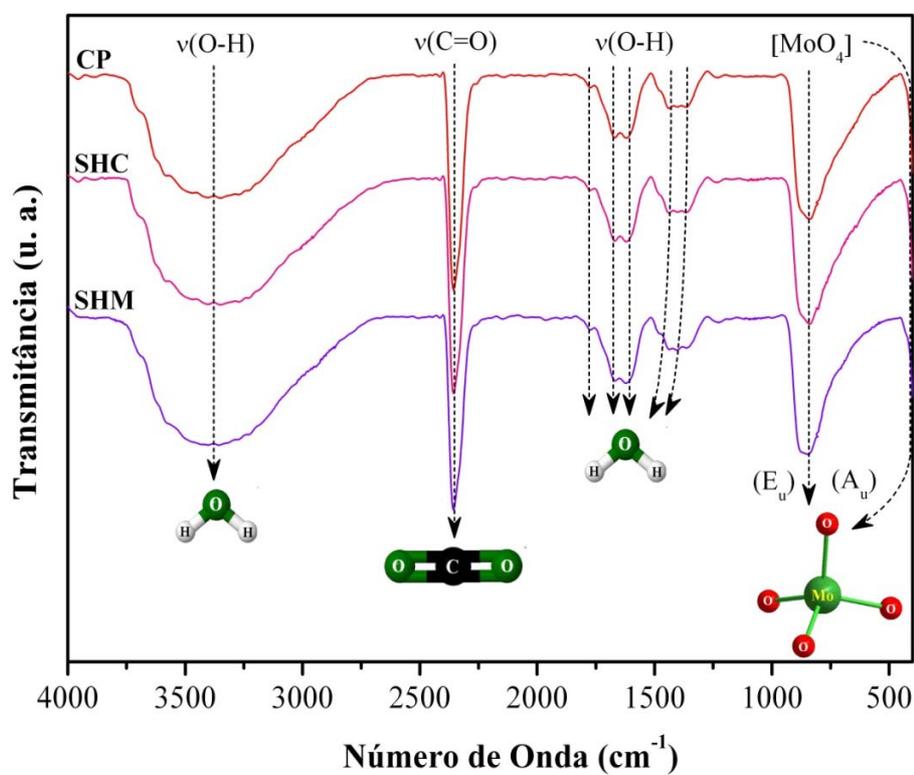
4.5 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada como uma técnica complementar a espectroscopia de espalhamento Raman, procurando com isto, identificar possíveis modificações no comportamento das unidades estruturais referentes ao SrMoO_4 e/ou detectar prováveis presenças de fases adicionais ou espécies contaminantes adsorvidas na superfície das amostras.

As Figuras de 4.15 a 4.18 ilustram os espectros de FT-IR dos pós de SrMoO_4 formados pelos métodos de CP, SHC e SHM, usando diferentes precursores de Sr. Para uma melhor visualização, cada uma das bandas foram simuladas nos programas DCMSV[200] e Jmol [207].

Em todos os espectros foram encontrados apenas duas bandas de absorção relacionadas aos *clusters* de $[\text{MoO}_4]$ das oito possíveis, como indicada pela equação 4.2. A primeira delas foi localizada em torno de $834,35 \text{ cm}^{-1}$, a qual tem sua origem nas vibrações de estiramento assimétricas das ligações Mo-O [205,206]. Por outro lado, os modos de flexão simétricos correspondentes a estas ligações foram verificadas em aproximadamente 406 cm^{-1} [205]. As demais bandas não detectadas estão situadas em números de onda inferiores a 400 cm^{-1} . Estas regiões foram impossíveis de serem detectadas pelo equipamento Equinox 55 (Bruker, Alemanha) [208], devido ao limite imposto pelo alcance espectral (400 cm^{-1} a 12000 cm^{-1}).

FIGURA 4.15 - Espectros de FT-IR do SrMoO₄ preparado com Sr(CH₃CO₂)₂.FIGURA 4.16 - Espectros de FT-IR do SrMoO₄ preparado com SrCO₃.

FIGURA 4.17 - Espectros de FT-IR do SrMoO₄ preparado com SrCl₂.FIGURA 4.18 - Espectros de FT-IR do SrMoO₄ preparado com Sr(NO₃)₂.

Além disso, nos espectros destes pós foram encontradas outras bandas de absorção, as quais são provenientes do dióxido de carbono (CO_2) ou da água adsorvida da atmosfera ambiente. Neste sentido, as bandas de estiramento $\text{C}=\text{O}$ foram localizadas próximas a 2349 cm^{-1} [193,209]. As bandas mais largas em torno de 3380 cm^{-1} e as demais encontradas entre 1788 cm^{-1} e 1376 cm^{-1} foram associadas aos modos de estiramento e de flexão das ligações $\text{O}-\text{H}$ das moléculas de água, respectivamente [209]. A única diferença encontrada entre todos os espectros de FT-IR foi a presença de cinco modos de infravermelho ativos (2493 cm^{-1} , 1479 cm^{-1} , 1067 cm^{-1} , 699 cm^{-1} e 535 cm^{-1}) da fase de SrCO_3 . Isto unicamente para o caso especificado na Figura 4.16 [210].

Em adição, os espectros de Raman e FT-IR não mostraram evidências concretas sobre a existência de bandas [211,212] associadas aos precursores de SrCl_2 e $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ utilizados na reação de CP, mas somente daquelas pertencentes a fase de SrMoO_4 [205,206] (Figuras 4.17 e 4.18). Comprovando a formação de fases puras desta scheelita.

4.6 - Energia Dispersiva de Raios X

O acoplamento entre os sistemas de EDSX e de MEV tornou-se uma técnica muito poderosa para determinar a composição química em regiões de interesse de uma amostra, praticamente, por intermédio da quantificação ou do mapeamento de elementos químicos. Fisicamente, o conjunto MEV-EDSX é baseado no bombardeamento da superfície de um sólido com um feixe de elétrons (tipicamente de 10 keV a 20 keV). A energia cinética dos elétrons secundários ou retroespalhados são convertidas em sinais elétricos para a formação de imagens no MEV, enquanto que os raios X, emitidos pela ionização das camadas eletrônicas internas dos átomos, são detectados pelo equipamento de EDSX para a identificação dos elementos químicos [213,214].

A técnica analítica de EDSX foi empregada neste trabalho com o intuito de obter informações sobre a quantificação dos elementos presentes nos

pós de SrMoO_4 . Com exceção da Figura 4.21, as demais (Figuras de 4.19 a 4.23) ilustram os resultados obtidos pela quantificação química de algumas amostras de SrMoO_4 formados pelos métodos de CP, SHC e SHM usando diferentes sais de Sr. Na Tabela 4.11 estão apresentados a porcentagem em massa correspondente de cada elemento encontrado neste material.

De maneira geral, as micrografias de MEV revelaram a formação de partículas com tamanhos e formas distintas (“flores”, “bastões”, “espiga de milho”). Isto é uma evidência de que o próprio precursor e os métodos de síntese (CP, SHC e SHM) têm uma tendência a controlar ou modificar o crescimento das estruturas anisotrópicas. Em adição, os espectros de EDSX mostraram somente a existência dos elementos Sr, Mo e O que fazem parte da composição química do SrMoO_4 . Contudo, para os pós preparados com SrCO_3 , não foi detectado nenhum pico de carbono associado a esta fase. Na verdade, isto aconteceu porque o sistema de EDSX tem dificuldades em quantificar elementos leves com números atômicos (Z) menores ou iguais a seis, como por exemplo, os átomos de carbono (C) ($Z = 6$) [215].

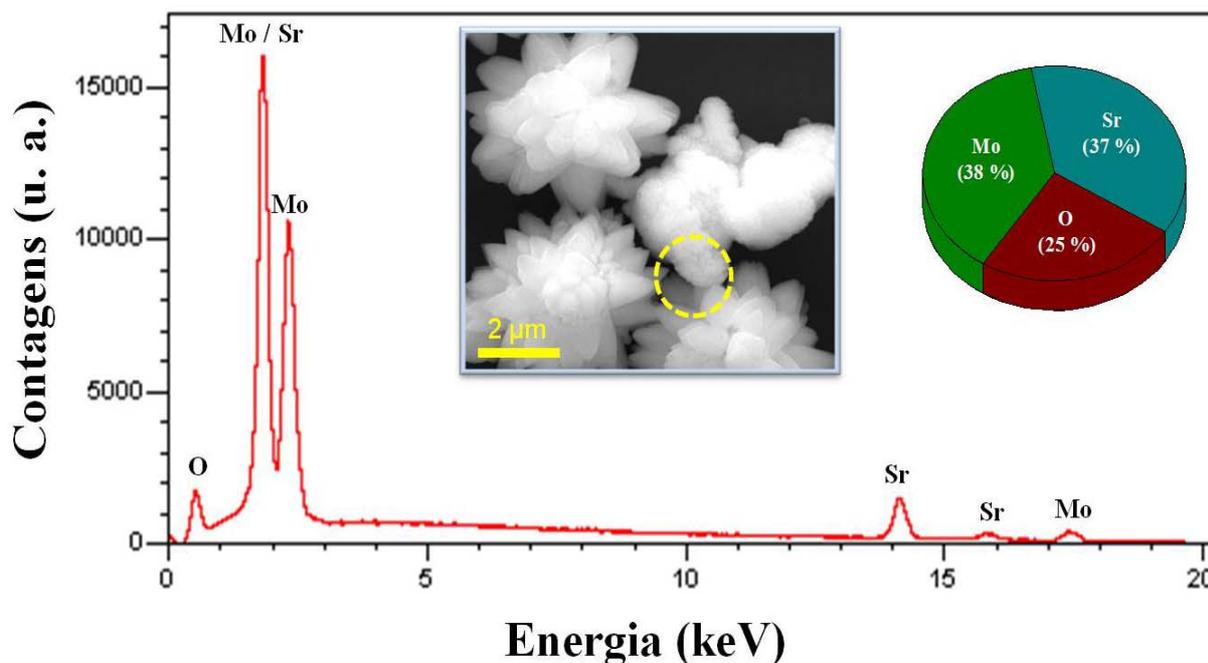


FIGURA 4.19 - Espectro de EDSX do SrMoO_4 sintetizado com $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ pelo método de CP. O círculo amarelo pontilhado indica a área selecionada para a análise de quantificação.

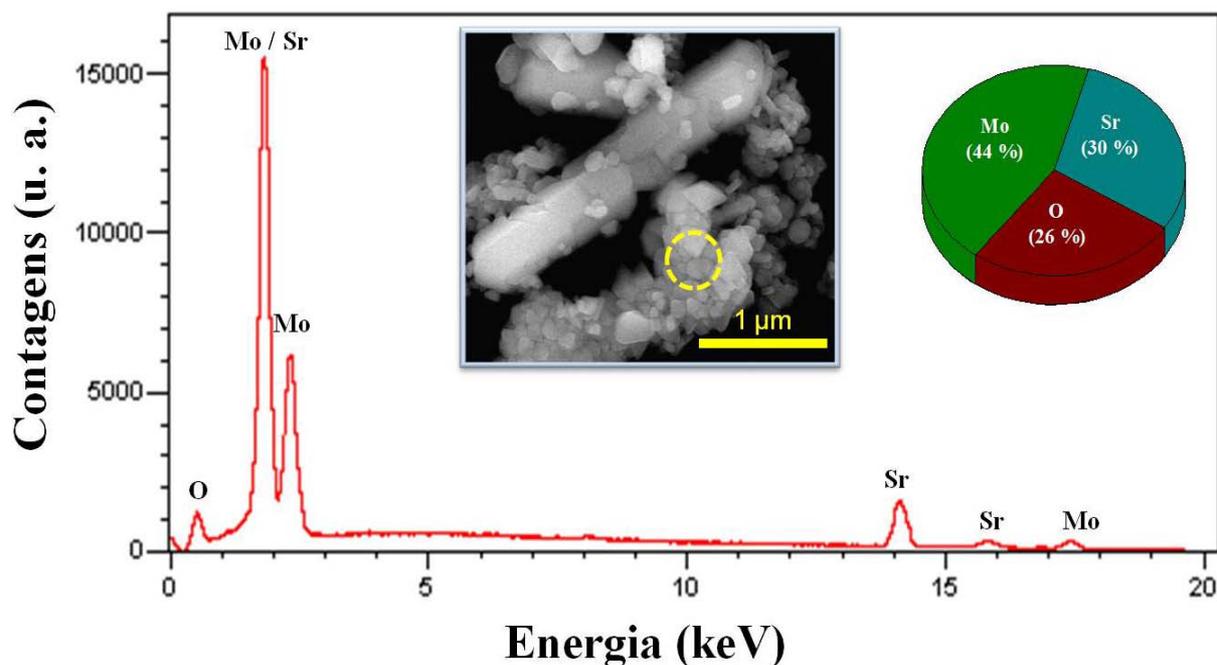


FIGURA 4.20 - Espectro de EDSX do SrMoO₄ sintetizado com SrCO₃ pelo método de CP e processado no SHM. O círculo amarelo pontilhado indica a área selecionada para a análise de quantificação.

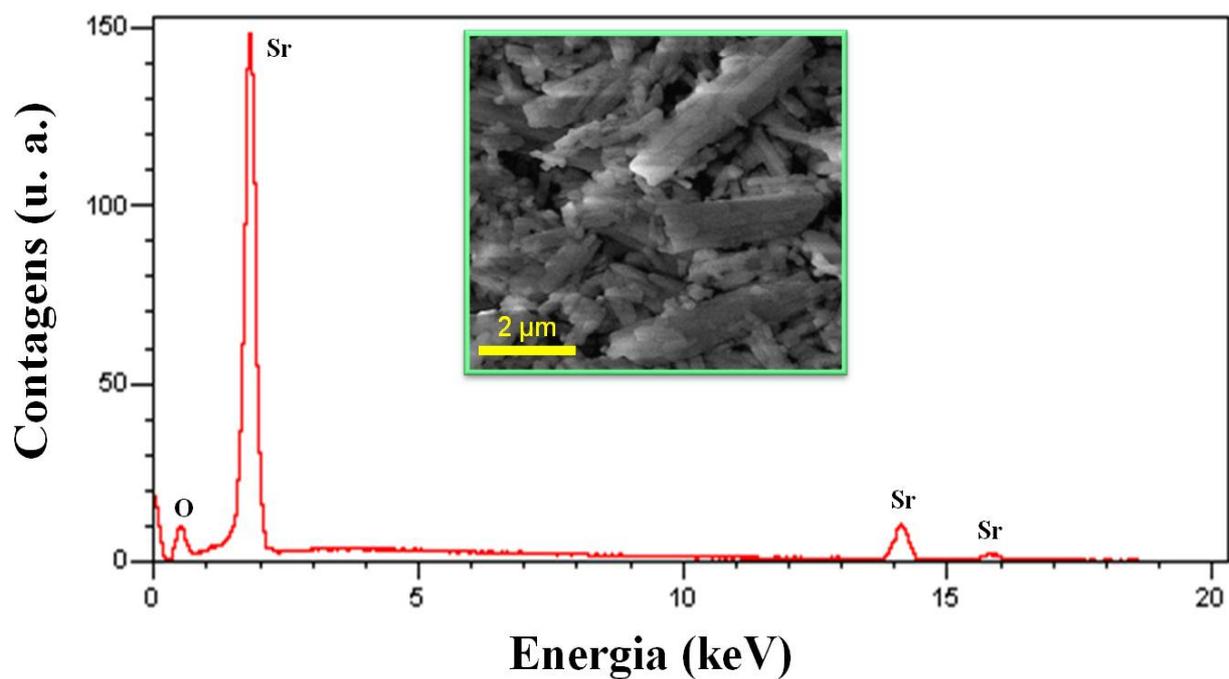


FIGURA 4.21 - Espectro de EDSX do precursor de SrCO₃.

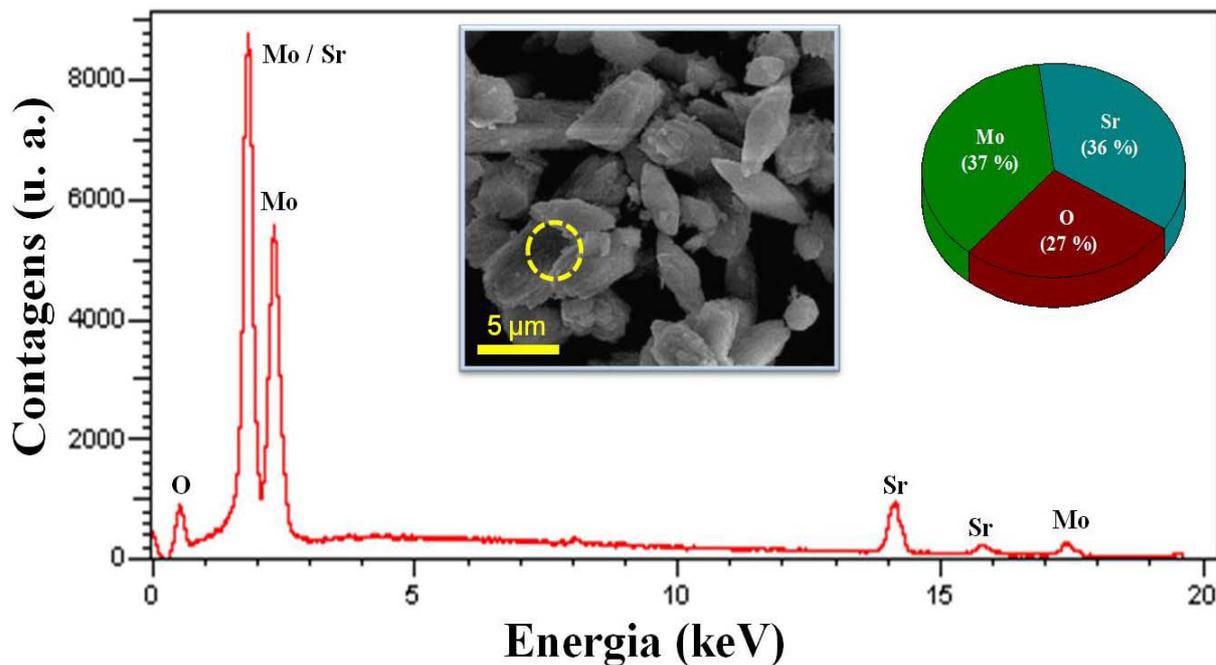


FIGURA 4.22 - Espectro de EDSX do SrMoO₄ sintetizado com SrCl₂ pelo método de CP e processado no SHC. O círculo amarelo pontilhado indica a área selecionada para a análise de quantificação.

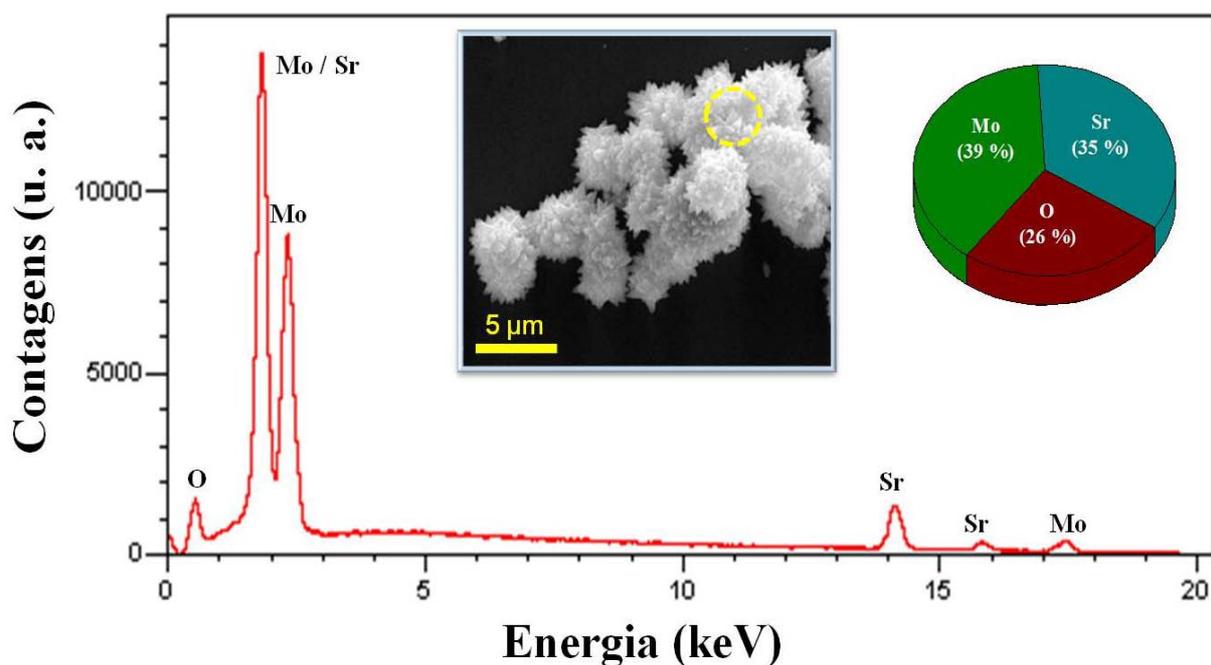


FIGURA 4.23 - Espectros de EDSX do SrMoO₄ sintetizado com Sr(NO₃)₂ pelo método de CP. O círculo amarelo pontilhado indica a área selecionada para a análise de quantificação.

TABELA 4.11 - Porcentagem em massa dos elementos encontrados na estrutura do SrMoO₄ por EDSX.

Método	Precursor	Elementos (%)		
		Sr	Mo	O
CP	Sr(CH ₃ CO ₂) ₂	37,00	38,00	25,00
	SrCO ₃	18,00	55,00	27,00
	SrCl ₂	34,00	37,00	29,00
	Sr(NO ₃) ₂	35,00	39,00	26,00
SHC	Sr(CH ₃ CO ₂) ₂	36,00	37,00	27,00
	SrCO ₃	29,00	46,00	25,00
	SrCl ₂	36,00	37,00	27,00
	Sr(NO ₃) ₂	35,00	37,00	28,00
SHM	Sr(CH ₃ CO ₂) ₂	36,00	36,00	28,00
	SrCO ₃	30,00	44,00	26,00
	SrCl ₂	35,00	37,00	28,00
	Sr(NO ₃) ₂	39,00	36,00	25,00
Teoricamente		35,40	38,75	25,85

As medidas de MEV demonstraram que as amostras de SrMoO₄ possuem dois formatos distintos de partículas, por isso, foi necessário fazer uma análise do reagente químico de SrCO₃ comercialmente fabricado. Como visualizado na micrografia da Figura 4.21, este precursor é constituído de

inúmeras micropartículas aglomeradas e irregulares com formato de “bastões”. Esta informação permitiu concluir que estas microestruturas apenas cresceram durante as condições impostas pelo SHM (Figura 4.20). As partículas “bipiramidais” vistas nesta mesma figura são unicamente da fase de SrMoO_4 .

Como verificado na Tabela 4.11, o SrMoO_4 tem uma composição em massa de aproximadamente 35,40 % de Sr, 38,75 % de Mo e 25,85 % de O. A maior discrepância entre estes dados foi encontrado para os pós contendo o SrCO_3 , em que ocorreu um aumento da porcentagem de Mo. A técnica de EDSX é semi-quantitativa e, por isso, é normal ocorrer pequenas variações na porcentagem da análise composicional. Nesta tabela, nota-se que em relação ao teoricamente previsto, as demais amostras exibiram um desvio próximo de 5% para cada elemento, o que é aceitável para os padrões destes ensaios. Enfim, estes dados comprovaram a fase pura de SrMoO_4 com estes precursores, sem qualquer interferências de impurezas no processo de formação, cristalização e crescimento destes óxidos cerâmicos.

Uma segunda medida complementar da espectroscopia de EDSX é o mapeamento de elementos químicos, onde é possível pela seleção de áreas específicas da amostra, estimar quais espécies atômicas fazem parte da natureza do material [216]. As Figuras de 4.24 a 4.27 ilustram alguns exemplos de mapeamento por EDSX das fases de SrMoO_4 estudadas neste trabalho. As regiões com uma elevada densidade de pontos sugerem uma maior concentração do elemento detectado. Como uma característica quase comum, percebemos que o Mo existe em uma quantidade superior ao Sr e ao O na matriz de SrMoO_4 . Estas informações corroboram com os dados reunidos na Tabela 4.11. A enorme abundância de O visualizada nas Figuras 4.27 e 4.28 não são unicamente do molibdato, mas também da fina camada de óxido de Si dos substratos. Como detalhado no procedimento experimental, um dos quesitos básicos na preparação de amostras para ensaios de MEV-EDSX é depositar o material a ser investigado sobre um substrato semicondutor.

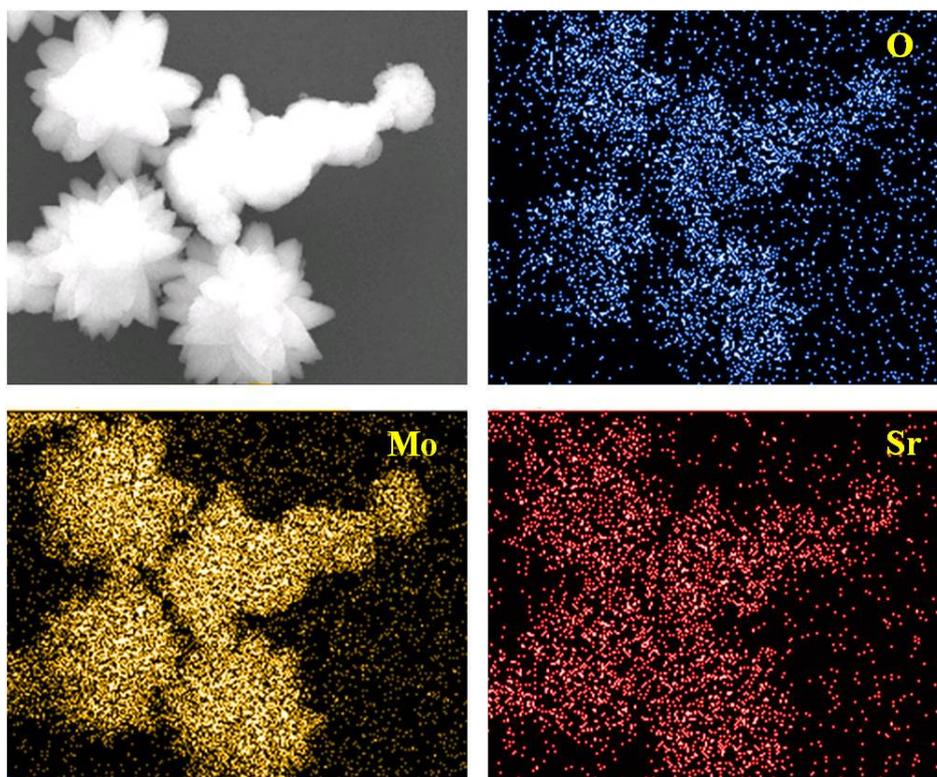


FIGURA 4.24 - Mapeamento de elementos por EDSX do SrMoO_4 sintetizado com $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ pelo método de CP.

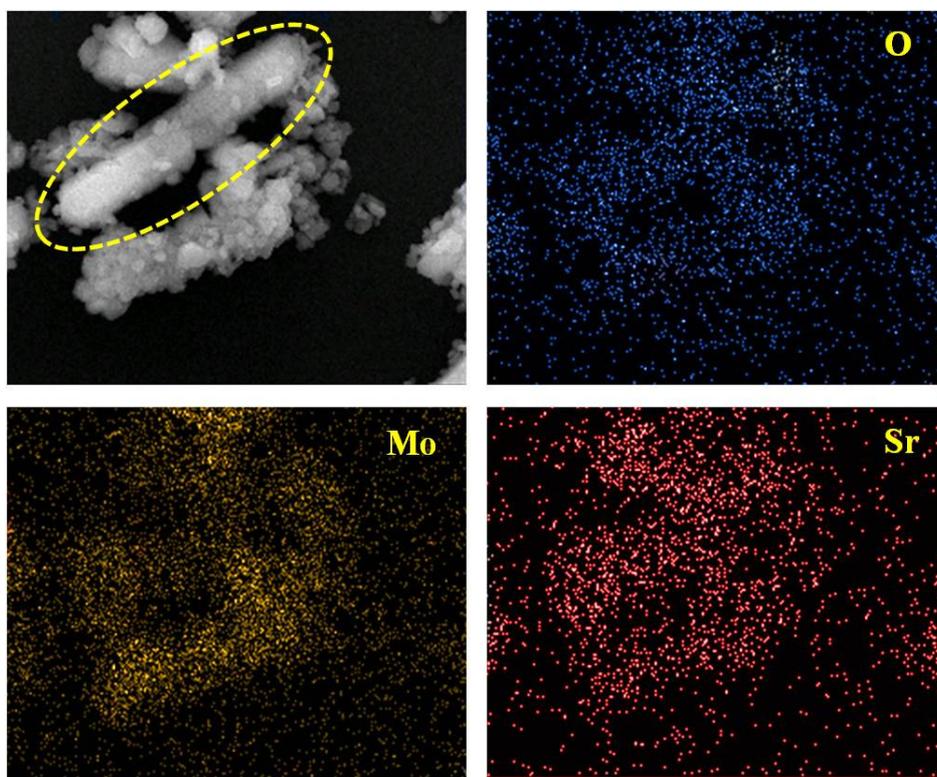


FIGURA 4.25 - Mapeamento de elementos por EDSX do SrMoO_4 sintetizado com SrCO_3 pelo método de CP e processado no SHM. O círculo amarelo pontilhado destaca a morfologia de SrCO_3 .

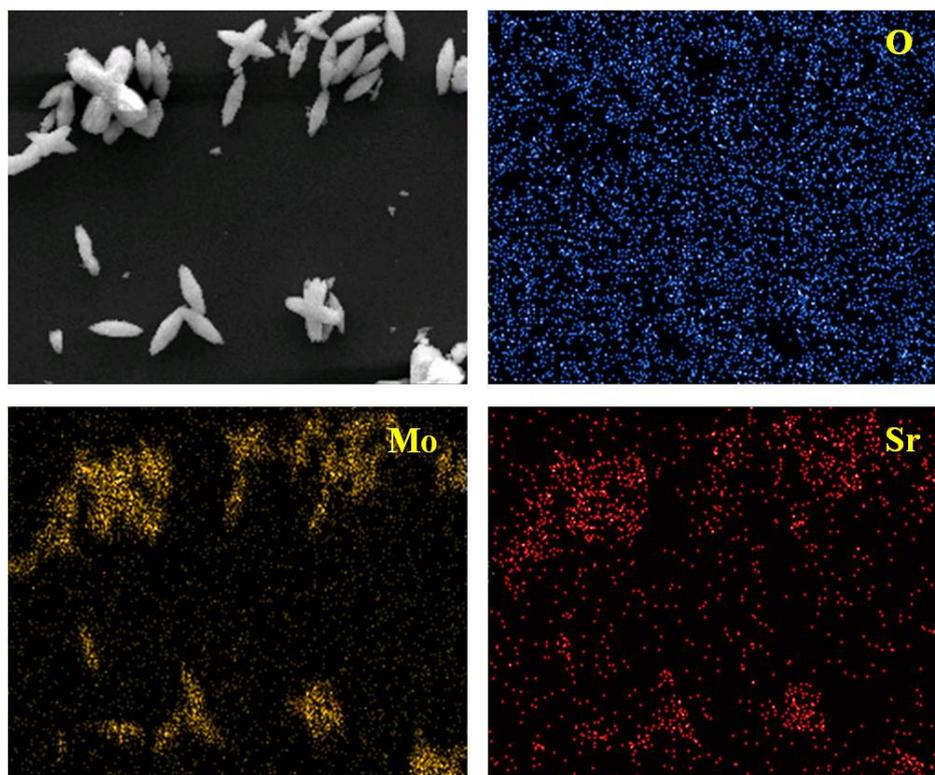


FIGURA 4.26 - Mapeamento de elementos por EDSX do SrMoO_4 sintetizado com SrCl_2 pelo método de CP e processado no SHC.

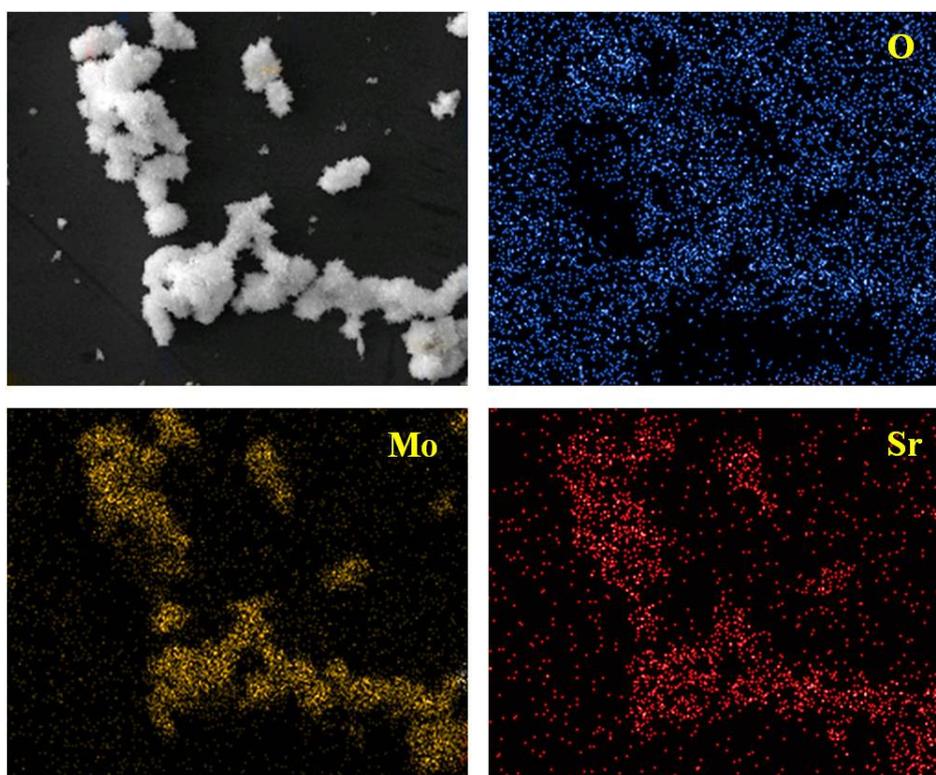


FIGURA 4.27 - Mapeamento de elementos por EDSX do SrMoO_4 sintetizado com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ pelo método de CP.

Na Figura 4.25 observa-se que no mapa de EDSX da morfologia como “bastão” (círculo amarelo pontilhado) foi presenciada simplesmente uma distribuição de pontos referentes ao Sr e ao O. Esta ausência de Mo confirma que estas estruturas são do composto de SrCO_3 , como previamente comprovado nos espectros de EDSX da Figura 4.20.

