

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Programa de Pós-Graduação em Química

André Lima e Silva

ESTUDO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICO, ELÉTRICO E ÓPTICO DE CRISTAIS DE α -
 Ag_2WO_4 DOPADOS COM Mo^{6+} VIA CO-PRECIPITAÇÃO ASSISTIDA POR PVP

Araraquara – SP

2015

André Lima e Silva

ESTUDO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICO, ELÉTRICO E ÓPTICO DE CRISTAIS DE α -
 Ag_2WO_4 DOPADOS COM Mo^{6+} VIA CO-PRECIPITAÇÃO ASSISTIDA POR PVP

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

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo da Silva

Araraquara – SP

2015

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Dr. Elson Longo da Silva pela orientação, compreensão e constante estímulo.
- Aos participantes de minha banca de qualificação Dr. Mário Cilence, Dra. Sonia Maria Zanetti e Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi, pelas importantes correções e sugestões que em boa parte guiaram o desenvolvimento desta dissertação.
- Aos amigos de laboratório e todos que de forma direta ou indireta ajudaram na realização deste trabalho.
- Aos bons amigos que fiz em Araraquara.
- À CAPES pela bolsa concedida.
- Ao LIEC pela experiência e aprendizado proporcionados.
- Ao Programa de Pós-Graduação (PPG) em Química do IQ-CAr, por todo o suporte e atenção.
- À minha mãe, por tantos motivos que toda palavra é pouca para expressar.

RESUMO

No presente trabalho, foram sintetizados microcristais de α -Ag₂WO₄ dopados com Mo⁶⁺ nas concentrações de 0, 0,1, 0,2, 0,4 e 0,8% através do método de co-precipitação a 100 °C na presença de PVP. Obteve-se materiais policristalinos de cor amarela-clara que foram caracterizados por DRX, espectroscopia MicroRaman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de fotoluminescência e UV/Vis por refletância difusa. O refinamento Rietveld, usando os dados da ficha ICSD N° 4165, foi empregado para o cálculo dos parâmetros rede e posições atômicas. Indexou-se os DRX das amostras como α e γ -Ag₂WO₄ pelas fichas cristalográficas JCPDS 34-0061 e JCPDS 33-1197, respectivamente. Os resultados revelaram estruturas com alto grau de desordem que aumenta com o aumento de concentração do Mo⁶⁺, redução progressiva do volume de cela unitária e formação da fase cúbica com maiores concentrações do dopante. Exceto para a amostra com 0,1% de dopante, obteve-se cristais com morfologia hexagonal, tamanho em torno de 1 μ m, apresentando defeitos morfológicos como fraturas, superfícies irregulares e cristais polifacetados. Notou-se rápido crescimento de nanopartículas de prata na superfície do material durante exposição ao feixe de elétrons acelerados sob 10 keV no microscópio eletrônico de varredura. As amostras apresentaram ainda comportamento ôhmico com resistência da ordem de 10¹⁰ $\Omega \cdot m$, com cristais de α -Ag₂WO₄ puro exibindo forte fotoluminescência na região do vermelho que é reduzida com a dopagem e sem apresentar considerável variação no band gap em função da concentração de Mo⁶⁺.

ABSTRACT

In this study were synthesized Mo^{6+} doped $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ microcrystals at concentrations of 0, 0,1, 0,2 0,4 e 0,8% by co-precipitation at 100 °C in presence of polyvinylpyrrolidone surfactant. Were obtained pale-yellow polycrystalline powders that were characterized by x ray diffraction, MicroRaman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), photoluminescence spectroscopy and UV/Vis diffuse reflectance. They was indexed as alfa and $\gamma\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ by the crystallographic standards JCPDS 34-0061 and 33-1197, respectively. The Rietveld refinement using ICSD No. 4165 was performed to calculation of lattice parameters and atomic positions. The results revealed a high degree of disorder in short, medium and long range which increases with doping such as a progressive reduction of unit cell volume and cubic phase formation is inducted. Except to 0,1% Mo^{6+} , SEM images showed hexagonal crystals, size about 1 μm , presenting morphological defects such as fractures, irregular surfaces and polyfaced crystals. Further was noted a rapid growth of silver nanoparticles on the surface of these materials during exposure to 10 keV electron beam accelerated in SEM. The samples also showed ohmic behavior with $1.074 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{m}$ order resistance, $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ pure crystals exhibited strong photoluminescence in the red region of eletromagnetic spectra which is reduced by doping, with no significant changing on FT profiles by Mo^{6+} increasing concentration being noted. The lowest band-gap (3.05 eV) was obtained with 0,8% doped sample.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fontes naturais de tungstênio e molibdênio. a) Scheelita; b) Powelita; c) Wolframita; d) Sheelita.....	13
Figura 2 – Etapas da síntese do α -Ag ₂ WO ₄ . A solução contendo os cátions de prata foi transferida para uma bureta de 25 mL, a solução contendo de ânions tungstato foi condicionada num béquer de 125 mL, esta última foi mantida sob agitação e aquecimento a 100 °C, a ela a solução de AgNO ₃ foi injetada por gotejamento durante 10 minutos; o sistema reacional permaneceu sob aquecimento e agitação constantes por mais 20 minutos, depois mantido em repouso a temperatura ambiente por 1 h; o precipitado formado foi lavado três vezes, transferido com auxílio de cetona para uma placa de petri e seco em estufa a 70 °C durante 24 h.....	17
Figura 3 – Fotografia do Ag ₂ WO ₄ obtido por co-precipitação a 100 °C na presença de PVP.....	21
Figura 4 – Padrões de DRX das amostras de Ag ₂ WO ₄ sintetizadas por co-precipitação a 100 °C na presença de PVP e posições dos picos de difração relativos ao ICSD N° 4165.....	22
Figura 5 – Estrutura da fase α -Ag ₂ WO ₄ . Acima e à esquerda, segmento do retículo cristalino em que se observa esferas azuis representando os sítios de tungstênio da estrutura. A cima e à direita, clusters octaédricos de W1 ligados em ponte por Ag4. Abaixo, clusters octaédricos de W2 ligados em ponte por Ag3 repetidamente ao longo da estrutura, de forma análoga a um polímero.....	23
Figura 6 – Destaque dos picos de reflexão relativos à fase γ -Ag ₂ WO ₄	24
Figura 7 – Refinamento Rietveld da fase α -Ag ₂ WO ₄	26
Figura 8 – Cella unitária da fase α -Ag ₂ WO ₄ sintetizada no presente trabalho.....	27
Figura 9 – À esquerda, cela unitária da fase α -Ag ₂ WO ₄ de acordo com o ICSD N° 4165 vista ao longo do plano (100) com indicação dos planos 001-A e 001-B, tracejado vermelho e preto, respectivamente. À direita, plano 001-A apresentando as posições atômicas dos átomos de prata Ag3; Ag4; Ag5 e Ag6 e os átomos de tungstênio W2 e W3.....	27
Figura 10 – Clusters de tungstênio presentes na fase α -Ag ₂ WO ₄ sintetizada no presente trabalho.....	28
Figura 11 – Clusters de prata (AgO _y), y = 4, 6 e 7, presentes na fase α -Ag ₂ WO ₄ sintetizada no presente trabalho.....	29
Figura 12 – Refinamento Rietveld da fase α -Ag ₂ WO ₄ dopada com 0,1% de Mo ⁶⁺	31
Figura 13 – Modelo simplificado do efeito de uma impureza num retículo cristalino. À esquerda, esfera amarela representando espécie diferente (e menor) ocupando um espaço inadequado e exigindo acomodação em todas as direções. À direita, ampliação mensurando parte do deslocamento causado, a ser compensado ao longo da estrutura.....	32
Figura 14 – Célula unitária da fase α -Ag ₂ WO ₄ dopada com 0,1% de Mo ⁶⁺	33
Figura 15 – Clusters de tungstênio presentes na fase α -Ag ₂ WO ₄ dopada com 0,1% de Mo ⁶⁺	34
Figura 16 – Clusters de prata presentes na fase α -Ag ₂ WO ₄ dopada com 0,1% de Mo ⁶⁺	35
Figura 17 – Ilustração dos <i>planos 001-B e 001-A</i> evidenciando somente as posições atômicas dos átomos de prata e de tungstênio, sem levar em conta a proporção dos raios iônicos de cada espécie. Pode-se imaginar a estrutura do	36

α -Ag ₂ WO ₄ como uma infinita sobreposição alternada destes planos intercalados por planos menos ordenados contendo átomos de oxigênio.....	
Figura 18 – Refinamento Rietveld da fase α -Ag ₂ WO ₄ dopada com 0,2% de Mo ⁶⁺	37
Figura 19 – Célula unitária da fase α -Ag ₂ WO ₄ dopada com 0,2% de Mo ⁶⁺	38
Figura 20 – Clusters de tungstênio presentes na fase α -Ag ₂ WO ₄ dopada com 0,2% de Mo ⁶⁺	38
Figura 21 – Clusters de prata presentes na fase α -Ag ₂ WO ₄ dopada com 0,2% de Mo ⁶⁺	39
Figura 22 – Refinamento Rietveld da fase α -Ag ₂ WO ₄ dopada com 0,4% de Mo ⁶⁺	40
Figura 23 – Clusters de tungstênio presentes na fase α -Ag ₂ WO ₄ dopada com 0,4% de Mo ⁶⁺	41
Figura 24 – Clusters de prata presentes na fase α -Ag ₂ WO ₄ dopada com 0,4% de Mo ⁶⁺	41
Figura 25 – Refinamento Rietveld da fase α -Ag ₂ WO ₄ dopada com 0,8% de Mo ⁶⁺	42
Figura 26 – Célula unitária da fase α -Ag ₂ WO ₄ dopada com 0,8% de Mo ⁶⁺	43
Figura 27 – Clusters de tungstênio presentes na fase α -Ag ₂ WO ₄ dopada com 0,8% de Mo ⁶⁺	44
Figura 28 – Clusters de prata presentes na fase α -Ag ₂ WO ₄ dopada com 0,8% de Mo ⁶⁺	45
Figura 29 – Variação do volume de célula unitária da fase α -Ag ₂ WO ₄ , obtido via co-precipitação a 100 °C na presença de PVP, em função do percentual de dopagem.....	45
Figura 30 – Variações percentuais dos parâmetros de rede da fase α -Ag ₂ WO ₄ , obtida via co-precipitação a 100 °C na presença de PVP, em função do percentual de dopagem com Mo ⁶⁺	48
Figura 31 – Espectros de espalhamento Raman das amostras Ag ₂ WO ₄ puro e dopado com 0,1; 0,2; 0,4 e 0,8% de Mo ⁶⁺ , obtidas via co-precipitação a 100 °C na presença de PVP.....	50
Figura 32 – Modos Raman ativos encontrados no presente trabalho vs referência. ⁷⁰ a) de 50 a 450 cm ⁻¹ . b) de 450 a 950 cm ⁻¹ . c) diferença entre os deslocamentos Raman relativos às bandas obtidas no presente trabalho e as bandas obtidas na referência.....	51
Figura 33 – Modelagem das bandas em 900 cm ⁻¹ dos espectros de MicroRaman obtidos para as amostras sintetizadas.....	52
Figura 34 – Variação de <i>FWHM</i> das bandas em 900 cm ⁻¹ em função da dopagem.....	53
Figura 35 – Imagens dos cristais sintetizados. a) Cristais hexagonais; b) cristais com morfologia diferente da hexagonal; c) cristal apresentando trinca; d) imperfeições superficiais; e) sobreposição de cristais; f) cristais polifacetados.....	55
Figura 36 – Análise morfológica teórica da fase α -Ag ₂ WO ₄	56
Figura 37 – Cristais de morfologia hexagonal (ou cúbica com arestas opostas facetadas) da fase α -Ag ₂ WO ₄ e suas possíveis superfícies.....	57
Figura 38 – Morfologia da fase α -Ag ₂ WO ₄ dopada a 0,1%, determinada com auxílio de calculos teóricos.....	58
Figura 39 – Populações de cristais de α -Ag ₂ WO ₄ . À esquerda, um aglomerado nanocristalino isolado rodeado de microcristais cúbicos. À direita, aglomerados nanocristalinos e microcristais cúbicos.....	59
Figura 40 – Nanopartículas de prata sobre cristais de α -Ag ₂ WO ₄ . À esquerda, micrografia de cristais da fase α -Ag ₂ WO ₄ sem dopagem. À direita, micrografia de cristais da fase α -Ag ₂ WO ₄ com 0,4% de Mo ⁶⁺	60
Figura 41 – Crescimento de nanopartículas de prata em função do tempo de exposição ao feixe de elétrons acelerados na superfície dos cristais de α -	61

Ag ₂ WO ₄ dopados com 0,2% de Mo ⁶⁺ obtidos por co-precipitação a 100 °C na presença de PVP.....	
Figura 42 – Imagens da superfície do substrato contendo o eletrodo de ouro sobre o qual depositou-se os cristais de Ag ₂ WO ₄ sintetizados no presente trabalho.....	63
Figura 43 – Regressão linear aplicada aos resultados das medidas elétricas realizadas nos filmes de α-Ag ₂ WO ₄ depositados sobre um eletrodo de sílica com malha de ouro.....	65
Figura 44 – Condutância elétrica dos filmes de α-Ag ₂ WO ₄ em função do aumento da concentração de Mo ⁶⁺	66
Figura 45 – Espectros de fotoemissão da amostra de α-Ag ₂ WO ₄ puro e com diferentes percentuais de dopagem.....	68
Figura 46 – <i>Band gap</i> e função de Kubelka-Munk das amostras de α-Ag ₂ WO ₄ sintetizadas com e sem dopante Mo ⁶⁺ nas concentrações de 0,1; 0,2; 0,4 e 0,8%.....	71
Figura 47 – Espectros de RD dos cristais sintetizados. (A linha tracejada representa o espectro da amostra cuja morfologia não é hexagonal, com 0,1% de Mo ⁶⁺).....	73
Figura 48 – Detalhe do azul no espectro eletromagnético.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantidades molares pesadas de cada reagente e a fórmula de cada produto obtido.....	18
Tabela 2 – Dados referentes ao refinamento Rietveld da fase α -Ag ₂ WO ₄	26
Tabela 3 – Dados referentes ao RR da fase α -Ag ₂ WO ₄ dopada com 0,1% de Mo ⁶⁺ ..	31
Tabela 4 – Dados referentes ao RR da fase α -Ag ₂ WO ₄ dopada com 0,2% de Mo ⁶⁺ ..	37
Tabela 5 – Dados referentes ao RR da fase α -Ag ₂ WO ₄ dopada com 0,4% de Mo ⁶⁺ ..	40
Tabela 6 – Dados referentes ao RR da fase α -Ag ₂ WO ₄ dopada com 0,8% de Mo ⁶⁺ ..	43
Tabela 7 – Parâmetros calculados através modelagem das bandas em 900 cm ⁻¹	52
Tabela 8 – Parâmetros de RL dos diagramas de dispersão obtidos por ME.....	65

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – <i>Função PsdVoigt1</i>	52
Equação 2 – Nucleação de prata metálica.....	61
Equação 3 – Primeira lei de Ohm.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX – Difração de raios x

EMR – Espectroscopia MicroRaman

EFT – Espectroscopia de fotoluminescência

E_g – Energia da banda proibida ou banda de gap óptico (do inglês, *band gap*)

FWHM – Largura à meia altura (do inglês, *Full Width at Half Maximum*)

ME – Medidas elétricas

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PVP – Polivinilpirrolidona (massa molar = 10.000)

RD – UV/Vis por refletância difusa

RL – Regressão linear

RR – Refinamento Rietveld

R_s – Referência aos parâmetros estatísticos R_p , R_{wp} e R_{exp} .

S – Parâmetro estatístico

UV/VIS – Espectroscopia eletrônica de ultravioleta-visível e infravermelho próximo

W1, W2, W3 – Átomos de tungstênios 1, 2 e 3, respectivamente.

Ag1, Ag2, Ag3, Ag4, Ag5, Ag6 – Átomos de prata 1 a 6, respectivamente.

O1, O2, O3, O4, O5, O6, O7, O8 – Átomos de oxigênio 1 a 8, respectivamente.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	16
4	MATERIAIS E MÉTODOS	17
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
5.1	Síntese	21
5.2	Difração de raios x	22
5.2	Refinamento Rietveld	25
5.3	Espectroscopia MicroRaman	50
5.4	Estudo morfológico	55
5.4	Medidas elétricas	64
5.5	Espectroscopia de fotoluminescência	68
5.6	Espectroscopia UV/Vis	71
6	CONCLUSÃO	75
	REFERÊNCIAS	77
	APÊNDICE	
	AGRADECIMENTOS	

1 INTRODUÇÃO

1.1 MATERIAIS CERÂMICOS

A palavra cerâmica (do grego “kéramos”, significando algo como “areia queimada”) é definida de acordo com o Novo Dicionário Aurélio da Língua Portuguesa como: “1. Arte de fabricar louça de barro; 2. A própria louça; olaria”¹. Numa tradução livre da definição mais ampla dada por Kingery, W. D.: “ciência e arte de produzir e utilizar artefatos sólidos formados pela ação do calor na matéria-prima terrosa”². No âmbito da química inorgânica e ciência de materiais, pode-se dizer que o termo “cerâmica” compreende sólidos inorgânicos de natureza iônica, tipicamente obtidos após tratamento térmico.³

Data-se de aproximadamente 24.000 a.C. os primeiros materiais cerâmicos produzidos pelo homem de argila moldada, seca e levada ao fogo. Há registros de vasos cerâmicos desde cerca de 10.000 a.C. Entre 7 e 5 mil a.C. a argila foi usada como material de construção, preenchendo o espaço entre tábuas e outros materiais que serviam de estrutura, sendo utilizada como piso nas casas e como utensílios de todos os tipos e funções, tais como armazenamento, cozimento, ornamento e ferramentas. De mais a mais as cerâmicas foram fundamentais no desenvolvimento da metalurgia rudimentar, engenharia, mecânica e artesanato, sendo não somente de importância tecnológica, mas fundamentalmente cultural.^{2,4} Na década de 1.740, a tecnologia de “transfer printing” permitiu a rápida impressão na superfície de cerâmicas, acelerando a produção e popularizando ainda mais o uso destes materiais; cerca de um século depois, surge o “dust printing”, permitindo o processo de pressurização uniaxial, base da moderna produção de materiais cerâmicos policristalinos de grande volume. O advento dos primeiros dispositivos eletrônicos levou a um esforço de pesquisa global e consequente desenvolvimento de cerâmicas cada vez mais refinadas para execução de funções tecnologicamente avançadas. Esse movimento foi alavancado pela industrialização, urbanização e pelos novos modelos econômicos; a indústria automotiva e de produtos eletroeletrônicos figurando entre as principais desenvolvedoras/consumidoras dessa nova geração de materiais cerâmicos.⁵

Cerâmicas avançadas ou *de engenharia* são materiais desenvolvidos para funções de maior exigência ou complexidade, são obtidos a partir de matéria-prima de alta pureza

(como óxidos, carbetos, silicatos, nitretos, boretos) e por métodos modernos de síntese. Atualmente, materiais cerâmicos avançados estão presentes nos mais diversos dispositivos, como celulares, TVs, computadores, automóveis e fones de ouvido.⁶ Avanços nessa área frequentemente requerem o desenvolvimento de materiais cada vez menores que executem funções cada vez mais específicas, nesse sentido a miniaturização é não só uma tendência, mas uma necessidade. Dentre as novas aplicações mais proeminentes estão a miniaturização de dispositivos eletroeletrônicos, armazenamento de dados, micro e nanoengenharia, sensores e catálise.^{7,8} Essas novas demandas têm impelido pesquisadores de todo o mundo a investirem seu tempo e recursos na investigação de novos materiais que atendam a tais necessidades.⁹

1.2 TUNGSTATOS E MOLIBDATOS

Tungstos são compostos que contêm um oxianion de tungstênio, também se aplica o conceito a óxidos mistos que contenham o elemento. Entende-se analogamente os molibdatos. Tungstênio e molibdênio comumente ocorrem mesclados na natureza. A scheelita é um mineral de fórmula química CaWO_4 utilizado para imitar o diamante e pela propriedade cintilante, frequentemente encontrado em soluções sólidas com a powelita, um mineral de fórmula CaMoO_4 . A Wolframita é um tungstato de ocorrência natural, tecnicamente uma solução sólida de ferberita, rica em Fe^{2+} , e hueberita, rica em Mn^{2+} . Juntos estes minerais compõem a maior fonte de tungstênio e molibdênio natural (Figura 1). A partir desses minerais se obtém o Na_2WO_4 e Na_2MoO_4 , principais fontes de tungstato e molibdato disponíveis para os pesquisadores, usualmente na sua forma diidratada.¹⁰

Figura 1 – Fontes naturais de tungstênio e molibdênio. a) Scheelita; b) Powelita; c) Wolframita; d) Sheelita.



Fonte: Adaptado de diferentes fontes.¹¹⁻¹⁴

Tungstos e molibdatos de metais alcalinos, alcalinos-terrosos e de transição constituem uma família de óxidos metálicos que têm despertado o interesse de pesquisadores em todo o mundo em virtude de suas interessantes estruturas que levam a materiais com novas propriedades físicas e químicas, o que permite vislumbrar uma série de aplicações como em fotoluminescência, fotocromismo, produção de materiais cintiladores, sensores de umidade e catalisadores.¹⁵⁻²⁵ Dentre os tungstos e molibdatos mais pesquisados atualmente estão os de cálcio,^{26,27} magnésio, zinco, níquel, cobalto,²⁸

chumbo,²⁹ bário,³⁰ estrôncio,³¹ cádmio por apresentarem aplicação como fotocatalisadores, cintiladores, sensores e até detectores de raios gama no caso do CdWO_4 .²

Tungstatos de cátions bivalentes de raio iônico maior que 0,99 Å como os de cálcio, bário, chumbo e estrôncio apresentam uma estrutura do tipo “scheelita” e são caracterizados pelo grupo espacial $I41/a$. Por sua vez, os tungstatos de cátions bivalentes com raios iônicos inferiores a 0,99 Å como os de ferro, manganês, níquel e magnésio apresentam uma estrutura do tipo “wolframita” $P2/c$ em que o átomo de tungstênio está hexacoordenado. De acordo com van den Berg e Juffermans, o Ag_2MoO_4 é isomorfo do Ag_2WO_4 que possui a estrutura do Ag_2CrO_4 , além disso, estes cristais apresentam polimorfismo, sendo possíveis três tipos de estruturas: α -ortorrômbica, com grupo espacial $Pn2n$; β -hexagonal, com grupo espacial $P63/m$ e γ -cúbica $Fd3m$.³³

O Ag_2MoO_4 tem sido intensamente estudado em virtude de sua estabilidade química a temperaturas elevadas e consequente propriedade lubrificante,³⁴ pelo seu potencial para aplicação em dispositivos eletroquímicos e sensores de gás.³⁶⁻³⁸ O estudo das rotas sintéticas levou a uma variedade de produtos descritos para este material tais como nanobastões/nanofios/multipods,³⁹ e em forma de flor.⁴⁰ Ainda com relação ao Ag_2MoO_4 , Bao et al.⁴¹ sintetizaram nanopartículas de prata decoradas com nanofios de molibdato de prata. Tang et al.⁴² obtiveram o compósito $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ /quitina através de membranas de gel de quitina regenerado.

O Ag_2WO_4 cristaliza em estruturas ortorrômbicas (α - Ag_2WO_4) com grupo espacial $Pn2n$. O nosso grupo (LIEC) tem pesquisado intensamente este material nos últimos anos, contribuindo na compreensão de sua estrutura, propriedades fotoluminescentes e atividade fotocatalítica.⁴³ Tem investigado ainda a nucleação de filamentos de prata metálica na superfície de cristais de α - Ag_2WO_4 através da irradiação com um feixe de elétrons acelerados sob forte vácuo produzida para obtenção de imagens através de microscopia eletrônica de varredura.⁴⁵⁻⁴⁷

É vasta na literatura especializada a investigação de novas rotas de síntese, geralmente visando a obtenção de cristais menores ou com morfologia diferenciada, além do estudo do efeito da dopagem destes cristais, principalmente com relação à luminescência e demais propriedades espectroscópicas.⁴⁸

A síntese de cristais da fase α - Ag_2WO_4 tem sido estudada por uma série de

metodologias tais como reação em estado sólido pela mistura de óxidos,⁴⁹⁻⁵¹ precipitação seguida de calcinação,⁵² hidrotérmico e hidrotérmico assistido por micro-ondas,⁵³ bem como pelo método “Czochralski” de crescimento de monocristais.⁵⁴ Cada um destes métodos apresenta vantagens e desvantagens, alguns requerendo altas temperaturas, longos tempos de processamento e equipamento sofisticado com alto custo de manutenção, além de comumente levar à formação de fases deletérias. Nesse contexto, a síntese por *precipitação* (também conhecida como *co-precipitação* ou *precipitação controlada*), é um método para obtenção de materiais policristalinos, geralmente baseado numa trivial reação de dupla troca com sais solúveis em meio aquoso, que apresenta como principais vantagens a simplicidade do equipamento necessário, a velocidade da reação e o baixo custo energético/financeiro.⁵⁵

Tem sido frequente também o emprego de co-solventes como etilenoglicol⁵⁶ e metanol,⁵⁷ o ajuste do pH,⁵⁸ além do emprego de uma variedade de auxiliares, frequentemente surfactantes como PVP (polyvinylpyrrolidone),⁵⁹ SDS (sodium dodecyl benzenesulfonate) e CTAB (cetyltrimethyl ammonium bromide) e PVA (polyvinyl alcohol) atuando como direcionadores ou limitadores de crescimento.⁶⁰

Nos últimos anos tem sido especialmente importante o desenvolvimento de métodos de síntese que visem obtenção de cristais com elevado grau de pureza, diferentes formas, tamanhos e estruturas, apresentando novas e/ou melhores propriedades que, quando possível, empreguem condições de processamento ecologicamente amigáveis e financeiramente vantajosas⁴⁸. Nesse contexto, a síntese por precipitação controlada atende bem à grande parte dessas necessidades, principalmente por ser possível utilizar água como solvente, por requerer equipamento simples e temperaturas amenas e pelo pouco tempo necessário para o término da reação, o que significa baixo custo de produção.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo a investigação do efeito da dopagem com Mo^{6+} sob as propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e ópticas de cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sintetizados por co-precipitação assistida por PVP. Em específico, os objetivos podem ser entendidos em duas categorias, Experimental e Teórico, apresentadas como segue:

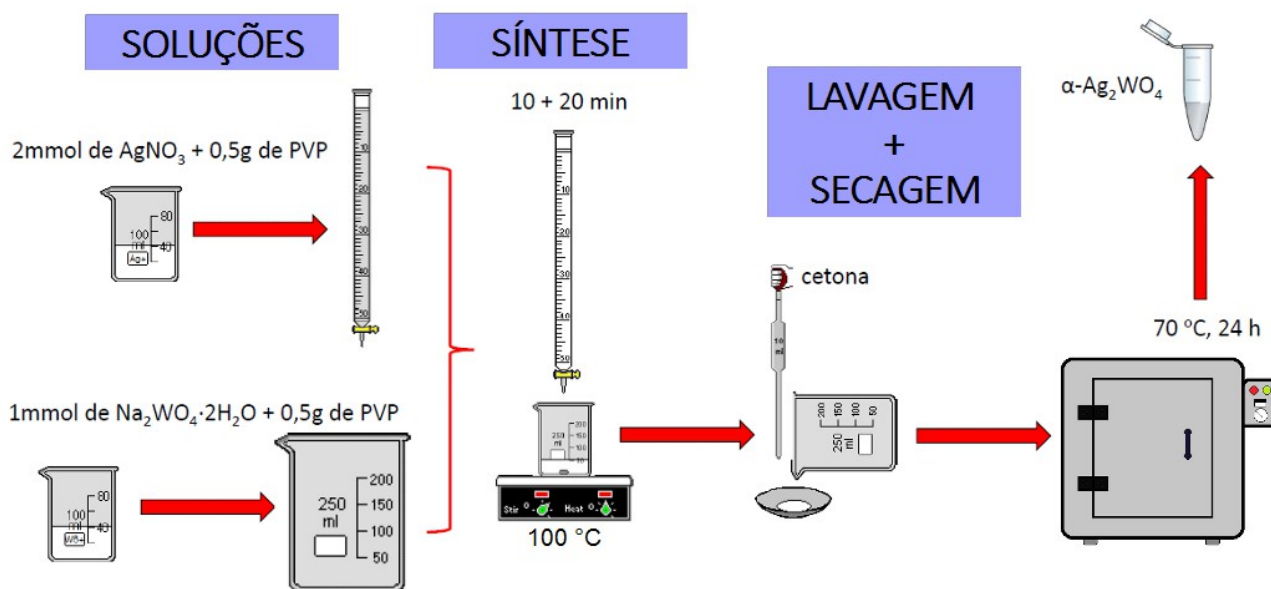
- Experimental
 - Síntese por co-precipitação auxiliada por PVP
 - Preparo de filmes por deposição controlada
 - Caracterização
- Teórico
 - Estudo estrutural
 - Indexação
 - Refinamento Rietveld
 - Produção e estudo dos modelos estruturais
 - Análise dos modos vibracionais ativos no Raman
 - Estudo morfológico
 - Propriedades
 - Resistência elétrica
 - Fotoluminescência
 - Band-gap

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE

Empregou-se o método da *precipitação* (*co-precipitação* ou ainda *precipitação controlada*) a 100 °C em meio aquoso na presença de PVP. A Figura 2 é uma representação esquemática das etapas de síntese do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, na sequência a metodologia é pormenorizada.

Figura 2 – Etapas da síntese do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. A solução contendo os cátions de prata foi transferida para uma bureta de 25 mL, a solução contendo de ânions tungstato foi condicionada num béquer de 125 mL, esta última foi mantida sob agitação e aquecimento a 100 °C, a ela a solução de AgNO_3 foi injetada por gotejamento durante 10 minutos; o sistema reacional parmaneceu sob aquecimento e agitação constantes por mais 20 minutos, depois mantido em repouso a temperatura ambiente por 1 h; o precipitado formado foi lavado três vezes, transferido com auxílio de cetona para uma placa de petri e seco em estufa a 70 °C durante 24 h.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Soluções: 1 mmol de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 99,9% da marca Sigma-Aldrich e 0,5 g de PVP de massa molar média 40.000 foram dissolvidos em 50 mL de água purificada pelo método Milli-Q num béquer de 125 mL. A solução contendo cátions Ag^+ foi preparada com

2 mmol de AgNO_3 99% da marca Sigma-Aldrich e 0,5 g de PVP em 25 mL de água purificada pelo método Milli-Q e transferida para uma bureta de 25 mL previamente calibrada de forma a escoar seu volume total aferível em 9 minutos e 44 segundos (~10 minutos) quando acionada.

Síntese: A solução de Na_2WO_4 foi colocada sob agitação e aquecida a $100\text{ }^\circ\text{C}$, em seguida, nela foi completamente escoada durante 10 minutos a solução de AgNO_3 . O sistema permaneceu em aquecimento por mais 20 minutos, totalizando 30 minutos de reação.

Lavagem + Secagem: A mistura reacional foi deixada em repouso durante 1 hora para decantação do produto formado, em seguida o precipitado foi lavado três vezes com água purificada pelo método Milli-Q, com intervalo de 1 hora entre cada lavagem para completa decantação do particulado formado. Finalmente, o excedente de água foi descartado, o produto foi transferido para uma placa de Petri com auxílio de pequena quantidade de cetona e o material foi seco em estufa a $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas.

As amostras de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ dopadas com Mo^{6+} foram sintetizadas com a mesma metodologia, exceto pela etapa que se refere ao preparo da solução contendo Na_2WO_4 . Para obtenção dos materiais dopados, preparou-se soluções com as quantidades estequiométricas dos ânions WO_4^{4-} e MoO_4^{4-} ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 99,9%, Sigma-Aldrich) obedecendo a fórmula $\text{Ag}_2\text{W}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_4$ para $x = 0,1; 0,2; 0,4$ e $0,8$. As quantidades molares para o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro e dopado para cada valor de x estão expressas na Tabela 1. As demais etapas reacionais foram igualmente levadas em todos os casos.

x	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	AgNO_3	Produto
0	1	0	2	Ag_2WO_4
0,1	99,9	0,1	2	$\text{Ag}_2\text{W}_{(99,9)}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_4$
0,2	99,8	0,2	2	$\text{Ag}_2\text{W}_{(99,8)}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_4$
0,4	99,6	0,4	2	$\text{Ag}_2\text{W}_{(99,6)}\text{Mo}_{0,4}\text{O}_4$
0,8	99,2	0,8	2	$\text{Ag}_2\text{W}_{(99,2)}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_4$

Tabela 1 – Quantidades molares pesadas de cada reagente e a fórmula de cada produto obtido.

4.2 CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X, REFINAMENTO RIETVELD E MODELAGEM GRÁFICA

Para a caracterização estrutural dos cristais de $\text{Ag}_2\text{W}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_4$ foi utilizado um difratômetro Rigaku modelo DMax2500PC sob as seguintes condições de operação: 40 kV e 150 mA, fonte Cu K-alfa ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$); passo de varredura de $0,02^\circ 2\theta/\text{min}$ no intervalo 2θ de 5 a 75° .

As estruturas foram indexadas utilizando o software Rex.Cell 0.1.5,⁶¹ através de um *algoritmo de dicotomia sucessiva*.⁶² Os cálculos de parâmetro de rede foram realizados através do programa ReX, versão 0.7.4,⁶³ este software utiliza o método Rietveld de refinamento estrutural.⁶⁴

Os parâmetros de rede e posições atômicas obtidos por refinamento Rietveld foram utilizados no aplicativo computacional livre VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) versão 3.2.1,⁶⁵ para produção de representações detalhadas das estruturas (células unitárias e clusters). Para algumas imagens se utilizou o software livre Mercury versão 3.5.1.⁶⁶

4.2.2 ESPECTROSCOPIA MICRORAMAN

As medidas de espectroscopia MicroRaman foram realizadas a temperatura ambiente através de um espectrômetro Bruker modelo RFS100, utilizando como fonte de excitação um laser de Nd-YAG com comprimento de onda de 532 nm e potência nominal de 1 mW, tempo de integração de 1 s e 10 co-adições.

4.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As análises de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-SEM) foram realizadas com um equipamento da marca Carl Zeiss, modelo Supra 35-VP.

4.2.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

Utilizou-se para medidas de fotoluminescência um monocromador (Thermal Jarrel-Ash Monospec-27) acoplado a uma fotomultiplicadora (Hamamatsu-R446) com duplo monocromador (Jobin-Yvon-U1000) acoplado a um sistema de contagem de fótons. Como fonte de excitação usou-se lasers de criptônio (350 nm) com potência máxima mantida em 30 mW. As aberturas de fendas foram ajustadas para 100 μm e um conjunto de lentes cilíndricas foram utilizadas para evitar o aquecimento das amostras.

4.2.5 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE ULTRAVIOLETA E VISÍVEL

A espectroscopia UV-Vis foi realizada com um equipamento da marca Varian, modelo Cary 5G no intervalo de comprimentos de onda de 200 a 800 nm, no modo refletância difusa empregando porta-amostras específico para pó e óxido de magnésio (MgO) como material de referência. O valor de energia da “banda de gap óptico” foi obtido pelo tratamento dos espectros com a equação de Kubelka e Munk.⁶⁷

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE

Todos produtos obtidos exibiram a mesma aparência física: pó de cor amarela-clara e granulometria fina. O rendimento reacional é quase total, perdas de material mínimas ocorrem sobretudo na lavagem e nos processos de transferência entre recipientes. A Figura 3 apresenta uma fotografia do Ag_2WO_4 sem dopagem obtido pela metodologia proposta.

Figura 3 – Fotografia do Ag_2WO_4 obtido por co-precipitação a 100 °C na presença de PVP.



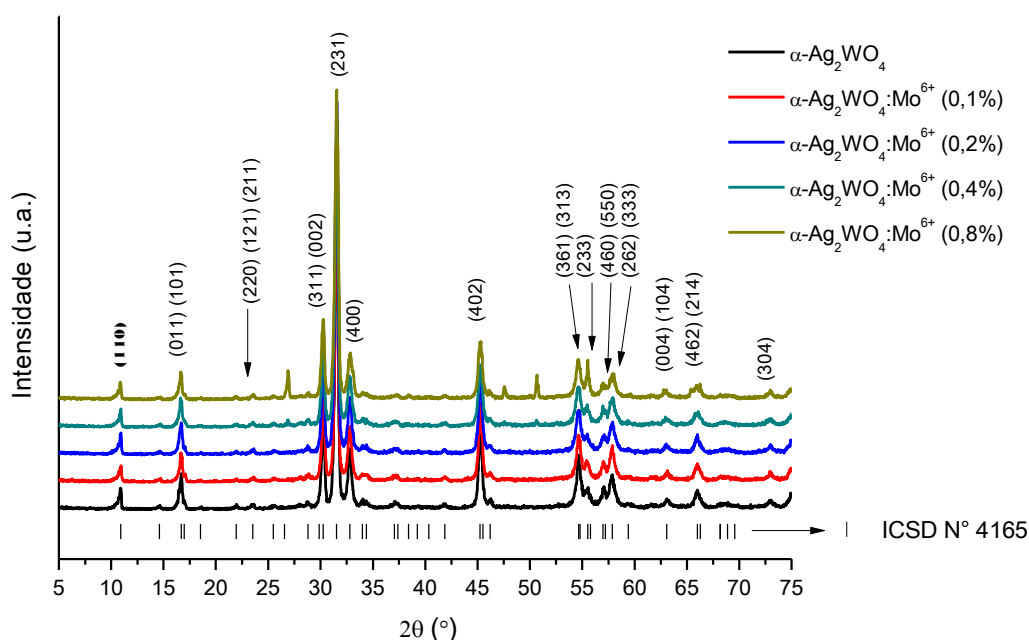
5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

5.2.1 IDENTIFICAÇÃO DE FASE CRISTALINA

Os padrões de difração obtidos experimentalmente apresentaram compatibilidade com duas fichas cristalográficas: JCPDS 34-0061, referente à fase α - Ag_2WO_4 , e JCPDS 33-1197, relativa à fase γ - Ag_2WO_4 .