4.7 - Morfologia e Mecanismos de Crescimento

Além de constatar o grau de ordem-desordem estrutural, a técnica de DRX também revelou que os picos de difração são intensos e bem definidos (Figuras de 4.1 a 4.4). Esta característica é frequentemente verificada em sólidos constituídos por inúmeras partículas agregadas ou aglomeradas de dimensões micrométricas [18,20,27,169]. Neste sentido, utilizou-se a MEV para analisar a morfologia das amostras de SrMoO_4 deste trabalho.

4.7.1 - Fase de SrMoO_4 Preparada com Acetato de Estrôncio

As Figuras de 4.28 a 4.30 ilustram as micrografias de FEG-SEM dos pós de SrMoO_4 preparados pelos métodos de CP, SHC e SHM, usando o precursor de $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$. Para uma melhor visualização e também para facilitar a compreensão do processo de evolução morfológica, cada uma das distintas formas de partículas encontradas foi colorida no programa Adobe Photoshop CS3 [217].

Primeiramente, verificaremos o comportamento das partículas formadas pela rota sintética de CP (Figura 4.28). Facilmente, identifica-se três diferentes formas morfológicas para a mesma fase de SrMoO_4 , tais como: “repolho” (roxo), “flor” (laranja) ou “grão de arroz” (verde). Esta natureza polidispersa é normalmente originada por reações químicas que propiciam o desenvolvimento de nucleações heterogêneas [132,134,135]. Como foi especificado na introdução, este fenômeno envolve um caráter competitivo, ou seja, enquanto alguns núcleos estão sendo formados, outros encontram-se em

estágio de crescimento. Nesta etapa, podem ainda ocorrer eventos de colisões aleatórias entre partículas, induzindo uma aglomeração irreversível das mesmas de maneira não-uniforme e descontrolada.

MAO *et al* [165] explicaram que o pH é uma variável química importante nos processos de formação e crescimento das superestruturas de SrMoO₄. Estes autores mostraram que em ambientes predominantemente básicos (pH > 9), originou-se um conjunto particulado formado de nano e microestruturas com geometrias diversificadas. Todavia, os produtos finais nesta condição de pH exibiram uma mistura de SrMoO₄ com Sr(OH)₂. Como a solução é altamente alcalina, os íons de Sr²⁺ preferem espontaneamente ligar-se aos íons hidróxido (OH⁻) do que aos grupos [MoO₄]²⁻.

Ao contrário dos resultados apresentados por estes pesquisadores e também, como comprovados anteriormente pelas análises de DRX e espectroscopia de espalhamento Raman, em nosso trabalho a única presença de fase adicional foi evidenciada para as sínteses elaboradas com precursor de SrCO₃. Com os demais sais, identificou-se sempre a fase pura de SrMoO₄, sem qualquer indício de Sr(OH)₂, mesmo com o ambiente reacional ajustado para um valor de pH próximo a 10.

Quando o sistema reacional foi submetido ao tratamento hidrotérmico no SHC, claramente as micrografias revelaram a existência de vários grupos de partículas aglomeradas com aspecto de “repolho” (Figura 4.29(a)). Além disso, nota-se que essas partículas mantêm a característica irregular, mas aparentemente estão mais aglomeradas e ligeiramente facetadas (Figuras 4.29(b) e (c)). Estas análises indicam que além de favorecer a coalescência, as condições hidrotérmicas propiciaram um mecanismo de dissolução e recristalização de partículas.

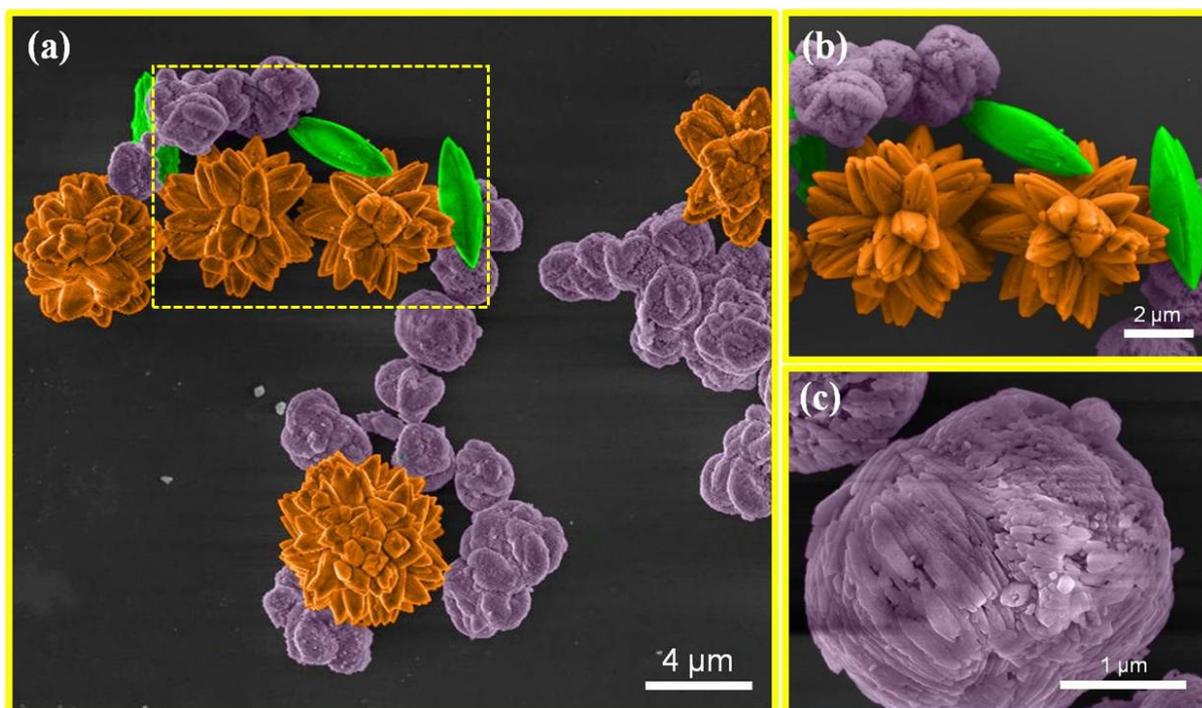


FIGURA 4.28 - (a) Micrografia de FEG-SEM em baixa ampliação do SrMoO_4 sintetizado com $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ pelo método de CP; (b) micrografia da região selecionada em (a) (retângulo amarelo pontilhado), ilustrando as formas como “repolho” (roxo), “flor” (laranja) ou “grão de arroz” (verde); (c) ampliação de uma microestrutura do tipo “repolho”.

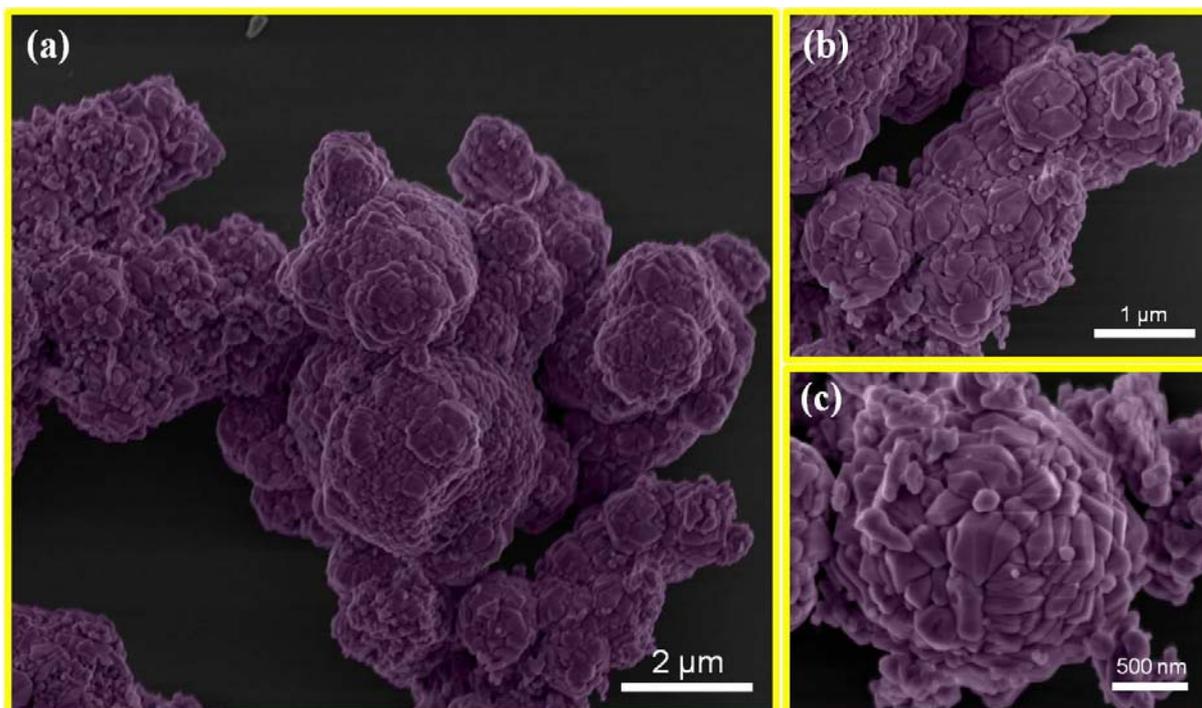


FIGURA 4.29 - (a) Micrografia de FEG-SEM em baixa ampliação do SrMoO_4 sintetizado com $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ pelo método de CP e processado em seguida no SHC; (b) e (c) micrografias de FEG-SEM ilustrando as microestruturas como “repolho” formadas por várias partículas aglomeradas, irregulares e facetadas.

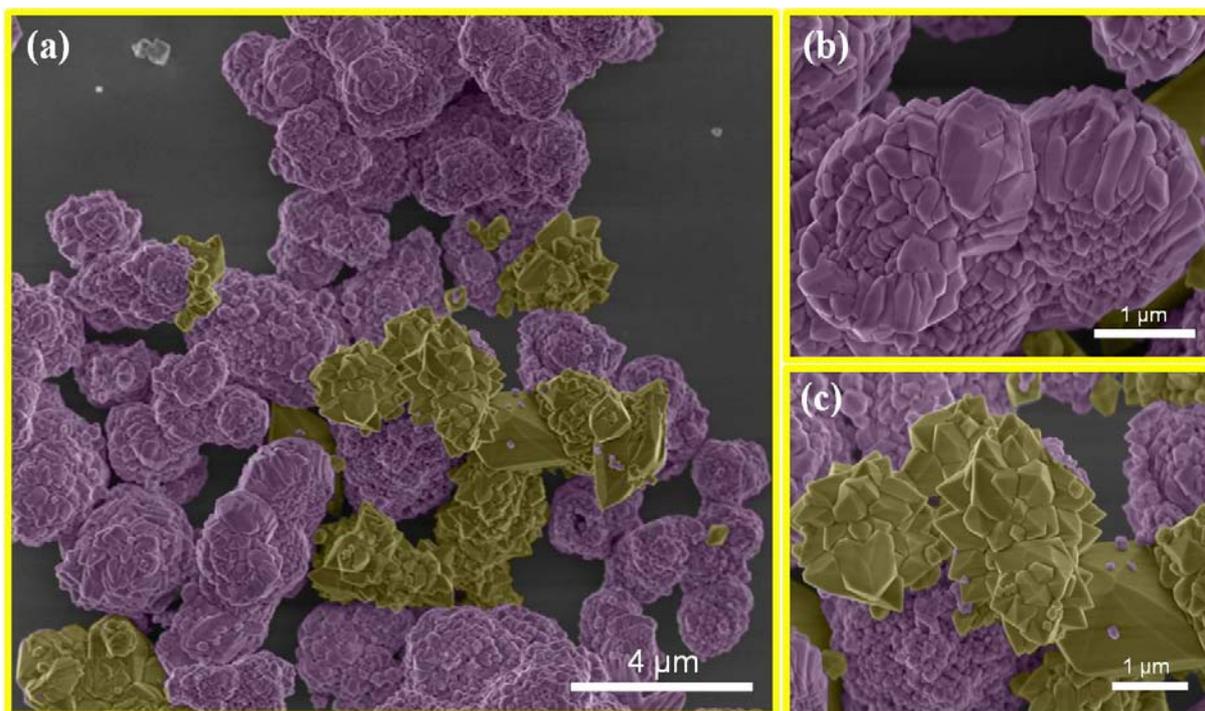


FIGURA 4.30 - (a) Micrografia de FEG-SEM em baixa ampliação do SrMoO_4 sintetizado com $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ pelo método de CP e processado em seguida no SHM; (b) micrografia de FEG-SEM ilustrando as microestruturas como “repolho”; (c) micrografia das partículas com formato “bipiramidal”.

No caso do SHM, percebe-se que a natureza aglomerada persiste entre as partículas, devido à ausência de um controle efetivo durante os primeiros estágios de nucleação e crescimento (Figuras 4.30(a) e (b)). Se compararmos com o SHC, constata-se o surgimento de estruturas “bipiramidais” (Figura 4.30(c)). Nesta condição, a radiação de MO acelerou a taxa de coalescência deste conjunto polidisperso de partículas por meio de superaquecimentos localizados.

Tendo em vista um propósito mais didático, um mecanismo de crescimento foi elaborado a fim de explicar a evolução destas morfologias, conforme a particularidade de cada rota de síntese ou processamento (Figura 4.31). No primeiro estágio, os precursores de H_2MoO_4 e de $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ foram solubilizados em água deionizada, com o pH ajustado com NH_4OH (Figura 4.31(a)). Devido as reações químicas (equações de 3.1 a 3.2), os íons de Sr^{2+} e MoO_4^{2-} liberados em solução ligaram-se via interações coulombianas,

originando os primeiros núcleos (Figura 4.31(b)). Estes núcleos recém-formados podem crescer ou se desintegrar novamente no meio aquoso, até que um tamanho crítico e irreversível seja alcançado (condição termodinâmica) (Figura 4.31(c)). Como não há estabilizantes ou surfactantes nesta solução, o processo de nucleação heterogênea prevalece. Portanto, as primeiras partículas formadas irão crescer em uma configuração de menor energia de superfície. Em nosso sistema, as nanopartículas assumiram um formato de losangos irregulares (Figura 4.31(d)). Para as morfologias como “grão de arroz”, o movimento Browniano causou sucessivos eventos de colisões efetivas partícula-partícula, as quais permaneceram fracamente unidas por forças de van der Waals [133,144]. A ação mútua destes fenômenos promoveu o surgimento dos primeiros aglomerados no sistema particulado. Por último, como a superfície aparentemente tem poucos defeitos e baixíssimo grau de rugosidade (Figura 4.28(b)), é provável que o mecanismo de crescimento por OR tenha prevalecido no resultado final das morfologias como “grão de arroz” (Figura 4.31(e)).

As micrografias anteriores mostraram também arranjos de partículas organizadas como “flor” (Figura 4.28(a) e (b)). Partindo desta observação, acredita-se que depois da origem dos primeiros núcleos ocorreu um processo de empilhamento e crescimento de partículas ao longo de orientações cristalográficas preferenciais (origem das “pétalas”), tendo um único ponto central em comum (por exemplo, núcleos primários) (Figura 4.31(f)). Neste caso, o crescimento por OR explica o desaparecimento das nanopartículas irregulares, constituintes das microestruturas em formato de “pétalas”.

A evolução das morfologias parecidas como “repolho” proveram uma rápida taxa de CP. Isto causou a aglomeração aleatória das partículas, à medida que às superfícies das mesmas se aproximavam umas das outras por meio de choques efetivos. As interações atrativas de curto alcance por van der Waals foram responsáveis por manter a adesão entre as diferentes faces cristalográficas das partículas (Figura 4.31(g)).

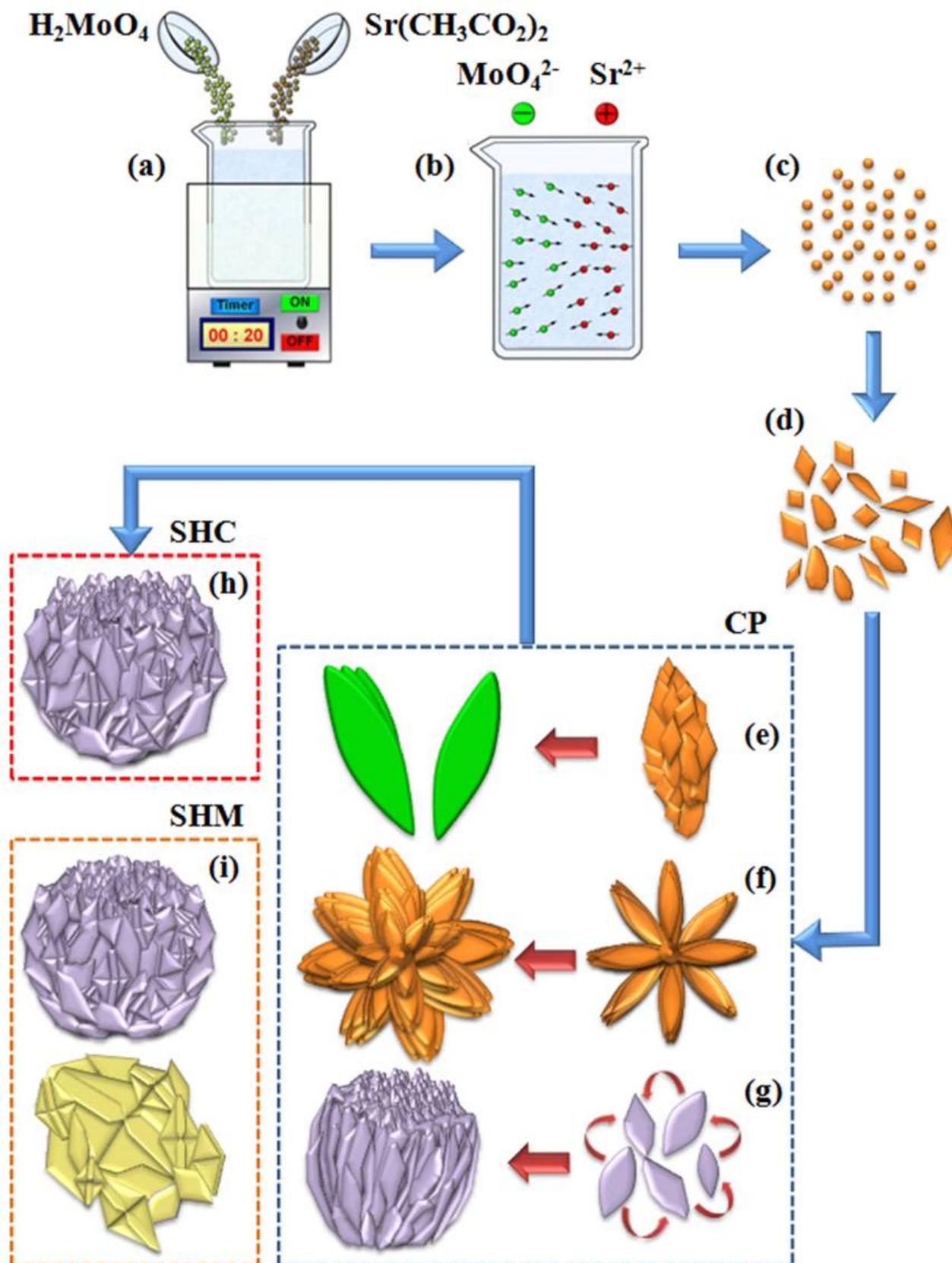


FIGURA 4.31 - Representação esquemática do mecanismo de crescimento proposto para o SrMoO_4 sintetizado com $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ pelo método de CP e processado sob condições hidrotérmicas (SHC e SHM).

Cabe enfatizar que as mais variadas formas de cristais inorgânicos estão relacionadas à estrutura da célula unitária, as diferenças de energia de superfície e as condições de crescimento do ambiente externo [218,219]. A morfologia final de um cristal é determinada pelo mínimo de energia resultante, a qual é definida como um somatório entre os produtos da energia e área superficial de todas as faces expostas (regra de Wulff) [220].

Em termos de tratamento hidrotérmico, quando as amostras foram submetidas ao SHC, as micrografias de FEG-SEM indicaram a existência de microestruturas crescidas como “repolho” (Figura 4.29). Por isso, em nosso modelo, sugerimos que a lenta cinética de aquecimento proporcionada pelo SHC causou uma completa dissolução das outras morfologias (como “grão de arroz” ou “flor”), de modo que os íons passaram a migrar para os microcristais como repolho (configuração de menor energia) (Figura 4.31(h)). Também, as condições hidrotérmicas causaram o aparecimento de faces (com contornos bem definidos) nas partículas imperfeitas, fenômeno este que foi associado com as energias de superfície. Conforme a literatura [219], as faces de um cristal com altas energias de superfície crescem rapidamente, podendo tornar-se muito pequenas ou se extinguir completamente. Por outro lado, as faces de baixa energia crescem lentamente e predominam sobre o resultado da morfologia final.

Para o SHM, verifica-se também a permanência do conjunto de partículas aglomeradas como “repolho” (Figura 4.30). Analogamente, o mecanismo de crescimento destes microcristais deve ser semelhante ao descrito para o SHC. A existência de partículas “bipiramidais” sugere a ocorrência de efeitos de dissolução e recristalização. Ao contrário do SHC, as MO atuam como fontes de aquecimento no SHM, portanto, o funcionamento deste equipamento leva em consideração as características físicas do meio líquido e das partículas suspensas, tais como: perda dielétrica ($tg \delta$), profundidade de propagação (D) e tempo de relaxação (τ). Embora estas propriedades não

tenham sido determinadas neste trabalho, as mesmas podem influenciar diretamente na dissolução e recristalização das partículas. As MO aquecem rapidamente tanto o meio aquoso, mediante a interação dos dipolos moleculares da água com o \vec{E} , como um sólido [116,117]. Os efeitos térmicos induzidos por estas ondas eletromagnéticas facilitaram o desprendimento de íons de Sr^{2+} e $[\text{MoO}_4]^{2-}$ das superfícies das microestruturas do tipo “repolho”. Após a interação eletrostática destes íons, esta radiação elevou o número de choques efetivos entre as partículas pré-formadas. O processo de aglomeração é um fenômeno inevitável neste caso, visto que as partículas começam a crescer, provavelmente por OR, assumindo uma conformação “bipiramidal” (Figura 4.31(i)). Se os tempos de processamento no SHM fossem prolongados para algumas horas (4 h, 6 h ou 8 h), encontraríamos talvez uma quantidade superior destas microestruturas ao invés daquelas somente com a forma de “repolho”.

4.7.2 - Fase de SrMoO_4 Preparada com Carbonato de Estrôncio

As Figuras de 4.32 a 4.34 ilustram as micrografias de FEG-SEM dos pós de SrMoO_4 obtidos pelos métodos de CP, SHC e SHM, usando o precursor de SrCO_3 .

Ao contrário das morfologias encontradas com o precursor de $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, o sal de SrCO_3 nas sínteses de CP simplesmente promoveu o crescimento de microestruturas similares a “bastões” (azul) ou como “flocos” (verde) (Figura 4.32).

Dos resultados experimentais (DRX, Rietveld, espalhamento Raman, FT-IR) foi possível detectar a fase de SrCO_3 em meio a de SrMoO_4 . Dentre todas as técnicas, os espectros e o mapeamento de elementos por EDSX possibilitaram identificar a morfologia correspondente a cada fase (Figuras 4.20, 4.21 e 4.25). Neste sentido, ficou evidente que os “bastões” eram de SrCO_3 não solubilizado ou formado, enquanto que os “flocos” pertenciam ao SrMoO_4 .

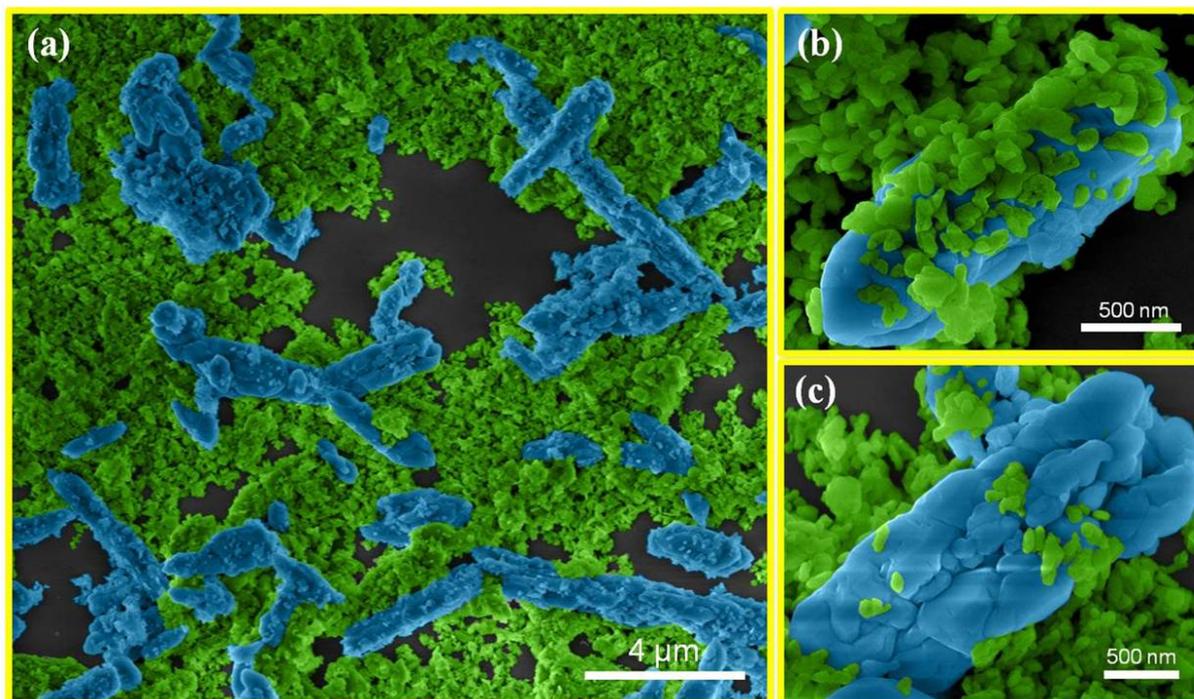


FIGURA 4.32 - (a) Micrografia de FEG-SEM em baixa ampliação do SrMoO_4 sintetizado com SrCO_3 pelo método de CP; (b) e (c) micrografias de FEG-SEM das microestruturas de SrCO_3 (azul) e SrMoO_4 (verde).

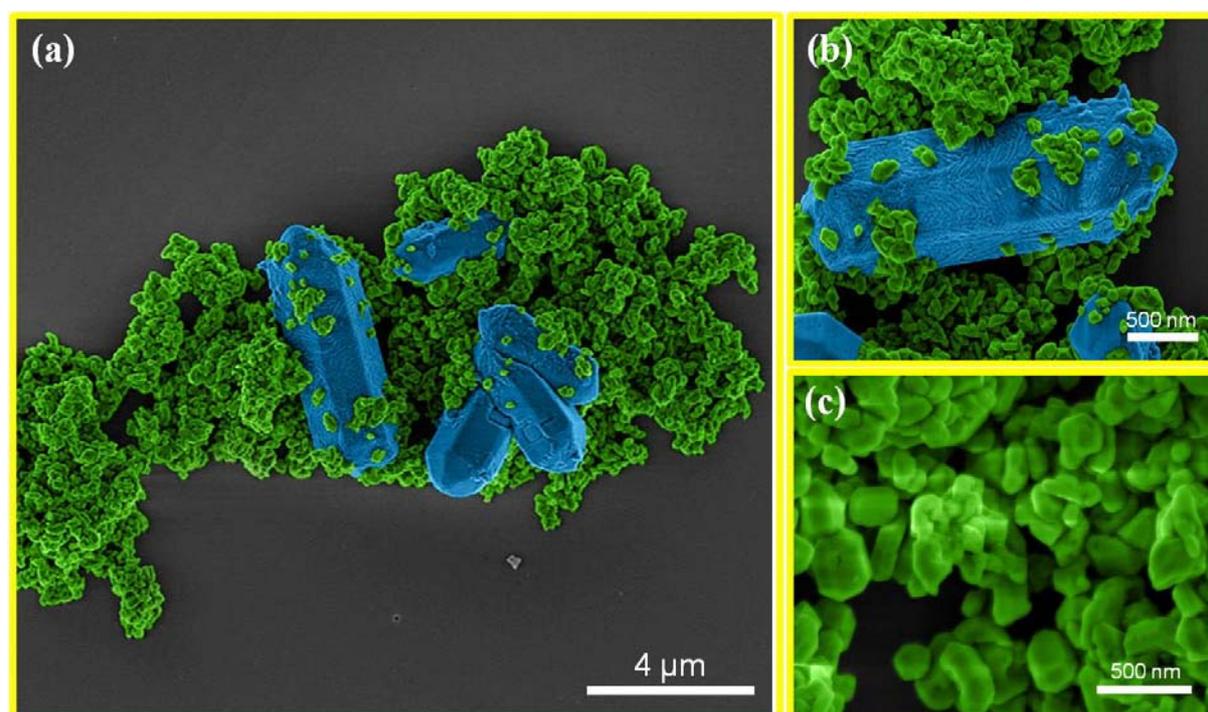


FIGURA 4.33 - (a) Micrografia de FEG-SEM em baixa ampliação do SrMoO_4 sintetizado com SrCO_3 pelo método de CP e processado em seguida no SHC; (b) e (c) micrografias de FEG-SEM das microestruturas de SrCO_3 (azul) e de SrMoO_4 (verde).

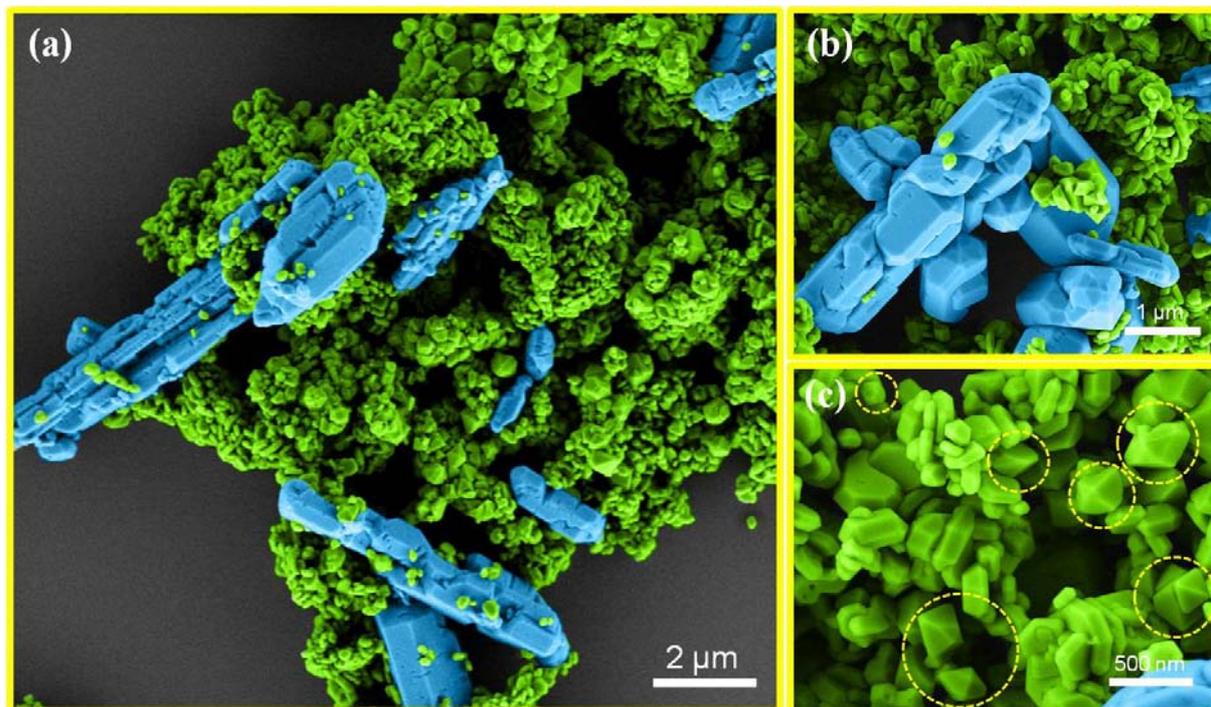


FIGURA 4.34 - (a) Micrografia de FEG-SEM em baixa ampliação do SrMoO_4 sintetizado com SrCO_3 pelo método de CP e processado em seguida no SHM; (b) micrografias de FEG-SEM ilustrando as microestruturas de SrCO_3 (azul) e SrMoO_4 (verde); (c) ampliação das partículas de SrMoO_4 , em que é evidenciado um formato “bipiramidal” (círculos pontilhados em amarelo).

Portanto, como ilustrado na micrografia da Figura 4.32(a), existe um grande número dos dois tipos de partículas. Uma das principais causas do SrMoO_4 ter assumido uma conformação morfológica sob a forma de “flocos” foi a baixa solubilidade do precursor de SrCO_3 em água (Tabela 3.2, Figuras 4.32(b) e (c)). Praticamente, como a cinética é muito lenta na liberação de íons Sr^{2+} , então enquanto alguns destes estão ligando-se aos grupos $[\text{MoO}_4]^{2-}$, outros propiciaram a formação dos primeiros núcleos de SrMoO_4 .

Como demonstrado nos espectros de Raman (Figura 4.12), os processamentos hidrotérmicos promoveram uma redução na intensidade dos modos vibracionais correspondentes a estrutura de SrCO_3 . Este fenômeno foi vinculado a uma diminuição quantitativa desta fase adicional nas amostras de SrMoO_4 , como uma consequência do aumento da solubilidade deste precursor pelas condições impostas nos SHC e SHM. Esta suposição foi confirmada por

meio das imagens de FEG-SEM (Figuras 4.33(a) e 4.34(a)). Nas imagens relativas ao SHC, os resultados indicaram que os cristais tridimensionais de SrCO_3 passaram a exibir um formato como “lápiz”. Também, foram notados pequenos defeitos ou irregularidades superficiais nestas formas morfológicas (Figura 4.33(b)). Este comportamento foi decorrente dos processos de coalescência ou devido à dissolução de íons a partir da superfície do cristal. Por sua vez, as partículas imperfeitas de SrMoO_4 apenas cresceram pelo tratamento hidrotérmico, causando o surgimento de faces irregulares (Figura 4.33(c)).

Assumindo como ponto de partida as micrografias de FEG-SEM dos pós sintetizados pela CP com SrCO_3 , nota-se que o SHM acelerou drasticamente o estágio de crescimento de ambas as morfologias encontradas neste sistema. Para o SrCO_3 , nota-se um crescimento descontrolado, prevalecendo as faces de menor energia de superfície no resultado final do cristal (Figuras 4.34(a) e (b)). Em contraste, algumas partículas de SrMoO_4 cresceram sob uma forma “bipiramidal” facetada (círculos pontilhados em amarelo na Figura 4.34(c)). Características essas atribuídas diretamente à rápida cinética de dissolução e recristalização das partículas pelas MO. Com a finalidade de compreender quais faces cristalográficas fazem parte deste cristal, o mesmo foi simulando no programa *Krystal Shaper* [221] (Figura 4.35).