Os difratogramas de raios x obtidos experimentalmente para as amostras sintetizadas no presente trabalho são apresentadas na Figura 4, juntamente com a indicação da posição dos picos de difração relativos ao padrão cristalográfico ICSD N° 4165 obtido por Skarstad e Geller (1975).⁶⁸

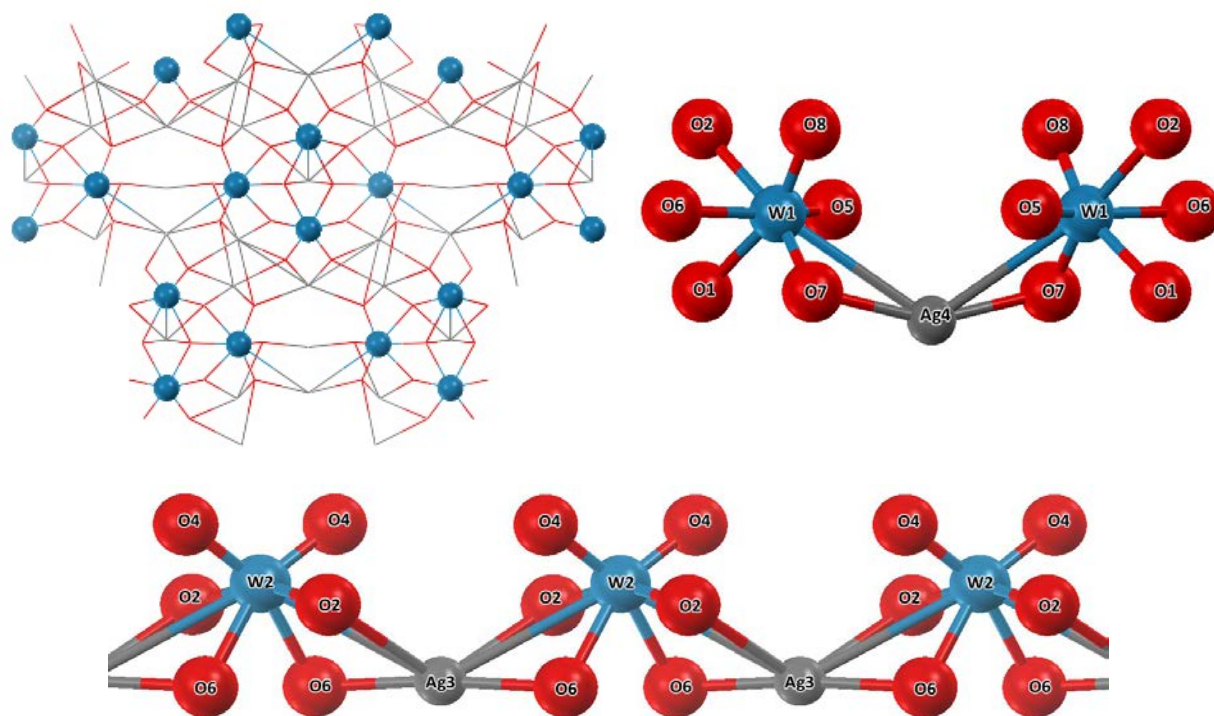
Figura 4 – Padrões de DRX das amostras de Ag_2WO_4 sintetizadas por co-precipitação a 100 °C na presença de PVP e posições dos picos de difração relativos ao ICSD N° 4165.



Os padrões de difração de raios x apresentados na Figura 4 indicam que os cristais de Ag_2WO_4 sintetizados possuem célula unitária ortorrômbica com grupo espacial $Pn2n$ e simetria de grupo pontual C_{2v}^{10} , estando em bom acordo com o padrão cristalográfico ICSD N° 4165, referente à fase cristalina α - Ag_2WO_4 .⁶⁸ Este material apresenta picos de difração finos e bem definidos, indicando boa cristalinidade.

A estrutura da fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ é formada por fortes ligações covalentes $[\cdots\text{O}-\text{W}-\text{O}\cdots]$ que dão origem a uma rede de octaedros distorcidos $[\text{WO}_6]^{2-}$ e clusters do tipo $[\text{AgO}_y]$, $y = 2, 4, 6$ e 7 . Desta disposição resultam centros de clusters de tungstênio em forma de “losango” ligados ao longo do eixo b por pontes $[\text{“W1”O}_6]-\text{Ag4}-[\text{“W1”O}_6]$ e ao longo do eixo c por pontes $\cdots[\text{“W2”O}_6]-\text{Ag3}-[\text{“W2”O}_6]\cdots$; de forma análoga a um polímero. A Figura 5 foi elaborada utilizando o software Mercury 3.5.1, é uma representação da rede cristalina de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ ao longo do eixo c e as ligações em ponte dos clusters centrados por W1 e W2.

Figura 5 – Estrutura da fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. Acima e à esquerda, segmento do retículo cristalino em que se observa esferas azuis representando os sítios de tungstênio da estrutura. A cima e à direita, clusters octaédricos de W1 ligados em ponte por Ag4. Abaixo, clusters octaédricos de W2 ligados em ponte por Ag3 repetidamente ao longo da estrutura, de forma análoga a um polímero.

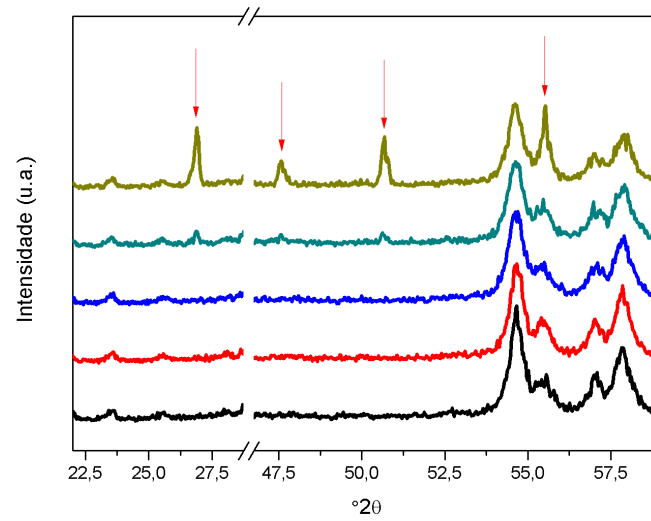


Fonte: Elaborado pelo autor utilizando o software Mercury versão 3.5.1.

As amostras com dopagem de 0,4 (em menor grau) e 0,8% (em maior grau) apresentam picos de reflexão em $26,9$; $47,6$; $50,7$ e $55,5$ $^{\circ}2\theta$ (Figura 6) que não são compatíveis com o padrão de difração do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, sendo pertencentes a uma fase cristalina de estrutura cúbica, grupo espacial $Fd\bar{3}m$, indexada com a ficha cristalográfica JCPDS N $^{\circ}$ 33-1197, referente ao $\gamma\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, uma das estruturas isomórficas do Ag_2WO_4

descritas por van den Berg e Juffermans.³⁴

Figura 6 – Destaque dos picos de reflexão relativos à fase γ - Ag_2WO_4 .



5.2.2 REFINAMENTO RIETVELD (RR)

A confirmação da fase cristalina e obtenção dos parâmetros de rede das amostras sintetizadas foram realizadas empregando o refinamento Rietveld, através do software ReX versão 0.7.4,⁶³ utilizando como *input* os dados cristalográficos do arquivo de extensão “.cif” número 4165, disponível no site da ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

De acordo com os resultados dos refinamentos (Figuras 7, 12, 18, 22 e 25; Tabelas 2 a 6), as amostras apresentam boa conformidade com o padrão ICSD N° 4165, como atestam os parâmetros estatísticos de avaliação da modelagem.

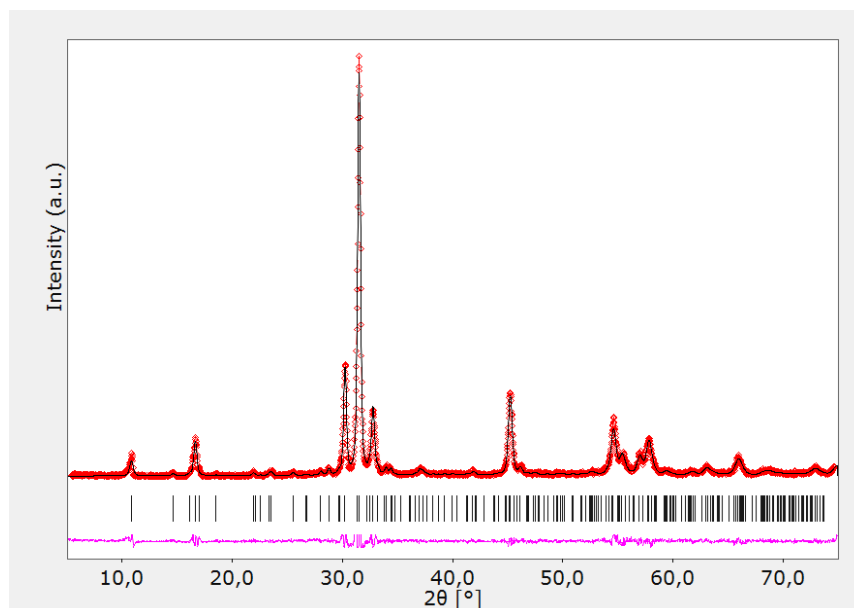
Para as duas concentrações de dopante em que se identificou a fase γ -Ag₂WO₄, 0,4 e 0,8%, adotou-se diferentes estratégias de refinamento. No primeiro caso, fez-se o refinamento da mesma forma que para as amostras com menor concentração de dopante (considerando apenas a fase α , pois a baixa intensidade dos picos referentes à estrutura cúbica em relação ao pico de maior intensidade da estrutura ortorrômbica majoritária revela uma concentração de fase gama demasiadamente baixa para ser considerada num refinamento Rietveld). No segundo caso, considerou-se as intensidades dos picos relativos à fase γ muito altas para que a estrutura cúbica fosse ignorada no refinamento, por isso e devido à inexistência até então de dados cristalográficos do γ -Ag₂WO₄, optou-se por editar o difratograma, substituindo os cinco picos não pertencentes à fase alfa por uma linha de base simulada por extrapolação, para então prosseguir o refinamento considerando somente a fase alfa.

Por fim, os parâmetros de rede e posições atômicas obtidos pelo refinamento Rietveld das amostras foram utilizados no software VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis), versão 3.2.1,⁶⁵ para o desenvolvimento de representações detalhadas das estruturas (células unitárias e clusters).

No **APÊNDICE 1** se encontra a “evolução dos clusters”: todos os clusters de [WO₆] e [Ag₂O_y] das estruturas refinadas dispostos de forma sumarizada.

5.2.2.1 ESTRUTURA DO α -Ag₂WO₄

Figura 7 – Refinamento Rietveld da fase α -Ag₂WO₄.



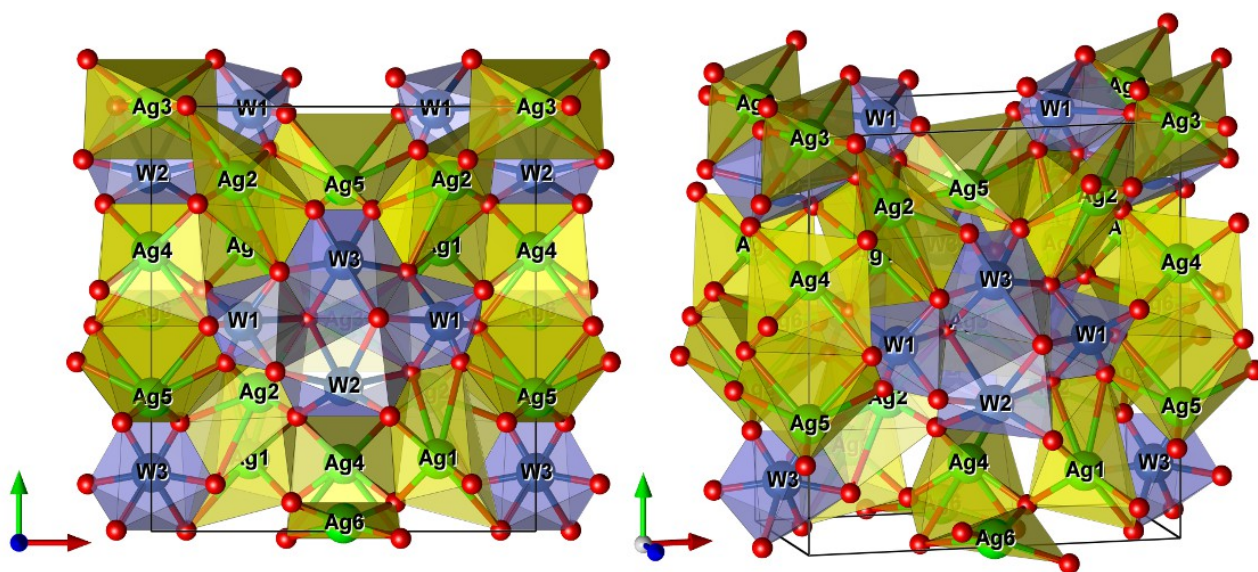
Parâmetros de rede, Å			Volume
a = 10,887	b = 12,006	c = 5,888	769,650 Å ³
Parâmetros estatísticos			
Rp = 0,120	Rwp = 0,189	Rexp = 1,190	S = 0,996
Posições atômicas			
Espécie	X	Y	Z
W1	0,2614	-0,0056	0,5201
W2	0,0000	0,8413	0,5000
W3	0,0000	0,1381	0,5000
Ag1	0,7453	0,1709	0,9820
Ag2	0,2216	0,8264	0,0291
Ag3	0,0000	0,9977	0,9977
Ag4	0,0000	0,6587	0,0000
Ag5	0,0000	0,3148	0,0000
Ag6	0,0000	0,5194	0,5000
O1	0,3338	0,6114	0,1204
O2	0,3230	0,3759	0,1731
O3	0,4243	0,7568	1,0405
O4	0,3792	0,2712	0,7523
O5	0,1491	0,4833	0,1409
O6	0,4088	0,5027	0,7375
O7	0,1352	0,5682	0,8300
O8	0,1941	0,3986	1,0466

Tabela 2 – Dados referentes ao refinamento Rietveld da fase α -Ag₂WO₄.

Os cristais α -Ag₂WO₄ sintetizados no presente trabalho apresentaram volume de

célula unitária de $769,6 \text{ \AA}^3$ ($a = 10,887 \text{ \AA}$, $b = 12,006 \text{ \AA}$ e $c = 5,888 \text{ \AA}$), menor que a célula unitária do padrão ($a = 10,89 \text{ \AA}$; $b = 12,03 \text{ \AA}$; $c = 5,92 \text{ \AA}$; $v = 775,56 \text{ \AA}^3$). Houve boa correspondência entre o perfil de difração teórico e o experimental, observada tanto graficamente quanto pela avaliação dos parâmetros estatísticos, com $S = 0,996$, ou 99,6%, e R_s menores que 2. A seguir (Figura 8), a representação gráfica da célula unitária da fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sintetizada no presente trabalho.

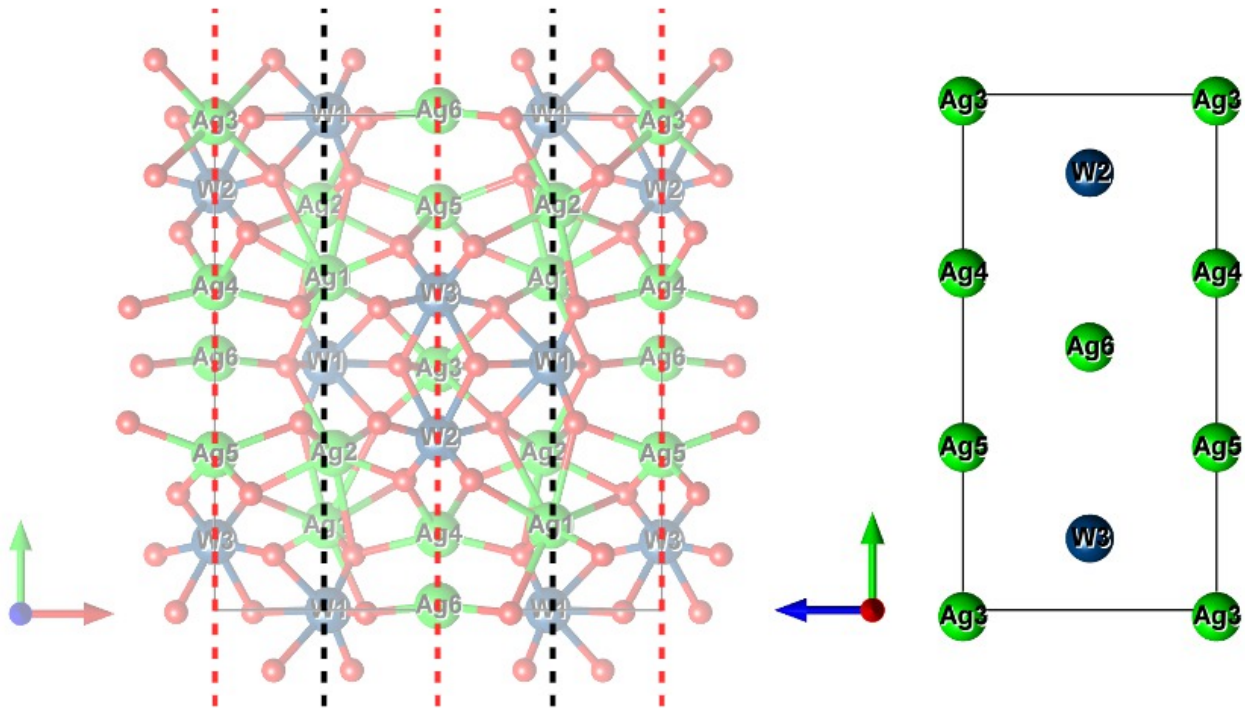
Figura 8 – Cella unitária da fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sintetizada no presente trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor utilizando o software VESTA 3.2.1.

A observação das posições atômicas ocupadas por Ag e W na estrutura do padrão cristalográfico ICSD N° 4165 permite identificar dois tipos de planos ao longo da direção cristalográfica $[001]$, de acordo com as suas espécies constituintes: o *plano 001-A* é plano cristalino constituído dos átomos de tungstênio W2 e W3 e dos átomos de prata Ag3, Ag4, Ag5 e Ag6 (Figura 9, à esquerda, tracejado vermelho); o *plano 001-B* constitui-se dos átomos W1, Ag1 e Ag2 (Figura 9, à esquerda, tracejado preto).

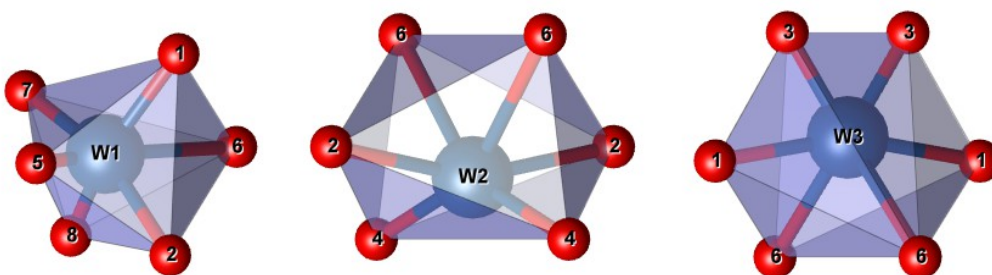
Figura 9 – À esquerda, cela unitária da fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ de acordo com o ICSD N° 4165 vista ao longo do plano (100) com indicação dos planos 001-A e 001-B, tracejado vermelho e preto, respectivamente. À direita, plano 001-A apresentando as posições atômicas dos átomos de prata Ag3; Ag4; Ag5 e Ag6 e os átomos de tungstênio W2 e W3.



Fonte: Elaborado pelo autor utilizando o software VESTA 3.2.1.

Os três tipos de clusters formados entre os átomos de tungstênio e oxigênio se apresentam como octaedros distorcidos (Figura 10). O grupamento de clusters $[WO_6]$ configura um ponto estratégico para avaliação das mudanças estruturais devido ao fato de ser constituído pelas fortes ligações $[\cdot\cdot O-W-O\cdot\cdot]$ que dão sustento à estrutura.

Figura 10 – Clusters de tungstênio presentes na fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sintetizada no presente trabalho.

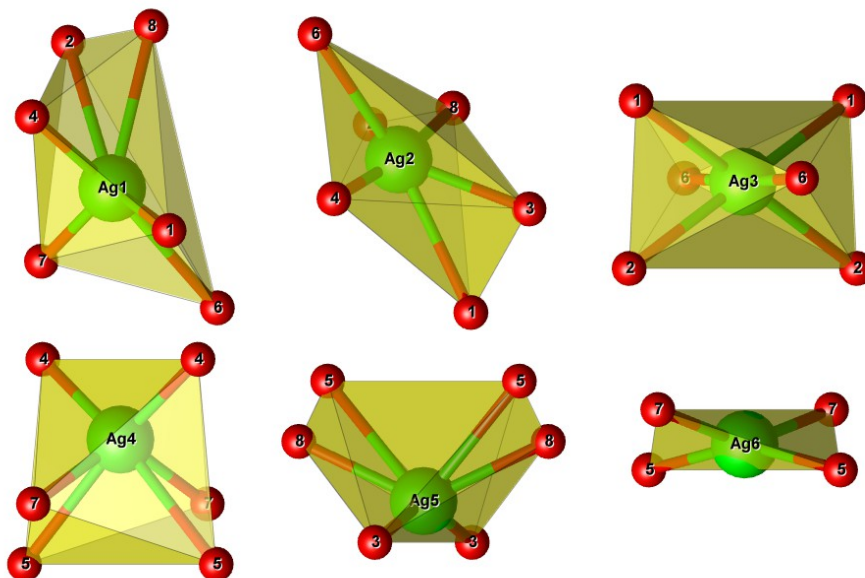


Fonte: Elaborado pelo autor utilizando o software VESTA 3.2.1.

De acordo com o ICSD N° 4165, os clusters formados entre átomos de prata e oxigênio são do tipo $[AgO_y]$, para $y = 2, 4, 6$ e 7 . Os clusters de prata obtidos no presente trabalho a partir das posições atômicas estimadas por refinamento apresentam diversas simetrias (Figura 11), com $y = 4, 6$ e 7 . Estas variações são esperadas uma vez que é da natureza da estrutura do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ o auto grau de desordem, consequentemente é maior

a variação nas posições atômicas bem como o erro relativo à sua determinação.

Figura 11 – Clusters de prata (AgO_y), $y = 4, 6$ e 7 , presentes na fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sintetizada no presente trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor utilizando o software VESTA 3.2.1.

O cluster centrado em Ag1 possui seis átomos de oxigênio vizinhos, em vez dos sete esperados conforme o padrão. Isto se deve ao fato de O3, segundo os cálculos, situar-se distante de Ag1 3,78 Å. Ag2 e Ag3 apresentam seis ligantes, são octaedros distorcidos, tal como esperado de acordo com o padrão. Ag4, Ag5 e Ag6 apresentam um par de oxigênios além do previsto: Ag4 e Ag5 possuindo adicionalmente o par O5, apresentando simetrias altamente distorcidas (quando se esperava tetraedros) e Ag6 exibindo um tetraedro formado por pares O5 e O7 (em vez da simetria linear, com somente um par de ligantes O5).

Ag3, Ag4, Ag5 e Ag6 são coplanares, (100), e configuram uma região em que variações nas posições atômicas afetam fortemente as espécies do *plano 001-A* (a qual pertencem) e do *plano 001-B* (plano vizinho), com efeito em toda a estrutura. Ag6 ocupa o centro do *plano 001-A*, avizinado pelos clusters esperadamente tetraédricos Ag4 e Ag5 dispostos em pares: um par Ag4 acima e um par Ag5 abaixo, usando como referência a direção cristalográfica [001]. Estes cinco clusters são rodeados por um quarteto de clusters Ag3, um par acima, outro abaixo (Figura 9, à direita). No entanto, nessa estrutura Ag6 encontra-se suficientemente próximo de Ag4 para compartilharem entre si os pares O5 e O7, assim como suficientemente próximo de Ag5 para compartilhar com este um par O5.

A compressão nessa região do retículo cristalino, possivelmente esteja relacionada à sobreposição do par de clusters $[Ag_4O_4]$ e $[Ag_6O_2]$, assim como ocorre entre o par $[Ag_5O_4]$ e $[Ag_6O_2]$, fazendo Ag4 e Ag5 apresentarem 6 ligantes em vez do 4 esperados, em virtude possuírem um par de átomos de oxigênio adicional oriundo de Ag6.

5.2.2.2 ESTRUTURA DO α -Ag₂WO₄:Mo⁶⁺ (0,1%)

Figura 12 – Refinamento Rietveld da fase α -Ag₂WO₄ dopada com 0,1% de Mo⁶⁺.

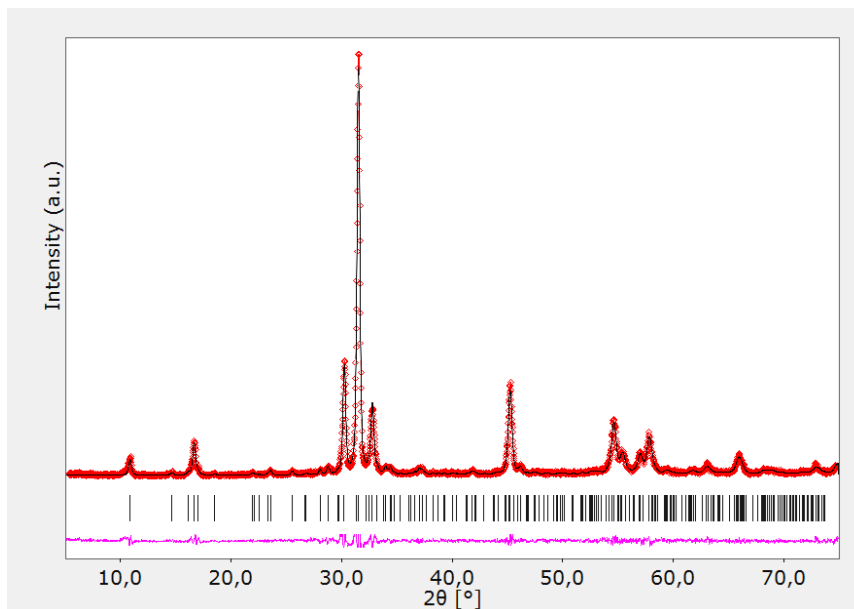


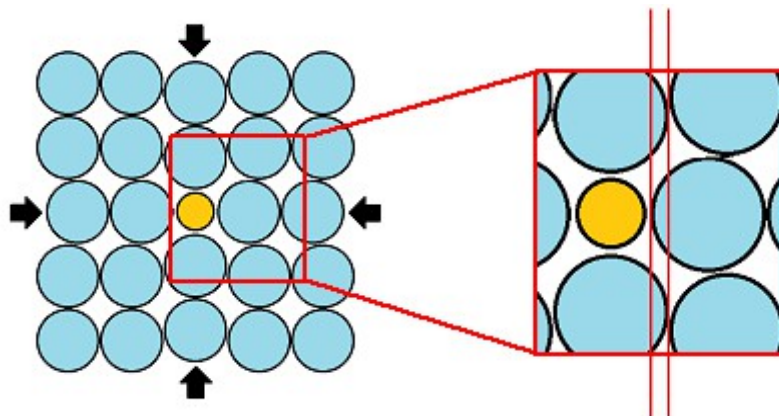
Tabela 3 – Dados referentes ao RR da fase α -Ag₂WO₄ dopada com 0,1% de Mo⁶⁺.

Parâmetros de rede, Å			Volume
a = 10,888	b = 12,007	c = 5,888	769,692 Å ³
Parâmetros estatísticos			
Rp = 0,120	Rwp = 0,189	Rexp = 0,193	S = 0,981
Posições atômicas			
Espécie	X	Y	Z
W1	0,2652	-0,0168	0,5189
W2	0,0000	0,8405	0,5000
W3	0,0000	0,1439	0,5000
Ag1	0,7510	0,1706	0,9790
Ag2	0,2271	0,8205	0,0225
Ag3	0,0000	0,9926	0,0000
Ag4	0,0000	0,6656	0,0000
Ag5	0,0000	0,3099	0,0000
Ag6	0,0000	0,5206	0,5000
O1	0,3423	0,6104	0,1468
O2	0,3487	0,3564	0,1902
O3	0,3592	0,7663	1,0727
O4	0,3777	0,2806	0,7389
O5	0,1707	0,4984	0,1906
O6	0,4588	0,5299	0,8540
O7	0,1533	0,5882	0,8644
O8	0,1859	0,3809	0,9791

A dopagem com 0,1% de Mo^{6+} promove um pequeno aumento de volume da célula unitária de 769,616 para 769,751 Å ($a = 10,888$ Å, $b = 12,007$ Å, $c = 5,888$ Å), aproximadamente 0,0175%. O resultado é acompanhado por um bom valor de $S = 0,996$, ou 99,6%, e R_s menores que 0,2.

Dada uma estrutura cristalina, ou seja, de átomos empilhados ordenada, periódica e infinitamente nas três dimensões, a presença de uma espécie diferente daquelas constituintes originais causa distorção local que é transmitida ao longo de todas as direções resultando em desordem de longo alcance, geralmente expandindo a estrutura.⁶⁷ Na Figura 13 pode-se observar um modelo simplificado de como a presença de uma espécie atômica diferente das demais causa distorção ao longo do retículo cristalino. A ampliação à direita mostra duas linhas verticais em vermelho mensurando a distorção ocasionada pela impureza que terá de ser compensada ao longo do retículo, produzindo mais defeitos.

Figura 13 – Modelo simplificado do efeito de uma impureza num retículo cristalino. À esquerda, esfera amarela representando espécie diferente (e menor) ocupando um espaço inadequado e exigindo acomodação em todas as direções. À direita, ampliação mensurando parte do deslocamento causado, a ser compensado ao longo da estrutura.



Fonte: Elaborado pelo autor.

W^{6+} e Mo^{6+} possuem mesmo número de oxidação, carga elétrica e seus raios iônicos são de 0,60 e 0,59 Å, respectivamente. Tão pequena diferença sugere que a espécie Mo^{6+} não deva oferecer significativa dificuldade de acomodação ao substituir o W^{6+} . Embora tão insignificante diferença de raio iônico não justifique o aumento de desordem, a dopagem é capaz de promover distorções no interior da estrutura por mecanismos como a diferença de tipos de coordenação entre a espécie dopante e dopada, que define dentre outras coisas o número de ligantes e a simetria do cluster a ser

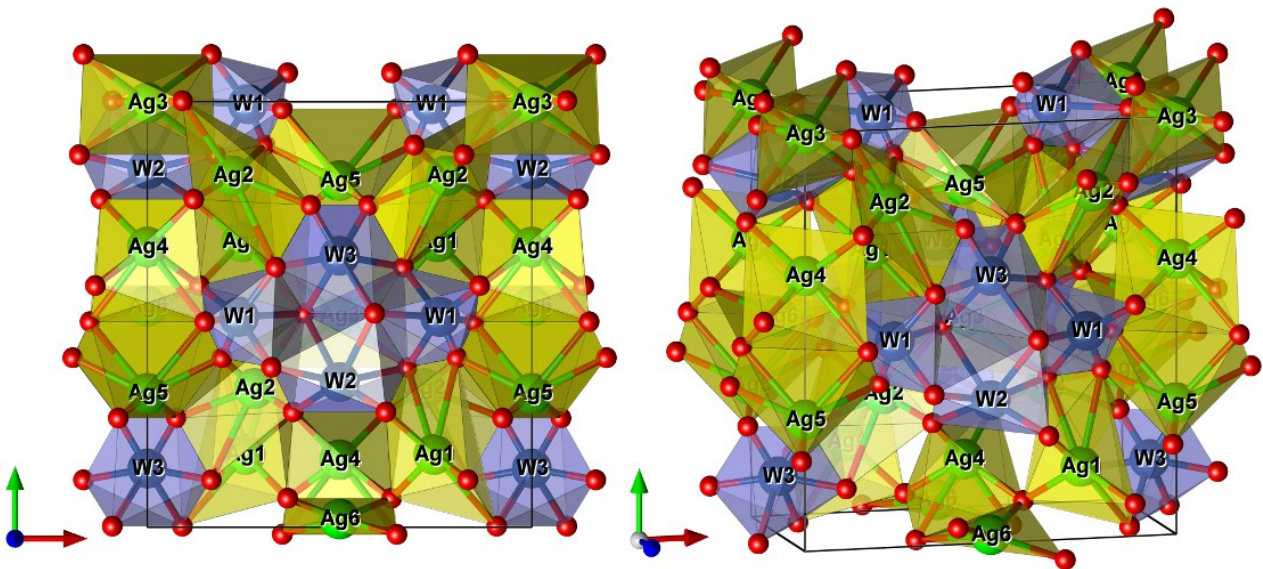
formado no interior da estrutura.

Comparando α - Ag_2WO_4 e β - Ag_2MoO_4 observa-se diferenças estruturais além da óbvia diferença entre espécies atômicas, o primeiro é ortorrômbico com grupo espacial $Pn2n$ e simetria de grupo pontual C_{2v}^{10} , o segundo é um espinélio (estrutura cúbica) com grupo espacial $Fd3m$ e simetria de grupo pontual O_h^7 . Além disto, no molibdato o cátion Mo^{6+} forma clusters tetraédricos $[\text{MoO}_4]$ e o cátion Ag^+ forma clusters octaédricos $[\text{AgO}_6]$,⁴⁴ enquanto no tungstato o cátion W^{6+} forma octaedros distorcidos com os oxigênios e os clusters de prata são do tipo $[\text{AgO}_y]$ com $y = 2, 4, 6$ e 7 .⁶⁸ O α - Ag_2WO_4 é uma estrutura de simetria mais complexa com 19 sítios atômicos e menos compacta, enquanto o β - Ag_2MoO_4 possui estrutura mais compacta e de simetria mais simples, com 3 sítios atômicos.

Tendo em vista o supracitado, poderia-se esperar a redução do volume de célula unitária como consequência da dopagem, entretanto, com 0,1% de dopagem ocorreu o contrário. Assim, o aumento de volume possivelmente seja efeito de um complexo rearranjo estrutural sofrido pelo α - Ag_2WO_4 .

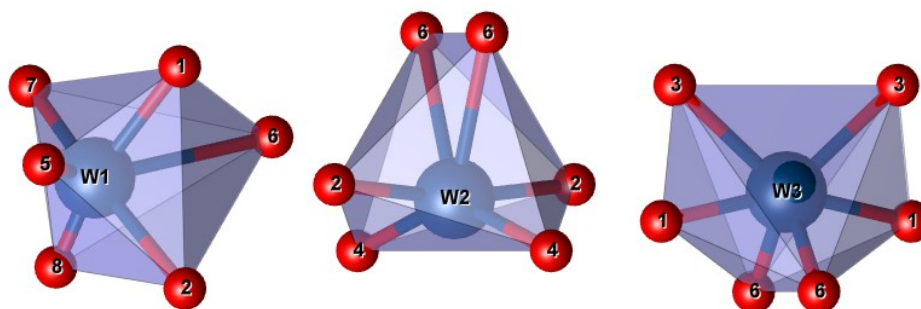
As Figuras 14, 15 e 16 apresentam o modelo da célula unitária, os clusters dos átomos de tungstênio (WO_6) e os clusters dos átomos de prata (AgO_y , $y = 4, 6$ e 7) para a amostra dopada com 0,1% de Mo^{6+} .

Figura 14 – Célula unitária da fase α - Ag_2WO_4 dopada com 0,1% de Mo^{6+} .



Fonte: Elaborado pelo autor utilizando o software VESTA 3.2.1.

Figura 15 – Clusters de tungstênio presentes na fase α - Ag_2WO_4 dopada com 0,1% de Mo^{6+} .



Fonte: Elaborado pelo autor utilizando o software VESTA 3.2.1.

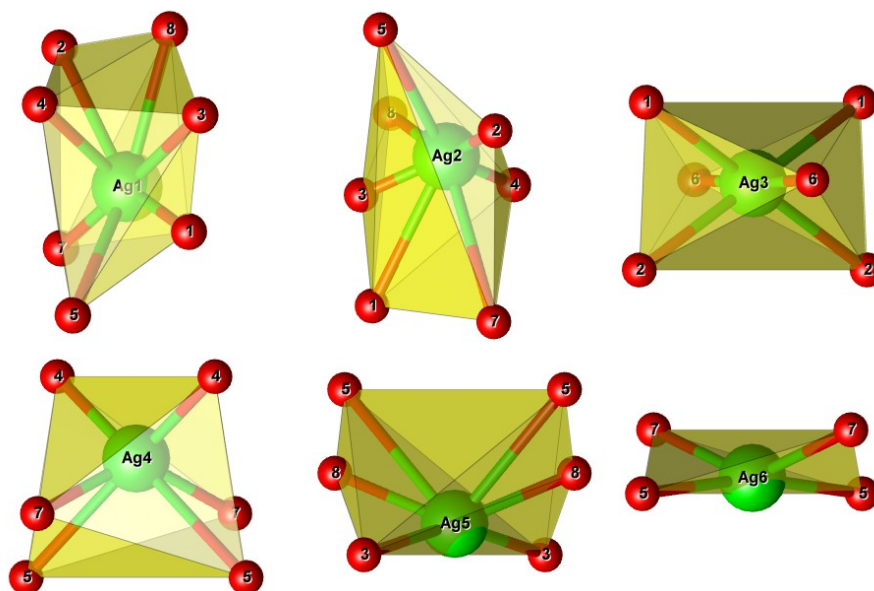
Os clusters de W^{6+} se apresentam como octaedros distorcidos. O6 está localizado numa posição mais distante de W1, como isso, se aproximando de um átomo O6 pertencente ao cluster vizinho de W1. Os dois átomos O6 citados constituem o par O6 comum aos clusters W2 e W3, este par de oxigênios se distancia de W2 e passa a estar mais próximo de W3 que, em resposta, está mais distante dos seus pares O1 e O3.

Um maior afastamento do par O6 em relação a W2 poderia torná-lo num tetraedro formado com os pares de oxigênios O2 e O4, bem como uma maior aproximação do par O6 em relação a W3 poderia fazer o último perder contato com seus outros pares O1 e O3. Em ambos os casos isso levaria os clusters de W2 e W3 a assumirem a simetria tetraédrica, tal como os clusters tetraédricos $[\text{MoO}_4]$ no β - Ag_2MoO_4 , o que indica que o dopante Mo^{6+} deva estar ocupando preferencialmente as posições atômicas W2 e W3.

O átomo de molibdênio possui menor eletronegatividade que o de tungstênio, assim a diferença de eletronegatividade entre O e Mo é maior que entre O e W. Com isso, deve-se esperar que a ligação Mo–O tenha caráter mais iônico que a ligação W–O e os átomos de oxigênio se aproximem mais do Mo^{6+} que do W^{6+} . Isto faz com que o Mo^{6+} apresente uma esfera de coordenação com menor número de ligantes, tendo estes mais próximos de si, assumindo uma simetria tetraédrica pelo abandono do par de oxigênios mais distante. Dadas estas considerações, deve-se esperar que com o aumento do percentual de dopagem a tendência de tetraedrização dos clusters W2 e W3 se confirme e que W1 se mantenha o quanto possível como octaedro distorcido. Obviamente não se espera inércia do cluster de W1 em relação às modificações de seus vizinhos uma vez que deverá sofrer acomodações oriundas das mudanças locais nos clusters vizinhos, transmitindo as tensões relativas à dopagem ao longo do retículo cristalino.

Nos clusters de prata (Figura 16) da fase α - Ag_2WO_4 dopada com 0,1% de Mo^{6+} há uma série de pequenas mudanças nas posições atômicas. Ag1 retoma contato com O3 (que se distancia de W3 em virtude da aproximação do par O6), adquirindo a geometria deltaédrica esperada. Ag2 perde contato com O6, ficando mais próximo de O5 e O7, configurando um deltaedro altamente distorcido ao invés do octaedro esperado. Ag3 segue octaédrico, enquanto Ag4 e Ag5, tal como nas amostras não dopadas, se apresentam com seis ligantes ao invés dos quatro do tetraedro esperado por possuírem o par O5, idealmente pertencente ao Ag6.