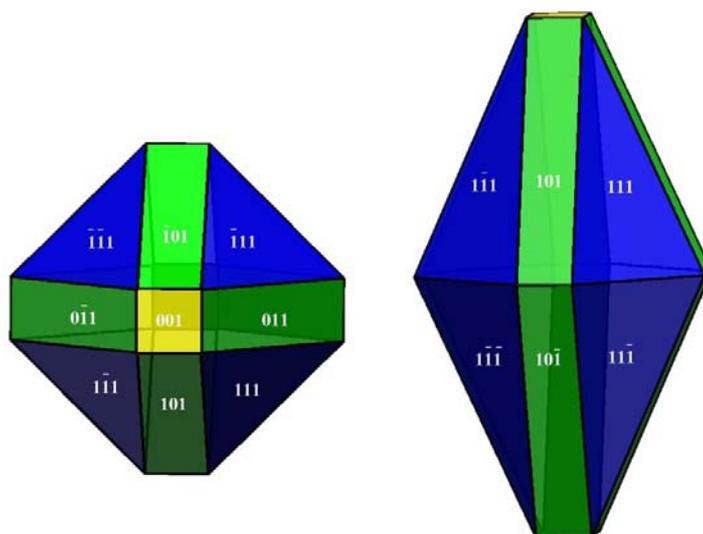


FIGURA 4.35 - Simulação dos cristais de SrMoO_4 em vista superior (esquerdo) e frontal (direito) pelo programa *Krystal Shaper* [221].

Analisando as micrografias das morfologias nos sistemas hidrotérmicos (Figuras 4.33(c) e 4.34(c)) juntamente com os cristais simulados na Figura 4.35, nota-se que os efeitos induzidos pelas MO promoveram um crescimento das faces cristalográficas 001 e $00\bar{1}$. Estes tipos de morfologias são habitualmente encontrados em materiais com estruturas tetragonais pertencentes à família das scheelitas [222-224].

Na Figura 4.36 foi elaborado um mecanismo para descrever os estágios de formação e crescimento dos microcristais de SrMoO_4 obtidos a partir do SrCO_3 . Depois da adição dos precursores de H_2MoO_4 e SrCO_3 na solução aquosa, as reações químicas levaram a dispersão dos íons de Sr^{2+} e MoO_4^{2-} neste meio líquido. Em contrapartida, os íons de Sr^{2+} eram lentamente liberados das estruturas de SrCO_3 (“bastões” irregulares) para a solução aquosa na temperatura ambiente (Figura 4.36(a)). Estes íons positivamente carregados uniram-se aqueles de MoO_4^{2-} , criando assim, os primeiros núcleos de SrMoO_4 do sistema (Figura 4.36(b)). Estes passaram a crescer e a formar nanopartículas irregulares, as quais acabaram colidindo umas com as outras até permanecerem unidas por forças de van der Waals. Em seguida, especula-se que o mecanismo de OR tenha predominado sobre a etapa de crescimento, resultando em conjunto de partículas com a aparência de “flocos” (Figura 4.36(c)). Não se pode descartar qualquer hipótese de AO entre as partículas primárias, porém, somente as análises de MET poderiam comprovar tal fato. No entanto, esta técnica futuramente será empregada como uma etapa complementar e de fundamental importância para a continuidade desta pesquisa científica.

As soluções formadas na CP ao serem levadas para os sistemas hidrotérmicos passaram a ter influências diretas da pressão e da temperatura. Ambas as variáveis viabilizaram um ciclo de dissolução e recristalização dentro do ambiente líquido (setas azuis e laranjas na Figura 4.36(d)).

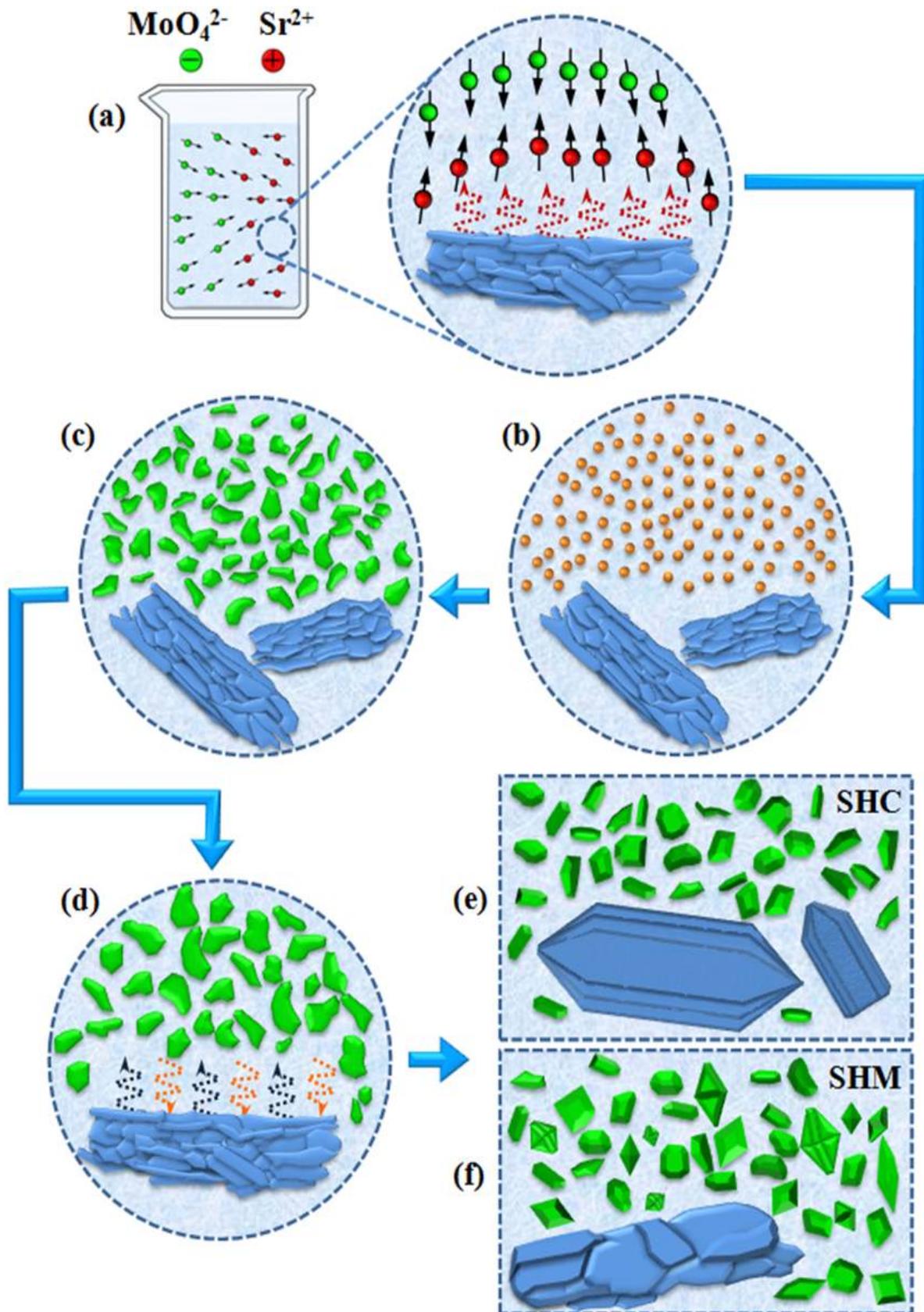


FIGURA 4.36 - Representação esquemática do mecanismo de crescimento para o SrMoO_4 sintetizado com SrCO_3 pelo método de CP e processado sob condições hidrotérmicas (SHC e SHM).

Como descrito anteriormente na introdução deste trabalho, os processos de transferência de energia térmica governam os experimentos no SHC. Até que a condição de equilíbrio térmico fosse alcançada, eventuais ciclos de convecção surgiram no interior da solução [101-103]. Todos estes efeitos causam a agitação do meio reacional, favorecendo o mecanismo de dissolução dos cristais por meio de choques (partícula-partícula, molécula de água-partícula). Durante a recristalização, além do surgimento de novos cristais, a lenta cinética de cristalização causou um crescimento mais brando das morfologias. Consequentemente estas coalescem, exibindo faces cristalograficamente distintas, como uma resposta as diferenças na energia de superfície. Por causa destes mecanismos, as microestruturas de SrCO_3 evoluíram de formatos como “bastões” (CP) para “lápiz” (SHC). Por outro lado, os microcristais de SrMoO_4 simplesmente cresceram, mantendo as suas mesmas características de não uniformidade e de anisotropia em suas formas (Figura 4.36(e)).

Os processamentos hidrotérmicos realizados sob a influência de MO demonstraram algumas mudanças no comportamento morfológico. Analisando individualmente os microcristais de SrCO_3 , supõe-se que houve um crescimento abrupto e descontrolado desta fase pela radiação de MO (Figuras 4.34(a) e (b)). Resumidamente em nosso modelo, a energia de MO acelerou os competitivos eventos de dissolução e recristalização, bem como, a velocidade de coalescência. Fato este que resultou em irregularidades e/ou defeitos nestes microcristais. Todavia, estes mesmos mecanismos podem ter sido os agentes responsáveis pelo crescimento das formas de SrMoO_4 , principalmente daquelas com características “bipiramidais” (Figura 4.36(f)).

4.7.3 - Fase de SrMoO₄ Preparada com Cloreto de Estrôncio

As Figuras de 4.37 a 4.39 ilustram as micrografias de FEG-SEM dos pós de SrMoO₄ obtidos pelos métodos de CP, SHC e SHM, usando o precursor de SrCl₂.

Nas micrografias de FEG-SEM ilustradas nas Figuras 4.37(a) a (c), visualiza-se um grande conjunto de microcristais de SrMoO₄ com aspectos morfológicos idênticos a “flores”. Comparando-se estas mesmas superestruturas produzidas tanto com SrCl₂ quanto com Sr(CH₃CO₂)₂ (Figuras 4.28(a) e (b)) pela CP, distingui-se que há diferenças entre as mesmas, especialmente, os grupos de partículas que constituem as “pétalas” destes microcristais. A formação e o crescimento destas formas não procedem da mesma maneira ao longo das direções cristalográficas. Esta análise simplesmente aponta a influência do precursor de partida na conformação final dos microcristais.

LIU *et al* [224] reportaram a formação destas espécies de cristais como “flor” para a fase de BaWO₄, empregando um método baseado na dissolução de sais em meios orgânicos. Para estes autores, o passo inicial para a origem desta morfologia foi o acúmulo ou empilhamento de estruturas “bipiramidais” previamente formadas, os quais permanecem fortemente unidas no produto final.

Em termos de cinética de crescimento via condições de tratamento hidrotérmico (SHC e SHM), visivelmente encontra-se a presença de novos microcristais para o SrMoO₄ preparado a partir de SrCl₂, tais como: “espiga de milho” e “halteres” (Figuras de 4.38(a) a (c) e Figuras de 4.39(a) a (c)). Tudo isso vem consolidar a idéia da existência de uma possível etapa de dissolução e recristalização entre as partículas. Em nosso caso, o efeito conjunto entre pressão e temperatura destes sistemas fechados propiciou uma separação das estruturas como “pétalas”, as quais passaram a crescer individualmente durante todo o período de processamento.

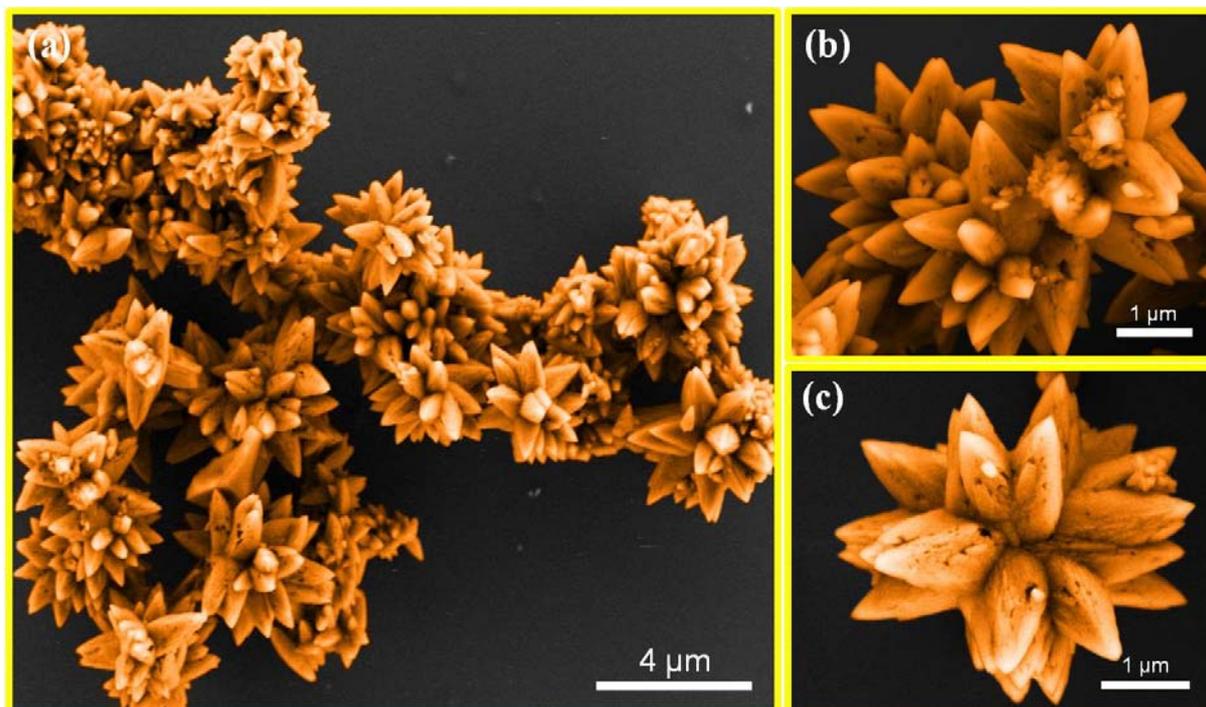


FIGURA 4.37 - (a) Micrografia de FEG-SEM em baixa ampliação do SrMoO_4 sintetizado com SrCl_2 pelo método de CP; (b) e (c) micrografias de FEG-SEM dos microcristais de SrMoO_4 com formato de flor (laranja).

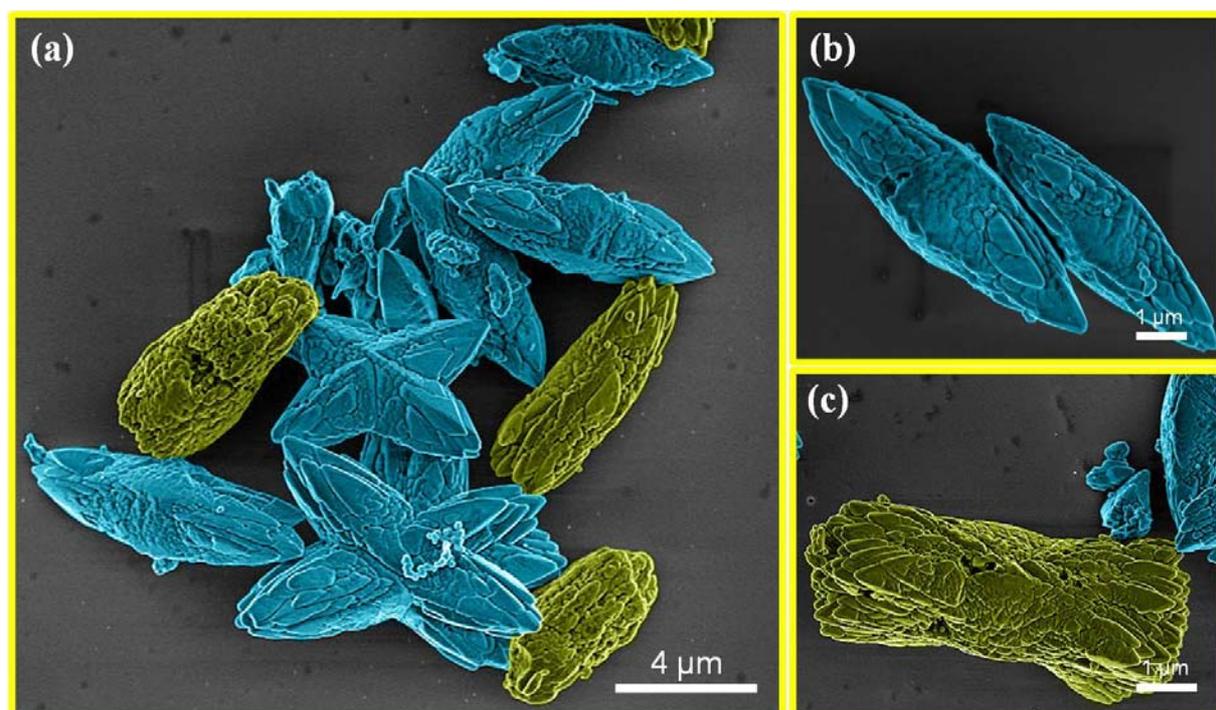


FIGURA 4.38 - (a) Micrografia de FEG-SEM em baixa ampliação do SrMoO_4 sintetizado com SrCl_2 pelo método de CP e processado em seguida no SHC; (b) micrografia de FEG-SEM ilustrando as microestruturas como “espiga de milho”; (c) micrografia dos microcristais com aspecto de “halter”.

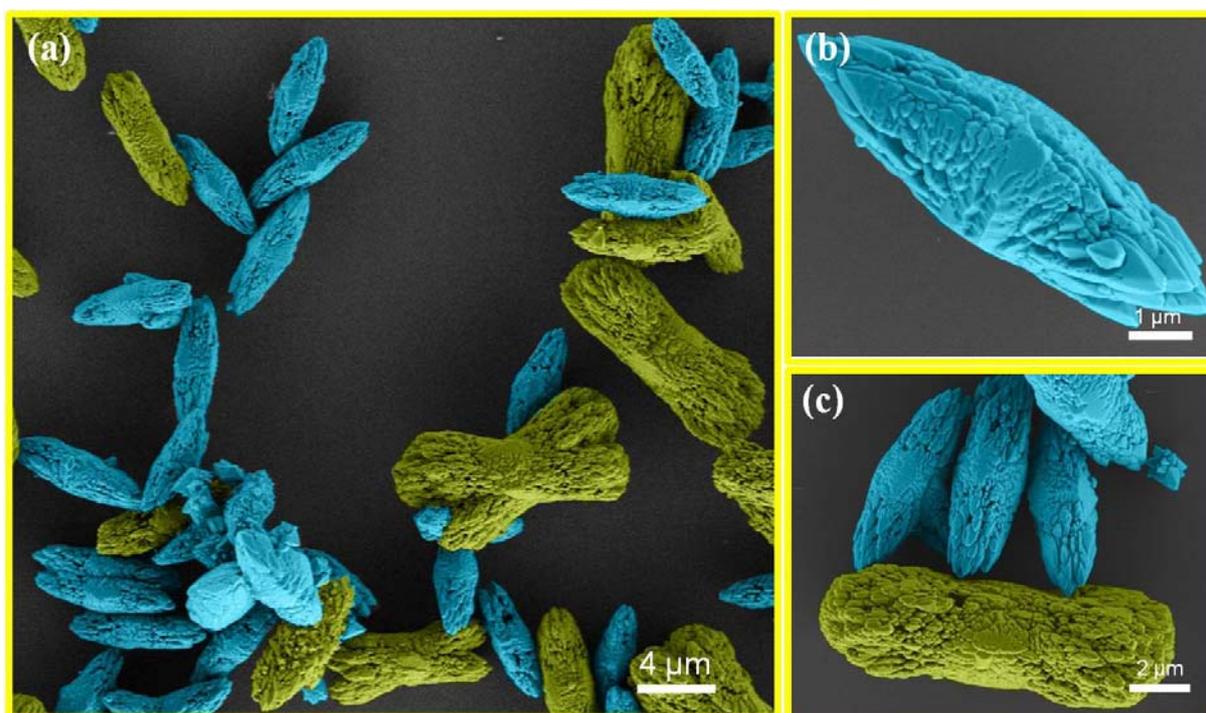


FIGURA 4.39 - (a) Micrografia de FEG-SEM em baixa ampliação do SrMoO_4 sintetizado com SrCl_2 pelo método de CP e processado em seguida no SHM; (b) micrografia de FEG-SEM ilustrando as microestruturas do tipo “espiga de milho” (azul); (c) ampliação dos microcristais de SrMoO_4 , em que é evidenciado as formas do tipo “grão de arroz” (azul) e como “halter”.

Uma observação importante é quanto às formas do tipo “halter”, em que foram presenciadas diferenças em suas características morfológicas de um aparato para outro (SHC e SHM) (Figuras 4.38(c) e 4.39(c)). Se avaliarmos detalhadamente as bordas destes “halteres”, verifica-se que aquelas originadas no SHC são constituídas por partículas maiores do que as encontradas no SHM. As condições particulares de transferência de energia térmica dentro destes equipamentos hidrotérmicos e as variações nas taxas de crescimento das faces do sólido, ocasionaram tais alterações no término da conformação das partículas.

Na literatura existem muitas suposições e contradições com relação aos trabalhos publicados sobre os mecanismos de formação e crescimento de superestruturas semelhantes a “halter”. Por exemplo, CHEN *et al* [41] explicaram que depois da nucleação, as partículas de SrMoO_4 crescem eventualmente como “bastões elípticos” (configuração de menor energia) e passam a evoluir para outros formatos, tais como: “amendoins”, “halteres”,

“pêssegos” e “esférulas”. Para eles, a ausência de surfactantes no meio aquoso e as interações entre as partículas implicaram em um crescimento governado por AO.

Fundamentado nesta mesma idéia, WU *et al* [169] sintetizaram microcristais de BaMoO₄ por meio de um simples método de mineralização aquoso. De acordo com estes pesquisadores, quando o pH da solução foi mantido entre 6-7, aconteceu a formação de estruturas com aspecto de “casulo”, bastante semelhantes aos “halteres”. O crescimento destas superestruturas é proveniente de uma auto-organização de pequenas partículas em orientações cristalograficamente comuns (AO).

CHEN *et al* [225] investigaram os efeitos de alguns parâmetros experimentais da rota de microemulsão nos processos de formação e crescimento de nanocristais de CaWO₄ e SrWO₄. Como a reação foi realizada na presença de compostos orgânicos (*n*-butano, *n*-octano e CTAB), as nanopartículas obtidas eram núcleos inorgânicos (CaWO₄) revestidos por camadas externas de surfactante. Assim, estas nanopartículas atuavam como pequenos “blocos” que se auto-montavam por meio de interações com os surfactantes, resultando em microcristais parecidos como “halteres”. Por último, o processo de crescimento clássico por OR era favorecido em tempos prolongados de síntese.

Ao contrário dos demais trabalhos, RYU *et al* [226] propuseram um mecanismo de crescimento fractal para os cristais de SrWO₄ sintetizados por microemulsão. Resumidamente, os resultados desta pesquisa mostraram um progresso morfológico à medida que se aumentava a concentração de íons Sr²⁺ e WO₄²⁻ na solução, passando de “bastões” para “esferas”. Para as microestruturas como “amendoim” e “halter” (morfologias intermediárias), os autores explicaram que estas formas são provenientes de múltiplas ramificações que ocorrem inicialmente nas bordas dos “bastões”.

Na Figura 4.40 está ilustrado um mecanismo de crescimento, o qual foi proposto para explicar a origem dos microcristais de SrMoO_4 preparados a partir de SrCl_2 pelos métodos de CP, SHC e SHM.

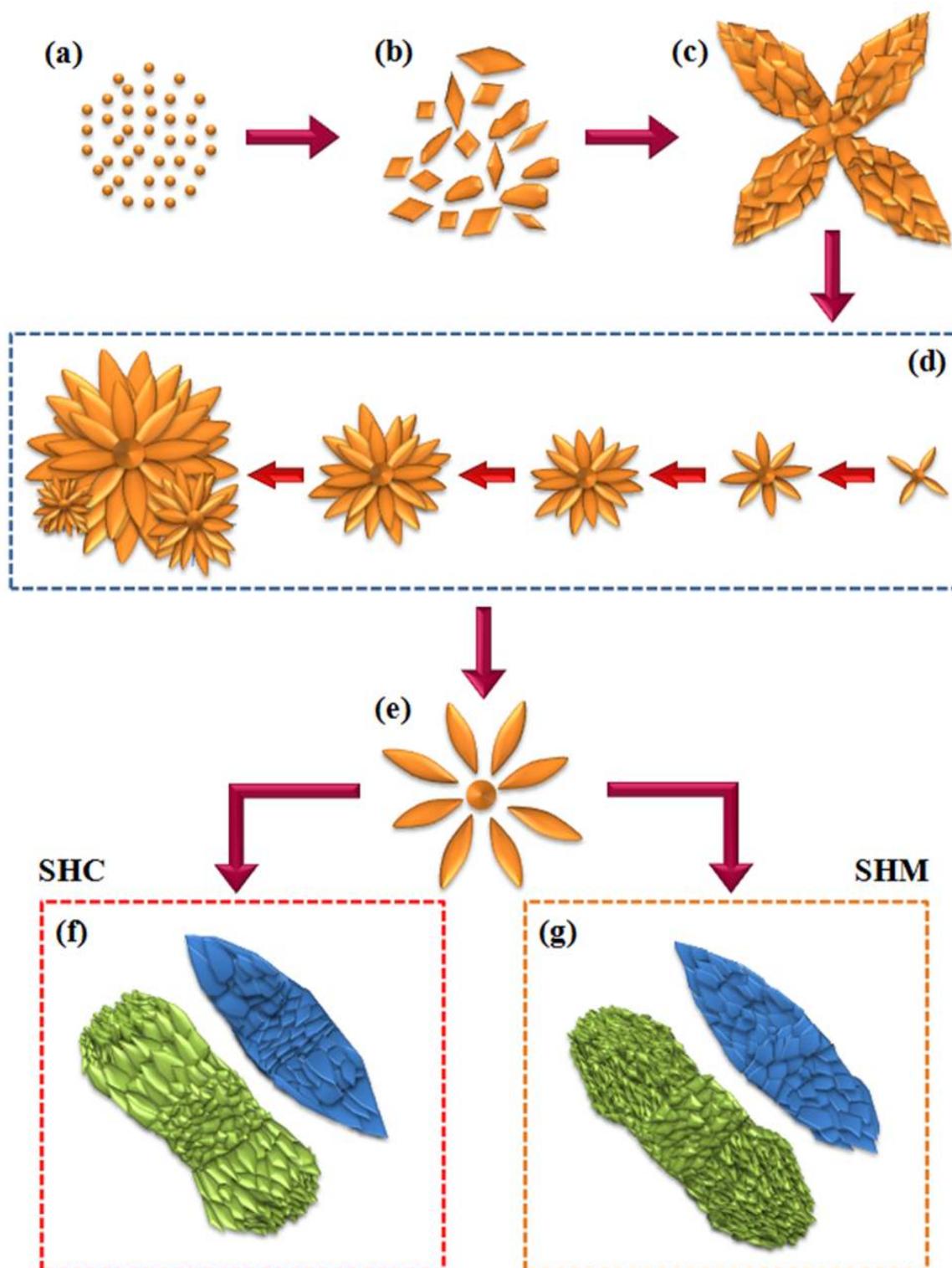


FIGURA 4.40 - Representação esquemática do mecanismo de crescimento para o SrMoO_4 sintetizado com SrCl_2 pelo método de CP e processado sob condições hidrotérmicas (SHC e SHM).

Da mesma maneira como foi explicado para os outros mecanismos de crescimento, depois dos eventos de interação entre os íons de Sr^{2+} e WO_4^{2-} , núcleos começaram a surgir dentro da solução (Figura 4.40(a)). Em um próximo passo, devido à nucleação heterogênea, iniciou-se a formação e o crescimento de nanopartículas irregulares (Figura 4.40(b)). Para a origem dos cristais com aparência de “flores” temos duas suposições. Na primeira, as nanopartículas foram se aglomerando aleatoriamente e se reorientando de um modo orientado (AO) para formar os grandes cristais como “pétalas” (espécies de “bastões elípticos”). Em seguida, estas morfologias foram se unindo a outras semelhantes até resultarem nas superestruturas finais com características de “flor”. Na segunda, acredita-se que a partir de um único centro de origem (por exemplo, núcleos primários) as nanopartículas não-uniformes começaram a se aglomerar por AO ao longo de direções cristalográficas compatíveis (Figura 4.40(c)). Deste modo, à medida que o tempo foi transcorrendo, mais “pétalas” foram surgindo até uma conformação como “flor” (Figura 4.40(d)). Esta idéia de AO entre as nanopartículas que compõem as “pétalas” surgiu por intermédio de observações referentes à organização das mesmas (micrografias de FEG-SEM da Figura 4.37(c)).

Em um próximo estágio, as soluções de CP foram encaminhadas para os sistemas hidrotérmicos (SHC e SHM). As condições estabelecidas nestes aparatos (140 °C/2 h) tornaram o ambiente propício para a separação das “pétalas” (Figura 4.40(e)), as quais passaram a coalescer, causando a presença de duas novas formas: “halter” e “espiga de milho” (Figuras 4.40(f) a (g)). Os cristais como “espiga de milho” são uma das etapas que antecedem a formação dos “halteres”. No SHC, como previamente explicado, as brandas condições de aquecimento favorecem um crescimento mais lento das partículas. Por isso, evidencia-se que em ambas as morfologias, as partículas encontradas nas extremidades (aspecto de triângulos imperfeitos) são maiores do que aquelas visualizadas na região central (arranjo de menor energia). Assim, à medida que

as partículas coalesceram, mais ramificadas tornaram-se as bordas (transição de “espiga de milho” para “halter”) (Figuras 4.40(f) e (g)). Em concordância com as pesquisas de CHEN *et al* [41] e WU *et al* [169], nós também pensamos em um crescimento destas superestruturas predominantemente por AO. Porém, ainda serão necessárias investigações futuras, especialmente com o auxílio de MET, para obter respostas mais completas.

Como comentado no texto, as MO potencializam os eventos de choques efetivos, bem como, os mecanismos de dissolução e recristalização de partículas. Também, estes dois fenômenos atuando conjuntamente no SHM, elevaram o número de partículas aglomeradas, algumas com alinhamentos cristalográficos comuns nas bordas dos “halteres” (regiões de menores energias de superfície).

4.7.4 - Fase de SrMoO₄ Preparada com Nitrato de Estrôncio

As Figuras de 4.41 a 4.43 ilustram as micrografias de FEG-SEM dos pós de SrMoO₄ obtidos pelos métodos de CP, SHC e SHM, usando o precursor de Sr(NO₃)₂.

Semelhante ao precursor de SrCl₂, constata-se na síntese de CP que os pós de SrMoO₄ preparados com Sr(NO₃)₂ promoveram o aparecimento de vários microcristais do tipo “flor” (Figuras 4.41(a) a (c)). No entanto, há um número maior de “pétalas” constituintes destas “flores”. Isto é um indício da existência de empilhamento ou de agrupamento entre estas formas morfológicas.

No tratamento hidrotérmico convencional, houve uma mudança no que se refere aos aspectos morfológicos. Neste conjunto de microcristais é evidente a presença de “flores” compostas essencialmente por superestruturas com características de “halter”. Nesta situação, pode ter acontecido algum evento de separação de “pétalas” anteriormente formadas pela reação de CP, promovendo o crescimento de “halteres” individuais (microcristais em amarelo nas Figuras 4.42(a) e (c)). Por outro lado, as poucas “pétalas” que

permaneceram ainda unidas passaram a se desenvolver sob uma forma morfológica mais complexa, análoga a uma combinação de “flor-halter” (microcristais em marrom nas Figuras 4.42(a) e (b)).

Quando as suspensões foram submetidas ao processamento hidrotérmico em presença de MO, evidenciou-se um comportamento morfológico do SrMoO_4 bastante parecido com aqueles do SrCl_2 nos SHC e SHM. Tipicamente, todo este sistema particulado é composto de microestruturas com características de “espiga de milho” e “halter” (Figuras 4.43(a) a (c)). As formas do tipo “espiga de milho” são equivalentes as anteriormente visualizadas nas micrografias de FEG-SEM. A principal diferença está nos “halteres”, cujos corpos centrais destes microcristais apresentaram um ligeiro aumento de tamanho em relação as suas extremidades. Característica essa muito distinta da encontrada nos “halteres” do SHC (Figura 4.42(c)).

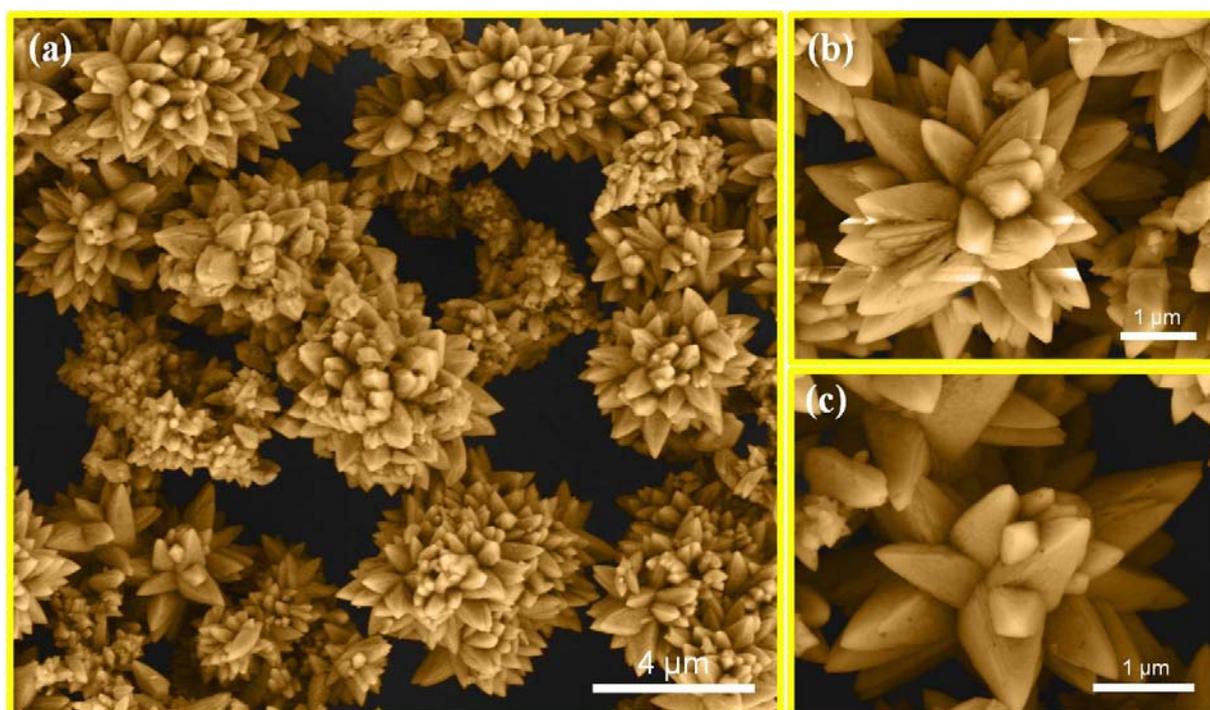


FIGURA 4.41 - (a) Micrografia de FEG-SEM em baixa ampliação do SrMoO_4 sintetizado com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ pelo método de CP; (b) e (c) micrografias de FEG-SEM das microestruturas de SrMoO_4 com formato de “flor” (laranja).