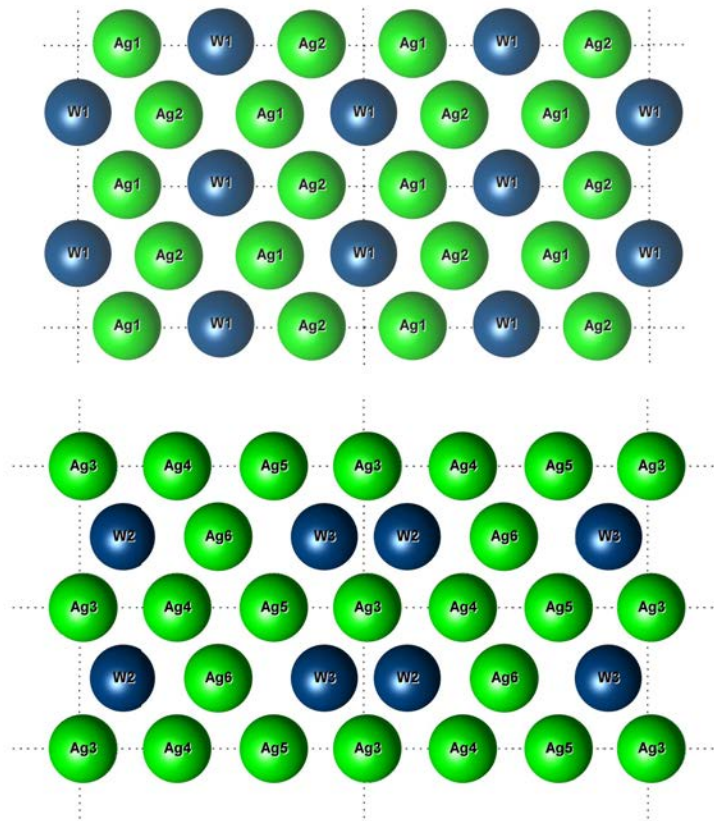
Figura 16 – Clusters de prata presentes na fase α - Ag_2WO_4 dopada com 0,1% de Mo^{6+} .



Fonte: Elaborado pelo autor utilizando o software VESTA 3.2.1.

O átomo Ag6 forma cluster tetraédrico com um par O5 e um par O7, ao invés do linear com um par O5 como no padrão ICSD N° 4165. Ag6 está no centro do *plano 100-A*, fora deste plano Ag6 interage mais proximamente com oxigênios ligados aos átomos do *plano 001-B* formado por W1, Ag1 e Ag2. Na estrutura do α esses planos (Figura 17) se encontram empilhados alternadamente, intercalados por um plano menos ordenando de átomos de oxigênio. Uma vez que a célula unitária da fase α - Ag_2WO_4 sintetizada no presente trabalho é menor que a do padrão, principalmente em relação aos eixos *b* e *c*, o plano (001) do material sintetizado possui também área menor, como resultado Ag6 é comprimido entre o par Ag4 e o par Ag5, deixando o par O5 mais próximo destes. Com essa aproximação, Ag6 incorpora o par O7 ao seu cluster apresentando simetria tetraédrica.

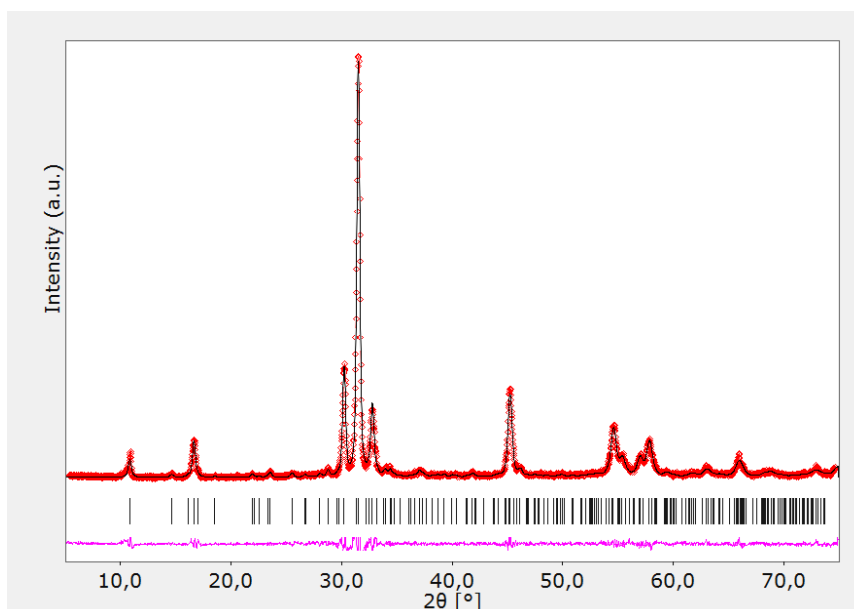
Figura 17 – Ilustração dos planos 001-B e 001-A evidenciando somente as posições atômicas dos átomos de prata e de tungstênio, sem levar em conta a proporção dos raios iônicos de cada espécie. Pode-se imaginar a estrutura do α -Ag₂WO₄ como uma infinita sobreposição alternada destes planos intercalados por planos menos ordenados contendo átomos de oxigênio.



Fonte: Elaborado pelo autor utilizando o software VESTA 3.2.1.

5.2.2.3 ESTRUTURA DO α -Ag₂WO₄:Mo⁶⁺ (0,2%)

Figura 18 – Refinamento Rietveld da fase α -Ag₂WO₄ dopada com 0,2% de Mo⁶⁺.

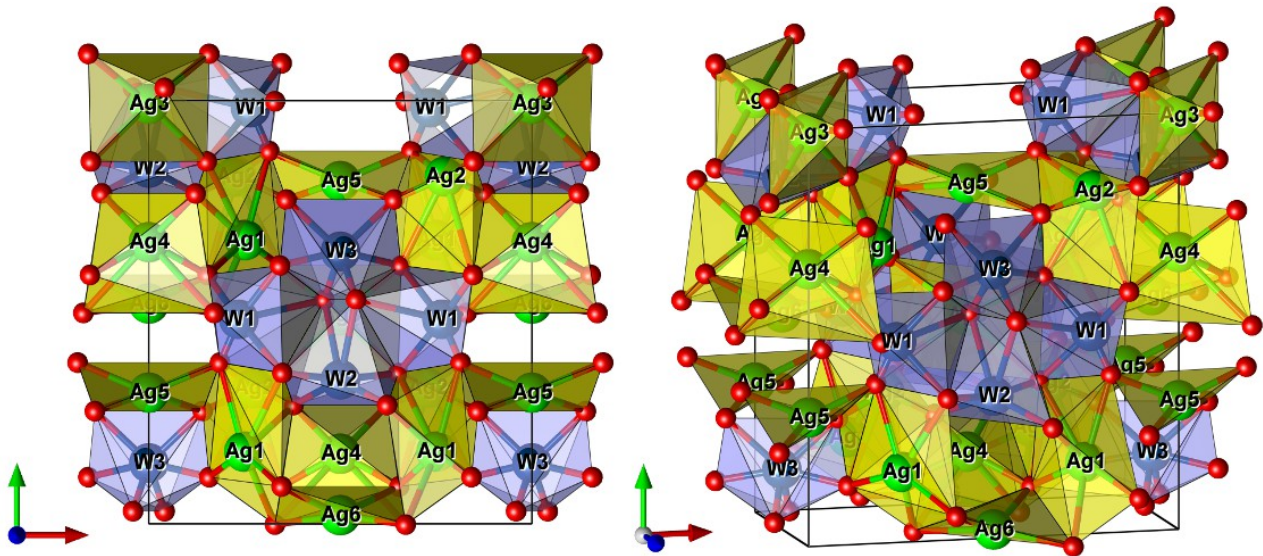


Parâmetros de rede, Å			Volume
a = 10,884	b = 12,005	c = 5,889	769,445 Å ³
Parâmetros estatísticos			
Rp = 0,128	Rwp = 0,200	Rexp = 0,187	S = 1,066
Posições atômicas			
Espécie	X	Y	Z
W1	0,2634	-0,0109	0,5212
W2		0,8407	0,5000
W3		0,1419	0,5000
Ag1	0,7523	0,1711	0,9946
Ag2	0,2347	0,8297	0,0092
Ag3		0,9874	
Ag4		0,6557	
Ag5		0,3029	
Ag6		0,5210	0,5000
O1	0,3430	0,5916	0,1254
O2	0,3903	0,3991	0,2545
O3	0,3996	0,7449	0,9114
O4	0,3591	0,3241	0,7602
O5	0,1615	0,4433	0,2788
O6	0,4228	0,5038	0,7971
O7	0,1710	0,6092	0,8377
O8	0,1792	0,3931	0,8884

Tabela 4 – Dados referentes ao RR da fase α -Ag₂WO₄ dopada com 0,2% de Mo⁶⁺.

A fase α - Ag_2WO_4 com 0,2% de dopante apresenta volume de célula unitária de $769,471 \text{ \AA}^3$ ($a = 10,884 \text{ \AA}$; $b = 12,005 \text{ \AA}$; $c = 5,889 \text{ \AA}$), com boa correspondência entre o padrão teórico e o experimental, como demonstrado por $S = 1,082$ e R_s com valores quem não ultrapassam 0,2. A Figura 19 é uma representação desta célula unitária.

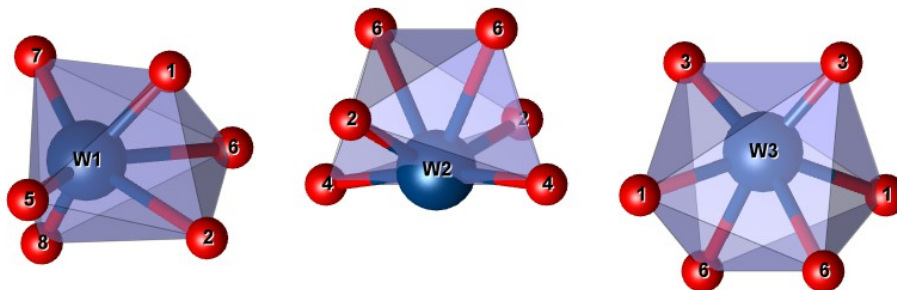
Figura 19 – Célula unitária da fase α - Ag_2WO_4 dopada com 0,2% de Mo^{6+} .



Fonte: Elaborado pelo autor utilizando o software VESTA 3.2.1.

Os clusters de W^{6+} seguem como octaedros distorcidos (Figura 20). No caso de W2 e W3 há modificações mais significativas pois o oxigênio O6 volta a se aproximar de W1, aliviando tensões nestes clusters que ainda assim se aproximam de tetraedros, principalmente W2.

Figura 20 – Clusters de tungstênio presentes na fase α - Ag_2WO_4 dopada com 0,2% de Mo^{6+} .

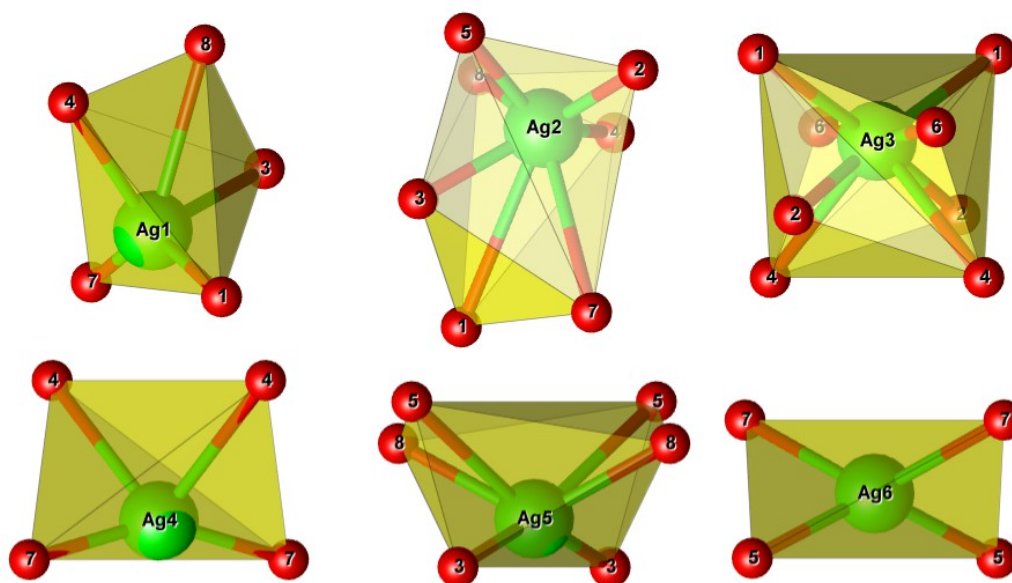


Fonte: Elaborado pelo autor utilizando o software VESTA 3.2.1.

Há mais modificações nos clusters de prata (Figura 21). Ag1 e Ag2 seguem tendo sua vizinhança alterada complexamente em função das novas posições atômicas e Ag3

fica bastante próximo do par de oxigênios O4 do Ag4, se apresentando com oito ânions em sua vizinhança. Pode-se considerar que se trata de um erro de estimativa no refinamento Rietveld, principalmente lavando em conta que se trata da aproximação de um par inteiro, e não de um único átomo de oxigênio. Assim, pode-se assumir que tal situação se trate de um desvio ou de situação semelhante a que se tem na compressão de Ag6 entre os pares de clusters Ag4 e Ag5 (uma vez que se trata do mesmo plano cristalino, no presente trabalho chamado *plano 001-A*), de tal modo pode-se entender que a compressão nesse plano força a aproximação entre os clusters Ag3 e Ag4 ocasionando sobreposição tal que permitiria compartilhamento do par O4 entre estes átomos de prata. Todavia, parece mais plausível a hipótese de que essa aproximação não resulta de fato em compartilhamento efetivo do par O4, mas sim numa aproximação. Ainda nesse plano, o cluster de Ag6 aumenta de volume, dessa vez aproximando o par O5 de Ag5 e o distanciando de Ag4 que apresenta simetria tetraédrica.

Figura 21 – Clusters de prata presentes na fase α -Ag₂WO₄ dopada com 0,2% de Mo⁶⁺.



Fonte: Elaborado pelo autor utilizando o software VESTA 3.2.1.

Estas amplas variações nas posições atômicas – embora dificultem a interpretação dos resultados do refinamento Rietveld e o entendimento da simetria dos clusters, principalmente nos casos mais complexos como dos formados clusters [AgO_y] – evidenciam uma das principais características estruturais do α -Ag₂WO₄, seu reconhecidamente elevado grau de desordem, esperado para uma estrutura com 19 sítios atômicos.

5.2.2.4 estrutura DO α -Ag₂WO₄:Mo⁶⁺ (0,4%)

Figura 22 – Refinamento Rietveld da fase α -Ag₂WO₄ dopada com 0,4% de Mo⁶⁺.

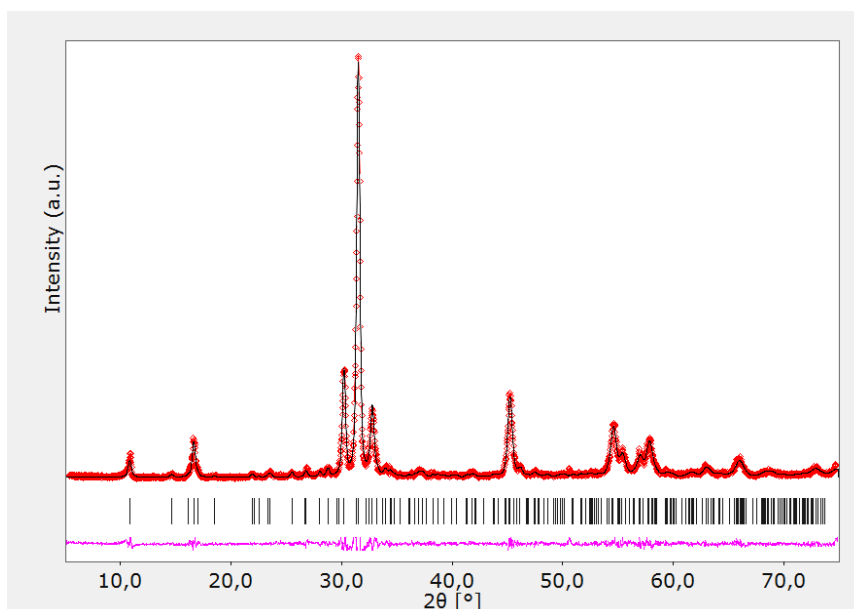
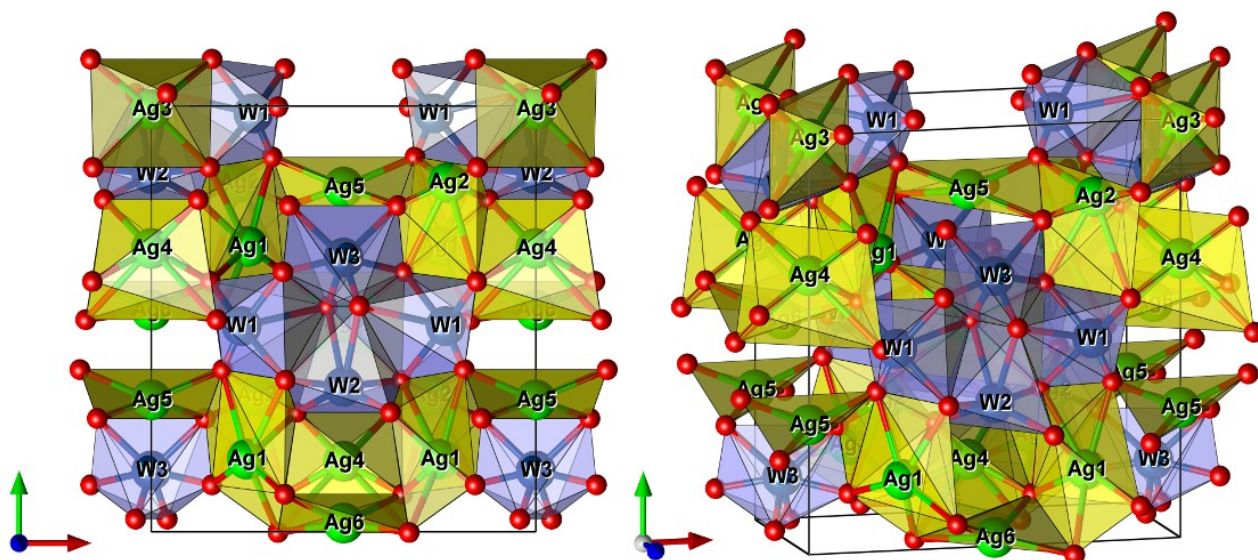


Tabela 5 – Dados referentes ao RR do α -Ag₂WO₄ dopado com 0,4% de Mo⁶⁺.

Parâmetros de rede, Å			Volume
a = 10,882	b = 12,002	c = 5,890	769,291 Å ³
Parâmetros estatísticos			
Rp = 0,125	Rwp = 0,199	Rexp = 0,194	S = 1,026
Posições atômicas			
Espécie	X	Y	Z
W1	0,2644	-0,0102	0,5274
W2	0,0000	0,8457	0,5000
W3	0,0000	0,1545	0,5000
Ag1	0,7544	0,1732	0,9873
Ag2	0,2246	0,8230	0,0249
Ag3	0,0000	1,0004	0,0000
Ag4	0,0000	0,6440	0,0000
Ag5	0,0000	0,3063	0,0000
Ag6	0,0000	0,4844	0,5000
O1	0,3378	0,5767	0,0958
O2	0,3871	0,4117	0,2747
O3	0,4771	0,7106	0,7619
O4	0,3252	0,2183	0,9224
O5	0,1634	0,5095	0,2255
O6	0,3633	0,5314	0,7605
O7	0,1593	0,6328	0,8717
O8	0,1849	0,3576	0,8465

O volume de célula unitária do α - $\text{Ag}_2\text{WO}_4:\text{Mo}^{6+}$ dopado com 0,4% de Mo^{6+} é de $769,291 \text{ \AA}^3$ ($a = 10,881 \text{ \AA}$; $b = 12,002 \text{ \AA}$ e $c = 5,890 \text{ \AA}$), com $S = 1,040$ e bons valores de R_s . A Figura 22 é a representação desta célula unitária.

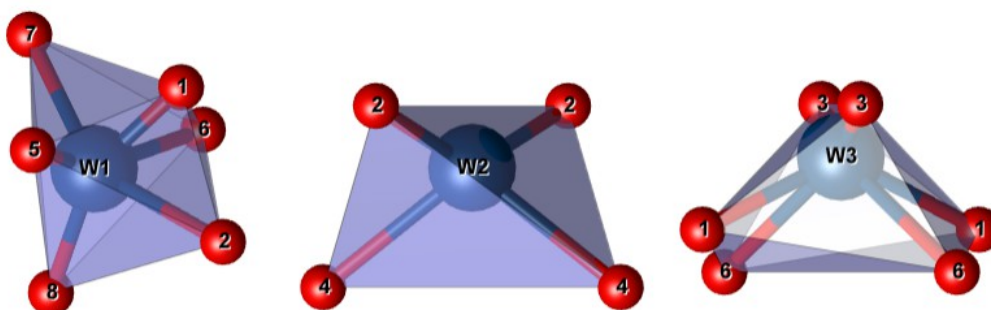
Figura 22 – Célula unitária da fase α - Ag_2WO_4 dopada com 0,4% de Mo^{6+} .



Fonte: Elaborado pelo autor utilizando o software VESTA 3.2.1.

Os clusters de W^{6+} com 0,4% (Figura 23) de dopante apresentam distorções bastante significativas, o oxigênio O6 se distancia ainda mais de W1 que continua um octaedro distorcido, porém W2 passa a um tetraedro devido à perda de contato com o par O6. Isto confirma a tendência anteriormente presumida de W2 assumir simetria tetraédrica, assim, este é o sítio mais provável para acomodação do Mo^{6+} .

Figura 23 – Clusters de tungstênio presentes na fase α - Ag_2WO_4 dopada com 0,4% de Mo^{6+} .



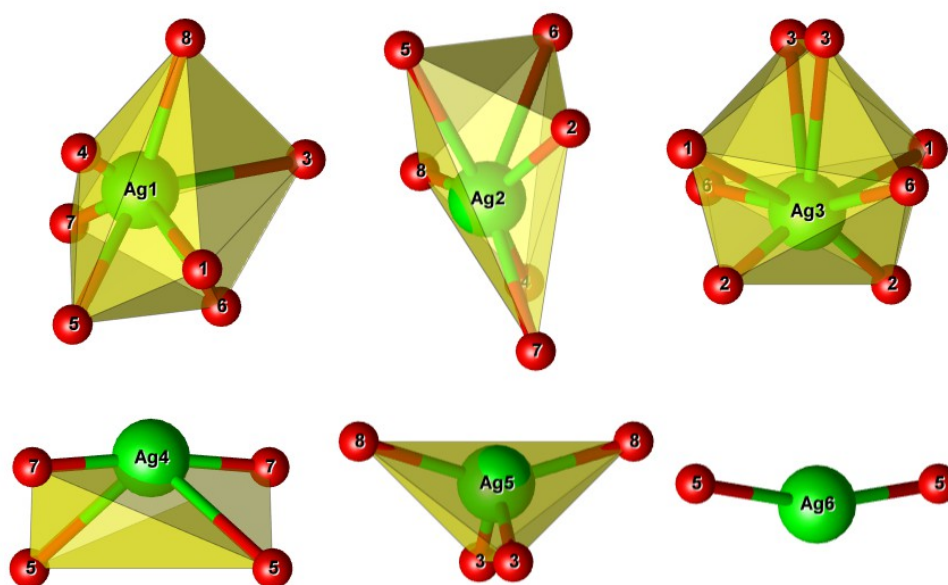
Fonte: Elaborado pelo autor utilizando o software VESTA 3.2.1.

Embora o mesmo não tenha sido observado para W3 pelo do número de ligantes, que continua igual a seis, a simetria assumida pelo seu cluster é claramente instável e

está em visível transição para uma simetria tetraédrica. O6 também se distancia de W3, mas ainda acomodado a uma distância deste sítio curta o suficiente para que pertença a seu cluster, embora sob tensão, num cluster que tem uma simetria bastante assemelhada a um tetraedro.

Os clusters de prata seguem se remodelando, Figura 24. Ag1 volta a um deltaedro distorcido, reaproximando-se de O5 e O6. Ag2 é uma estrutura altamente distorcida com seis ligantes. O caso mais extremo ocorre com Ag3 que segue altamente rodeado por ânions de oxigênio o que provavelmente se deva a um acúmulo de carga parcial positiva (δ^+) sobre este átomo de prata, desta vez se distanciando do par O4 e se aproximando do par O3, oriundo de Ag5. No *plano 001-A*, Ag6 se distancia de Ag4 e Ag5, por consequência perde contato com O5 e passa a apresentar simetria linear com um par O5, conforme o padrão ICSD N° 4165.

Figura 24 – Clusters de prata presentes na fase α -Ag₂WO₄ dopada com 0,4% de Mo⁶⁺.



Fonte: Elaborado pelo autor utilizando o software VESTA 3.2.1.

Desta forma, exceto pela proximidade entre Ag3 e Ag5 que força o par de oxigênios O3 a ser compartilhado entre as duas pratas (levando Ag3 a assumir a improvável geometria de cluster com oito ligantes), todos os clusters são bem próximos em termos de simetria do que se observa no padrão ICSD N° 4165.

5.2.2.5 estrutura DO $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4\text{:Mo}^{6+}$ (0,8%)

Figura 25 – Refinamento Rietveld da fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ dopada com 0,8% de Mo^{6+} .

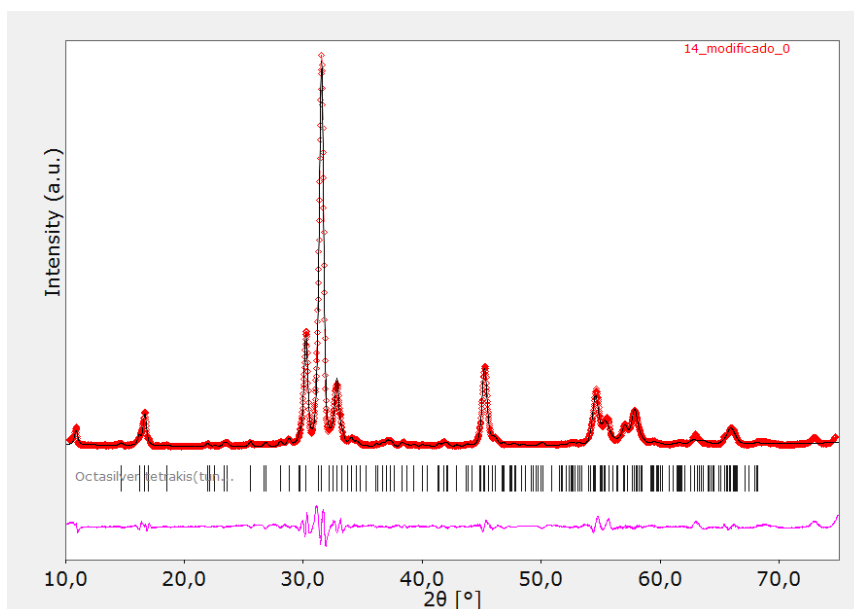


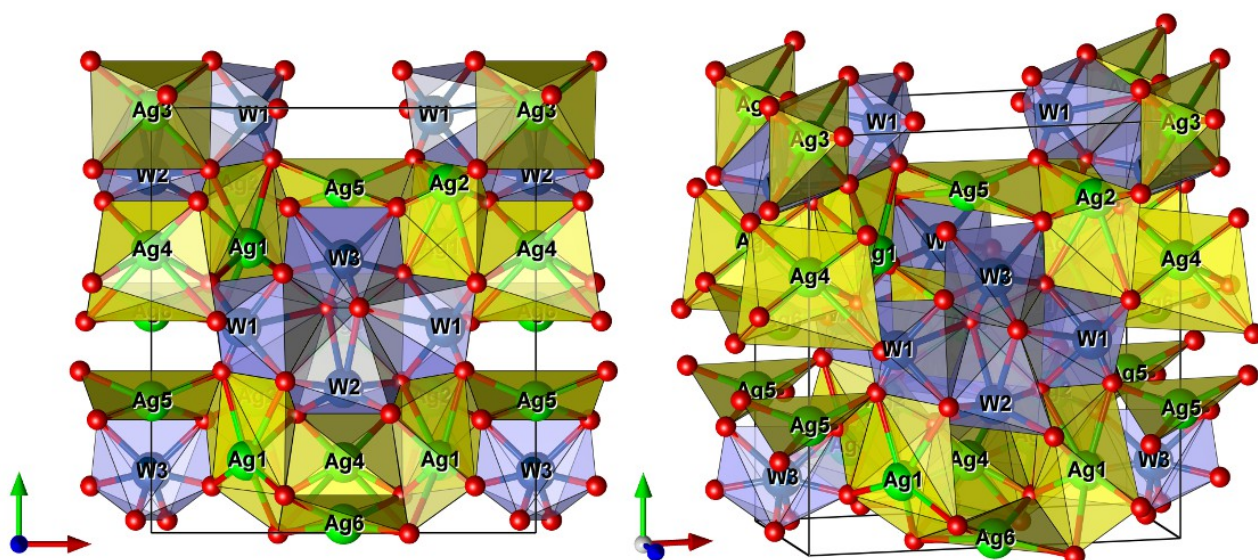
Tabela 6 – Dados referentes ao RR da fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ dopada com 0,8% de Mo^{6+} .

Parâmetros de rede, Å			Volume
a = 10,903	b = 12,019	c = 5,928	776,912 Å ³
Parâmetros estatísticos			
Rp = 0,117	Rwp = 0,165	Rexp = 0,041	S = 4,032
Posições atômicas			
Espécie	X	Y	Z
W1	0,2630	-0,0080	0,5341
W2	0,0000	0,8248	0,5000
W3	0,0000	0,1311	0,5000
Ag1	0,7485	0,1701	0,9693
Ag2	0,1672	0,8740	0,1019
Ag3	0,0000	1,0055	0,0000
Ag4	0,0000	0,6401	0,0000
Ag5	0,0000	0,3168	0,0000
Ag6	0,0000	0,4912	0,0000
O1	0,2784	0,8031	0,0382
O2	0,3058	0,3662	0,1643
O3	0,4279	0,7720	1,1453
O4	0,4820	0,2385	0,5256
O5	0,1913	0,6442	0,1266
O6	0,3732	0,5602	0,6503
O7	0,1360	0,5422	0,6936
O8	0,1065	0,3534	1,0977

Embora não exista até o momento um padrão cristalográfico ICSD para a fase γ - Ag_2WO_4 , o refinamento Rietveld foi levado a cabo num gráfico do qual se excluiu as regiões em que foram localizados picos de reflexão relativos à fase γ . Este procedimento adiciona grande quantidade de erro ao refinamento, e é errado a rigor, uma vez não considera possíveis sobreposições de picos das fases α e γ , especialmente na região de ângulo raso onde as intensidades são menores. Com o intuito de observar ao menos a evolução da simetria dos clusters de W, os resultados do refinamento Rietveld da amostra dopada com 0,8% de Mo^{6+} são discutidos a seguir, no que se considerou possível.

A fase α - Ag_2WO_4 dopada com 0,8% de Mo^{6+} apresenta volume de célula unitária de $774,291 \text{ \AA}^3$ ($a = 10,881$; $b = 12,002$; $c = 5,890$), contudo exibe $S = 4,031$, indicando menor confiabilidade. Por outro lado, o refinamento resultou em bons valores de R_p e R_{wp} , o que indica que as posições atômicas estimadas guardam ainda boa correlação com a estrutura. A análise dos resultados confirmou algumas tendências, enquanto um estudo adequado das variações nos clusters de prata é inviável dada a complexidade da estrutura, o alto valor de S e a desordem do material. A Figura 26 é a representação da célula unitária da fase em questão.

Figura 26 – Célula unitária da fase α - Ag_2WO_4 dopada com 0,8% de Mo^{6+} .

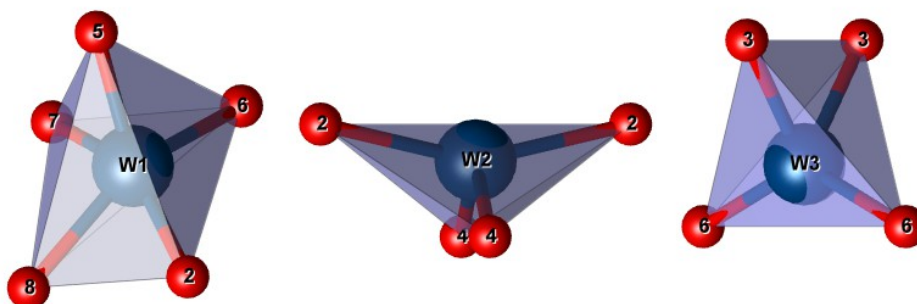


Fonte: Elaborado pelo autor utilizando o software VESTA 3.2.1.

A tendência de mudança de uma simetria octaédrica para uma tetraédrica nos clusters de $W2$ e $W3$ se confirma, como mostra a Figura 27. O tetraedro de $W2$ sofre meras modificações nas posições atômicas, enquanto $W3$ perde contato com o par $O1$ e se apresenta também com simetria tetraédrica. Apesar destas confirmações, $O1$ se afasta

de W1, este ficando estranhamente sem um de seus ligantes. Entretanto, considerando-se o erro maior desta estimativa, um pequeno desvio poderia significar que O1 pertence ao cluster de W1.

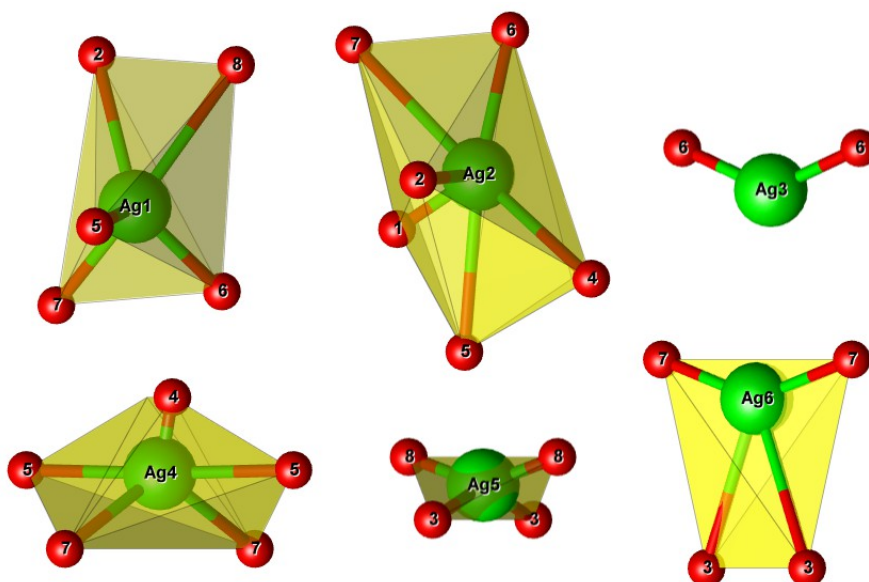
Figura 27 – Clusters de tungstênio presentes na fase α - Ag_2WO_4 dopada com 0,8% de Mo^{6+} .



Fonte: Elaborado pelo autor utilizando o software VESTA 3.2.1.

Os clusters de prata (Figura 28), representados segundo as posições atômicas obtidas do refinamento Rietveld, se apresentam com uma série de distorções que provavelmente se devem a desvios na estimativa dos parâmetros de rede.

Figura 28 – Clusters de prata presentes na fase α - Ag_2WO_4 dopada com 0,8% de Mo^{6+} .



Fonte: Elaborado pelo autor utilizando o software VESTA 3.2.1.

Se algumas das considerações feitas acerca dos prováveis erros deste último refinamento estão corretas, é factível desconsiderar a exatidão das posições atômicas, principalmente no que tange os complexos arranjos atômicos dos clusters de prata.

Contudo, a principal tendência – a mudança de simetria octaédrica para tetraédrica, $[WO_6]_{oh} \rightarrow [WO_4]_{td}$, em W2 e W3 – foi observada. Além disso, os resultados indicam que W2 possivelmente acomode Mo^{6+} mais facilmente que W3, dado que o primeiro se apresenta, em cada concentração de dopante utilizada, mais assemelhado a um tetraedro que W3.

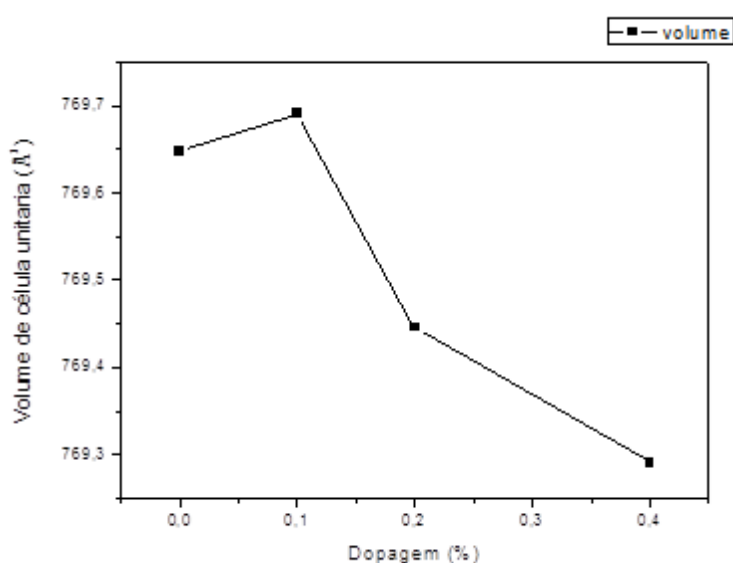
Em vista disso, o principal efeito estrutural da dopagem do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ com Mo^{6+} , além da formação de fase γ com 0,4 e 0,8% de Mo^{6+} , é a mudança de simetria dos sítios W2 e W3 que se apresentam como os mais prováveis sítios para acomodação do dopante em questão. A observação de que W2 é possivelmente o sítio mais facilmente ocupável pelo dopante Mo^{6+} está especialmente relacionada com a perda de ordem a longo alcance, uma vez que os clusters octaédricos de W2 no padrão ICSD N° 4165 estão ligados em ponte através de um átomo Ag_3 de forma análoga a um polímero que configura um importante eixo de estabilidade estrutural. Distorções nessa região são fortemente transmitidas ao longo de toda a estrutura cristalina, o que possivelmente justifique a relação entre aumento do percentual de dopagem e o aumento do grau de desordem estrutural.

5.2.3 EVOLUÇÃO DOS PARÂMETROS DE REDE

Nesta seção, serão realizadas algumas observações adicionais em relação às estruturas refinadas. Para tanto, desconsiderou-se os resultados obtidos no refinamento Rietveld da amostra com 0,8% de dopante (com $S > 4$), dado que os parâmetros de avaliação estatística apresentados indicam baixa confiabilidade dos valores estimados. Além disso a amostra com 0,8% de Mo^{6+} apresenta quantidade significativa da fase $\gamma\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, tornando inviável a comparação entre esta e as demais estruturas obtidas.