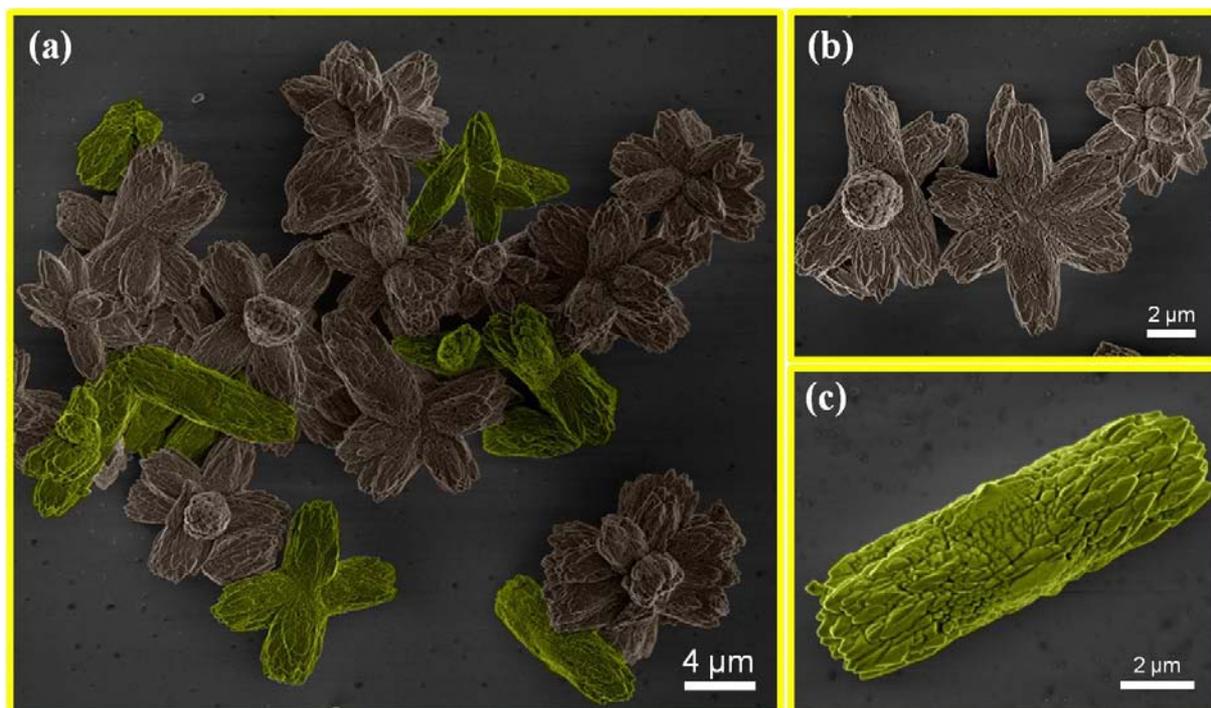


FIGURA 4.42 - (a) Micrografia de FEG-SEM em baixa ampliação do SrMoO_4 sintetizado com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ pelo método de CP e processado em seguida no SHC; (b) micrografia de FEG-SEM ilustrando as microestruturas do tipo “flor-halter”; (c) micrografia dos microcristais com aspecto de “halter”.

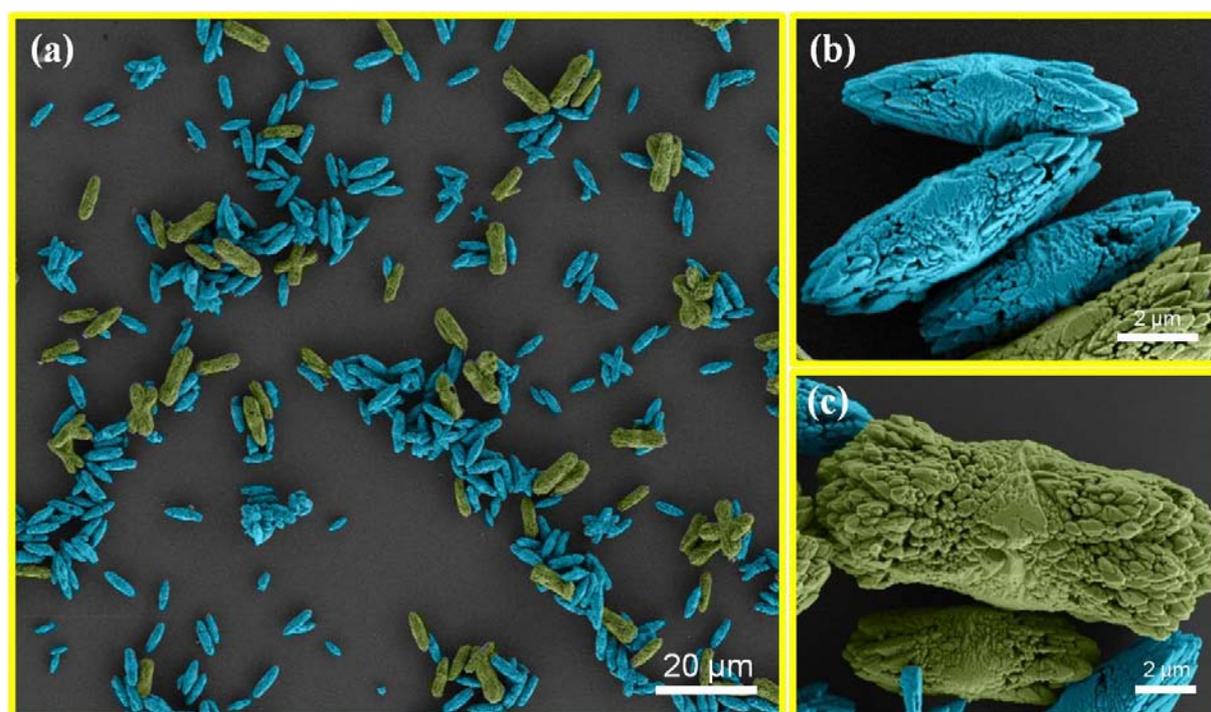


FIGURA 4.43 - (a) Micrografia de FEG-SEM em baixa ampliação do SrMoO_4 sintetizado com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ pelo método de CP e processado em seguida no SHM; (b) micrografias de FEG-SEM ilustrando as microestruturas do tipo “grão de arroz” (azul); (c) ampliação dos microcristais de SrMoO_4 como “halter”.

Na Figura 4.44 está ilustrado uma representação esquemática de um mecanismo de formação e crescimento de microcristais de SrMoO_4 , os quais foram preparados com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ pelos métodos de CP, SHC e SHM.

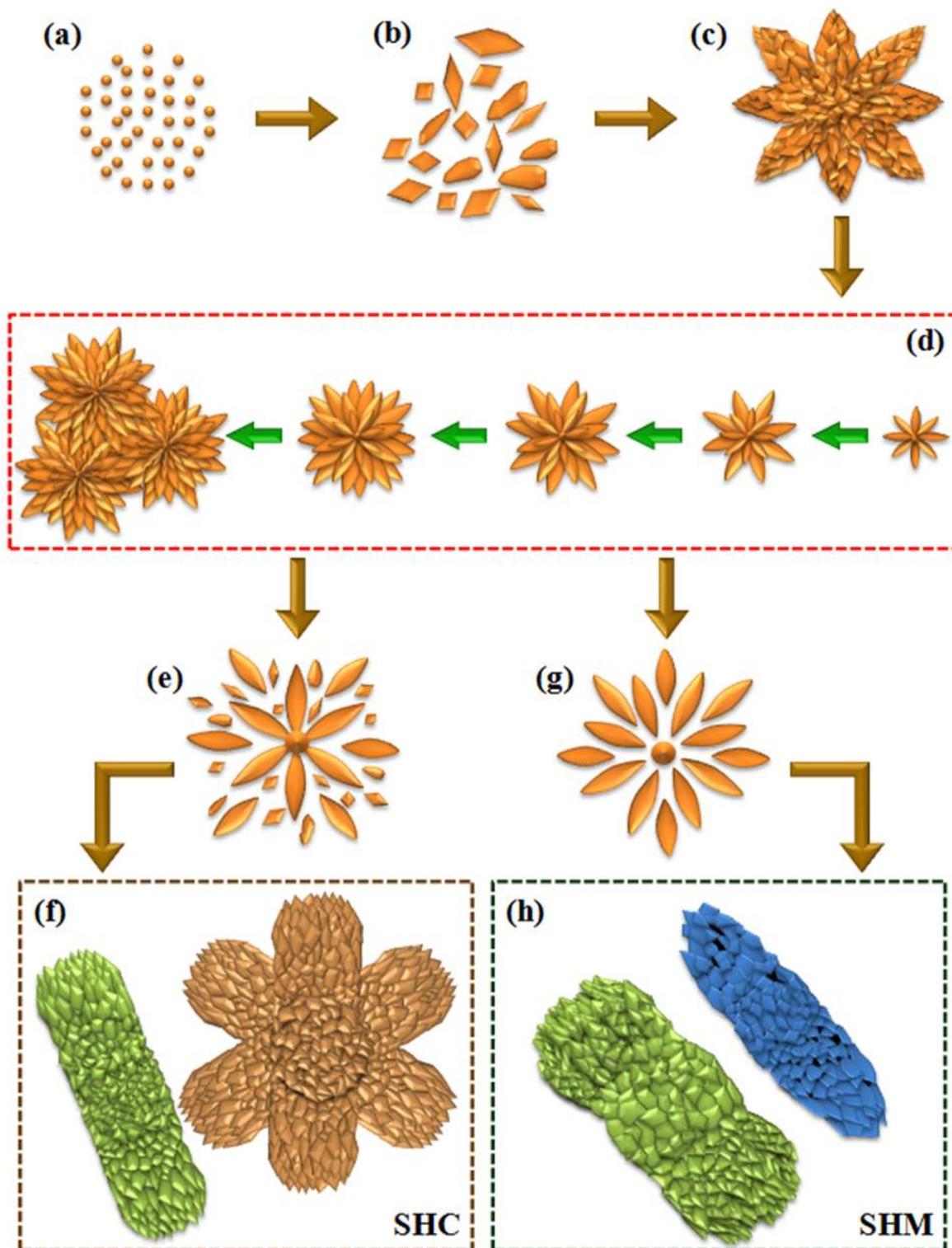


FIGURA 4.44 - Representação esquemática do mecanismo de crescimento para o SrMoO_4 sintetizado com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ pelo método de CP e processado sob condições hidrotérmicas (SHC e SHM).

Da mesma maneira que foi discutido para os demais mecanismos, os estágios de nucleação promoveram o crescimento de nanopartículas primárias não-uniformes (Figuras 4.44(a) e (b)). Baseado nas mesmas argumentações para o SrCl_2 na CP, atribuí-se o aparecimento das formas de “flor” pela junção de várias “pétalas” (microcristais semelhantes a “bastões elípticos”) ou pelo efeito de aglomeração mútua de inúmeras nanopartículas, controladas por AO, tendo somente um centro de crescimento em comum (ponto de partida) (Figura 4.44(c)). Por causa de um destes fenômenos, aos poucos as “flores” foram se desenvolvendo, apresentando cada vez mais, um número maior de “pétalas” em distintas direções cristalográficas em função de sua origem. Em adição, durante o transcorrer deste estágio de crescimento, pode ter acontecido simultaneamente um agrupamento entre microcristais como “flor” (Figura 4.44(d)). Como ilustrado na Figura 4.41(c), as “pétalas” tem uma baixa rugosidade superficial, sugerindo que após a organização por AO, o crescimento clássico por OR predominou no arranjo morfológico final.

No SHC, as variáveis termodinâmicas (pressão e temperatura) podem ter auxiliado no desprendimento de algumas “pétalas” (Figura 4.44(e)). Nesta situação, estas microestruturas começaram a coalescer e a exibir uma espécie de ramificação entre as partículas localizadas em suas extremidades, resultando nos primeiros cristais com características de “halter” (Figura 4.44(f)). Outro ponto chave para a evolução desta morfologia é o mecanismo de dissolução e recristalização. As nanopartículas formadas por este fenômeno se aglomeraram em regiões de baixa energia superficial nestas microestruturas, principalmente nas bordas, passando então a crescer. Pressupõem-se que estes mesmos mecanismos também atuaram nas “pétalas” que permaneceram ainda unidas, proporcionando desta vez, o surgimento de morfologias como “flor-halter” (Figura 4.44(f)).

No tratamento hidrotérmico com MO foi detectado a existências de microcristais como “espiga de milho” e “halter”. Por isso, é possível concluir

que no SHM ocorreu uma completa separação das “pétalas” que compunham as “flores” pré-obtidas na reação de CP (Figura 4.44(g)). Em um estágio inicial, as MO proporcionaram um rápido aquecimento do ambiente aquoso, acelerando o crescimento das partículas, o que causou o aparecimento das microestruturas como “espiga de milho”. Em uma etapa subsequente, estas microestruturas cresceram e evoluíram para “halteres” (Figura 4.44(h)). Estas morfologias são um pouco distintas das encontradas no SHC (Figuras 4.42(c) e 4.43(c)), em que as partículas provenientes da dissolução e recristalização passaram a se concentrar nas áreas centrais destes cristais por meio de AO.

Verificando detalhadamente todas as morfologias encontradas com todos os precursores de Sr, nota-se que tanto os sais como os métodos, influenciaram de certo modo no produto final. Outros fatores que provavelmente contribuíram no processo de formação e de crescimento das microestruturas são: solubilidade, organização dos átomos, forças de ligação dos reagentes de Sr. Estes podem ter influências diretas na conformação e organização dos primeiros clusters de $[\text{SrO}_8]$ e $[\text{MoO}_4]$ em solução.

Além disso, com relação às técnicas hidrotérmicas, idealiza-se a existência de um mecanismo de dissolução e recristalização. Este fenômeno pode ser controlado pelo funcionamento específico de cada um dos equipamentos SHC e SHM. No SHC, a cinética de formação e crescimento morfológico é lenta por causa dos processos de condução térmica. Por sua vez, no SHM, as colisões entre partículas são mais efetivas e o aquecimento é mais abrupto. Como comentado anteriormente, neste tipo de aparato experimental as modificações nos arranjos dos cristais podem ser decorrentes de suas propriedades físicas e também do meio líquido em que se encontram, tais como: perda dielétrica ($tg \delta$), profundidade de propagação (D) e tempo de relaxação (τ). Estes com certeza irão refletir especificamente, na conversão de energia de MO para térmica.

4.8 - Análises de Área Superficial

Nas análises anteriores de FEG-SEM foi identificado em algumas morfologias a presença de pequenos espaços vazios, mais precisamente, nas áreas em que ocorreram a junção e o crescimento entre partículas não-uniformes. Com o intuito de extrair estas informações, as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 foram empregadas para tal propósito. Além disso, esta metodologia permitiu estimar a área de superfície específica (S) dos microcristais reportados neste trabalho, buscando com isso, investigar se os mesmos têm potencial para futuras aplicações científicas na área de fotocatalise. De acordo com a literatura [227], a eficiência da atividade fotocatalítica de um material depende das seguintes características: tipo de estrutura, grau de cristalinidade, área superficial e tamanho de partícula.

4.8.1 - Isotermas de Absorção

Os métodos mais empregados para a determinação de S e/ou da estrutura porosa de um sólido baseiam-se na quantidade de adsorvato necessária para recobrir este com uma monocamada superficial. Como os adsorvatos comumente são gases, tornando-se indispensável à compreensão dos fenômenos de interação gás/sólido nos processos de adsorção. Quando um material é exposto a um gás ou vapor em um sistema fechado à temperatura constante, este passa a adsorver o gás, aumentando a sua massa e reduzindo a pressão do gás. Em um determinado período, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um comportamento constante [228,229].

A ciência [230,231] classifica os processos de adsorção como de natureza física ou química, dependendo do tipo de força de interação envolvida. Na adsorção física ou fisissorção, a interação entre as moléculas do adsorvato e os átomos da superfície do adsorvente é causada por forças de van der Waals ou eletrostáticas. Por sua vez, a adsorção química ou quimissorção envolve as

interações específicas entre o adsorvente e o adsorvato pela formação de ligações químicas (normalmente covalentes).

No que diz respeito às isotermas de adsorção, essas são utilizadas para estimar a porosidade (geometria, distribuição) e/ou as regiões vazias de um sólido. Praticamente, todos os perfis de isotermas encontrados até hoje, derivam das cinco primeiras classificadas por BRUNAUER *et al* [232] e de uma sexta evidenciada por GREGG e SING [233]. Na Figura 4.45 estão ilustrados todos estes tipos de isotermas.

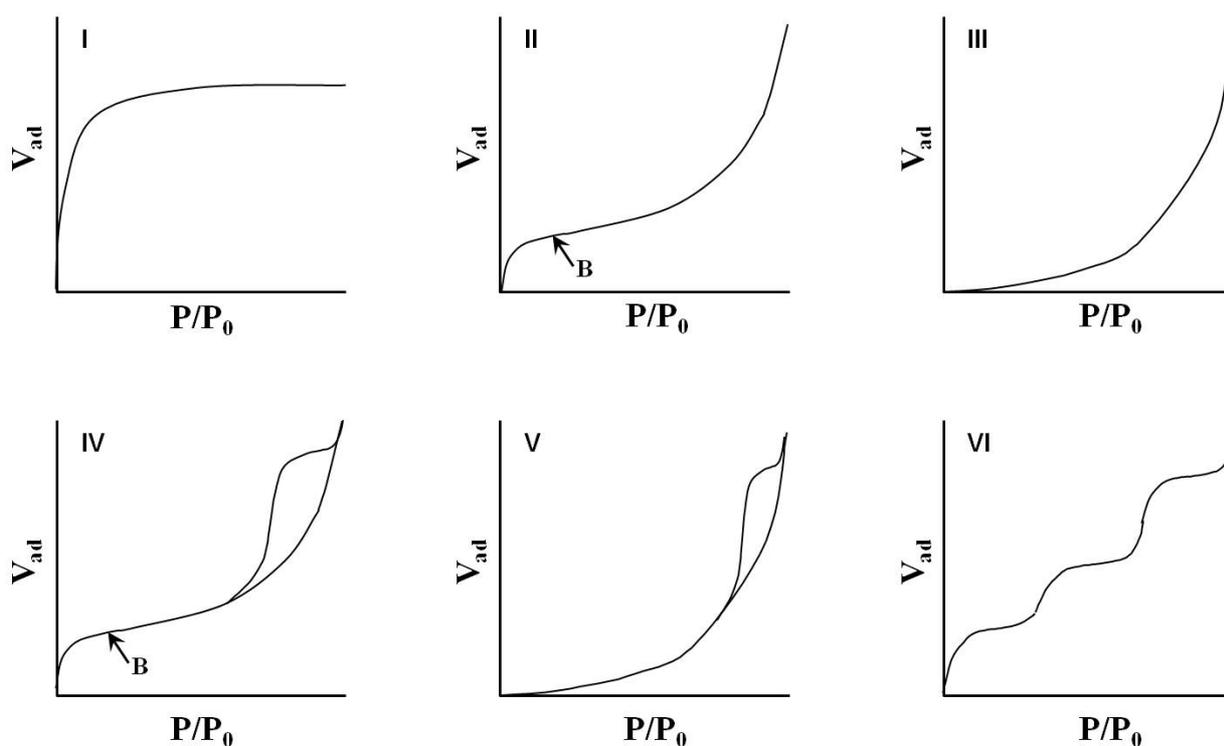


FIGURA 4.45 - Representação esquemática das seis possíveis isotermas de absorção em sólidos. Nas isotermas II e IV, o ponto B indica a pressão relativa onde ocorreu a formação da monocamada (Adaptado de [230,231,233]).

A isoterma I ou de Langmuir é comumente constatada em materiais com microporosidades (diâmetros (ϕ) $< 20 \text{ \AA}$). As isotermas do tipo II e III são observadas em sólidos contendo ou não macroporos ($\phi > 500 \text{ \AA}$). Na II, os materiais têm uma alta capacidade de adsorção, enquanto que na III ocorre justamente o contrário. As isotermas IV e V são típicas de sólidos com meso ($20 \text{ \AA} < \phi < 500 \text{ \AA}$) ou macroporosidades. A diferença entre as mesmas está na

capacidade de adsorção, a qual é maior na IV. Por último, a isoterma VI é obtida por intermédio da adsorção de um gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que é um caso muito raro de ser encontrado na maioria dos materiais [228,230,234].

Particularmente, em ambos os gráficos IV e V, as etapas de adsorção e dessorção seguem caminhos diferentes, resultando em uma espécie de histerese. A existência de uma histerese implica em um fenômeno de condensação do gás (adsorvato) dentro dos poros durante a adsorção, ou seja, regiões estas onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre as moléculas. Na dessorção, o líquido contido nos poros entra em estado de evaporação com a redução da pressão. A princípio, quanto mais pronunciada for a histerese em uma isoterma, maior será a dispersão no tamanho de poros [228]. Ainda nestes mesmos gráficos, existe um ponto chamado de B, o qual indica a pressão relativa em que a monocamada foi completamente formada [233].

Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) [230,235], as curvas de histerese estão classificadas em quatro tipos (designadas de H1 até H4), de acordo com o formato do poro do adsorvente (Figura 4.46). As curvas com aspecto H1 são frequentemente encontradas em materiais contendo poros de geometrias cilíndricas ou formadas por partículas esferoidais de tamanho quase uniforme. Os sólidos que possuem poros semelhantes a “frascos de tinta” tendem a exibir uma curva como a H2. As curvas H3 e H4 são evidenciadas em materiais adsorventes constituídos por partículas como “placas” ou contendo poros com formas similares a “fendas” ou “rachaduras”.

Na Figura 4.47 tem-se uma isoterma típica de SrMoO_4 obtido com $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ pela reação de CP, ilustrando as regiões envolvidas nas etapas de adsorção. Estas mesmas etapas estão representadas para uma morfologia fictícia (geometria “bipiramidal”), a qual é encontrada em molibdatos e tungstatos.

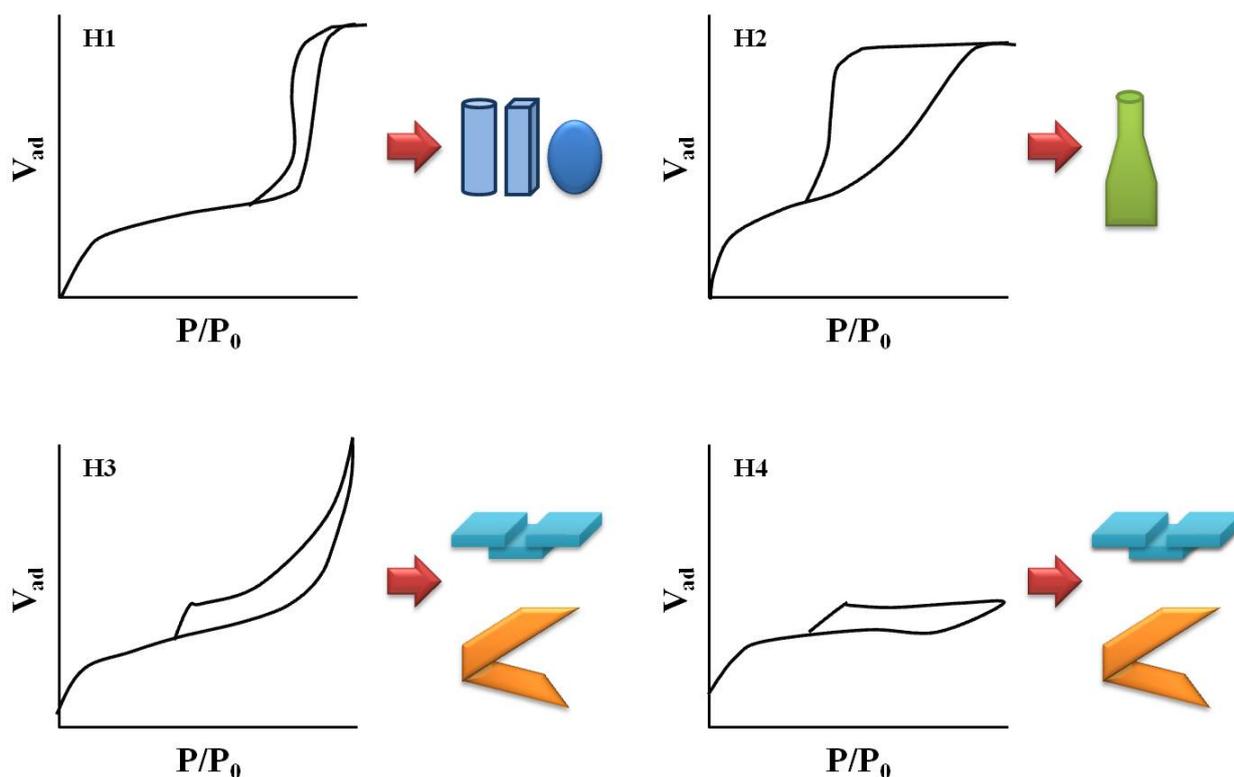


FIGURA 4.46 - Representação esquemática das quatro curvas de histerese classificadas pela IUPAC. (Adaptado de [230,235]).

Uma das vantagens das técnicas de adsorção está na eficiência em determinar a geometria e a distribuição de poros em materiais adsorvedores. Apesar disso, como detectado nas micrografias de FEG, as distintas morfologias exibidas pelo SrMoO_4 com o uso dos mais variados precursores de Sr, não resultaram em sólidos com estruturas porosas. No entanto, é possível identificar que em algumas microestruturas (por exemplo, “espiga de milho”, “halter”, “flor-halter”) há pequenos espaços vazios decorrentes da aglomeração ou empilhamento de partículas irregulares durante os processos de formação e crescimento. Sendo assim, suspeita-se que os estágios de adsorção e dessorção de N_2 nas morfologias de SrMoO_4 sejam muito semelhantes ao caso ilustrado na Figura 4.47.

As Figuras de 4.48 a 4.51 ilustram as isotermas de adsorção/dessorção das amostras de SrMoO_4 preparadas com diferentes precursores de Sr, usando os métodos de CP, SHC e SHM.

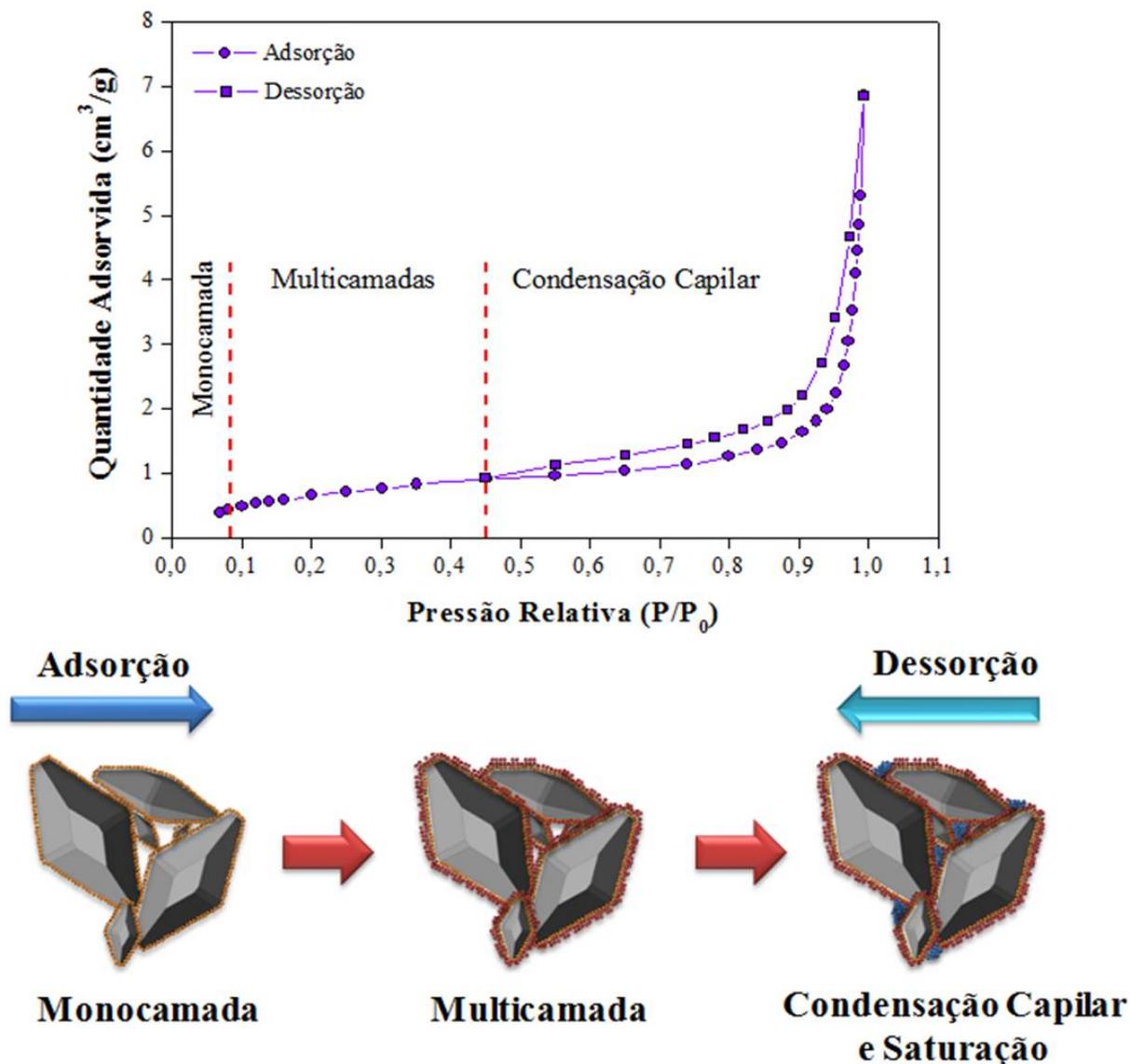


FIGURA 4.47 - Representação esquemática das etapas envolvidas em uma isoterma de adsorção.

Independente do reagente de Sr ou da técnica de síntese empregada, identifica-se nestas figuras que todas as isotermas têm um aspecto característico do tipo IV com perfil de histerese H3 (Figuras 4.45 e 4.46). Somente com estes dados, conclui-se que o SrMoO_4 tem uma tendência a exibir morfologias compostas de lacunas ou áreas vazias (equivalentes a meso ou macroporos), parecidas a “fendas” ou “rachaduras”.

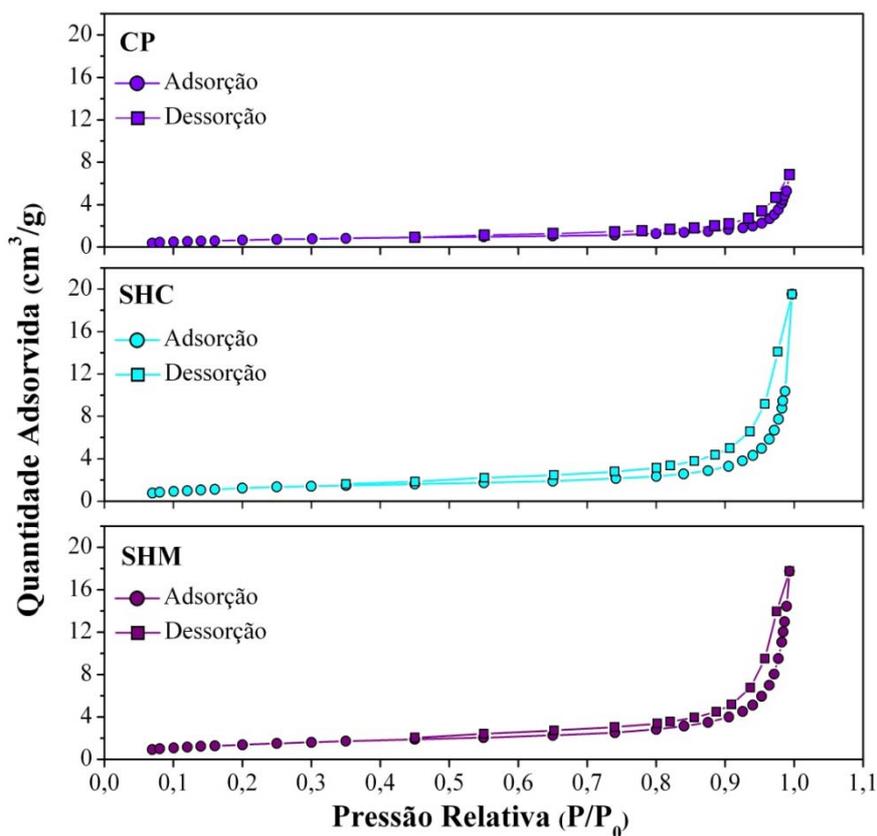


FIGURA 4.48 - Isothermas de adsorção/dessorção das amostras de SrMoO₄ formadas com Sr(CH₃CO₂)₂ pelos métodos de CP, SHC e SHM.