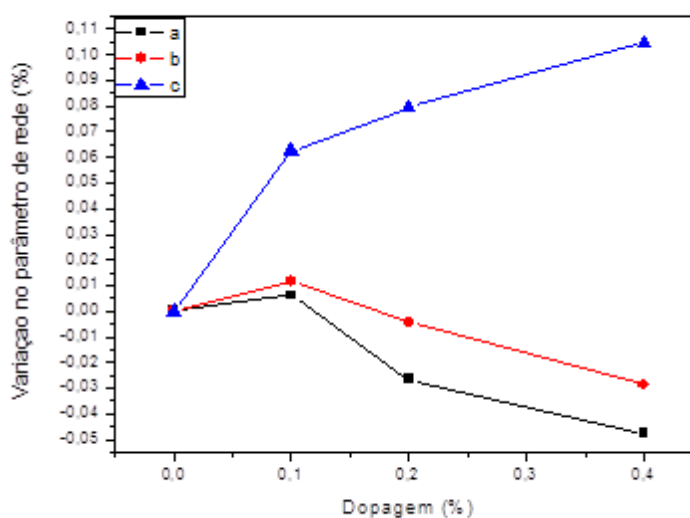
A fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sintetizada apresentou volume de cela unitária de $769,650 \text{ \AA}^3$. Com 0,1% de Mo^{6+} tem-se a única amostra dentre as estudadas a apresentar aumento de volume de cela (para $769,692 \text{ \AA}^3$). Amostras dopadas com concentrações de 0,2, 0,4% apresentaram progressiva redução do volume de célula unitária, a saber: $769,471$, $769,291 \text{ \AA}^3$, respectivamente. Esta inversão pode ser explicada pelo aumento da concentração de molibdênio na estrutura, fazendo valer mais a tendência de compactação proporcionada pelo cátion Mo^{6+} que o efeito de expansão que a dopagem apresentou para a quantidade inicial de substituição. O gráfico da Figura 29 apresenta a variação do volume de célula unitária em função do percentual de substituição do W^{6+} por Mo^{6+} .

Figura 29 – Variação do volume de célula unitária da fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, obtido via co-precipitação a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ na presença de PVP, em função do percentual de dopagem.



Avaliando as variações de volume pela perspectiva das variações dos parâmetros de rede a , b e c (Figura 30), é possível notar que os aumentos e reduções não variam na mesma proporção em todas as direções cristalográficas. Inicialmente a dopagem com Mo^{6+} provoca distorção no retículo cristalino pelo aumento nas três direções, sendo mais intenso o aumento na direção do eixo c ; a partir de então, o aumento da dopagem provoca mais distorções no retículo cristalino, aumentando-o a uma taxa menor na direção do eixo c e o contraindo nas direções dos eixos a (mais intensamente) e b , inicialmente, e depois variando a e b aproximadamente na mesma taxa negativa (suplementarmente: o refinamento da estrutura com 0,8% de dopante indica que adiante b passa a ter inclinação mais negativa que a). Além disso, as variações em todos os casos foram mais drásticas na direção do eixo c , de tal forma que com 0,4% de dopagem o parâmetro c variou positivamente em torno de 0,1%, aproximadamente o dobro e o quádruplo do que variaram negativamente a e b , nesta ordem.

Figura 30 – Variações percentuais dos parâmetros de rede da fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, obtida via co-precipitação a 100 °C na presença de PVP, em função do percentual de dopagem com Mo^{6+} .



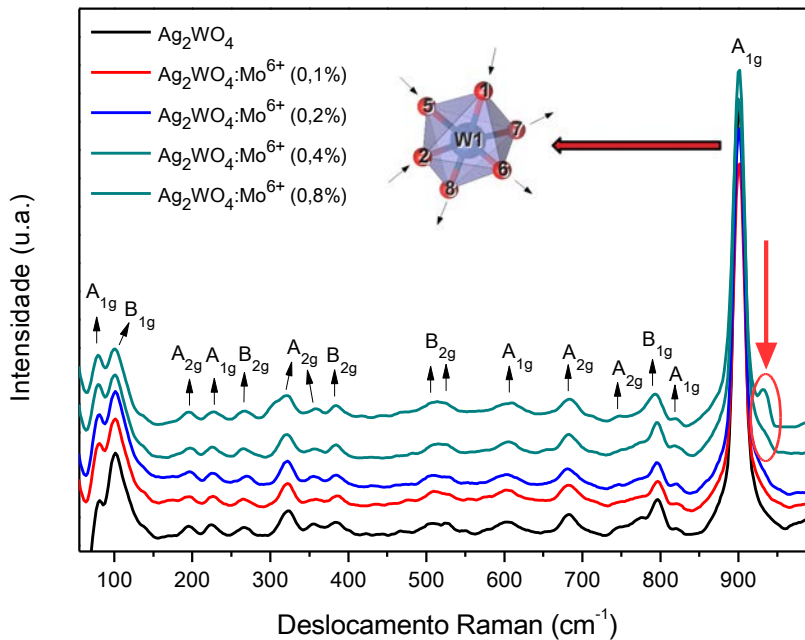
Os refinamentos mostram que os clusters de tungstênio se modificam de forma que W_2 e W_3 se tornam tetraédricos, configurando, nesta ordem, os sítios mais prováveis para substituição de W^{6+} por Mo^{6+} , uma vez que no $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ o dopante ocupa um sítio tetraédrico.⁴⁴ Já os clusters de prata sofrem alterações decorrentes das mudanças na geometria dos clusters de tungstênio. $[\text{AgO}_y]$ que no padrão ICSD N° 4165 possui $y = 2, 4, 6$ e 7 , tem nas estruturas sintetizadas para o presente trabalho exibem valores de y

bastante variáveis em função da dopagem, resultado do alto grau de desordem. Isso deixa claro que a dopagem afeta profundamente estrutura do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ como um todo levando a formação de estruturas com desordem a longo alcance.

5.3 ESPECTROSCOPIA MICRORAMAN (EMR)

Todos os espectros de espalhamento Raman obtidos para as amostras sintetizadas exibem o mesmo perfil aproximado com bandas pouco definidas e de baixa intensidade. A Figura 31 apresenta os espectros com os modos ativos identificados.

Figura 31 – Espectros de espalhamento Raman das amostras Ag_2WO_4 puro e dopado com 0,1; 0,2; 0,4 e 0,8% de Mo^{6+} , obtidas via co-precipitação a 100 °C na presença de PVP.



Dos 20 modos ativos teoricamente previstos para a faixa do espectro de espalhamento Raman estudada,⁴⁷ 16 foram constatados. Dois modos B_{1g} , um A_{2g} e um B_{2g} não foram assinalados. Adicionalmente, um modo A_{1g} não pôde ser observado, pois sua banda tipicamente se manifesta numa região de número de onda menor que 50 cm^{-1} , não abrangida nesta medida.

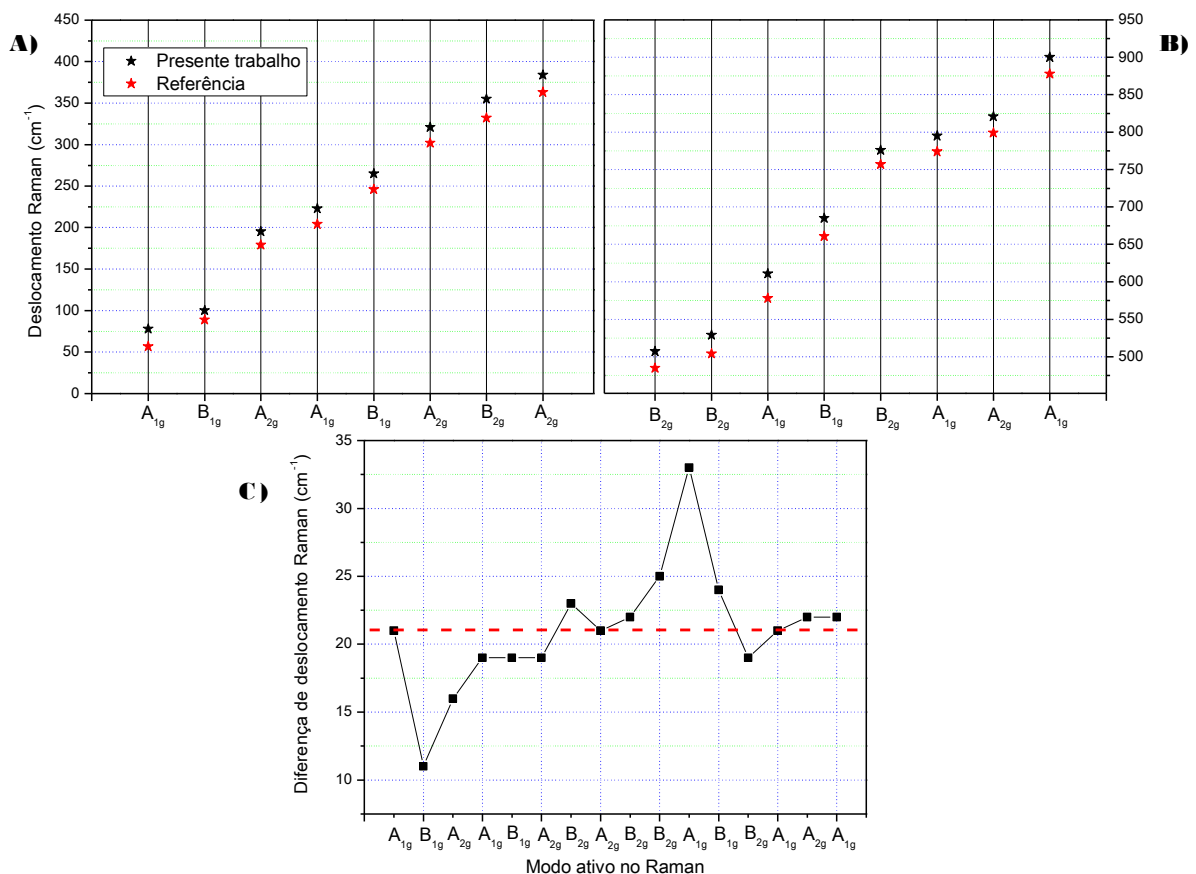
A banda mais intensa, em 900 cm^{-1} , diz respeito ao estiramento simétrico do octaedro WO_6 , relativo ao modo A_{1g} . Observa-se três modos ativos na região espectral entre 750 e 850 cm^{-1} , um B_{2g} em 776 cm^{-1} , um A_{1g} em 795 cm^{-1} e um A_{2g} em 821 cm^{-1} . Na região entre 500 e 700 cm^{-1} , nota-se 4 bandas, embora pouco definidas, em 507 , 529 , 611 , e 685 cm^{-1} , as duas primeiras relativas ao modo B_{2g} , as restantes aos modos A_{1g} e A_{2g} , respectivamente. Entre 150 e 400 cm^{-1} estão presentes seis bandas: uma em 223 cm^{-1}

¹ relativa ao modo A_{1g} , duas referentes ao modo B_{2g} em 265 e 384 cm^{-1} e três concernentes ao modo A_{2g} em 195, 321 e 355 cm^{-1} . A faixa espectral de menor número de onda, região entre 60 e 120 cm^{-1} , possibilita a detecção de duas bandas em 78 e 100 cm^{-1} que dizem respeito aos modos A_{1g} e B_{1g} , nesta ordem.⁷⁰

Nota-se, nos cristais dopados a 0,8%, duas bandas não referentes à fase ortorrômbica do Ag_2WO_4 em 304 e 931 cm^{-1} . O modo relativo a esta segunda banda faz-se ativo também na amostra com 0,4%, sob forma menos intensa. Esses modos provavelmente estejam relacionados à fase cúbica, uma vez que esta foi indexada por DRX para ambas concentrações, proeminentemente para a amostra com 0,8% concentração de Mo^{6+} .

A Figura 32 apresenta uma comparação entre as posições das bandas identificadas no presente trabalho e as da referência.⁵³ Observou-se valor de deslocamento médio de 21 cm^{-1} no sentido positivo entre os pontos obtidos neste trabalho em relação aos da referência.

Figura 32 – Modos Raman ativos encontrados no presente trabalho vs referência.⁷⁰ a) de 50 a 450 cm^{-1} . b) de 450 a 950 cm^{-1} . c) diferença entre os deslocamentos Raman relativos às bandas obtidas no presente trabalho e as bandas obtidas na referência.



O programa OriginPro 8,⁷¹ foi utilizado para modelar as bandas assinaladas em 900 cm^{-1} com o intuito de avaliar a mudança de largura a meia altura (*FWHM*, do inglês, *Full Width at Half Maximum*) das mesmas. Para tanto foi utilizada a função *PsdVoigt1*, um tipo de função Pseudo-Voigt disponível no software cuja fórmula é expressa pela equação abaixo:

$$y = y_o + A m_u \frac{2}{\pi} \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2} + (1 - m_u) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} w} e^{-4 \ln \frac{2}{w^2} (x-x_c)^2} \quad \text{Eq. 1}$$

em que: y é o valor final de intensidade; y_o é o deslocamento; A é a amplitude; m_u é um fator relacionado à forma da banda; w é *FWHM* ou a largura a meia altura e x_c é o valor de x no máximo da banda. Esta equação é válida quando é obedecida a condição de que A , m_u e w sejam maiores que 0.

A Figura 33 apresenta o diagrama de dispersão abrangendo, para cada curva, 25 pontos na região entre 875 a 925 cm^{-1} , em linha tracejada o modelo calculado a partir desses dados. As modelagens apresentaram boa correspondência com os dados obtidos experimentalmente, com coeficientes de correlação (R^2) de: 0,99908; 0,99902; 0,99877; 0,99642 e 0,99701, respectivamente. A Tabela 7 apresenta os valores computados para cada parâmetro, seguido do erro padrão. Dessa tabela, se obteve a Figura 34 que apresenta a variação de *FWHM* em função da dopagem.

Figura 33 – Modelagem das bandas em 900 cm^{-1} dos espectros de MicroRaman obtidos para as amostras sintetizadas.

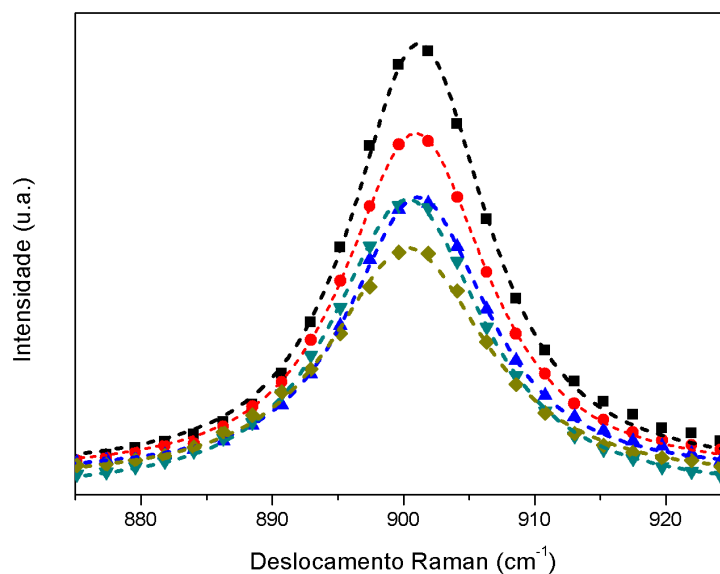
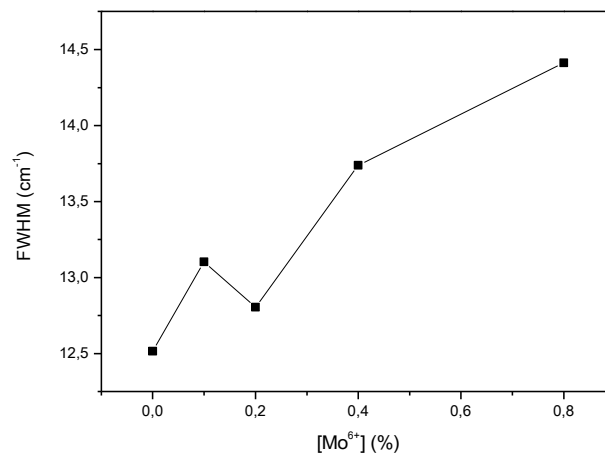


Tabela 7 – Parâmetros calculados através modelagem das bandas em 900 cm^{-1} .

Mo ⁶⁺ (%)	Parâmetro	Valor	Erro padrão (\pm)
0	y_0	6404,47	101,35271
	x_c	901,1856	0,08367
	A	170878,9	7963,47642
	w	12,51617	0,30604
	m_u	0,93203	0,06554
0,1	y_0	6376,533	48,51105
	x_c	900,9395	0,04703
	A	141630,8	3902,839
	w	13,10295	0,17471
	m_u	0,92268	0,03788
0,2	y_0	6370,911	39,14305
	x_c	901,1019	0,04826
	A	112047,7	3110,38562
	w	12,80566	0,17558
	m_u	0,91042	0,03922
0,4	y_0	6011,352	52,78736
	x_c	900,3259	0,05509
	A	127477,6	4353,47982
	w	13,73946	0,21013
	m_u	0,92211	0,04539
0,8	y_0	6231,372	79,3362
	x_c	900,3597	0,09547
	A	108526,8	6724,94611
	w	14,41231	0,38777
	m_u	0,95723	0,07657

Figura 34 – Variação de *FWHM* das bandas em 900 cm^{-1} em função da dopagem.

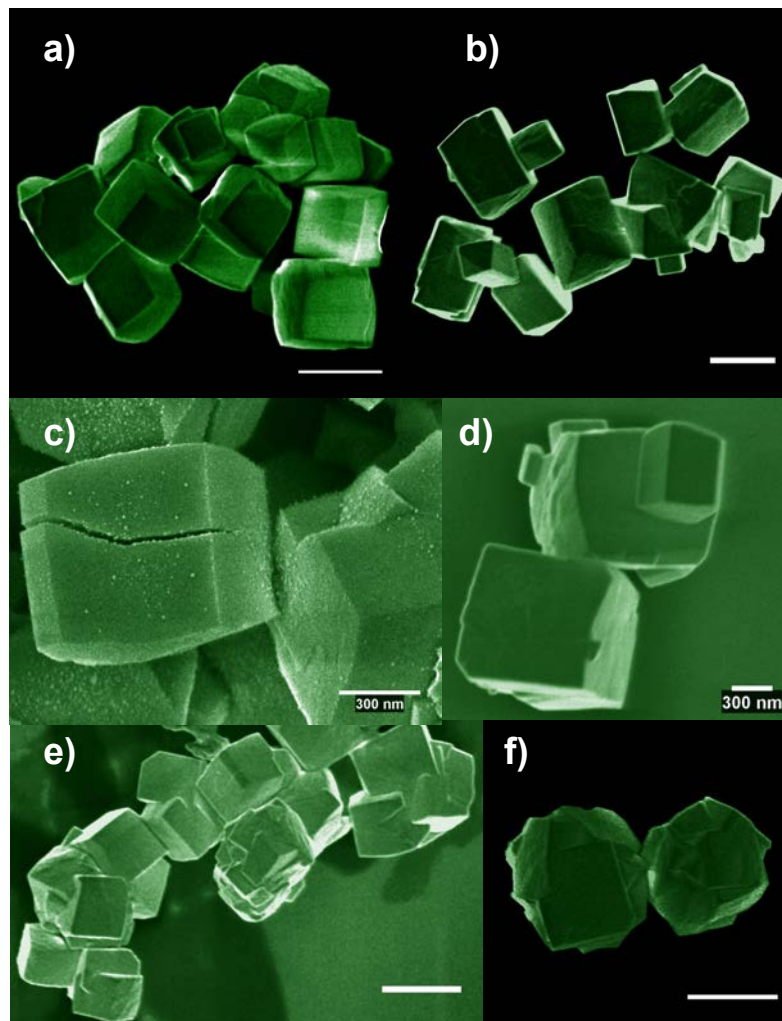
A Figura 34 indica que de forma geral, o material tende a aumentar a largura das bandas nos EMR conforme se aumenta o percentual de Mo^{6+} no retículo cristalino. O alargamento a meia altura dos picos de difração em função da dopagem indica aumento de desordem a longo alcance; os RRs evidenciaram que há variações nas posições atômicas, o que justifica a desordem a curto alcance observada pelo estudo das variações no perfil da banda em 900 cm^{-1} em função da concentração de dopante.