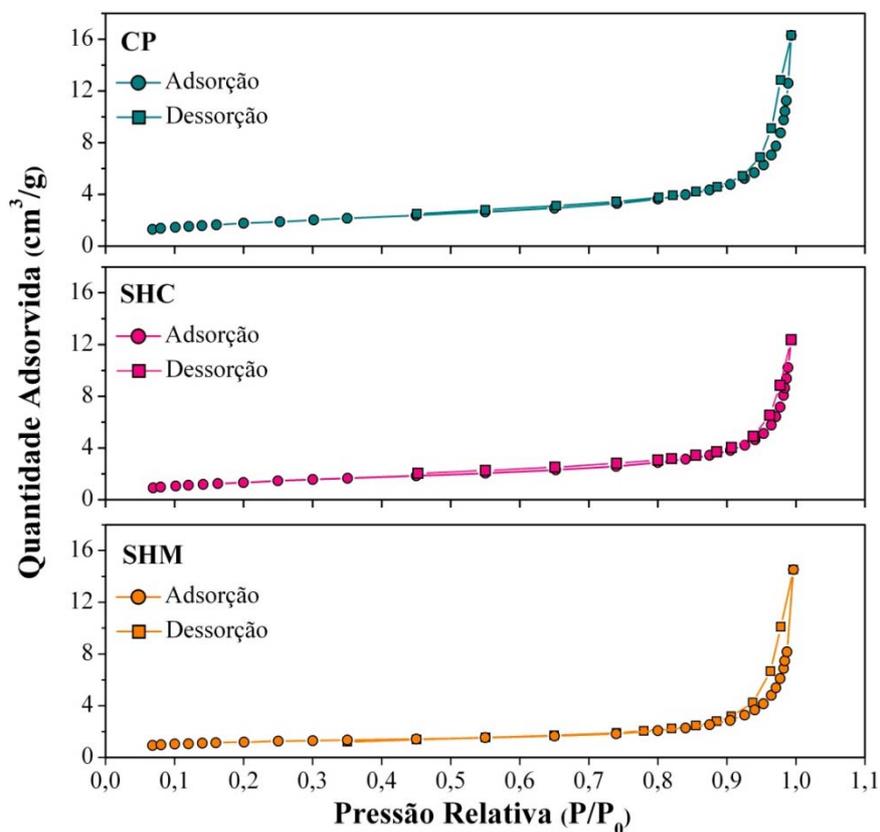


FIGURA 4.49 - Isothermas de adsorção/dessorção das amostras de SrMoO₄ formadas com SrCO₃ pelos métodos de CP, SHC e SHM.

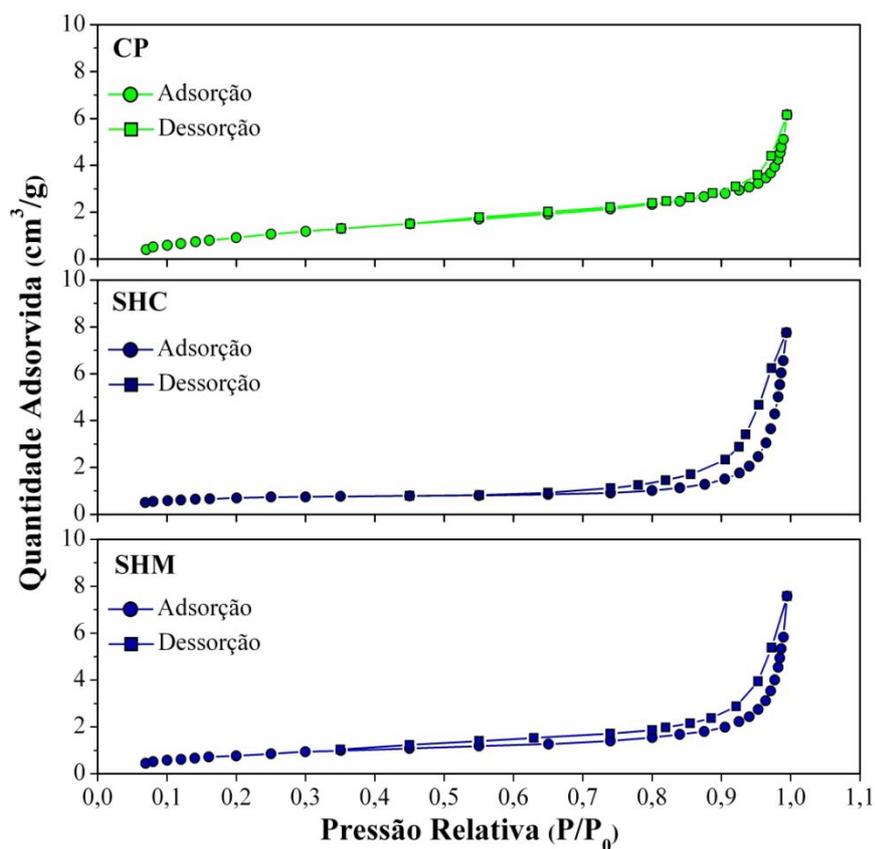


FIGURA 4.50 - Isothermas de adsorção/dessorção das amostras de SrMoO₄ formadas com SrCl₂ pelos métodos de CP, SHC e SHM.

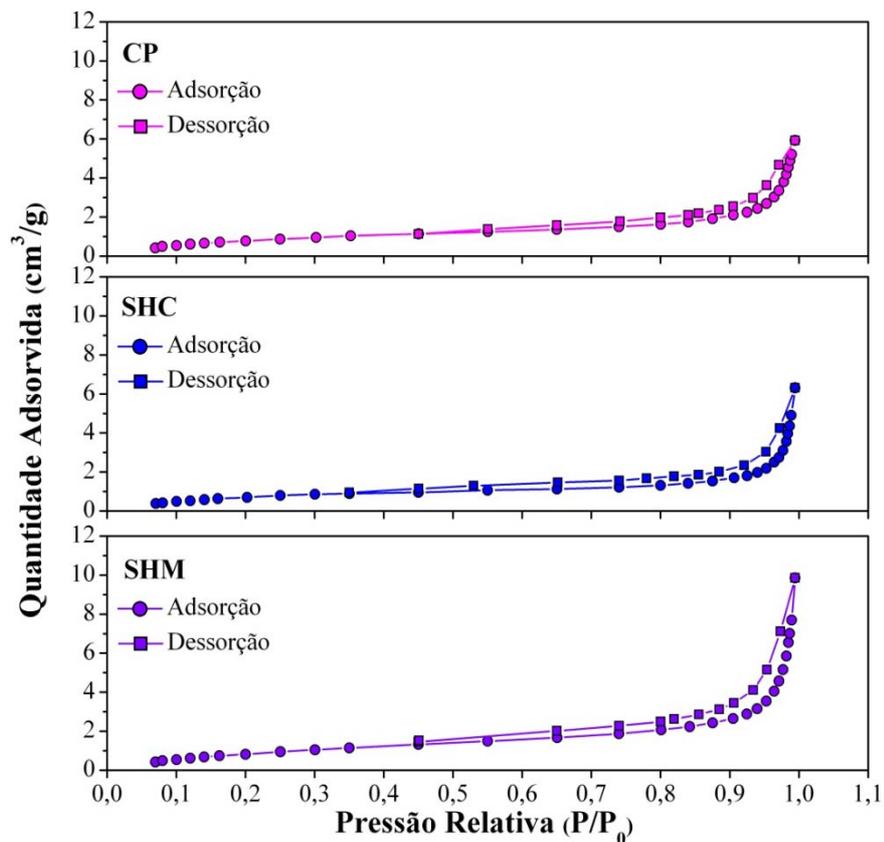


FIGURA 4.51 - Isothermas de adsorção/dessorção das amostras de SrMoO₄ formadas com Sr(NO₃)₂ pelos métodos de CP, SHC e SHM.

Quando foi usado o $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (Figura 4.48), constata-se que a fase de SrMoO_4 obtida por CP apresentou a menor quantidade adsorvida de gás. Porém, como o sistema é polidisperso e composto de três morfologias distintas (“repolho”, “flor” ou “grão de arroz”) (Figura 4.28), é difícil atribuir à causa deste comportamento a apenas uma das superestruturas específicas. A pequena histerese indica apenas uma baixa contribuição ou dispersão de áreas vazias. Por outro lado, os tratamentos hidrotérmicos (SHC e SHM) promoveram um aumento considerável na quantidade de N_2 adsorvida. A causa disso tudo é proveniente do crescimento descontrolado dos microcristais como “repolho”, onde pequenos espaços (defeitos como “fendas”) foram criados durante as junções entre partículas (Figuras 4.29 e 4.30).

Para o SrMoO_4 preparado com SrCO_3 , nota-se que a maior adsorção foi encontrada para os pós obtidos na CP (Figura 4.49). Anteriormente, as micrografias de FEG-SEM revelaram que este método de síntese resultou em uma quantidade superior de SrCO_3 quando comparado as amostras submetidas ao processamento hidrotérmico (Figuras de 4.32 a 4.34). Partindo desta idéia, acredita-se que a fase de SrCO_3 tem um maior grau de adsorção do que as estruturas de SrMoO_4 . Baseado nestas mesmas micrografias, verifica-se que os microcristais desta scheelita apresentaram aspectos de “flocos” pela síntese de CP. O empilhamento destas morfologias pode ter causado o aparecimento de espaços entre as mesmas, formando algo semelhante as situações encontradas em materiais compostos por partículas como “placas” [236]. Estes espaços vazios atuam como sítios ativos para a adsorção de N_2 (condensação capilar), promovendo assim, o aparecimento de uma histerese durante o estágio de dessorção (evaporação capilar). Inclusive, este mesmo comportamento é evidenciado para as condições hidrotérmicas, em que as lacunas deixadas nas áreas de contato entre as partículas crescidas e facetadas podem ser tanto do tipo “placas” como “fendas”.

Com relação à fase de SrMoO_4 preparada com SrCl_2 foi observado que o comportamento das isotermas referentes as amostras submetidas aos processamentos hidrotérmicos são similares, diferenciando muito daquela verificada na CP (Figura 4.50). Conceitualmente, isto esteja intrinsecamente associado à característica morfológica, mais precisamente, a organização dos sítios vagos. Como foi revelado anteriormente, as microestruturas de SrMoO_4 na CP são parecidas a “flores”, enquanto que no SHC e SHM as mesmas exibiram formas de “espigas de milho” e “halteres” (Figuras de 4.37 a 4.39).

A influência das conformações morfológicas sobre o perfil das isotermas foi evidenciado também para o SrMoO_4 preparado com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Caso semelhante ao SrCl_2 , em que as maiores adsorções foram detectadas para os microcristais como “espiga de milho” e “halteres” (Figura 4.51).

Analisando todas as isotermas, percebe-se que a menor quantidade adsorvida de N_2 foi dos cristais como “flor”, talvez por causa de uma baixa reatividade superficial e/ou menor quantidade de lacunas. Outro ponto importante é o valor da pressão relativa onde acontece o fechamento das curvas de histerese, a qual apresentou alterações de uma morfologia para outra. Este fenômeno é atribuído a modificações nas geometrias das cavidades ou em suas distribuições ao longo do material [228].

4.8.2 - Método das Multicamadas de BET

O modelo de adsorção de gases por sólidos proposto por Brunauer, Emmett e Teller [183] leva em consideração a formação de multicamadas, ao contrário da isoterma de Langmuir (restrita apenas para monocamadas). Esta metodologia é fundamentada nas seguintes hipóteses [183, 233, 237-239]: (a) as considerações introduzidas por Langmuir podem ser utilizadas para cada camada adsorvida, (b) um número infinito de camadas pode ser formado quando $P = P_0$ e (c) no equilíbrio, as taxas de condensação e de evaporação serão equivalentes para cada monocamada.

Um dos aspectos fundamentais do método BET é que as suas equações correspondentes são válidas somente para a região linear das isotermas de adsorção ($0,05 < P/P_0 < 0,35$) [230,231]. A formulação comum da equação de BET é descrita como [183]:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \left[\frac{(C_{BET} - 1)}{V_m C_{BET}} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_m C_{BET}} \quad (4.1)$$

onde V (m^3/g) é o volume de gás adsorvido em uma pressão P , V_m (m^3/g) é o volume da monocamada, P (N/m^2) é a pressão, P_0 (N/m^2) é a pressão de saturação do gás e C_{BET} é a constante de BET.

Desta equação, se traçarmos um gráfico de $P/V(P_0 - P) \times P/P_0$ obteremos uma reta com coeficiente angular igual a $[(C_{BET} - 1)/V_m C_{BET}]$ e linear a $1/V_m C_{BET}$. A partir destes dados é possível determinar o valor de V_m e C_{BET} para o sólido que está sendo especificamente estudado. Na Figura 4.52 tem-se um exemplo deste tipo de gráfico para o SrMoO_4 preparado com $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ pela reação de CP.

Com relação à C_{BET} , esta apresenta freqüentemente valores situados entre 50 e 300 para ensaios de adsorção/dessorção realizados com N_2 na temperatura de $-195,85$ °C. Se a C_{BET} apresentar valores relativamente baixos (menores que 5), isto implica que a superfície do material apresenta uma baixa adsorção ou interação com N_2 durante a formação da primeira camada adsorvida.

Segundo a literatura [235], a área de superfície específica (S_{BET}) (m^2/g) de qualquer material pode ser determinada pela seguinte equação:

$$S_{BET} = n_m A_m N_A \quad (4.2)$$

ou

$$S_{BET} = \frac{V_m A_m N_A}{V_M} \times 10^{-20} \quad (4.3)$$

onde n_m (moles/g de adsorvente) quantidade de gás adsorvida para formar a monocamada, A_m ($\text{m}^2/\text{molécula}$) é a área média ocupada por uma molécula de adsorvato na monocamada, N_A é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas/mol) e V_M (m^3/mol) é o volume molar.

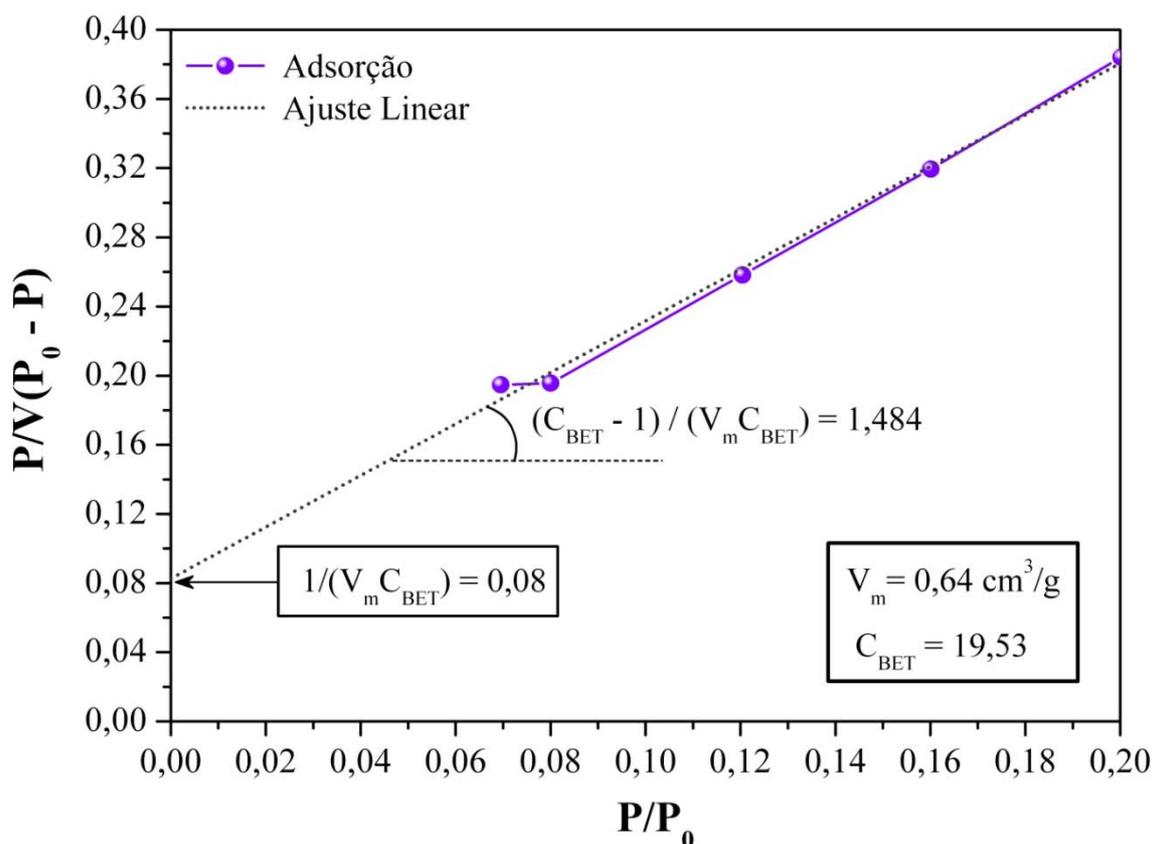


FIGURA 4.52 - Gráfico de $P/V(P_0 - P) \times P/P_0$ para a amostra de SrMoO_4 preparada com $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ pela reação de CP.

Quando o N_2 é usado como adsorvato, temos que: $A_m = 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ e $V_M = 22,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$. Substituindo estes dados na equação 4.3, teremos que:

$$S_{BET} = 4,35 V_m \times 10^6 (\text{m}^2/\text{g}) \quad (4.4)$$

onde $4,35 \text{ m}^2$ corresponde a área ocupada por 1 cm^3 de N_2 .

Os resultados obtidos pelo método de BET (C_{BET} , V_m e S_{BET}) mediante as equações 4.1 e 4.4 para os pós de $SrMoO_4$ preparados com diferentes precursores de Sr estão organizados na Tabela 4.12.

TABELA 4.12 - Resultados obtidos por meio das isotermas de BET para as fases de $SrMoO_4$ preparadas com diferentes sais de Sr.

Método	Precursor	Dados de BET		
		C_{BET}	$V_m (\times 10^{-6}) (m^3)$	$S_{BET} (m^2/g)$
CP	$Sr(CH_3CO_2)_2$	19,53	0,64	2,78
	$SrCO_3$	56,99	1,75	7,61
	$SrCl_2$	53,78	0,62	2,69
	$Sr(NO_3)_2$	12,03	0,75	3,26
SHC	$Sr(CH_3CO_2)_2$	21,00	1,19	5,17
	$SrCO_3$	34,03	1,47	6,35
	$SrCl_2$	7,10	1,17	5,08
	$Sr(NO_3)_2$	13,31	0,83	3,61
SHM	$Sr(CH_3CO_2)_2$	32,39	1,54	6,69
	$SrCO_3$	98,72	1,01	4,39
	$SrCl_2$	17,08	0,83	3,61
	$Sr(NO_3)_2$	10,76	0,92	4,00

Um sólido que possui alta área superficial é capaz de reagir, adsorver ou dissolver mais rápido um adsorvato (gás) em ensaios de

adsorção/dessorção. Avaliando os dados da Tabela 4.12, percebe-se inicialmente pela C_{BET} que todos os pós interagem relativamente bem com o N_2 ($C_{BET} > 5$). As variações evidenciadas para o V_M são provenientes das distintas conformações dos microcristais de $SrMoO_4$. Por outro lado, os valores de S obtidos para esta scheelita foram relativamente baixos quando comparados a outros materiais [240,241]. Analisando por este caminho e também pelas características morfológicas, os pós de $SrMoO_4$ deste trabalho são considerados praticamente inviáveis para aplicações no ramo da fotocatalise.

De fato, analisando cada precursor individualmente, nota-se que as amostras de $SrMoO_4$ sintetizadas pela CP exibiram menores valores de S_{BET} do que nos sistemas hidrotérmicos. A causa de tal resultado é a baixa reatividade das superfícies das superestruturas, assim como, um número reduzido na fração de lacunas (sítios de adsorção) nas mesmas. A única exceção foi evidenciada nos pós preparados com $SrCO_3$. Como há uma redução desta fase adicional sob condições hidrotérmicas, conclui-se que o $SrCO_3$ tenha uma maior reatividade superficial do que o $SrMoO_4$.

4.9 - Espectroscopia Óptica nas Regiões do Ultravioleta e Visível

Os espectros ópticos de UV-Vis interpretados segundo a metodologia proposta por WOOD e TAUC [187] permitem obter informações sobre o comportamento da estrutura de bandas eletrônicas de um sólido. Uma característica peculiar das curvas de absorção de UV-vis, na região de menor energia, é a existência de um decaimento exponencial chamado de “cauda” de Urbach [242]. O perfil deste decaimento basicamente reflete na densidade de estados de energia existentes na região proibida ou de *band gap*. Quanto menor for a inclinação da extrapolação linear realizada sobre esta cauda, mais desordenado está o material.

Nos últimos anos, vários trabalhos publicados [10,38,163] vincularam a origem dos estados energéticos intermediários à formação de

defeitos estruturais nos sólidos, como: vacâncias de oxigênio, impurezas, tensões e deformações nas ligações entre os átomos. Estes estados podem se organizar em níveis rasos ou profundos dentro da região proibida, possibilitando inúmeras transições eletrônicas quando excitados por uma fonte de energia (por exemplo, fótons).

MARQUES *et al* [27] investigaram as propriedades ópticas de pós de CaMoO_4 preparados pelo método de PC. Para estes autores, os níveis de energia intermediários são provenientes de vacâncias de O/Mo, os quais foram classificados como: (a) $[\text{MoO}_3\cdot\text{V}_0^x]$ - *cluster* complexo neutro, caracterizado por possuir dois elétrons emparelhados; (b) $[\text{MoO}_3\cdot\text{V}_0^\bullet]$ - *cluster* complexo monoionizado, possui um elétron desemparelhado; (c) $[\text{MoO}_3\cdot\text{V}_0^{\bullet\bullet}]$ - *cluster* complexo duplamente ionizado, este não armadilha elétrons. Neste mesmo trabalho, os resultados demonstraram que a evolução térmica causou um aumento na E_{gap} . Neste caso, o aumento da temperatura de tratamento térmico propiciou uma transição de estrutura desordenada para ordenada por meio da redução de defeitos estruturais (vacâncias de O/Mo). Conseqüentemente, houve um decréscimo na concentração de níveis eletrônicos intermediários dentro do *band gap*, elevando de tal modo os valores de E_{gap} .

ANICETE-SANTOS *et al* [197], por meio de cálculos mecânico-quânticos sobre o sistema SrWO_4 , propuseram que os *clusters* associados aos modificadores de rede (Sr) têm uma maior contribuição nos processos de transferência de carga.

As Figuras de 4.53 a 4.56 apresentam alguns espectros de UV-vis dos pós de SrMoO_4 formados com diferentes reagentes de Sr pelos métodos de CP, SHC e SHM. Todos os resultados calculados para a E_{gap} foram reunidos na Tabela 4.13. Para fins de comparação, na Tabela 4.14 foram listados alguns valores de E_{gap} encontrados na literatura para o SrMoO_4 .

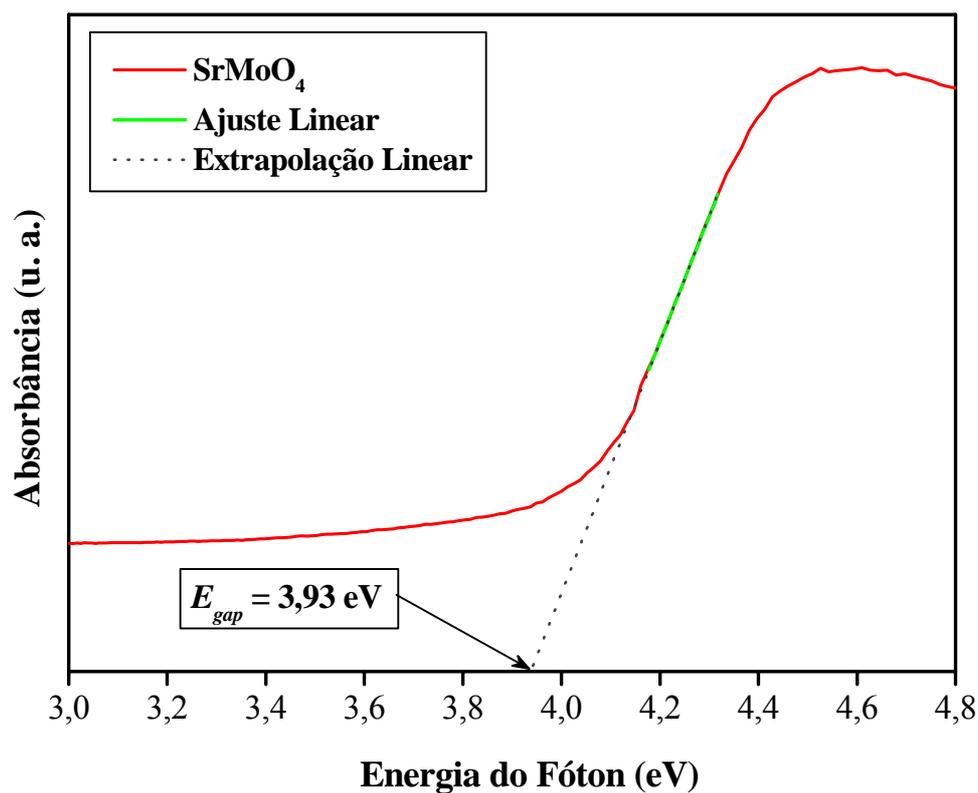


FIGURA 4.53 - Espectro de UV-vis do SrMoO₄ preparado com Sr(CH₃CO₂)₂ pela reação de CP.

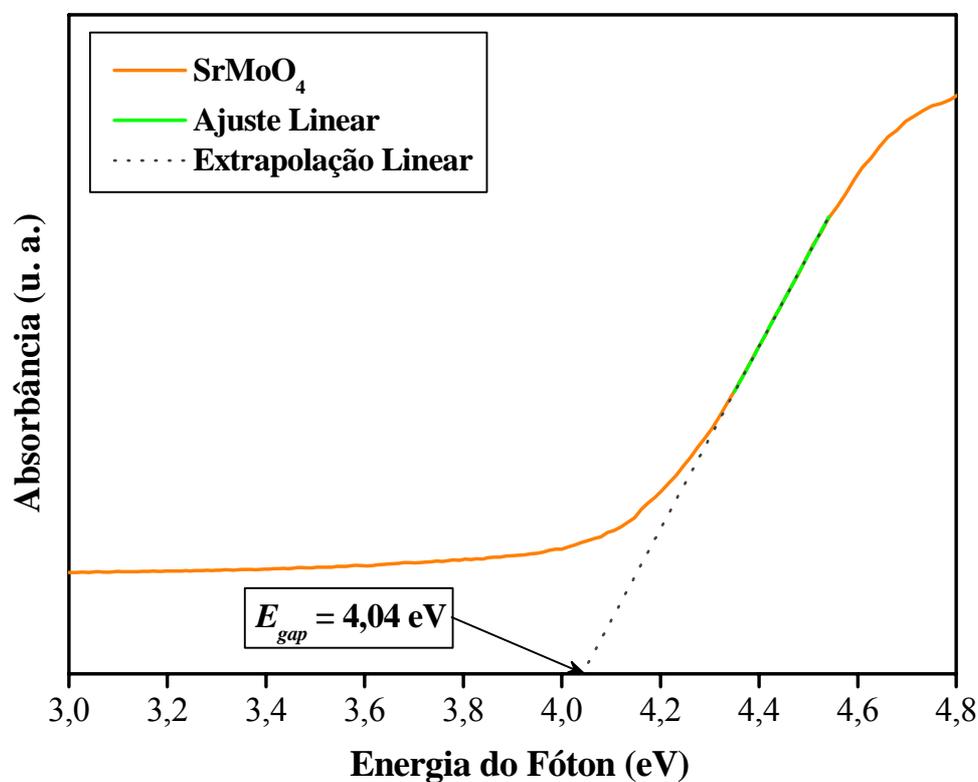


FIGURA 4.54 - Espectro de UV-vis do SrMoO₄ preparado com SrCO₃ pela reação de CP e processado no SHM.

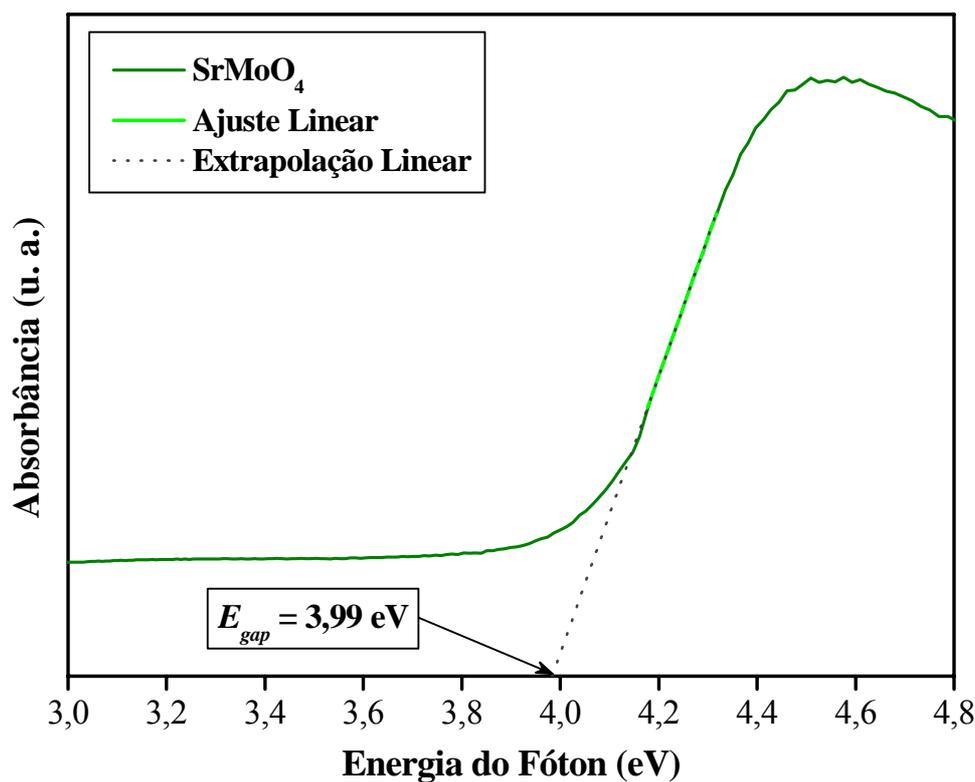


FIGURA 4.55 - Espectro de UV-vis do SrMoO₄ preparado com SrCl₂ pela reação de CP e processado no SHC.

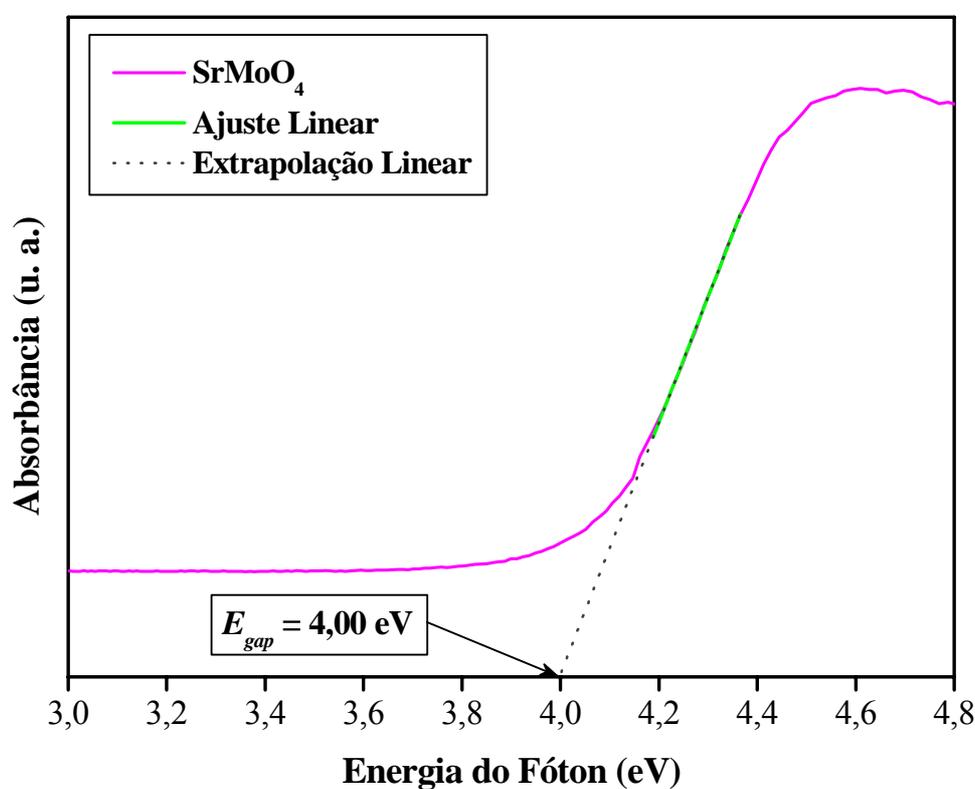


FIGURA 4.56 - Espectro de UV-vis do SrMoO₄ preparado com Sr(NO₃)₂ pela reação de CP.

TABELA 4.13 - Resultados de E_{gap} dos pós de SrMoO_4 preparados com diferentes reagentes de Sr, usando os métodos de CP, SHC e SHM.

Método	Precursor	E_{gap} (eV)
CP	$\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	3,93
	SrCO_3	4,03
	SrCl_2	3,94
	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	4,00
SHC	$\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	3,86
	SrCO_3	4,01
	SrCl_2	3,99
	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	3,98
SHM	$\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	3,92
	SrCO_3	4,04
	SrCl_2	3,94
	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	3,77

TABELA 4.14 - Resultados de E_{gap} publicados na literatura para o SrMoO_4 .

Método	T (°C)	t (h)	E_{gap} (eV)	Ref. []
Solvotermal	160	12	4,40	[18]
Microemulsão	30	24	3,12	[243]
Co-precipitação	30	24	3,72	[244]

Alguns trabalhos publicados fazem uma análise da evolução da E_{gap} com a temperatura [27,162,189]. Em nosso caso, este parâmetro foi avaliado mediante o uso de diferentes precursores de Sr e também de distintos métodos de preparação. Na Tabela 13 nota-se que existem consideráveis variações na E_{gap} , mesmo com as condições experimentais sendo mantidas constantes durante todo o desenvolvimento do projeto. Isto indica que há defeitos estruturais existentes na matriz de SrMoO_4 , implicando em distintas organizações dos estados intermediários de energia dentro do *band gap*. Estes estados energéticos são compostos de O $2p$ e Mo $4d$ [18,189], provenientes de distorções causadas sobre os *clusters* de $[\text{SrO}_8]$ e especialmente de $[\text{MoO}_4]$ (como evidenciado nos dados de refinamento de Rietveld). As distorções sobre estes *clusters* inicialmente aconteceram quando o NH_4OH foi adicionado a solução para mudar o pH do meio. Este procedimento ocasionou a criação de *clusters* de $[\text{MoO}_4]$ distorcidos dentro da estrutura de SrMoO_4 . Estas soluções, contendo microcristais de SrMoO_4 pré-formados, quando conduzidas para os sistemas hidrotérmicos, tiveram influências da pressão, temperatura e MO (este último somente para o SHM). Estes parâmetros modificaram a conformação morfológica dos cristais formados previamente por CP, por meio dos mecanismos de dissolução e recristalização. Como resultado deste fenômeno, novamente os *clusters* de $[\text{MoO}_4]$ passaram por um novo processo de distorção, alterando mais uma vez, os ângulos δ e β correspondentes as ligações O-Mo-O.

Comparando os resultados da Tabela 4.13 com os listados na 4.14, verifica-se que há uma boa concordância entre os resultados obtidos nesta presente pesquisa com aqueles publicados. Um ponto chave a ser destacado é a particularidade de qualquer rota sintética. Nesta questão, as características experimentais (temperatura, tempo de tratamento térmico etc.), bem como, as formas do composto (monocristal, pó ou filme) podem favorecer ou inibir a formação de certos tipos de defeitos estruturais (discordâncias, maclas, falhas de empilhamento, vacâncias de oxigênio, tensões e deformações nas ligações entre

os átomos) que conseqüentemente, terão efeito direto no comportamento das propriedades ópticas do material.

4.10 - Fotoluminescência (FL)

A FL é uma técnica espectroscópica que pode ser empregada para extrair dados qualitativos sobre a estrutura eletrônica e/ou o grau de organização estrutural (defeitos) a média distância nos materiais [245].

Especialmente para os perfis de FL de banda larga, a literatura [10] explica que este fenômeno é originado pela contribuição de inúmeros elétrons armadilhados em diferentes níveis energéticos durante os estágios de excitação e emissão de fótons. Segundo Blasse e Grabmaier [153], a FL provém do decaimento radiativo de elétrons dos estados de maior energia para o estado fundamental. Este tipo de transição eletrônica compete com o processo de decaimento não radiativo, fenômeno este onde a energia dos elétrons provenientes do estado excitado é transformada em vibrações na estrutura cristalina. O processo de transição eletrônica via mecanismos de decaimento radiativo pode ocorrer mais facilmente se existir regiões de armadilhamento de elétrons dentro do *band gap*.

Os defeitos estruturais de um material podem causar uma distorção ou quebra de simetria local entre os *clusters*, resultando em regiões com altas e baixas densidades eletrônicas (efeito de polarização). Este fenômeno dá origem a estados intermediários de energia dentro do *band gap*, comumente chamados de buracos rasos ou profundos. Os buracos profundos (situados próximos a BV) são considerados centros de emissão responsáveis pela FL nas regiões verde, amarela e vermelha (menos energéticos) do espectro eletromagnético visível. Por sua vez, os buracos rasos (localizados próximos a BC) estão associados às emissões violeta e azul (mais energéticos) [186].

Os espectros de FL de banda larga dos pós de SrMoO₄ foram ajustados conforme as condições descritas no tópico 3.4.8.1 (Figuras de 4.57 a

4.60). Os resultados obtidos por este formalismo matemático foram organizados nas Tabelas de 4.15 a 4.18.

Todos os espectros de FL do SrMoO_4 são de banda larga, ou seja, fenômeno este relacionado à participação de diversos níveis de energia nos processos de transição eletrônica. Sendo assim, os perfis de FL foram perfeitamente ajustados pela adição de três a cinco picos (funções Voigt área) [192] fixados sobre uma mesma posição (conforme o precursor) nos espectros, a fim de garantir uma maior confiabilidade dos resultados. Pelo aspecto da banda larga, assim como, pelo número e porcentagem em área dos picos ajustados, entende-se que isso é resultado das distintas organizações dos níveis de energia dentro do *band gap*, os quais são originados pelas alterações na disposição dos arranjos atômicos dentro dos *clusters* de $[\text{SrO}_8]$ e $[\text{MoO}_4]$. Em resumo, isto é principalmente proveniente de distorções sobre ambas as ligações Sr-O e Mo-O, tendo como causas principais: a influência da conformação dos precursores de Sr, a velocidade de CP e o ambiente hidrotérmico (pressão, temperatura, efeitos induzidos pelas MO).

Assumindo sempre o SrMoO_4 formado pela CP como referência, verifica-se que os pós obtidos com $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ causaram distintas contribuições das componentes ou centro de cores (P_1 a P_4) nos espectros de FL (Figura 4.57 e Tabela 4.15). Com relação aos processamentos hidrotérmicos, nota-se que o SHC resultou em uma maior contribuição dos níveis energéticos associados a transições eletrônicas que propiciaram as emissões de luz laranja (buracos rasos). Por outro lado, o SHM contribuiu efetivamente para a predominância dos níveis relacionados às transições eletrônicas responsáveis pelas emissões de luz azul (buracos profundos). A partir destes dados, conclui-se que as propriedades físicas relacionadas as MO promoveram um ligeiro aumento da organização estrutural do material.

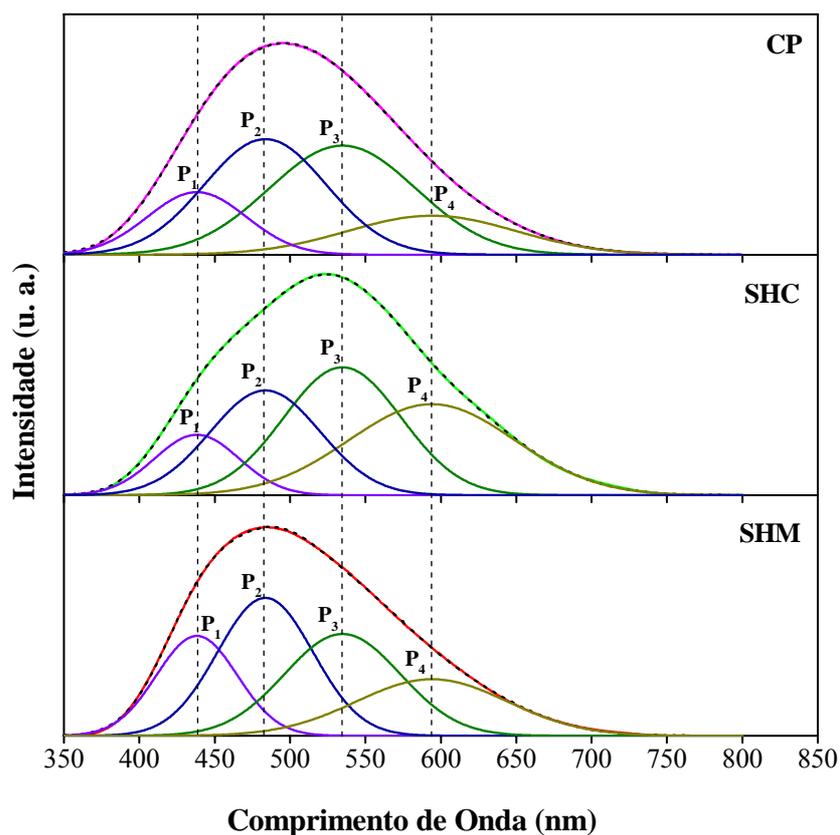


FIGURA 4.57 - Ajuste dos espectros de FL do SrMoO_4 preparado com $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$.

TABELA 4.15 - Dados dos ajustes da FL do SrMoO_4 preparado com $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$.

		CP	SHC	SHM
Emissão Máxima (nm)		496,04	524,63	586,12
P₁ (violeta)	Centro (nm)	438,17	438,17	438,17
	Área (%)	14,42	10,94	19,41
P₂ (azul)	Centro (nm)	483,54	483,54	483,54
	Área (%)	32,84	24,60	31,70
P₃ (verde)	Centro (nm)	534,73	534,73	534,73
	Área (%)	37,38	32,20	28,35
P₄ (laranja)	Centro (nm)	594,07	594,07	594,07
	Área (%)	15,36	32,26	20,54

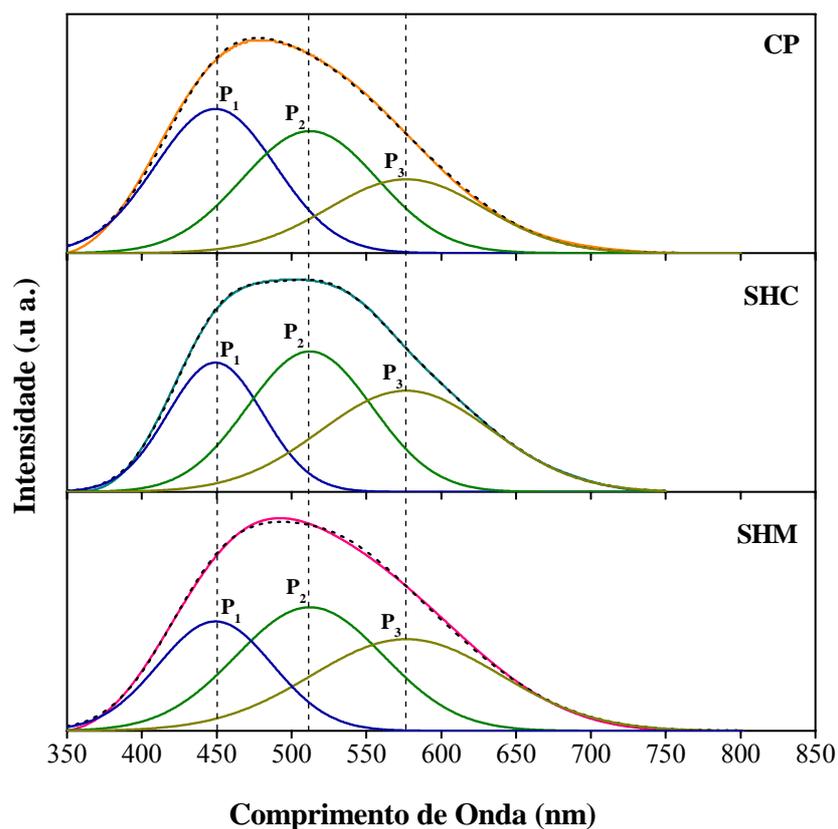


FIGURA 4.58 - Ajuste dos espectros de FL do SrMoO_4 preparado com SrCO_3 .

TABELA 4.16 - Dados dos ajustes da FL do SrMoO_4 preparado com SrCO_3 .

		CP	SHC	SHM
Emissão Máxima (nm)		479,93	495,08	492,41
P₁ (azul)	Centro (nm)	449,16	449,16	449,16
	Área (%)	38,17	26,06	25,92
P₂ (verde)	Centro (nm)	512,26	512,26	512,26
	Área (%)	36,45	37,17	37,96
P₃ (amarela)	Centro (nm)	576,75	576,75	576,75
	Área (%)	25,38	36,77	36,12

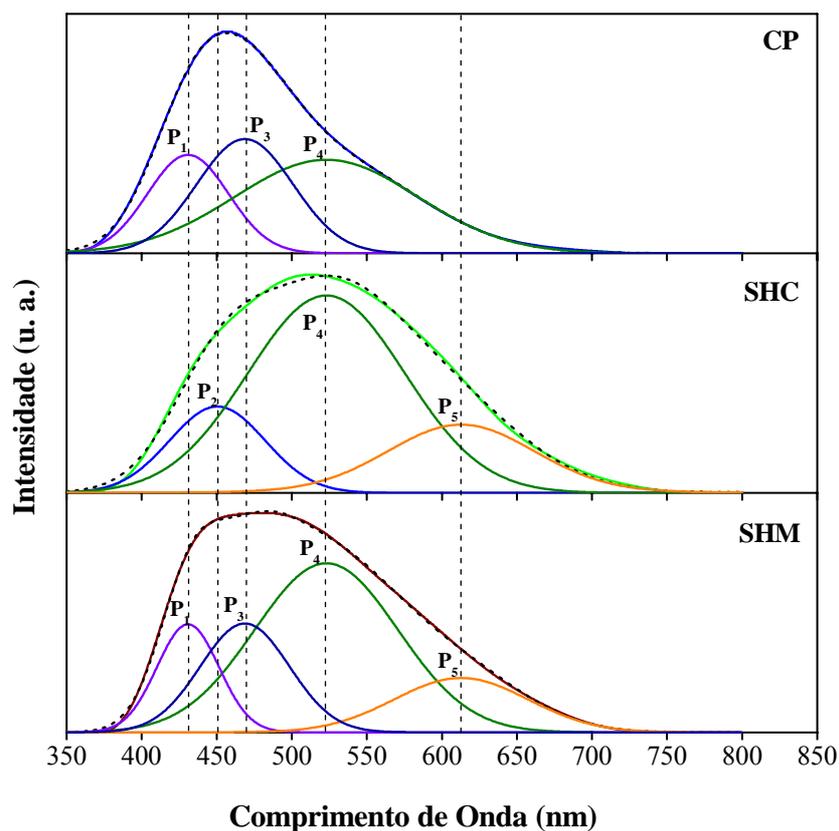


FIGURA 4.59 - Ajuste dos espectros de FL do SrMoO_4 preparado com SrCl_2 .

TABELA 4.17 - Dados dos ajustes da FL do SrMoO_4 preparado com SrCl_2 .

		CP	SHC	SHM
Emissão Máxima (nm)		455,82	512,04	470,11
P₁ (violeta)	Centro (nm)	430,89	-----	430,89
	Área (%)	22,14	-----	13,96
P₂ (azul)	Centro (nm)	-----	450,33	-----
	Área (%)	-----	16,45	-----
P₃ (azul)	Centro (nm)	468,76	-----	468,76
	Área (%)	30,48	-----	20,25
P₄ (verde)	Centro (nm)	523,03	523,03	523,03
	Área (%)	47,38	62,48	50,60
P₅ (laranja)	Centro (nm)	-----	612,80	612,80
	Área (%)	-----	21,07	15,19

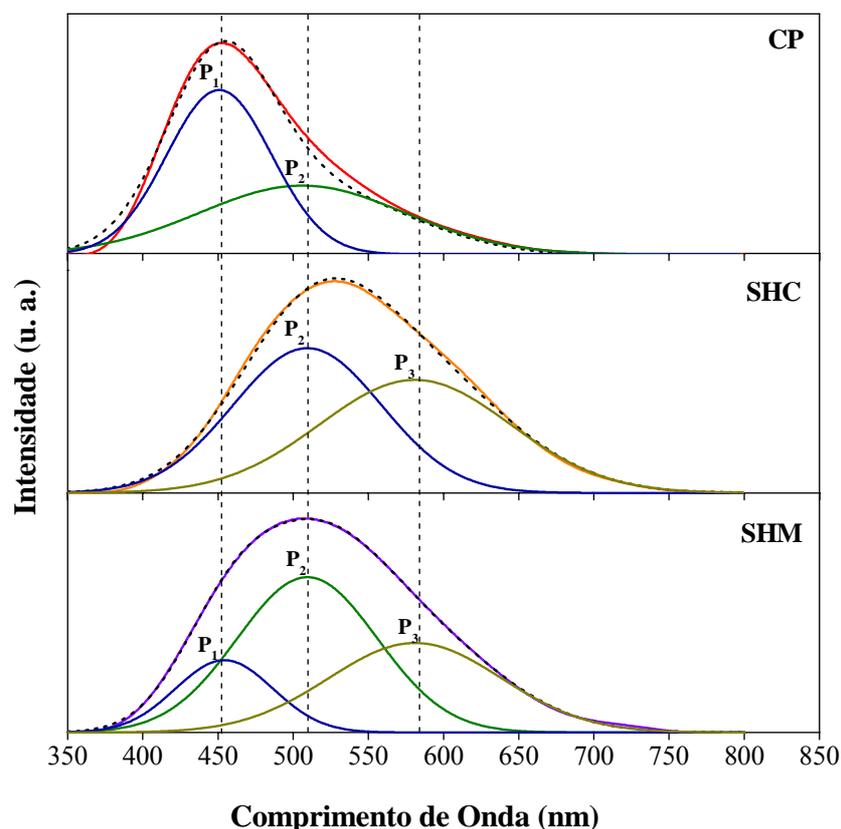


FIGURA 4.60 - Ajuste dos espectros de FL do SrMoO_4 preparado com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

TABELA 4.18 - Dados dos ajustes da FL do SrMoO_4 preparado com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

		CP	SHC	SHM
Emissão Máxima (nm)		453,05	527,29	508,52
P₁ (azul)	Centro (nm)	454,17	-----	454,17
	Área (%)	55,00	-----	15,92
P₂ (verde)	Centro (nm)	509,38	509,38	509,38
	Área (%)	45,00	49,90	49,12
P₃ (amarela)	Centro (nm)	-----	581,05	581,05
	Área (%)	-----	50,10	34,96

Os espectros de FL do SrMoO_4 sintetizado a partir de SrCO_3 exibiram somente três componentes (Figura 4.58). Comparando os dados descritos na Tabela 4.16, é fácil considerar que há uma equivalência em área

entre os centros de emissões no SHC e SHM. Como estes diferem ligeiramente do obtido na CP, acredita-se que as distribuições dos níveis energéticos nos mesmos sejam semelhantes.

Para o SrMoO_4 preparado com SrCl_2 , observa-se uma curva de FL onde os tratamentos hidrotérmicos mantiveram a predominância dos centros de emissão verde, mas ambos os sistemas induziram o surgimento de uma nova componente (emissão de luz laranja) (Figura 4.59). Ainda com relação a esta propriedade óptica, o SHM exibiu uma banda a mais (P_1) que o perfil obtido do SHC, implicando em um deslocamento do espectro de FL para as regiões de maior energia. Por isso, as particularidades no funcionamento de cada um dos sistemas podem ter promovido uma distinta redistribuição dos níveis energéticos dentro da região de *band gap*. A princípio, a fase de SrMoO_4 processada no SHM tornou-se ligeiramente mais ordenada do que nos demais métodos.

Com um número reduzido de centros de emissões, mas com comportamento bem parecido ao do SrCl_2 , percebe-se que com o $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ocorreu a presença de um centro de emissão amarelo nos sistemas hidrotérmicos, o qual não foi detectado na FL dos pós formados na CP (Figura 4.60). Inclusive, em comparação ao SHC, uma componente adicional (P_1) foi evidenciada no perfil de FL do SHM. Deste modo, a mesma explicação descrita para o SrCl_2 também seja válida para este caso.

4.10.1 - Fotoluminescência: Comparativo entre Métodos Experimentais

Nas Figuras de 4.61 a 4.64 estão ilustrados os espectros de FL dos pós de SrMoO_4 sintetizados com diferentes precursores de Sr, onde foi realizado um comparativo entre os métodos de CP, SHC e SHM.

Apesar destes espectros diferirem em perfis de um precursor para outro, bem como, entre as metodologias, evidencia-se um comportamento em comum em todos os casos. Primeiramente, detecta-se que as emissões de baixa intensidade foram medidas para as amostras sintetizadas pelas reações de CP, enquanto que as mais intensas foram encontradas para aquelas que passaram

pelo tratamento hidrotérmico convencional. Um segundo ponto a ser salientado, reside no fato dos espectros referentes às amostras preparadas no SHM apresentarem um deslocamento da máxima emissão para regiões de menores λ (mais energéticos), ao passo que no SHC houve uma tendência para as regiões de maiores λ (menos energéticos).

Como demonstrado pelas análises de DRX e espectroscopia de espalhamento Raman (Figuras de 4.1 a 4.4 e de 4.11 a 4.14), todas as amostras estão ordenadas a longas e curtas distâncias. Desta forma, os estados de energia entre a BV e a BC são provenientes de uma ordem-desordem estrutural a médio alcance. Como explicado, a origem destes estados são decorrentes de distorções sobre os *clusters* de $[\text{SrO}_8]$ e especialmente, daqueles de $[\text{MoO}_4]$. Os dados de refinamento de Rietveld demonstraram que existem tênues variações nos ângulos (δ e β) e nos comprimentos de ligação dos *clusters* de $[\text{MoO}_4]$, características estas pouco pronunciadas nos *clusters* de $[\text{SrO}_8]$. Esta ferramenta matemática juntamente com os espectros de FL permitiu concluir que em média, à medida que os ângulos δ aumentam e os β diminuem nas ligações O-Mo-O, menos intensas tornam-se as emissões de luz visível. Contudo, ainda serão necessários estudos futuros com outras técnicas experimentais (por exemplo, XAS e EXAFS) e/ou cálculos mecânico-quânticos para aprofundar um pouco mais este assunto.

Estas distorções presentes nas ligações de O-Mo-O para os pós formados pela CP podem ter sido provenientes da mudança do pH do meio aquoso com NH_4OH . Isto acelerou a taxa de CP, de modo que os íons Sr^{2+} e $[\text{MoO}_4]^{2-}$ uniram-se rapidamente, originando *clusters* de $[\text{MoO}_4]$ muito distorcidos. Como a intensidade das amostras de SrMoO_4 sintetizadas por este método de síntese são mais baixas, estima-se que existe uma enorme densidade de defeitos estruturais na rede cristalina deste óxido cerâmico.

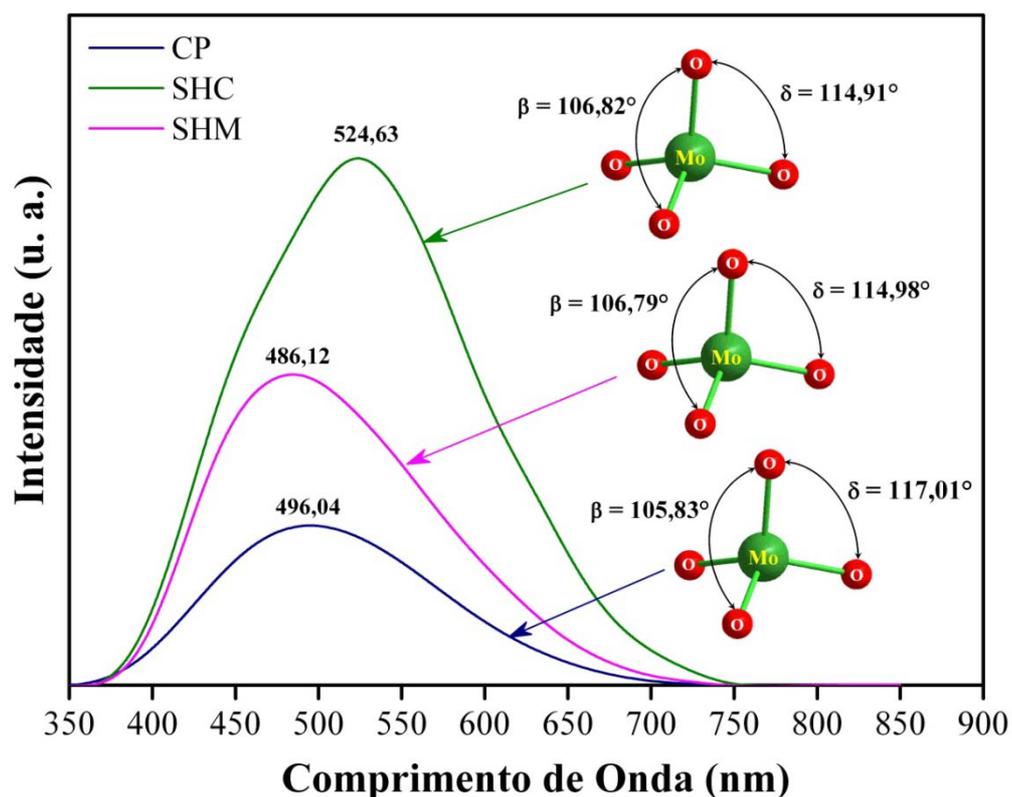


FIGURA 4.61 - Comparativo dos espectros de FL do SrMoO₄ preparado com Sr(CH₃CO₂)₂ pelos métodos de CP, SHC e SHM.

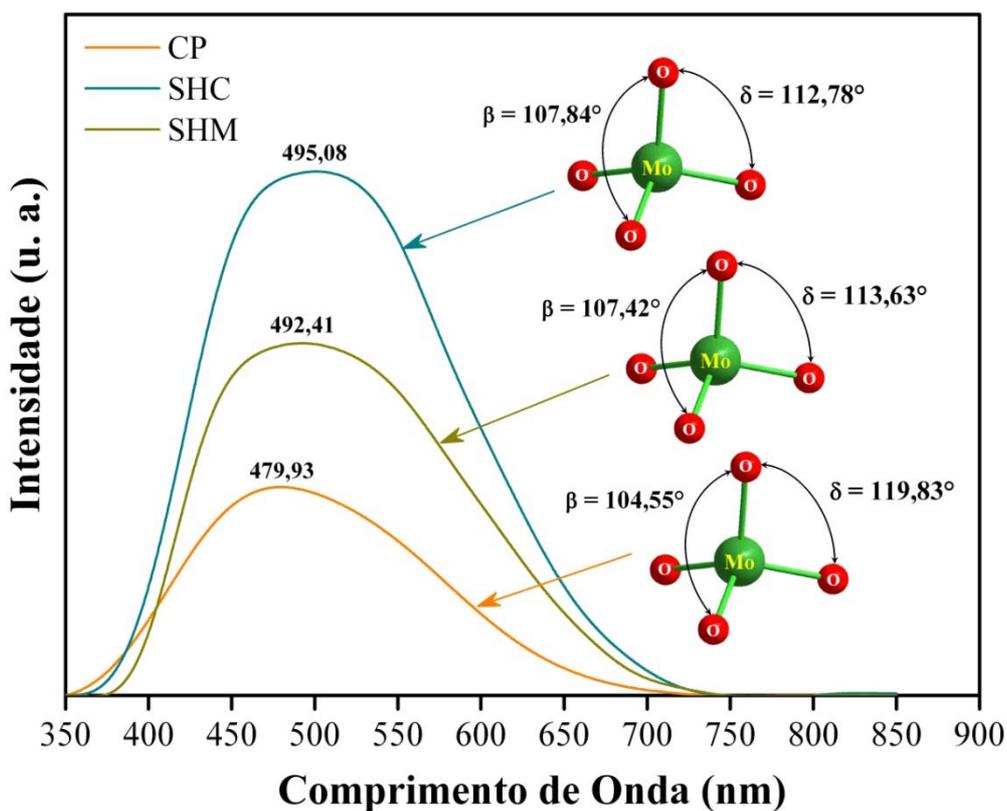


FIGURA 4.62 - Comparativo dos espectros de FL do SrMoO₄ preparado com SrCO₃ pelos métodos de CP, SHC e SHM.

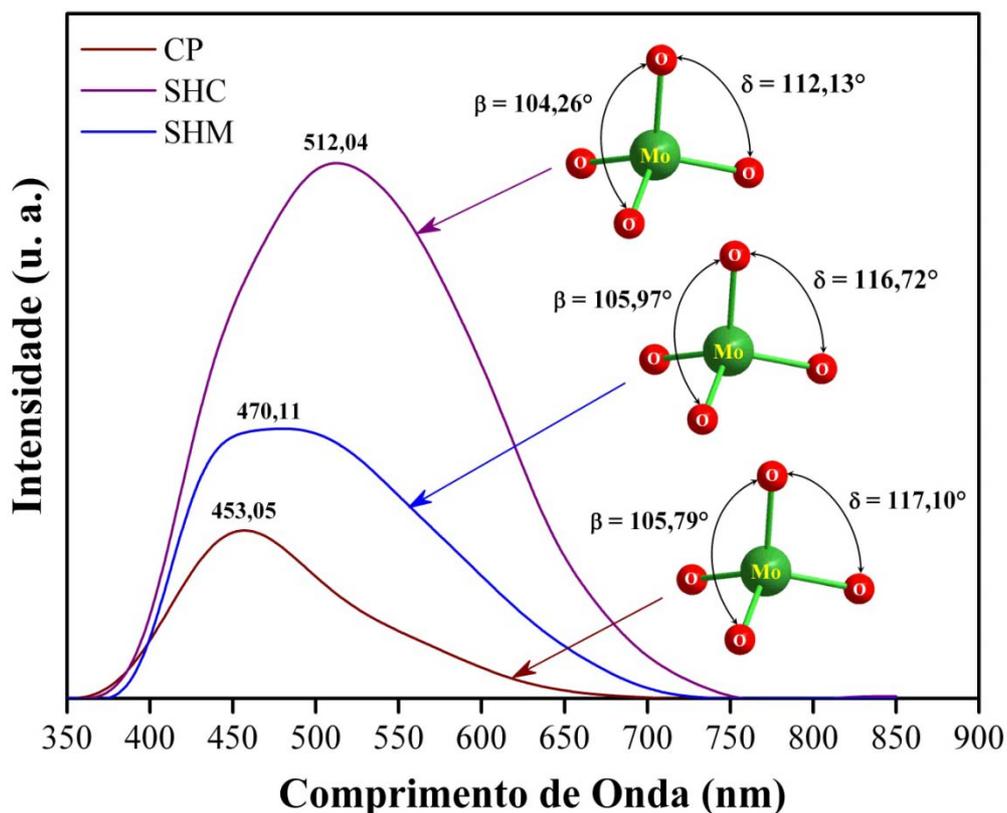


FIGURA 4.63 - Comparativo dos espectros de FL do SrMoO₄ preparado com SrCl₂ pelos métodos de CP, SHC e SHM.

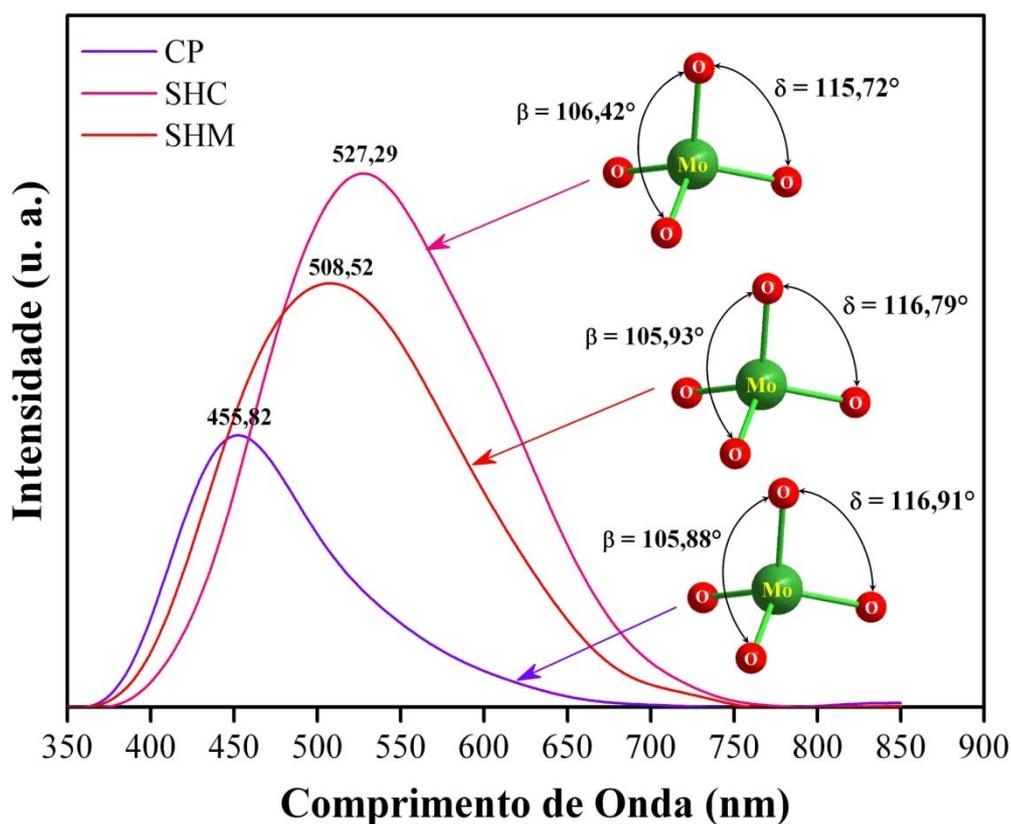


FIGURA 4.64 - Comparativo dos espectros de FL do SrMoO₄ preparado com Sr(NO₃)₂ pelos métodos de CP, SHC e SHM.

A solução sintetizada por CP foi lentamente aquecida no SHC, devido a este aparato ser governado pelos mecanismos de condução térmica [101-103]. Além de promover a dissolução e recristalização das partículas, a temperatura e o tempo de tratamento aos poucos reduziram a densidade de defeitos. Isto alterou a conformação das ligações O-Mo-O dentro dos *clusters* de $[\text{MoO}_4]$, de tal modo que modificou novamente a configuração dos estados intermediários dentro do *band gap*, favorecendo uma emissão FL mais intensa.

No SHM, a cinética de formação, cristalização e crescimento é rápida por causa da interação entre as partículas e do meio líquido com as MO [101,102]. Esta radiação pode ainda promover um superaquecimento local do sólido ou do líquido, em regiões com uma enorme concentração de portadores de carga (íons) [104]. Devido a estes fatores, pode ser que durante os períodos iniciais de processamento, as MO promoveram uma acentuada organização estrutural (redução de defeitos) do material. Porém, com o transcorrer do tempo esta radiação eletromagnética começou a gerar novos defeitos estruturais (por exemplo, distorção dos *clusters* de $[\text{MoO}_4]$). Por causa deste fenômeno de ordem-desordem estrutural, os estados energéticos dentro do *band gap* se rearranjaram outra vez, cujas transições eletrônicas resultaram em uma emissão FL mais baixa do que no SHC.

4.10.2 - Fotoluminescência: Comparativo entre Precursores

Nas Figuras de 4.65 a 4.67 estão ilustrados os espectros de FL dos pós de SrMoO_4 com diferentes sais de Sr, onde foi feito um comparativo em termos do método de síntese ou processamento hidrotérmico.

Nestes espectros, verifica-se nos três métodos (CP, SHC e SHM) que a FL segue basicamente uma ordem de intensidade entre os precursores, ou seja, $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 > \text{SrCl}_2 > \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 > \text{SrCO}_3$. Como explicado no texto, supõem-se que as diferenças em solubilidade, organização dos átomos e força de ligação de cada precursor, tenham influência na conformação das ligações O-

Mo-O dos *clusters* de $[\text{MoO}_4]$ e na distribuição dos níveis de energia (buracos rasos e profundos) entre a BV e a BC. Fato este que pode ser comprovado por meio das variações na E_{gap} (Tabela 4.13).

MOREIRA *et al* [246] explicam que os carbonatos não são FL a temperatura ambiente e não interferem na emissão da matriz. Por outro lado, nós acreditamos que estes compostos, de certa maneira, acabam interferindo indiretamente na intensidade FL de um material. Nas Figuras de 4.65 a 4.67, observa-se que o SrMoO_4 preparado com SrCO_3 exibiu a menor FL entre os sais de Sr. Na Figura 4.62, somente depois do processamento hidrotérmico houve um aumento na FL do SrMoO_4 . Como determinado pelos refinamentos de Rietveld e evidenciado nos espectros de Raman, a porcentagem de SrCO_3 era maior na CP e menor no SHC e SHM. Neste sentido, quando maior for a quantidade da fase de SrCO_3 (não luminescente) em relação a matriz de SrMoO_4 (luminescente), menor será a intensidade das emissões FL.

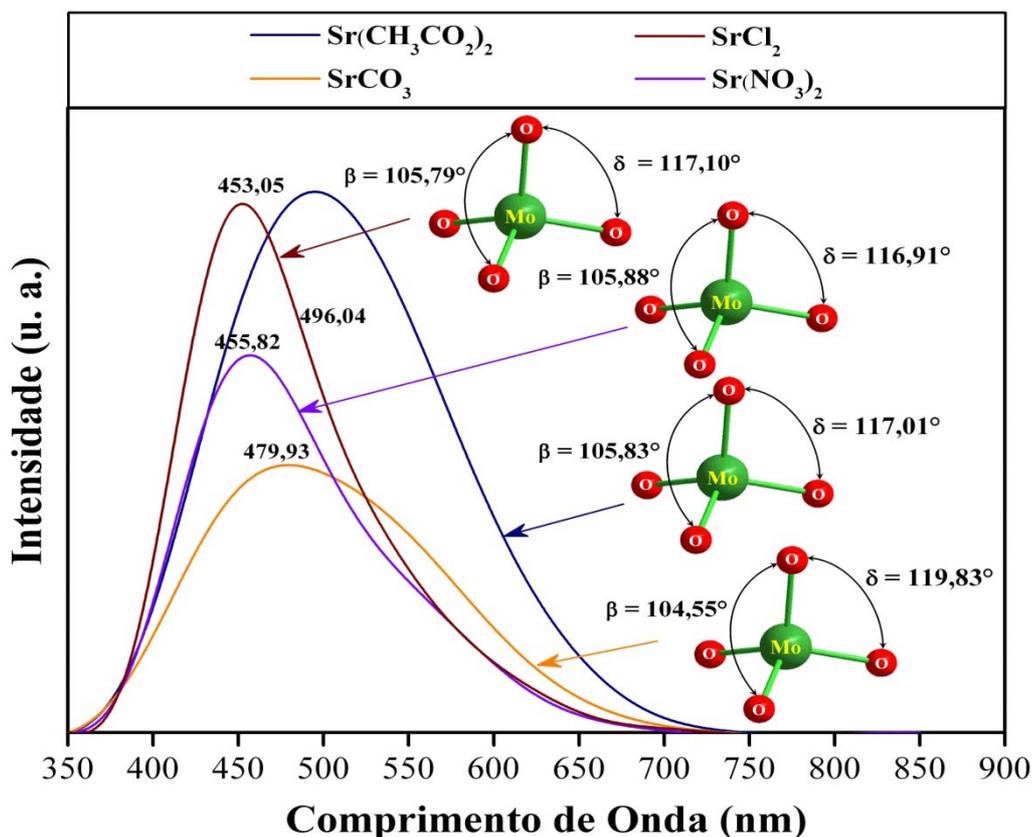


FIGURA 4.65 - Comparativo dos espectros de FL do SrMoO_4 obtido com diferentes precursores de Sr pela reação de CP.

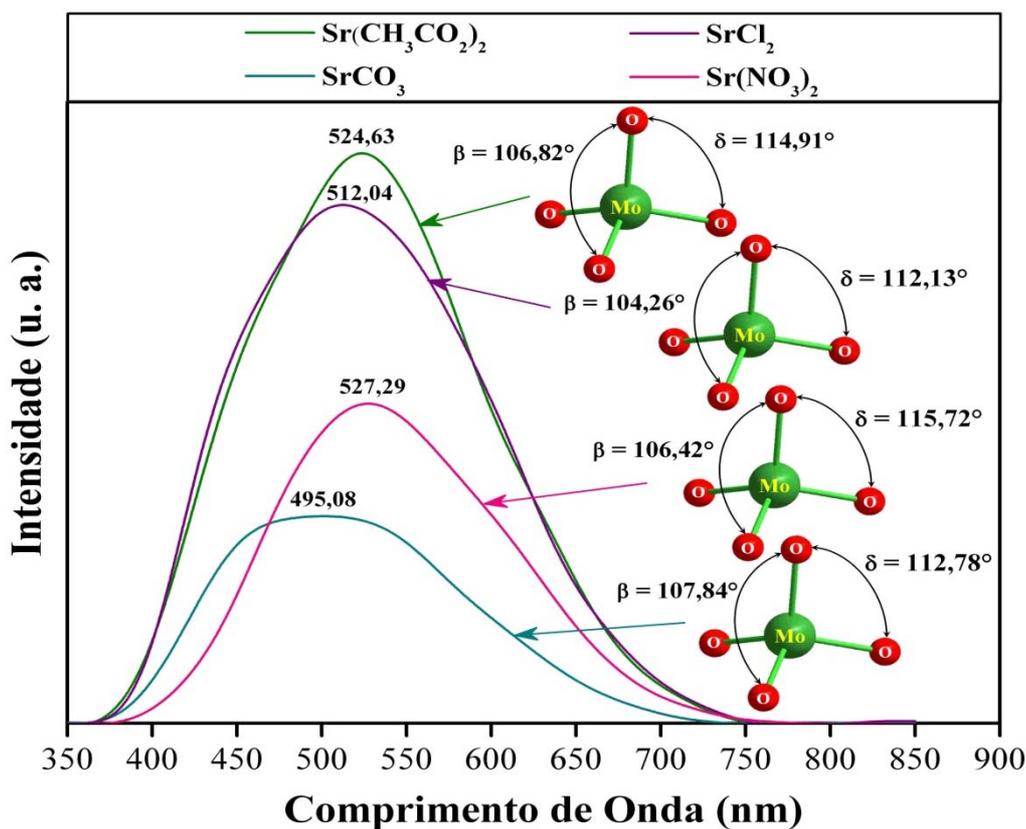


FIGURA 4.66 - Comparativo dos espectros de FL do SrMoO_4 obtido com diferentes precursores de Sr pelo processamento no SHC.

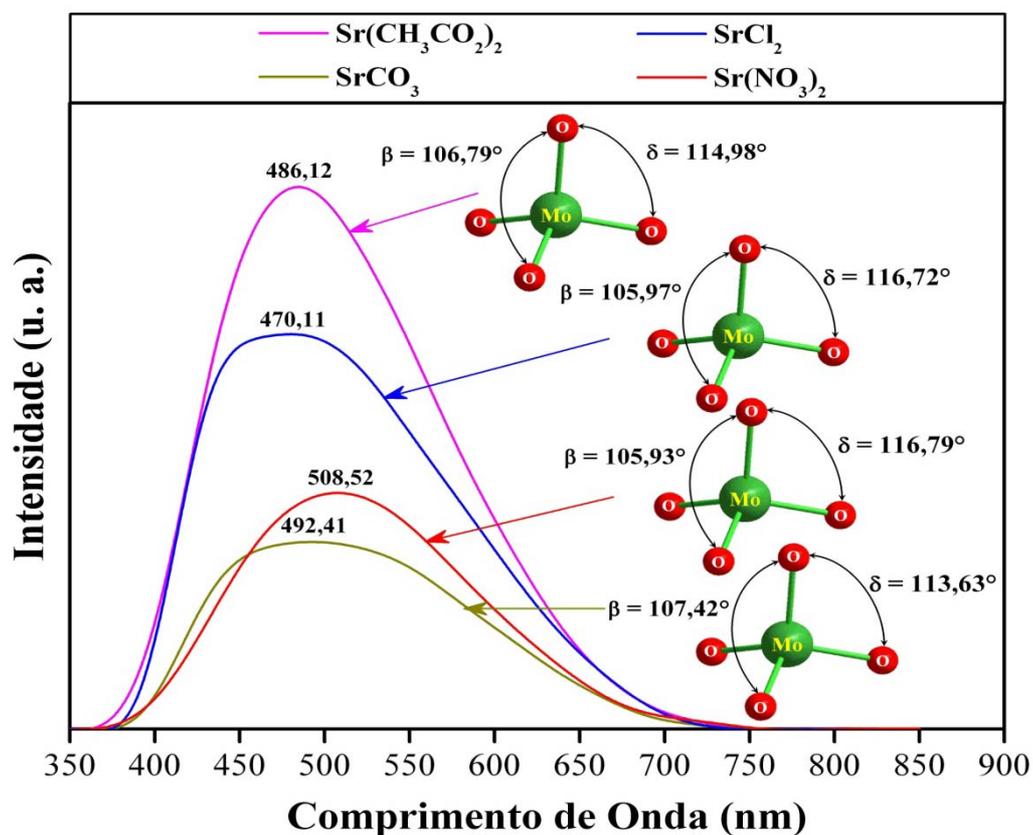


FIGURA 4.67 - Comparativo dos espectros de FL do SrMoO_4 obtido com diferentes precursores de Sr pelo processamento no SHM.

Analisando todos os resultados de FL, conclui-se que se fosse necessário escolher um precursor e uma técnica experimental para a elaboração de um eficiente dispositivo óptico, a fase de SrMoO_4 sintetizada a partir de $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ e posteriormente processada por SHC seria a mais indicada para tal propósito tecnológico.

4.10.3 - Modelo para a Fotoluminescência do SrMoO_4

Na Figura 4.68 está ilustrado uma representação esquemática de um modelo proposto para explicar o comportamento FL do SrMoO_4 .

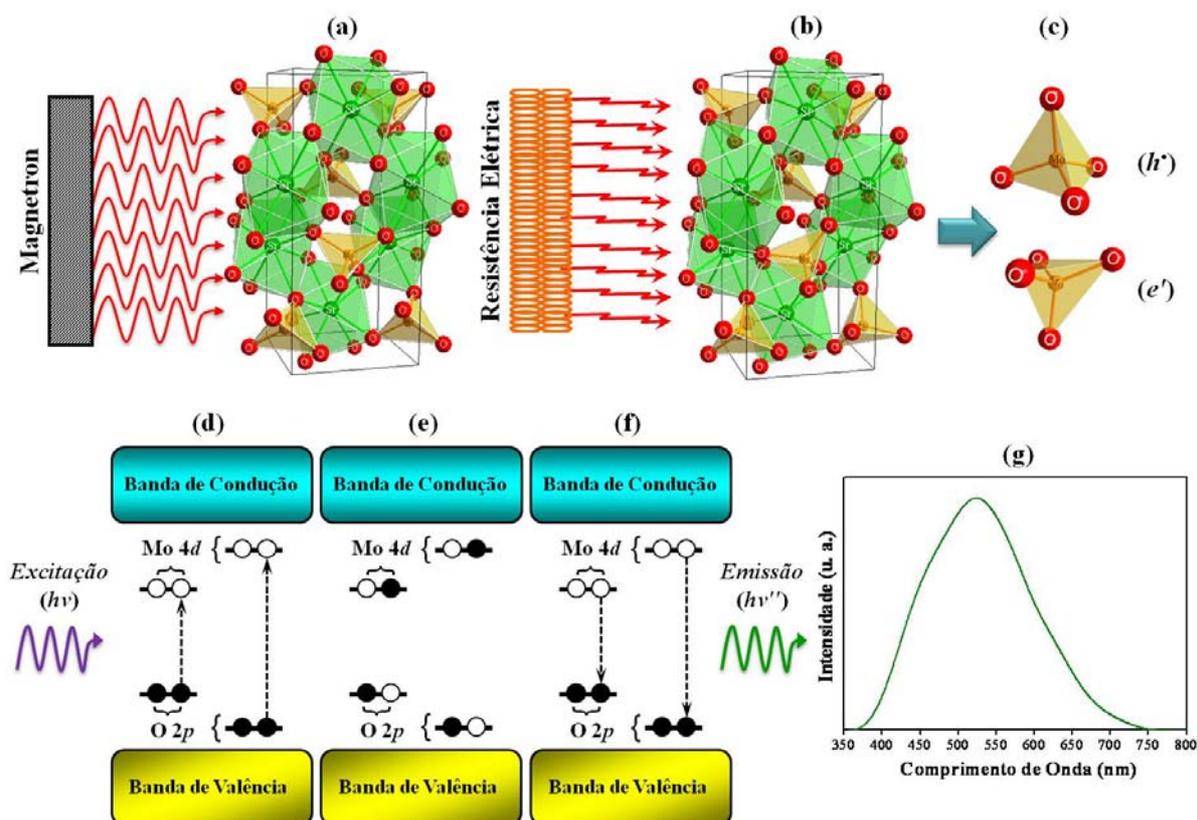


FIGURA 4.68 - Representação esquemática de um simples mecanismo para explicar o comportamento FL do SrMoO_4 . (a) Interação da radiação de MO e da (b) energia térmica com os *clusters* de $[\text{MoO}_4]$; (c) a conformação dos *clusters* pode modificar a densidade eletrônica da estrutura e gerar elétrons (e') e buracos (h^*); (d) processo de excitação entre os estados de O 2p e de Mo 4d; (e) armadilhamento de e' por h^* ; (f) processo de emissão de fótons pelo decaimento radiativo de elétrons localizados nos estados Mo 4d para os de O 2p; (g) espectro de FL obtido pela contagem de fótons decorrentes de distintos estados de energia.

Como mencionado no texto, a própria CP resultou em uma estrutura de SrMoO_4 composta de *clusters* distorcidos de $[\text{SrO}_8]$ e $[\text{MoO}_4]$ (mais evidente para este último nos refinamentos de Rietveld). Quando a suspensão previamente sintetizada na CP foi colocada dentro dos sistemas hidrotérmicos, as energias térmicas e de MO (SHM) modificaram os ângulos de ligação (δ e β) e o CL destes *clusters* via interação direta com a rede cristalina (Figuras 4.68(a) e (b)) e/ou devido aos mecanismos de dissolução e recristalização de partículas (formação ou redução de defeitos estruturais).

A distorção dos *clusters*, principalmente aqueles de $[\text{MoO}_4]$, podem ter gerado tanto regiões de altas (elétrons - e') como de baixas (buracos - h^\bullet) densidades eletrônicas dentro da estrutura (Figura 4.68(c)). Conseqüentemente, este fenômeno causou a criação de níveis de energia intermediários dentro do *band gap*. Como descrito por Marques *et al.* [189], estes níveis são compostos por estados de O $2p$ (próximos a BV) e Mo $4d$ (abaixo da BC). Quando ocorre o processo de excitação ($\lambda = 350$ nm), inúmeros elétrons podem ser promovidos dos estados de O $2p$ para os de Mo $4d$ por meio da absorção de fótons ($h\nu$) (Figura 4.68(d)), resultando em um processo de armadilhamento de elétrons (e') por buracos (h^\bullet) (Figura 4.68(e)). A emissão de fótons ($h\nu'$) acontece somente quando os elétrons localizados nos estados de maior energia (Mo $4d$) decaem radiativamente para aqueles de menor energia (O $2p$) (Figura 4.68(f)). A contagem destes fótons provenientes das transições eletrônicas entre os diferentes níveis de energia resultam em um espectro de FL (Figura 4.68(g)).

5 - CONCLUSÃO

Baseado nos resultados e discussões descritas anteriormente, pode-se concluir que:

- Fases puras de SrMoO_4 com estruturas do tipo scheelita foram sintetizadas pelo método de CP com diferentes precursores de Sr, exceto para o reagente de SrCO_3 ;

- Os padrões de DRX e os espectros de espalhamento Raman comprovaram que as amostras de SrMoO_4 estão ordenadas tanto a longa como a curta distância, respectivamente;

- As análises de refinamento de Rietveld indicaram que existe distorções principalmente sobre os *clusters* de $[\text{MoO}_4]$;

- A espectroscopia na região de absorção do infravermelho apontou a presença de duas bandas de absorção (flexão simétrica e estiramento assimétrica) típicas dos *clusters* de $[\text{MoO}_4]$. Somente as amostras de SrMoO_4 sintetizadas a partir do SrCO_3 exibiram bandas relacionadas as ligações C-O, provenientes deste mesmo composto;

- Os espectros de EDSX detectaram somente os elementos Sr, Mo e O em todas as amostras. A partir dos dados de quantificação de fases foi verificado que existe uma equivalência entre a composição calculada e a experimentalmente determinada destes elementos na estrutura de SrMoO_4 ;

- As micrografias de FEG-SEM mostraram que os diferentes precursores de Sr, assim como, as rotas de síntese e/ou processamento foram capazes de modificar as características morfológicas dos microcristais de SrMoO_4 ;

- As isotermas de adsorção/dessorção exibiram um perfil típico do tipo IV com curva de histerese H3, sugerindo assim, a existência de espaços vazios (semelhantes a “fendas” ou a “rachaduras”) entre as partículas que compõem os microcristais;

- As ligeiras variações na E_{gap} estimadas através dos espectros de Uv-vis, indicaram a existência de estados intermediários de energia dentro do *band gap*. A origem destes níveis foi atribuído a presença de defeitos estruturais na matriz de SrMoO₄, especialmente por meio de distorções causadas sobre os *clusters* de [SrO₈] e [MoO₄];

- As medidas de FL mostraram que tanto o precursor quanto a técnica empregada (CP, SHC ou SHM) influenciaram no comportamento desta propriedade óptica.

6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados, as discussões e as conclusões abordadas ao longo desta pesquisa, podemos sugerir alguns assuntos para serem futuramente explorados, incluindo:

- Estender o estudo realizado neste trabalho para diferentes condições de temperatura e de pH;
- Analisar a influência do aumento da cadeia de PEG no processo de formação e crescimento das partículas de tungstatos e molibdatos;
- Verificar a influência da razão volume de água/PEG nas propriedades ópticas e morfológicas de tungstatos e molibdatos processados sob condições hidrotérmicas;
- Utilizar a técnica de injeção a quente, a fim de verificar a possibilidade de formação de um sistema monodisperso constituído somente por nano ou mesoestruturas;
- Estudar o efeito da concentração de íons ternários (Y^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+}) nas propriedades estruturais e ópticas das scheelitas crescidas em meio hidrotérmico ou solvotérmico;
- Fazer ensaios de radioluminescência para avaliar a eficiência dos pós obtidos neste trabalho como materiais cintiladores;
- Buscar informações aprofundadas a respeito da correlação entre defeitos estruturais e propriedades FL por meio de cálculos teóricos e/ou de diferentes técnicas experimentais, incluindo: microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), espectroscopia de absorção de raios X (XAS) e espectroscopia de estrutura fina por absorção de raios X (EXAFS).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LIU, X.-M.; FU, S.-Y. & ZHU, L.-P. “High-yield synthesis and characterization of monodisperse sub-microsized CoFe_2O_4 octahedra”. *J. Solid State Chem.*, **180**: 461, 2007.
- [2] ZHENG, J.-C.; FRENKEL, A.I.; WU, L.; HANSON, J.; KU, W.; BOŽIN, E.S.; BILLINGE, S.J.L. & ZHU, Y. “Nanoscale disorder and local electronic properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: an integrated study of electron, neutron, and x-ray diffraction, x-ray absorption fine structure, and first-principles calculations”. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **81**: 144203, 2010.
- [3] REN, T.-L.; ZHAO, H.-J.; LIU, L.-T. & LI, Z.-J. “Piezoelectric and ferroelectric films for microelectronic applications”. *Mater. Sci. Eng., B*, **99**: 159, 2003.
- [4] HAN, G. & LEE, J. “The effect of metallic oxide layer on reliability of lead zirconate titanate thin film capacitors”. *Surf. Coat. Technol.*, **131**: 543, 2000.
- [5] FU, H.; LIN, J.; ZHANG, L. & ZHU, Y. “Photocatalytic activities of a novel ZnWO_4 catalyst prepared by a hydrothermal process”. *Appl. Catal., A*, **306**: 58, 2006.
- [6] CUI, C.; BI, J.; SHI, F.; LAI, X. & GAO, D. “Unique photoluminescence properties of highly crystallized BaMoO_4 film prepared by chemical reaction”. *Mater. Lett.*, **61**: 4525, 2007.
- [7] FISCHETTI M. “Blu-ray vs HD DVD”. *Sci. Am.*, **297**: 98, 2007.
- [8] PARSONS, J.J. *New Perspectives on Computer Concepts 2010*. Boston, MA: Course Technology, 2009. p. 81.
- [9] MAMBRINI, G. P. *Filmes Finos de LaNiO_3 Depositados sobre Substratos Monocristalinos pelo Método dos Precursores Poliméricos*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2004. Dissertação de mestrado. p.1.
- [10] ORHAN, E.; ANICETE-SANTOS, M.; MAURERA, M.A.M.A.; PONTES, F.M.; PAIVA-SANTOS, C.O.; SOUZA, A.G.; VARELA, J.A.; PIZANI, P.S. & LONGO, E. “Conditions giving rise to intense visible room temperature photoluminescence in SrWO_4 thin films: the role of disorder”. *Chem. Phys.*, **312**: 1, 2005.

[11] CHEN, L. & GAO, Y. "Fabrication of luminescent SrWO₄ thin films by a novel electrochemical method". *Mater. Res. Bull.*, **42**: 1823, 2007.

[12] DEICHMANN, V.A.F. *Comportamento de Íons Eu (III) Ligados a Poli(bipiridil-ALT-1,4-Dihexiloxi-bezeno)dil, e em Misturas com Poli(vinilcarbazol)*. Curitiba, Programa de Pós-Graduação em Química - UFPR, 2005. Dissertação de mestrado. p.1.

[13] TRANQUILIN, R.L. *Estudo das Propriedades Micro Estruturais e Ópticas do BaMoO₄ Processado em Hidrotermal Assistido por Microondas*. Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais - UNESP - Júlio de Mesquita Filho, 2009. Dissertação de mestrado. p. 1.

[14] Disponível em:

(<http://www.apexbrasil.com.br/portal/publicacao/engine.wsp?tmp.area=464&tmt.texto=104>). Acessado em: 22/09/2010.

[15] RYU, J.H.; PARK, G.S.; KIM, K.M.; LIM, C.S.; YOON, J.-W. & SHIM, K.B. "Synthesis of CaWO₄ nanocolloidal suspension via pulsed laser ablation and its optical properties". *Appl. Phys. A*, **88**: 731, 2007.

[16] ANICETE-SANTOS, M.; LIMA, R.C.; ORHAN, E.; MAURERA, M.A.M.A.; SIMÕES, L.G.P.; SOUZA, G.; PIZANI, P.S.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A. & LONGO, E. "Visible PL phenomenon at room temperature in disordered structure of SrWO₄ powder". *J. Comput. Aided Mater. Des.*, **12**: 111, 2005.

[17] CHEN, J.; ZHANG, Q.; LIU, T. & SHAO, Z. "First-principles study of color centers in PbMoO₄ crystals". *Physica B*, **403**: 555, 2008.

[18] BI, J.; WU, L.; ZHANG, Y.; LI, Z. LI, J. & FU, X. "Solvothermal preparation, electronic structure and photocatalytic properties of PbMoO₄ and SrMoO₄". *Appl. Catal., B*, **91**: 135, 2009.

[19] ZDESENKO, Y.G.; AVIGNONE III, F.T.; BRUDANIN, V.B.; DANEVICH, F.A.; NAGORNY, S.S.; SOLSKY, I.M. & TRETYAK, V.I. "Scintillation properties and radioactive contamination of CaWO₄ crystal scintillators". *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **538**: 657, 2005.

[20] LUO, Z.; LI, H.; XIA, J.; ZHU, W.; GUO, J. & ZHANG, B. "Controlled synthesis of different morphologies of BaWO₄ crystals via a surfactant-assisted method". *J. Cryst. Growth*, **300**: 523, 2007.

- [21]] LUO, Z.; LI, H.; XIA, J.; ZHU, W.; GUO, J. & ZHANG, B. “Microwave-assisted synthesis of barium tungstate nanosheets and nanobelts by using polymer PVP micelle as templates”. *Mater. Lett.*, **61**: 1845, 2007.
- [22] ZHOU, L. & O'BRIEN, P. “Mesocrystals: a new class of solid materials”. *Small*, **4** (10): 1566, 2008.
- [23] CÖLFEN, H. & ANTONIETTI, M. “Mesocrystals: inorganic superstructures made by highly parallel crystallization and controlled alignment”. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**: 5576, 2005.
- [24] SONG, R.-Q. & CÖLFEN, H. “Mesocrystals - ordered nanoparticle superstructures”. *Adv. Mater.*, **22**: 1301, 2010.
- [25] XU, A.-W.; ANTONIETTI, M.; CÖLFEN, H. & FANG, Y.-P. “Uniform hexagonal plates of vaterite CaCO_3 mesocrystals formed by biomimetic mineralization”. *Adv. Funct. Mater.*, **16**: 903, 2006.
- [26] LEPORA, N. *The Elements: Molybdenum*. New York, Marshall Cavendish Benchmark, 2007, p.11.
- [27] MARQUES, A.P.A.; MOTTA, F.V.; LEITE, E.R.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A.; LONGO, E. & DE MELO, D.M.A. “Evolution of photoluminescence as a function of the structural order or disorder in CaMoO_4 nanopowders”. *J. Appl. Phys.*, **104**: 043505, 2008.
- [28] YU, C.-L.; YU, Q.-J.; GAO, C.-X., LIU, B.; HAO, A.-M.; HE, C.-Y.; HUANG, X.-W.; ZHANG, D.-M.; CUI, X.-Y.; LI, M.; LI, D.-M.; MA, Y.-Z. & ZOU, G.-T. “In-situ high pressure Raman spectrum and electrical property of PbMoO_4 ”. *Chin. Phys. Lett.*; **24** (8): 2204, 2007.
- [29] CHAUHAN, A.K. “Czochralski growth and radiation hardness of BaWO_4 crystals.” *J. Cryst. Growth.*, **254**: 418 (2003).
- [30] JIANG, X.; MA, J.; YAO, Y.; SUN, Y.; LIU, Z.; REN, Y.; LIU, J. & LIN, B. “Low-temperature synthesis of SrWO_4 nano-particles by a molten salt method”. *Ceram. Int.*, **35**: 3525, 2009.
- [31] ERRANDONEA, D.; PELLICER-PORRES, J.; MANJÓN, F.J.; SEGURA, A.; FERRER-ROCA, C.; KUMAR, R.S.; TSCHAUNER, O.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, P.; LÓPEZ-SOLANO, J.; RADESCU, S.; MUJICA, A.; MUÑOZ, A. & AQUILANTI, G. “High-pressure structural study of the scheelite tungstates CaWO_4 and SrWO_4 ”. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **72**: 174106, 2005.

- [32] RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, P.; LÓPEZ-SOLANO, J.; RADESCU, S.; MUJICA, A.; MUÑOZ, A.; ERRANDONEA, D.; PELLICER-PORRES, J.; SEGURA, A.; FERRER-ROCA, C.; MANJÓN, F.J.; KUMAR, R.S.; TSCHAUNER, O. & AQUILANTI, G. “Theoretical and experimental study of CaWO_4 and SrWO_4 under pressure”. *J. Phys. Chem. Solids*, **67**: 2164, 2006.
- [33] KRIVOVICHEV, S.; BURNS, P.C. & TANANAIEV, I.G. *Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds*. 1st ed. Netherlands, Elsevier, 2007. p. 223.
- [34] KINSEY, L.C. & MOORE, T.E. *Symmetry, Shape and Space: An Introduction to Mathematics through Geometry*. 1st ed. New York, Springer, 2001. p. 223.
- [35] ERRANDONEA, D.; KUMAR, R.S.; MA, X. & TU, C. “High-pressure X-ray diffraction study of SrMoO_4 and pressure-induced structural changes”. *J. Solid State Chem.*, **181**: 355, 2008.
- [36] MIKHAILIK, V.B.; KRAUS, H.; ITOH, M.; IRI, D. & UCHIDA, M. “Radiative decay of self-trapped excitons in CaMoO_4 and MgMoO_4 crystals. *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**: 7209, 2005.
- [37] YANG, P.; LI, C.; WANG, W.; QUAN, Z.; GAI, S. & LIN, J. “Uniform $\text{AMoO}_4\text{:Ln}$ ($\text{A} = \text{Sr}^{2+}$, Ba^{2+} ; $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+}) submicron particles: solvothermal synthesis and luminescent properties”. *J. Solid State Chem.*, **182**: 2510, 2009.
- [38] THONGTEM, T.; PHURUANGRAT, A. & THONGTEM, S. “Characterization of MeWO_4 ($\text{Me} = \text{Ba}$, Sr and Ca) nanocrystallites prepared by sonochemical method”. *Appl. Surf. Sci.*, **254**: 7581, 2008.
- [39] PANCHAL, V.; GARG, N. & SHARMA, S.M. “Raman and X-ray diffraction investigations on BaMoO_4 under high pressures”. *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**: 3917, 2006.
- [40] GÜRMEEN, E.; DANIELS, E. & KING, J.S. “Crystal structure refinement of SrMoO_4 , SrWO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 by neutron diffraction”. *J. Chem. Phys.*, **55** (3): 1093, 1971.
- [41] CHEN, D.; TANG, K.; LI, F. & ZHENG, H. “A simple aqueous mineralization process to synthesize tetragonal molybdate microcrystallites”. *Cryst. Growth Des.*, **6** (1): 247, 2006.

- [42] ERRANDONEA, D.; MANJÓN, F.J.; SOMAYAZULU, M. & HÄUSERMANN, D. “Effects of pressure on the local atomic structure of CaWO_4 and YLiF_4 : mechanism of the scheelite-to-wolframite and scheelite-to-fergusonite transitions”. *J. Solid State Chem.*, **177**: 1087, 2004.
- [43] ERRANDONEA, D. & MANJÓN, F.J. “On the ferroelectric nature of the scheelite-to-fergusonite phase transition in orthotungstates and orthomolybdates”. *Mater. Res. Bull.*, **44**: 807, 2009.
- [44] ERRANDONEA, D. & MANJÓN, F.J. “Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX_4 scintillating crystals”. *Prog. Mater. Sci.*, **53**: 711, 2008.
- [45] CUI, C.; BI, J. & GAO, D. “A simple chemical method for the deposition of highly crystallized SrMoO_4 films”. *J. Alloys Compd.*, **470**: L21, 2009.
- [46] XU, L.; ZHIPING, Y.; LI, G.; QINGLIN, G.; SUFANG, H. & PANLAI, L. “Synthesis and properties of Eu^{3+} activated strontium molybdate phosphor”. *J. Rare Earths*, **25**: 706, 2007.
- [47] MIKHRIN, S.B.; MISHIN, A.N.; POTAPOV, A.S.; RODNYI, P.A. & VOLOSHINOVSKII, A.S. “X-ray excited luminescence of some molybdates”. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **486**: 295, 2002.
- [48] Disponível em: (<http://www.icdd.com/profile/overview.htm>). Acessado em: 22/09/2010.
- [49] WEI, Q. & CHEN, D. “Luminescent properties and the morphology of $\text{SrMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ powders synthesized via combining sol-gel and solid-state route”. *Cent. Eur. J. Phys.*, **8** (5): 766, 2010.
- [50] MA, X.; LI, J.; ZHU, Z.; YOU, Z.; WANG, Y. & TU, C. “Optical properties of $\text{Er}^{3+}:\text{SrMoO}_4$ single crystal.” *J. Phys. Chem. Solids*, **69**: 2411, 2008.
- [51] MA, X.; ZHU, Z.; LI, J.; YOU, Z.; WANG, Y. & TU, C. “Optical properties of $\text{Ho}^{3+}:\text{SrMoO}_4$ single crystal.” *Mater. Res. Bull.*, **44**: 571, 2009.
- [52] IVLEVA, L.I.; KOZLOV, N.S. & KIR'YANOV, A.V. “Influence of electron irradiation on optical properties of scheelite crystals”. *Laser Phys.*, **20** (3): 635, 2010.

- [53] BASIEV, T.; DOROSHENKO, M.; IVLEVA, L.; VORONINA, I.; KONJUSHKIN, V.; OSIKO, V. & VASILYEV, S. “Demonstration of high self-Raman laser performance of a diode-pumped $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ crystal”. *Opt. Lett.*, **34** (7): 1102, 2009.
- [54] KAMINSKIĬ, A.A.; BAGAEV, S.N.; UEDA, K.; TAKAICHI, K. & EICHLER, H. J. “High-order picosecond SRS and Self-SRS generation in Nd^{3+} -doped CaMoO_4 , SrMoO_4 and SrWO_4 laser crystals”. *Crystallography Reports*, **47** (4): 653, 2002.
- [55] LI, X.; YANG, Z.; GUAN, L. & GUO, Q. “A new yellowish green luminescent material $\text{SrMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$ ”. *Mater. Lett.*, **63**: 1096, 2009.
- [56] MA, X.; YOU, Z.; ZHU, Z.; LI, J.; WU, B.; WANG, Y. & TU, C. “Thermal and optical properties of $\text{Tm}^{3+}:\text{SrMoO}_4$ crystal.” *J. Alloys Compd.*, **465**: 406, 2008.
- [57] BRUCE, D.W.; O’HARE, D. & WALTON, R. *Inorganic Materials Series: Functional Oxides*. 1st ed. Chichester, J. Willey & Sons, 2010. p. 258.
- [58] GAUR, A. & VARMA, G.D. “Enhanced magnetoresistance in double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ through SrMoO_4 tunneling barriers”. *Mater. Sci. Eng., B*, **143**: 64, 2007.
- [59] LEI, H.; ZHANG, S.; ZHU, X.; SUN, Y. & FU, Y. “Growth and photoluminescence of (001)-oriented RMO_4 films by chemical solution deposition”. *Mater. Lett.*, **64**: 344, 2010.
- [60] LEI, H.; ZHU, X.; SUN, Y. & SONG, W. “Preparation of SrMoO_4 thin films on Si substrates by chemical solution deposition”. *J. Cryst. Growth.*, **310**: 789, 2008.
- [61] MARQUES, A.P.A; LEITE, E.R.; VARELA, J.A. & LONGO, E. “Effect of variations in annealing temperature and metallic cations on nanostructured molybdate thin films”. *Nanoscale Res. Lett.*, **3**: 152, 2008.
- [62] LIU, J.; MA, J.; LIN, B.; REN, Y.; JIANG, X.; TAO, J. & ZHU, X. “Room temperature synthesis and optical properties of SrMoO_4 crystallites by w/o microemulsion”. *Ceram. Int.*, **34**: 1557, 2008.
- [63] CHEN, L. & GAO, Y. “Mechanisms and applications of cell electrochemical technique to prepare luminescent SrMoO_4 thin films”. *Chem. Eng. J.*, **131**: 181, 2007.

- [64] GONG, Q.; QIAN, X.; MA, X. & ZHU, Z. “Large-scale fabrication of novel hierarchical 3D CaMoO_4 and SrMoO_4 mesocrystals via a microemulsion-mediated route”. *Cryst. Growth Des.*, **6** (8): 1821, 2006.
- [65] THONGTEM, T.; PHURUANGRAT, A. & THONGTEM, S. “Microwave-assisted synthesis and characterization of SrMoO_4 and SrWO_4 nanocrystals”. *J. Nanopart. Res.*, **12**: 2287, 2010.
- [66] BI, J.; CUI, C.-H.; LAI, X.; SHI, F. & GAO, D.-J. “Synthesis of luminescent SrMoO_4 thin films by a non-reversible galvanic cell method”. *Mater. Res. Bull.*, **43**: 743, 2008.
- [67] HESKETH, P.J. *BioNanoFluidic MEMS*. 1st ed. New York, Springer, 2007. p. 4.
- [68] RAJENDRAN, V. “Development of nanomaterials from natural resources for various industrial applications”. *Adv. Mat. Res.*, **67**: 71, 2009.
- [69] BRUSHAN, B. *Handbook of Nano-technology*. 2nd ed. New York, Springer, 2007. p. 467.
- [70] LIU, J.P.; FULLERTON, E.; GUTFLEISCH, O. & SELLMYER, D.J. *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*. New York, Springer, 2009. p. 70.
- [71] GROOVER, M.P. *Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes, and Systems*. 4th ed. Hoboken, J. Willey & Sons, 2010. p. 878.
- [72] ŞENGÜL, H.; THEIS, T.L. & GHOSH, S. “Toward sustainable nanoproducts: an overview of nanomanufacturing methods”. *J. Ind. Eco.*, **12** (3): 329, 2008.
- [73] MAMBRINI, G. P. *Síntese de Nanocristais Coloidais de TiO_2 via Método Solvotermal*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2004. Tese de doutorado. p.8-10.
- [74] KAKIHANA, M. “Sol-gel preparation of high temperatures superconducting oxides”. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **6**: 7, 1996.
- [75] SCHUBERT, U. & HÜSING, N. *Synthesis of Inorganic Materials*. 2nd ed. Weinheim, Wiley-VCH, 2005. p. 5-6.
- [76] KUMAR, C. *Nanostructured Oxides*. Weinheim, Wiley-VCH, 2009. p. 424.

- [77] JIA, G.; WANG, C. & XU S. “Local site symmetry determination of scheelite-type structures by Eu^{3+} spectroscopy”. *J. Phys. Chem. C*, In-press, 2010.
- [78] ZHU, F.; XIAO, Z.; YAN, L.; ZHANG, F. & HUANG, A. “The influence on intrinsic light emission of calcium tungstate and molybdate powders by multivalence Pr codoping”. *Appl. Phys. A*, 1, 2010.
- [79] XIA, Z. & CHEN, D. “Synthesis and luminescence properties of $\text{BaMoO}_4:\text{Sm}^{3+}$ phosphors”. *J. Am. Ceram. Soc.*, **93** (5): 1397, 2010.
- [80] CAPPER, P. *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical & Optoelectronic Materials*. Chichester, J. Willey & Sons, 2004. p. 452.
- [81] BRANDLE, C.D. “Czochralski growth of oxides”. *J. Cryst. Growth*, **264**: 593, 2004.
- [82] RAZEGHI, M. *Technology of Quantum Devices*. 1st ed. New York, Springer, 2010. p. 3.
- [83] YU, P.Y. & CARDONA, M. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. 4^a ed. Berlin, Springer, 2010. p 5-6.
- [84] CARTER, C.B. & NORTON, M.G. *Ceramic Materials: Science and Engineering*. New York, Springer, 2007. p. 511.
- [85] JIA, G.; TU, C.; YOU, Z.; LI, J.; ZHU, Z.; WANG, Y. & WU, B. “Czochralski technique growth of pure and rare-earth-doped SrWO_4 crystals”. *J. Cryst. Growth*, **273**: 220, 2004.
- [86] Disponível em:
(http://people.seas.harvard.edu/~jones/es154/lectures/lecture_2/materials/materials.html). Acessado em: 13/10/2010.
- [87] BARRET, S.D. & DHESI, S.S. *The Structure of Rare-earth Surfaces*. London, Imperial College Press, 2001. p. 78.
- [88] WEST, A.R. *Solid State Chemistry and its Applications*. Chichester, J. Wiley, 1987. p. 40.
- [89] PECHINI, M.P. “Method of preparing lead and alkaline earth titanate and niobates and coating methods using the same to form a capacitor”. U.S.Paten n^o 3330697, 1967.

- [90] MITZI, D.B. *Solution Processing of Inorganic Materials*. Hoboken, John Wiley & Sons, 2009. p. 41-45.
- [91] SMART, L.E. & MOORE, E.A. *Solid State Chemistry: An Introduction*. 3rd ed. London, Taylor & Francis, 2005. p. 154-158.
- [92] FAHLMAN, B.D. *Materials Chemistry*. Dordrecht, Springer, 2007. p. 63-71.
- [93] DE JONG, K.P. *Synthesis of Solid Catalysts*. Weinheim, Wiley-VCH, 2009. p. 83-85.
- [94] CARREÑO, N.L.V.; VALENTINI, A.; MACIEL, A.P.; WEBER, I.T.; LEITE, E.R.; PROBST, L.F.D. & LONGO, E. “Nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos”. *Cerâmica*, **48**: 163, 2002.
- [95] LEAL, S.H.; SCZANCOSKI, J.C.; CAVALCANTE, L.S.; ESCOTE, M.T.; MATOS, J.M.E.; SANTOS, M.R.M.C.; PONTES, F.M.; LONGO, E. & VARELA, J.A. “Structural and morphological characteristics of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ powders obtained by polymeric precursor method”. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **53**: 21, 2010.
- [96] BYRAPPA, K. & YOSHIMURA, M. *Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*. Park Ridge, Noyes Publications, 2001. p.1-82.
- [97] LALENA, J.N.; CLEARY, D.A., CARPENTER, E.E. & DEAN, N.F. *Inorganic Materials Synthesis and Fabrication*. Hoboken, John Wiley & Sons, 2008. p. 171.
- [98] HU, X. & YU, J.C. “Continuous aspect-ratio tuning and fine shape control of monodisperse $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocrystals by a programmed microwave-hydrothermal method”. *Adv. Funct. Mater.*, **18**: 880, 2008.
- [99] LEE, J.-H.; KIM, C.-H.; KATOH, S. & MURAKAMI, R. “Microwave-hydrothermal versus conventional hydrothermal preparation of Ni- and Zi-ferrite powders”. *J. Alloys Compd.*, **325**: 276, 2001.
- [100] CORRADI, A.B.; BONDIOLI, F. & FOCHER, B. “Conventional and microwave-hydrothermal synthesis of TiO_2 nanopowders”. *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** (9): 2639, 2005.

- [101] KAPPE, C.O.; DALLINGER, D. & MURPHREE, S.S. *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols*. Weinheim, Wiley-VCH, 2008. p. 11-20.
- [102] KAPPE, C.O. & STADLER, A. *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*. 1st ed. Weinheim, Wiley-VCH, 2005. p. 2-16.
- [103] HEWITT, G. *Física Conceitual*. 9^a ed. Porto Alegre, Bookman, 2008. p. 281-382.
- [104] BOGDAL, D. *Microwave-assisted Organic Synthesis*. Amsterdam, Elsevier, 2005. p. 1-21.
- [105] DE CARVALHO, R.P. *Microondas - Coleção Temas Atuais de Física*. 1^a ed. São Paulo, Editora Livraria da Física, 2005. p. 14-15.
- [106] LOUPY, A. *Microwave in Organic Synthesis*. 2nd ed. Weinheim, Wiley-VCH, 2006. p. 2-103.
- [107] COMMITTEE ON MICROWAVE PROCESSING OF MATERIALS: AN EMERGING INDUSTRIAL TECHNOLOGY. *Microwave Processing of Materials*. Washington, National Academy Press, 1994, p. 9-12.
- [108] GUPTA, M. & LEONG, E.W.W. *Microwaves and Metals*. 2nd ed. Hoboken, John Wiley & Sons, 2007. p. 4-163.
- [109] OGHBAEI, M. & MIRZAEI, O. "Microwave versus conventional sintering: a review of fundamentals, advantages and applications". *J. Alloys Compd.*, **494**: 175, 2010.
- [110] KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q.H. "Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders". *Mater. Res. Bull.*, **27** (12): 1393, 1992.
- [111] KOMARNENI, S. & KATSUKI, H. "Nanophase materials by a novel microwave-hydrothermal process". *Pure Appl. Chem.*, **74** (9): 1537, 2002.
- [112] KOMARNENI, S.; MENON, V.C.; LI, Q.H.; ROY, R. & AINGER, F. "Microwave-hydrothermal processing of BiFeO₃ and CsAl₂PO₆". *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (5): 1409, 1996.
- [113] KOMARNENI, S.; RAJHA, R.K. & KATSUKI, H. "Microwave-hydrothermal processing of titanium dioxide". *Mater Chem. Physics*, **61** (1): 50, 1999.

- [114] TIERNEY, J.P. & LIDSTRÖM, P. *Microwave Assisted Organic Synthesis*. Oxford, Blackwell Publishing, 2005. p. 1-22.
- [115] MEREDITH, R.J. *Engineers' Handbook of Industrial Microwave Heating*. London, Institution of Electrical Engineers, 1998. p. 32.
- [116] RAHAMAN, M.N. *Sintering of Ceramics*. Boca Raton, CRC Press, 2008. p. 348-353.
- [117] MENEZES, R.R.; SOUTO, P.M. & KIMINAMI, R.H.G.A. "Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: aspectos fundamentais". *Cerâmica*, **53**: 1, 2007.
- [118] MCKEEN, L.W. *Fluorinated Coatings and Finishes Handbook: The Definitive User's Guide and Databook*. Norwich, William Andrew Pub., 2006. p. 2-3.
- [119] REMY, A.; GAY, M. & GONTHIER, R. *Materiais*. 2ª ed. Curitiba, Hemus, 2002. p. 330.
- [120] HECHT, E. *Óptica*. 2ª ed. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 2002. p. 103-104.
- [121] DE CASTRO, M.D.L. & GARCÍA, J.L.L. *Acceleration and Automation of Solid Sample Treatment*. 1st ed. Amsterdam, Elsevier, 2002. p. 181-183.
- [122] LEADBEATER, N.E. *Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry*. Boca Raton, CRC Press, 2010. p. 2-4.
- [123] FORTUNY, M.; RAMOS, A.L.D.; DARIVA, C.; EGUES, S.M.S. & SANTOS, A.F. "Principais aplicações das microondas na produção e refino de petróleo". *Quím. Nova*, **31** (6): 1553, 2008.
- [124] FINI, A. & BRECCIA, A. "Chemistry by microwaves". *Pure Appl. Chem.*, **71** (4): 573, 1999.
- [125] DE LA HOZ, A.; DÍAZ-ORTIZ, Á. & MORENO, A. "Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwaves effects". *Chem. Soc. Rev.* **34**: 164, 2005.
- [126] SANSEVERINO, A.M. "Microondas em síntese orgânica". *Quim. Nova*, **25** (4): 660, 2002.

- [127] LOUPY, A.; PERREUX, L.; LIAGRE, M.; BURLE, K. & MONEUSE, M. "Reactivity and selectivity under microwaves in organic chemistry. Relation with medium effects and reaction mechanisms". *Pure Appl. Chem.*, **73** (1): 161, 2001.
- [128] MIKLAVC, A. "Strong acceleration of chemical reactions occurring through the effects of rotational excitation on collision geometry". *Chem. Phys. Chem.*, **2** (8-9): 552, 2001.
- [129] BUSCHOW, K.H.J. *Handbook of Magnetic Materials*. Amsterdam, Elsevier, 2006. p. 410-413.
- [130] PARK, B.K., JEONG, S.; KIM, D.; MOON, J.; LIM, S. & KIM, J.S. "Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method". *J. Colloid Interface Sci.*, **311**: 417, 2007.
- [131] EASTOE, J.; HOLLAMBY, M.J. & HUDSON, L. "Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles". *Adv. Colloid Interface Sci.*, **128-130**: 5, 2006.
- [132] WADHWA, A.S. & DHALIWAL, H.S. *A Textbook of Engineering Material and Metallurgy*. New Delhi, University Science Press, 2008. p.115-121.
- [133] CAO, G. *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*. London, Imperial College Press, 2004. p. 32-59.
- [134] TARTAJ, P.; MORALES, M.P.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S.; GONZÁLEZ-CARREÑO, T. & SERNA, C.J. "The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine". *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**: R182, 2003.
- [135] SCHMELZER, J.W.P. *Nucleation Theory and Applications*. Weinheim, Wiley - VCH, 2005. p. 76-80.
- [136] HOSOKAWA, M. *Nanoparticle Technology Handbook*. 1st ed. Amsterdam, Elsevier, 2007. p. 159-165.
- [137] JIANG, J.; OBERDÖRSTER, G. & BISWAS, P. "Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies". *J. Nanopart. Res.*, **11**: 77, 2009.
- [138] KIM, Y.J.; PLATT, U.; GU, M.B. & IWAHASHI, H. *Atmospheric and Biological Environmental Monitoring*. London, Springer, 2009. p. 195-196.

- [139] GUBIN, S.P. *Magnetic Nanoparticles*. Weinheim, Wiley-VCH, 2008. p. 241.
- [140] BLACKMAN, J. *Handbook of Metal Physics: Metallic Nanoparticles*. Amsterdam, Elsevier, 2009. p. 122-124.
- [141] SCHRAMM, L.L. *Dictionary of Nanotechnology, Colloid and Interface Science*. 1st ed. Weinheim, Wiley-VCH, 2008. p. 181.
- [142] COPLESTON, F. *A History of Philosophy: 18th and 19th Century German Philosophy*. London, Continuum, 2003. p. 357.
- [143] WILSON, G.J.; MATIJASEVICH, A.S.; MITCHELL, D.R.G.; SCHULZ, J.C. & WILL, G.D. “Modification of TiO₂ for enhanced surface properties: finite Ostwald Ripening by a microwave hydrothermal process”. *Langmuir*, **22**: 2016, 2006.
- [144] DALMASCHIO, C.J.; RIBEIRO, C. & LEITE, E.R. “Impact of the colloidal state on the oriented attachment growth mechanism”. *Nanoscale*, 2010.
- [145] CAO, C.-Y.; CUI, Z.-M.; CHEN, C.-Q.; SONG, W.-G. & CAI, W. “Ceria hollow nanospheres produced by a template-free microwave-assisted hydrothermal method for heavy metal ion removal and catalysis”. *J. Phys. Chem. C*, **114**: 9865, 2010.
- [146] WANG, W.-S.; ZHEN, L.; XU, C.-Y.; ZHANG, B.-Y. & SHAO, W.-Z. “Room temperature synthesis of hollow CdMoO₄ microspheres by a surfactant-free aqueous solution route”. *J. Phys. Chem. B*, **110**: 23154, 2006.
- [147] ZHANG, Q.; YAO, W.-T.; CHEN, X.; ZHU, L.; FU, Y.; ZHANG, G.; SHENG, L. & YU, S.-H. “Nearly monodisperse tungstate MWO₄ microspheres (M = Pb,Ca): surfactant-assisted solution synthesis and optical properties”. *Cryst. Growth Des.*, **7** (8): 1423, 2007.
- [148] WANG, W.-S.; ZHEN, L.; XU, C.-Y.; YANG, L. & SHAO, W.-Z. “Controlled synthesis of calcium tungstate hollow microspheres via Ostwald Ripening and their photoluminescence property”. *J. Phys. Chem. C*, **112**: 19390, 2008.
- [149] PENN, R.L. & BANFIELD, J.F. “Imperfect oriented attachment: dislocation generation in defect-free nanocrystals”. *Science*, **281**: 969, 1998.

- [150] RIBEIRO, C.; LEE, E.J.H.; GIRALDI, T.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A. & LEITE, E.R. “Study of synthesis variables in the nanocrystal growth behavior of tin oxide processed by controlled hydrolysis”. *J. Phys. Chem. B*, **108**: 15612, 2004.
- [151] LEE, E.J.H.; RIBEIRO, C.; LONGO, E. & LEITE, E.R. “Oriented Attachment: an effective mechanism in the formation of anisotropic nanocrystals”. *J. Phys. Chem. B*, **109**: 20842, 2005.
- [152] ZHOU, G.; LÜ, M.; GU, F.; XU, D. & YUAN, D. “Morphology-controlled synthesis, characterization and growth mechanism of PbWO₄ nano and macrocrystals”. *J. Cryst. Growth*, **276**: 577, 2005.
- [153] BLASSE, G. & GRABMAIER, B.C. *Luminescent Materials*. Berlin, Springer-Verlag, 1994. p.1-77.
- [154] REZENDE, S.M. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. 2ª ed. São Paulo, Editora Livraria da Física, 2004. p. 92-93.
- [155] DESHPANDE, N.P. *Electronic Devices and Circuits: Principles and Applications*. New Delhi, Tata Mc-Graw-Hill, 2007. p. 54-56.
- [156] KACHHAVA, C.M. *Solid State Physics, Solid State Devices and Electronics*. New Delhi, New Age International, 2003. p. 4.39-4.41.
- [157] HAWKES, P.W.; MULVEY, T.; KAZAN, B.; PARISH, C.M.; RUSSELL, P.E. & PERFILIEVA, I. *Advances in Imaging and Electron Physics*. San Diego, Academic Press, 2007. p. 9-11.
- [158] LUMB, M.D. *Luminescence Spectroscopy*. London, Academic Press, 1978. p. 63-67.
- [159] KITTEL, C. *Introdução a Física do Estado Sólido*. 8ª ed. Rio de Janeiro, LTC, 2006. p. 139-163.
- [160] KORZHIK, M.V.; PAVLENKO, V.B.; TIMOSCHENKO, T.N.; KATCHANOV, V.A.; SINGOVSKII, A.V.; ANNENKOV, A.N.; LIGUN, V.A.; SOLSKII, I.M. & PEIGNEUX, J.-P. “Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in PbWO₄ single crystals”. *Phys. Status Solidi A*, **154**: 779, 1996.
- [161] LEONELLI, R. & BREDNER, J.L. “Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate”. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **33** (12): 8649, 1986.

- [162] ANICETE-SANTOS, M.; ORHAN, E.; DE MAURERA, M.A.M.A.; SIMÕES, L.G.P.; SOUZA, A.G.; PIZANI, P.S.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A.; ANDRÉS, J.; BELTRÁN, A. & LONGO, E. “Contribution of structural order-disorder to the green photoluminescence of PbWO_4 ”. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **75**: 165105, 2007.
- [163] 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**: 091906, 2007.
- [164] COSTA, M.G.S. *Caracterização Estrutural de Pós de SrTiO_3 Puro e Dopado com Samário*. Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Química - UNESP - Júlio de Mesquita Filho, 2009. Tese de doutorado. p.25-26.
- [165] MAO, C.-J.; GENG, J.; WU, X.-C. & ZHU, J.-J. “Selective synthesis and luminescence properties of self-assembled SrMoO_4 superstructures via a facile sonochemical route”. *J. Phys. Chem. C*, **114**: 1982, 2010.
- [166] PEARSON, B. *Speciality Chemicals: Innovations in Industrial Synthesis and Applications*. London, Elsevier, 1991. p. 443.
- [167] LOU, Z. & COCIVERA, M. “Cathodoluminescence of CaWO_4 and SrWO_4 thin films Prepared by spray pyrolysis”. *Mater. Res. Bull.*, **37**: 1573, 2002.
- [168] CHOPRA, K.L. & DAS, S.R. *Thin Film Solar Cells*. New York, Plenum, 1983. p. 211.
- [169] WU, X.; DU, J.; LI, H.; ZHANG, M.; XI, B.; FAN, H.; ZHU, Y. & QIAN, Y. “Aqueous mineralization process to synthesize uniform shuttle-like BaMoO_4 microcrystals at room temperature”. *J. Solid State Chem.*, **180**: 3288, 2007.
- [170] CAMPOS, A.B.; SIMÕES, A.Z.; LONGO, E.; VARELA, J.A.; LONGO, V.M.; DE FIGUEIREDO, A.T.; DE VICENTE, F.S. & HERNANDES, A.C. “Mechanisms behind blue, green, and red photoluminescence emissions in CaWO_4 and CaMoO_4 powders”. *Appl. Phys. Lett.*, **91**: 051923, 2007.
- [171] LIDE, D.R. *Handbook of Chemistry and Physics*. 88th ed. CRC Press, 2008. p. 4-92.

- [172] ALMEIDA, D.K.A.; VARELA, J.A.; JÚNIOR, W.S.; VOLANTI, D.P.; DA SILVA, E.L. & PASKOCIMAS, C.A. “Processo de produção de pigmentos nanométricos à base de alumina e óxido de cobalto via síntese hidrotérmica assistida por microondas”. Patente nº PI0801233-4A2, 2009.
- [173] BARRADO, C.M. *Desenvolvimento de Célula Hidrotérmica para Obtenção de Compostos Nanocristalinos de Alta Pureza*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2008. Tese de doutorado. p.22-42.
- [174] Disponível em: (<http://www.icdd.com/profile/overview.htm>). Acessado em: 18/11/2010
- [175] YONG, R.A. *The Rietveld Method*. Oxford, Oxford University Press, 1993. p.1-13.
- [176] SAKATA, M. & COOPER, M.J. “An analysis of the Rietveld profile refinement method”. *J. Appl. Cryst.*, **12**: 554, 1979.
- [177] BISH, D.L. & HOWARD, S.A. “Qualitative phase analysis using the Rietveld method”. *J. Appl. Cryst.*, **21**: 86, 1988.
- [178] JANSEN, E.; SCHÄFER, W. & WILL, G. “R values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement”. *J. Appl. Cryst.*, **27**: 492, 1994.
- [179] LARSON, A.C. & VON DREELE, R.B. “General structure analysis system (GSAS)”. *Los Alamos National Laboratory Report LAUR*, 86, 1994.
- [180] TOBY, B.H. “EXPGUI, a graphical user interface for GSAS”. *J. Appl. Cryst.*, **34**: 210, 2001.
- [181] FINGER, L.W.; COX, D.E. & JEPHCOAT, A.P. “A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence”. *J. Appl. Cryst.*, **27**: 892, 1994.
- [182] SALA, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. São Paulo, Editora Unesp, 1996. p. 223.
- [183] BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H. & TELLER, E. “Adsorption of gases in multimolecular layers”. *J. Am. Chem. Soc.*, **60**: 309, 1938.
- [184] Disponível em: (<http://www.labsphere.com/>). Acessado em: 18/11/2010.

- [185] RODITI, I. *Dicionário Houaiss de Física*. Rio de Janeiro, Objetiva, 2005. p. 188.
- [186] PARSEKIAN, V.M. *Estudo Teórico e Experimental da Propriedade Fotoluminescente das Perovskitas SrTiO₃ e SrZrO₃ com Ordem e Desordem Estrutural*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - UFSCar, 2008. Tese de doutorado. p.37-65.
- [187] WOOD, D.L. & TAUC, J. “Weak absorption tails in amorphous semiconductors”. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **5** (8): 3144, 1972.
- [188] ZHANG, Y.; HOLZWARH, N.A.W. & WILLIAMS, R.T. “Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO₄, CaWO₄, PbMoO₄, and PbWO₄”. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **57** (20): 12738, 1998.
- [189] MARQUES, A.P.A.; LONGO, V.M.; DE MELO, D.M.A.; PIZANI, P.S.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A. & LONGO, E. “Shape controlled synthesis of CaMoO₄ thin films and their photoluminescence property”. *J. Solid State Chem.*, **181**: 1249, 2008.
- [190] PONTES, F.M.; MAURERA, M.A.M.A.; SOUZA, A.G.; LONGO, E.; LEITE, E.R.; MAGNANI, R.; MACHADO, M.A.C.; PIZANI, P.S. & VARELA, J.A. “Preparation, structural and optical characterization of BaWO₄ and PbWO₄ thin films prepared by a chemical route”. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**: 3001, 2003.
- [191] Disponível em: (<http://www.sigmaplot.com/products/peakfit/peakfit.php>). Acessado em: 18/11/2010.
- [192] NUCCI, N.V. & VANDERKOOI, J.M. “Effects of salts of the Hofmeister series on the hydrogen bond network of water”. *J. Mol. Liq.*, **143** (2-3): 160, 2008.
- [193] MARQUES, A.P.A.; PICON, F.C.; MELO, D.M.A.; PIZANI, P.S.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A. & LONGO, E. “Effect of the order and disorder of BaMoO₄ powders in photoluminescent properties”. *J. Fluoresc.*, **18**: 51, 2008.
- [194] ROSA, I.L.V.; MARQUES, A.P.A.; TANAKA, M.T.S.; MELO, D.M.A.; LEITE, E.R.; LONGO, E. & VARELA, J.A. “Synthesis, characterization and photophysical properties of Eu³⁺ doped in BaMoO₄”. *J. Fluoresc.*, **18**: 239, 2008.
- [195] DHAWAN, P. *Inorganic Chemistry: For IIT-JEE & Others Engineering Entrance Examinations*. New Delhi, Tata Mc-Graw-Hill, 2008. p. 6.26.

- [196] THONGTEM, T.; PHURUANGRAT, A. & THONGTEM, S. "Characterization of MMoO_4 (M = Ba, Sr and Ca) with different morphologies prepared using a cyclic microwave radiation". *Mater. Lett.*, **62**: 454, 20008.
- [197] ANICETE-SANTOS, M.; PICON, F.C.; ESCOTE, M.T.; LEITE, E.R.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A. & LONGO, E. "Room-temperature photoluminescence in structurally disordered SrWO_4 ". *Appl. Phys. Lett.*, **88**: 211913, 2006.
- [198] WANG, Z.L.; ZHANG, Z. & LIU, Y. *Handbook of Nanophase and nanostructured materials*. New York, Kluwer Academic/Plenum, 2003. p. 67-68.
- [199] Disponível em: (<http://ftp.ccp14.dl.ac.uk/ccp/web-irrors/lutterotti/~luttero/laboratoriomateriali/Rietveld.pdf>). Acessado em: 04/12/2010.
- [200] Disponível em: (<http://www.crystalimpact.com/diamond/Default.htm>). Acessado em: 04/12/2010.
- [201] EDWARDS, H.G.M. & CHALMERS, J.M. *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*. Cambridge, Royal Society of Chemistry, 2005. p. 17.
- [202] PELLETIER, M.J. *Analytical Applications of Raman Spectroscopy*. 1st ed. Oxford, Blackwell, 1999. p. 342.
- [203] SMITH, E. & DENT, G. *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. Chichester, J. Wiley, 2005. p. 135-136.
- [204] BASIEV, T.T.; SOBOL, A.A.; VORONKO, Y.K. & ZVEREV, P.G. "Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers". *Opt. Mater.* **15**: 205, 2000.
- [205] LING, Z.C.; XIA, H.R.; RAN, D.G.; LIU, F.Q.; SUN, S.Q.; FAN, J.D.; ZHANG, H.J.; WANG, J.Y. & YU, L.L. "Lattice vibration spectra and thermal properties of SrWO_4 single crystal". *Chem. Phys. Lett.*, **426**: 85, 2006.
- [206] MARQUES, A.P.A.; DE MELO, D.M.A.; PASKOCIMAS, C.A.; PIZANI, P.S.; JOYA, M.R.; LEITE, E.R. & LONGO, E. "Photoluminescent BaMoO_4 nanopowders prepared by complex polymerization method (CPM)". *J. Solid State Chem.* **179**: 671, 2006.
- [207] Disponível em: (<http://jmol.sourceforge.net/>). Acessado em: 04/12/2010.

[208] Disponível em: (<http://www.nir-spektroskopie.de/geraete/equinox.html>). Acessado em: 04/12/2010.

[209] GERAKINES, P.A.; SCHUTTE, W.A.; GREENBERG, J.M. & VAN DISHOECK, E.F. “The infrared band strengths of H₂O, CO and CO₂ in laboratory simulations of astrophysical ice mixtures”. *Astron. Astrophys.*, **296**: 810, 1995.

[210] CHEN, L.; SHEN, Y.; XIE, A.; HUANG, F.; LI, S. & ZHANG, Q. “Synthesis of rhombohedral strontium carbonate aggregates at the water/hexamethylene interface with cetyltrimethylammonium bromide”. *Cryst. Res. Technol.*, **43** (8): 797, 2008.

[211] DENHAM, P.A.; MORSE, P.L.R. & WILKINSON, G.R. “The phonon dispersion curves, infra-red and Raman spectra of SrCl₂”. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **6** (12): 2066, 1973.

[212] BON, A.M.; BENOIT, C.; BERNARD, O. “Dynamical properties of crystals of Sr(NO₃)₂, Ba(NO₃)₂, and Pb(NO₃)₂. I. Infrared spectra and structure”. *Phys. Status Solidi B*, **78** (1): 67, 1976.

[213] LIU, H. & ZHANG, J. *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells: from Fundamentals to Applications*. Weinheim, Wiley-VCH, 2009. p. 125-126.

[214] NARANJO, A.; NORIEGA, M.D.P.; OSSWALD, T.; ROLDÁN-ALZATE, A.; SIERRA, J.D. *Plastics Testing and Characterization: Industrial Applications*. Munich, Hanser, 2008. p. 51-53.

[215] COHN, C. & HARPER, C.A. *Failure-free Integrated Circuit Packages: Systematic Elimination of Failures through Reliability Engineering, Failure Analysis, and Material Improvements*. New York, McGraw-Hill, 2005. p. 223-224.

[216] THOMAS, S. & STEPHEN, R. *Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties, and Applications*. Hoboken, John Wiley & Sons, 2010. p. 262-263.

[217] Disponível em: (<http://www.adobe.com/br/products/photoshop/photoshop/>). Acessado em: 04/12/2010.

[218] CÖLFEN, H.; NAKA, K.; OKAMURA, T.; ONODA, A.; TAKAHASHI, K.; UEYAMA, N.; YAMAMOTO, H. & YU, S.-H. *Biom mineralization II: Mineralization Using Synthetic Polymers and Templates*. Berlin, Springer-Verlag, 2007. p.7-14.

- [219] CÖLFEN, H. & ANTONIETTI, M. *Mesocrystals and Nonclassical Crystallization*. Chichester, John Wiley & Sons, 2008, p.7-32.
- [220] ALLEN, S.M. & THOMAS, E.L. *The Structure of Materials*. New York, John Wiley & Sons, 1999, p.447.
- [221] Disponível em:
(<http://www.jcrystal.com/products/krystalshaper/>). Acessado em: 04/12/2010.
- [222] AFANASIEV, P. “Molten salt synthesis of barium molybdate and tungstate microcrystals”. *Mater. Lett.* **61**: 4622, 2007.
- [223] GONG, Q.; QIAN, X.; CAO, H.; DU, W.; MA, X. & MO, M. “Novel shape evolution of BaMoO₄ microcrystals”. *J. Phys. Chem. B*, **110**: 19295, 2006.
- [224] LIU, J.; WU, Q.; DING, Y. “Controlled synthesis of different morphologies of BaWO₄ crystals through biomembrane/organic-addition supramolecule templates”. *Cryst. Growth Des.*, **5**(2): 445, 2005.
- [225] CHEN, Z.; GONG, Q.; ZHU, J.; YUAN, Y.P.; QIAN, L.W. & QIAN, X.F. “Controllable synthesis of hierarchical nanostructures of CaWO₄ and SrWO₄ via a facile low-temperature route”. *Mater. Res. Bull.*, **44**: 45, 2009.
- [226] RYU, E.-K. & HUH, Y.-D. “Morphology-controlled synthesis of SrWO₄ crystals”. *Mater. Lett.* **62**: 3081, 2008.
- [227] HUANG, X. *Nanotechnology Research: New Nanostructures, Nanotubes and Nanofibers*. New York, Nova Science Publishers, 2008. p. 168.
- [228] TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B. & GOMES, A.S. “Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno”. *Quim. Nova*, **24** (6): 808, 2001.
- [229] SANTILLI, C.V. & PULCINELLI, S.H. “Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases”. *Cerâmica*, **39** (259): 7, 1993.
- [230] CONDON, J.B. *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory*. 1st ed. Amsterdam, Elsevier, 2006. p. 2-26.
- [231] ALLEN, T. *Particle Size Measurement: Surface Area and Pore Size Determination*. 5th ed. London, Chapman & Hall, 1997. p. 40-207.

- [232] BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, W.E. & TELLER, E. “On a theory of the van der Waals adsorption of gases”. *J. Am. Chem. Soc.*, **62** (7): 1723, 1940.
- [233] GREGG, S.J. & SING, K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd ed. London, Academic Press, 1982. p. 4-55
- [234] SING, K.S.W. “Reporting physisorption data for gas/solid systems”. *Pure Appl. Chem.*, **54** (11): 2201, 1982.
- [235] ALIGIZAKI, K.K. *Pore Structure of Cement-based Materials: Testing, Interpretation and Requirements*. 1st ed. New York, Taylor & Francis, 2006. p. 132-148.
- [236] ZHAO, Z.; ZHANG, L.; DAI, H.; DU, Y.; MENG, X.; ZHANG, R.; LIU, Y. & DENG, J. “Surfactant-assisted solvo- or hydrothermal fabrication and characterization of high-surface-area porous calcium carbonate with multiple morphologies”. *Microporous Mesoporous Mater.*, **138**: 191, 2011.
- [237] DABROWSKI, A. *Adsorption and Its Applications in Industry and Environmental Protection*. 1st ed. Amsterdam, Elsevier, 1999. p. 14.
- [238] FAN, L.-S. & ZHU, C. *Principles of Gas Solid Flows*. 1st ed. Cambridge, Cambridge University Press, 1998. p. 26.
- [239] TAN, K.H. *Principles of Soil Chemistry*. 4th ed. New York, CRC Press, 2011. p. 191-192.
- [240] BLUTHARDT, C.; FINK, C.; FLICK, K.; HAGEMEYER, A.; SCHLICHTER, M. & VOLPE Jr, A. “Aqueous synthesis of high surface area metal oxides”. *Catal. Today*, **137**: 132, 2008.
- [241] LUO, M.-F.; MA, J.-M.; LU, J.-Q.; SONG, Y.-P. & WANG, Y.-J. “High-surface area CuO-CeO₂ catalysts prepared by a surfactant-templated method for low-temperature CO oxidation”. *J. Catal.*, **246**: 52, 2007.
- [242] URBACH, F. “The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids”. *Phys. Rev.*, **92**: 1324, 1953.
- [243] MI, Y.; HUANG, Z.; HU, F.; LI, Y. & JIANG, J. “Room-temperature synthesis and luminescent properties of single-crystalline SrMoO₄ nanoplates”. *J. Phys. Chem. C*, **113**: 20795, 2009.

[244] THONGTEM, T.; KUNGWANKUNAKORN, S.; KUNTALUE, B.; PHURUANGRAT, A. & THONGTEM, S. “Luminescence and absorbance of highly crystalline CaMoO_4 , SrMoO_4 , CaWO_4 and SrWO_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation method at room temperature”. *J. Alloys Compd.*, **506**: 475, 2010.

[245] SOUZA, A.E.; SILVA, R.A.; SANTOS, G.T.A.; MOREIRA, M.L.; VOLANTI, D.P.; TEIXEIRA, S.R. & LONGO, E. “Photoluminescence of barium-calcium titanates obtained by the microwave-assisted hydrothermal method (MAH)”. *Chem. Phys. Lett.*, **488**: 54, 2010.

[246] MOREIRA, M.L.; MAMBRINI, G.P.; VOLANTI, D.P.; LEITE, E.R.; ORLANDI, M.O.; PIZANI, P.S.; MASTELARO, V.R.; PAIVA-SANTOS, C.O.; LONGO, E. & VARELA, J.A. “Hydrothermal microwave: a new route to obtain photoluminescent crystalline BaTiO_3 nanoparticles”. *Chem. Mater.*, **20**: 5381, 2008.