Cabe salientar que a perda de ordenamento a curto e longo alcance, até então evidenciados, não significa que se tenha amorfização, uma vez que por DRX e RR se comprova a manutenção do caráter cristalino dos materiais.

5.4 ESTUDO MORFOLÓGICO

Observa-se nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 35) operando com elétrons acelerados a 10 keV, cristais com boa homogeneidade na distribuição de tamanho de partícula, com diâmetro da ordem de $1\mu\text{m}$, apresentando (exceto para amostra com 0,1% de Mo^{6+}) morfologia hexagonal: forma octa facetada como um cubo com duas arestas opostas facetadas. Cavalcante e colaboradores obtiveram resultado semelhante em síntese por co-precipitação a $25\text{ }^\circ\text{C}$,⁴³ durante 10 minutos em pH 6, mas obtendo cristais alongados (bastões com secção transversal hexagonal) exibindo distribuição de comprimento médio de 0,45 a $1,35\ \mu\text{m}$, 37% destes com $0,75\ \mu\text{m}$, e distribuição de largura média de 0,1 a $0,225\ \mu\text{m}$.

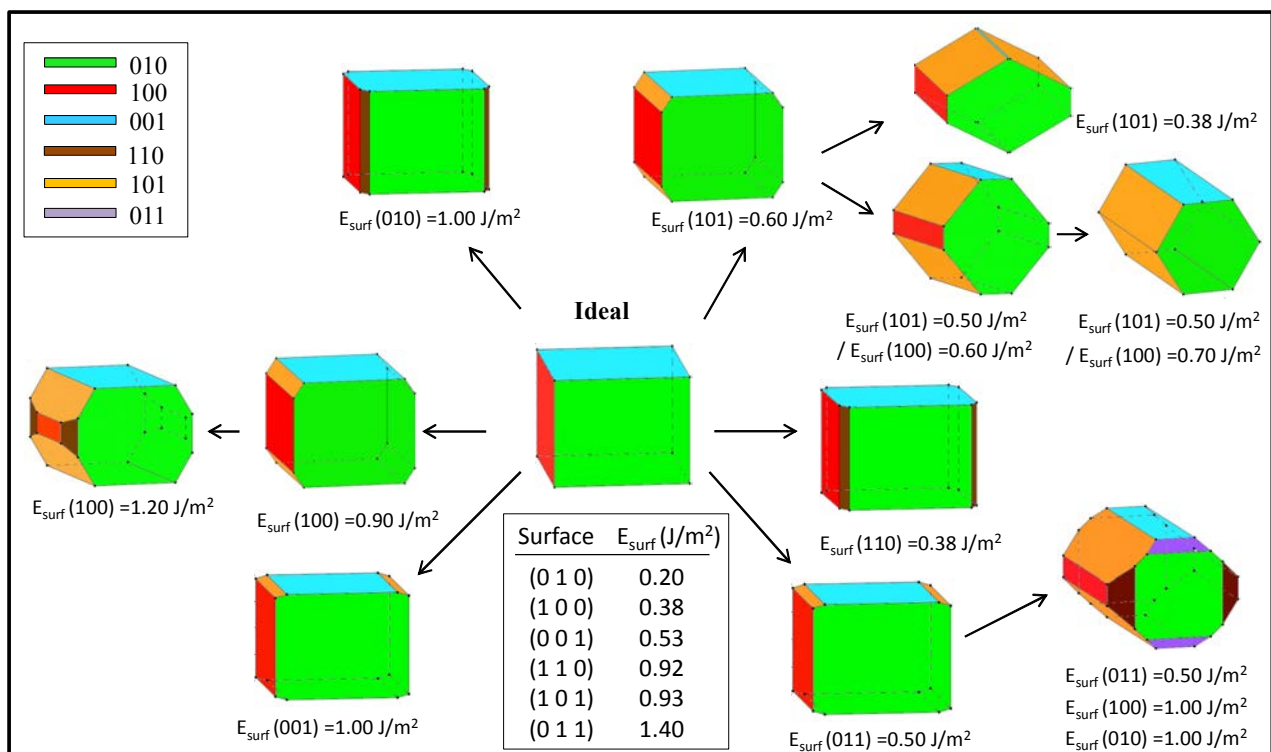
Figura 35 – Imagens dos cristais sintetizados. a) Cristais hexagonais; b) cristais com morfologia diferente da hexagonal; c) cristal apresentando trinca; d) imperfeições superficiais; e) sobreposição de cristais; f) cristais polifacetados.



É notável que os cristais possuem uma série de imperfeições morfológicas, possivelmente resultante da desordem estrutural prevista por observada por DRX. É possível enumerar algumas das imperfeições mais comuns, entre eles estão: trincas, irregularidades superficiais e sobreposição de cristais que varia desde uma simples união entre as faces de cristais (em que cada um é facilmente identificável) até cristais polifacetados, como se pode ver na Figura 35 (c-f).

Em estudo recente, empregando método computacional *ab initio*, realizou-se uma análise morfológica teórica da fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$,⁷⁰ (Figura 36). Segundo os autores, a morfologia dos cristais poderia ser entendida partindo de uma forma cúbica simples, podendo sofrer inicialmente cisões em suas arestas nos planos (110) ou (101). Cristais com arestas cortadas no plano (101) poderiam ainda evoluir para dois tipos diferentes de morfologia hexagonal, uma alongada ao longo do eixo *b* – obtida pela perda da face relativa ao plano (001) – e uma alongada ao longo do eixo *a* em que é extinta a face formada pelo plano (100) resultando num hexágono regular no plano (010).

Figura 36 – Análise morfológica teórica da fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

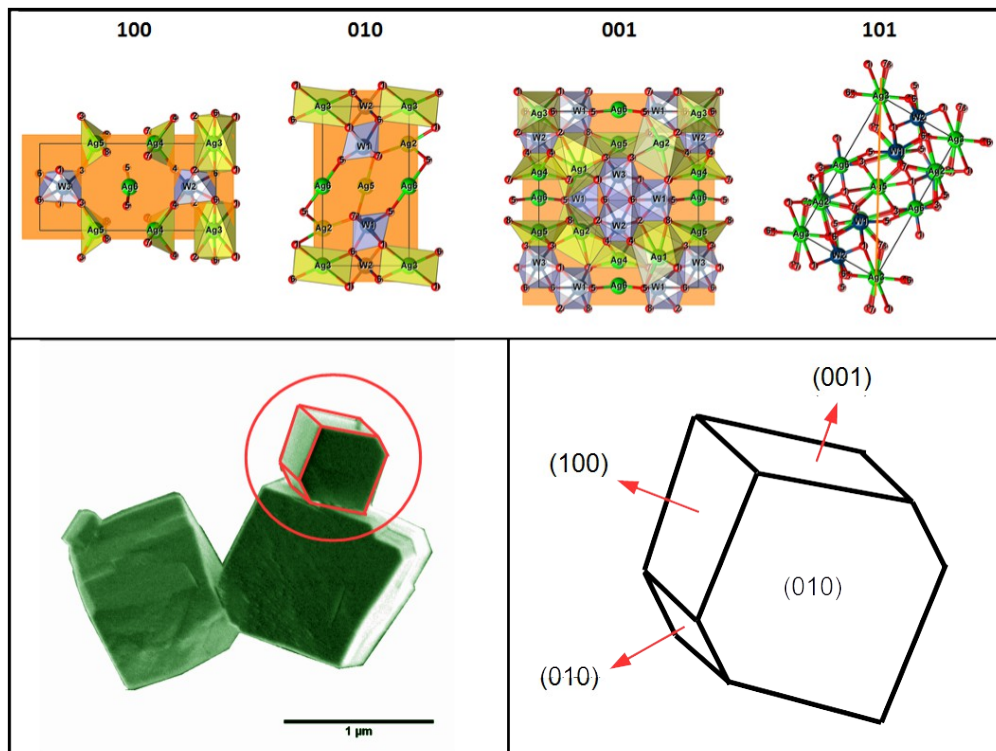


Fonte: Alvarez; Gracia; Longo; Cavalcante (2015).⁷⁰

Entretanto não foi possível localizar nas imagens dos cristais sintetizados no presente trabalho as morfologias intermediárias à hexagonal, em que estejam facetados os quatro vértices do plano (010), mas somente hexágonos irregulares como os da Figura

37 que apresentam-se como cubos no qual dois vértices opostos no plano (010) possuem superfícies formadas pelo plano (101). De tal modo, poderia-se alternativamente entender que os cristais hexagonais obtidos no presente trabalho evoluem a partir de um cubo simples por meio de cisão no sentido do plano (101) em arestas opostas do cristal ao invés de nos quatro vértices do plano (010), como previsto no estudo citado.

Figura 37 – Cristais de morfologia hexagonal (ou cúbica com arestas opostas facetadas) da fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e suas possíveis superfícies.



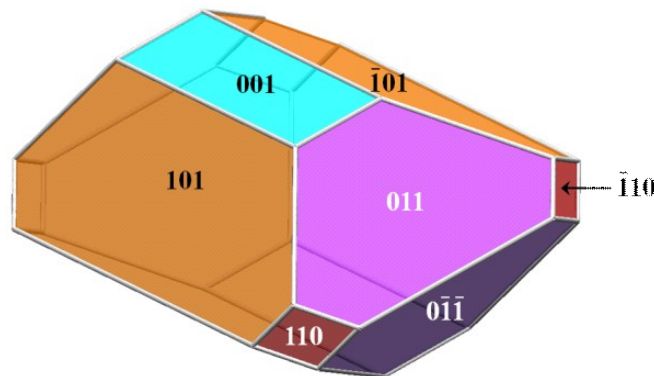
Fonte: Elaborado pelo autor.

Para explicar tal desenvolvimento morfológico seria necessário um estudo detalhado do mecanismo envolvido no crescimento de cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ pelo método de síntese utilizado no presente trabalho. Em especial, obter detalhes sobre o papel que o PVP possivelmente desempenhe no desenvolvimento de tal morfologia, uma vez que surfactantes podem aderir de forma diferenciada aos distintos planos de um cristal em função das especificidades químicas da superfície em questão.⁶⁰

Com base na Figura 36, identificou-se a morfologia dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ dopados com 0,1% de Mo^{6+} . Sua microestrutura apresenta superfícies nos planos (011) e (011), (110) e (110), além de nos planos (001), (101) e (101) presentes nos cristais hexagonais, dos quais somente não possuem as superfícies no plano (010), Figura 38. Tal

morfologia é prevista teoricamente como evolução de uma figura cúbica por cisão no plano (011) nas quatro arestas no plano (010), seguida por extinção do plano (010) de tal modo que seja possível o surgimento dos planos (011) e (110).⁷⁰

Figura 38 - Morfologia da fase α -Ag₂WO₄ dopada a 0,1%, determinada com auxílio de cálculos teóricos.



Fonte: Alvarez; Gracia; Longo; Cavalcante (2015).⁷⁰

Os refinamentos das estruturas sintetizadas mostram que há uma série de especificidades estruturais nos cristais dopados a 0,1% quando comparados aos demais. Desconsiderando nesta análise os resultados do refinamento da amostra mais dopada, por ser estatisticamente menos confiável, tem-se que a fase α -Ag₂WO₄ com 0,1% de Mo⁶⁺, em relação à fase não dopada: (1) possui maior volume de célula unitária, exibindo aumento de volume a despeito das demais amostras dopadas; (2) apresenta maior aumento proporcional do parâmetro *c*; (3) é o único percentual de dopagem a exibir aumento dos parâmetros *a* e *b*.

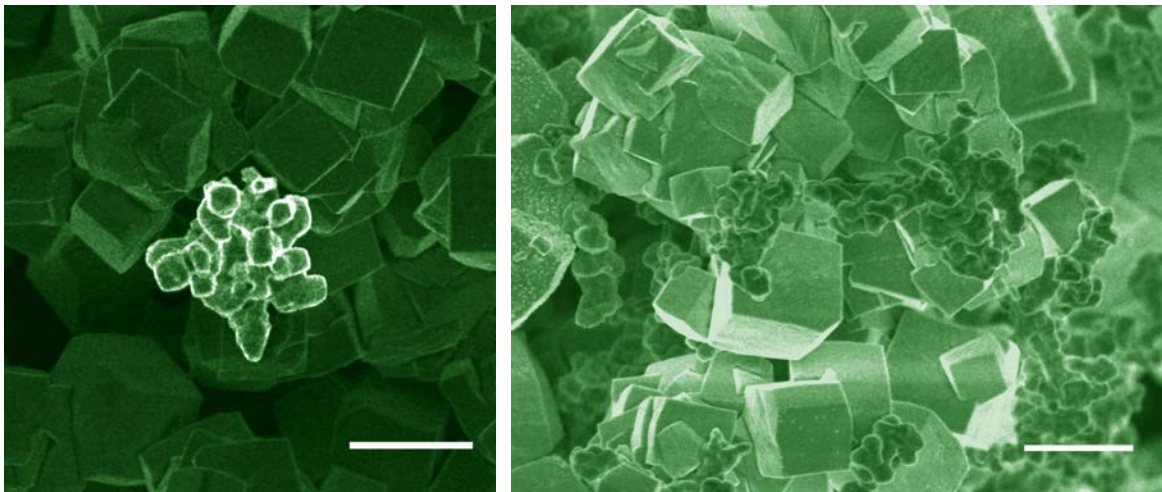
Dada a complexa relação entre posições atômicas evidenciada nos refinamentos, é difícil estabelecer critérios estruturais confiáveis para previsão morfológica com base em tão pequenas diferenças no percentual de dopante. Entretanto, o alongamento da célula unitária no sentido do eixo *c* nos cristais com 0,1% de Mo⁶⁺ está em aparente consenso com as necessidades geométricas do desdobramento da superfície formada pelo plano (010) para o surgimento das superfícies nos planos (110) e (011).

Utilizando como base os valores calculados na referência,⁷⁰ Figura 54, pode-se entender que a presença de 0,1% de Mo⁶⁺ na matriz cristalina do α -Ag₂WO₄ leva suas partículas a assumirem um valor menor de energia superficial, “preferindo” seguir a rota de desenvolvimento morfológico em que surjam superfícies nos planos (011) (com energia de superfície de 0,5 J/m²) ao invés de nos planos (101) (com energia de superfície de 0,6

J/m²). Assim, uma diferença de energia de superfície de apenas 0,1 J/m² determina o tipo de desenvolvimento morfológico desses cristais. Um estudo aprofundado é necessário para elucidar o papel desempenhado pelo percentual do dopante neste cenário, bem como do PVP.

Nas amostras com maiores concentrações de Mo⁶⁺, 0,4 e 0,8%, constatou-se a presença de uma população distinta de cristais, em termos de tamanho de partícula (Figura 39). Estes se apresentam como agregados de partículas menores, da ordem de dezenas a centenas de nanômetros, organizados semelhantemente ao observado nos agregados de cristais com tamanho da ordem de 1 μm. Assim, a dopagem apresenta como efeito adicional a quebra da homogeneidade na distribuição do tamanho de partícula, criando pelo menos duas populações de particulado, os *microcristais cúbicos* (constituído por cristais com diâmetro da ordem de 1 μm) e os *aglomerados nanocristalinos* (com cristais com décimos de micrômetro ou menos).

Figura 39 – Populações de cristais de α-Ag₂WO₄. À esquerda, um aglomerado nanocristalino isolado rodeado de microcristais cúbicos. À direita, aglomerados nanocristalinos e microcristais cúbicos.

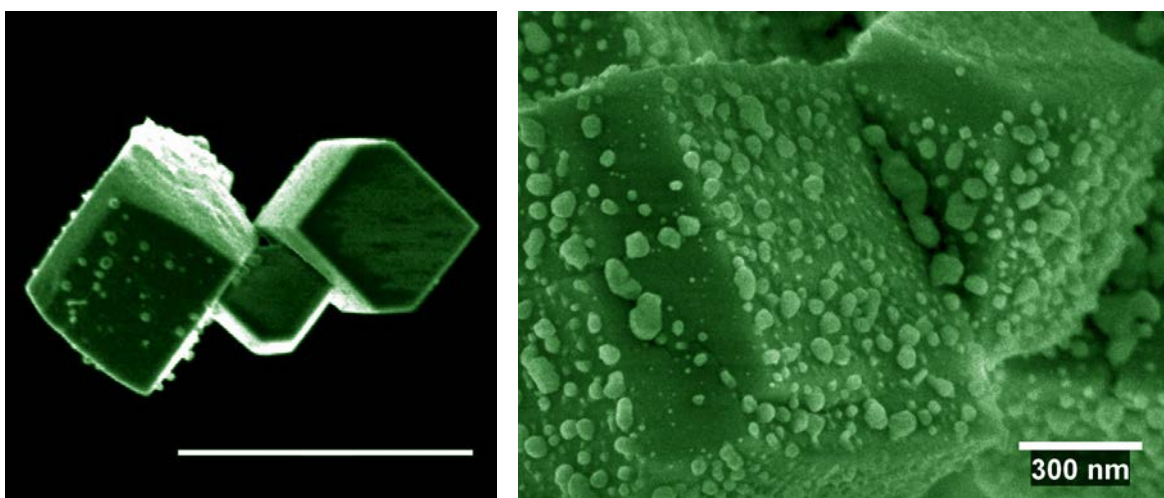


. Uma vez que para essas concentrações de Mo⁶⁺ se observou por DRX a presença da fase γ-Ag₂WO₄, é possível que este fato esteja relacionado ao surgimento dos aglomerados nanocristalinos, conseqüentemente à quebra da homogeneidade na distribuição do tamanho de partícula. Estudos adicionais são necessários também nesse sentido. Trabalha-se a princípio com a tese de que não há diferenças morfológicas entre as populações de cristais da fase α-Ag₂WO₄.

Observou-se nas amostras micrografadas a presença de partículas de dimensão

nanométrica sobre a superfície dos cristais sintetizados. Constatou-se ainda que a exposição ao feixe de elétrons produz mais destas na superfície e faz crescer as já formadas, Figura 40. O fenômeno foi pela primeira vez documentado por Longo et al.,⁴⁵ quando se notou o crescimento de filamentos em cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sob a ação de um feixe de elétrons de 200 kW de potência num microscópio eletrônico de transmissão.

Figura 40 – Nanopartículas de prata sobre cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. À esquerda, micrografia de cristais da fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sem dopagem. À direita, micrografia de cristais da fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ com 0,4% de Mo^{6+} .



Em outros casos reportados na literatura,^{44,45,46,47} as partículas surgem após a interação com o feixe de elétrons. No processo de obtenção das imagens do presente trabalho, as partículas na superfície dos cristais foram notadas de imediato em algumas amostras. Isto gerou a dúvida sobre se o surgimento destas partículas poderia ter se dado antes da exposição ao feixe de elétrons acelerados. Na última etapa de síntese as amostras foram aquecidas a 70 °C para a secagem por um período de 24 h, além disso foram aquecidas durante 1 h no preparo das mesmas para o MEV. É possível que as estruturas sintetizadas possuam grau de desordem tal que a energia recebida durante o aquecimento tenha sido suficiente para o início do brotamento de tais partículas – hipótese a ser avaliada. Se não for o caso de estas partículas surgirem antes de submetidos ao MEV, os cristais em questão apresentam uma resposta bastante rápida ao feixe de elétrons.

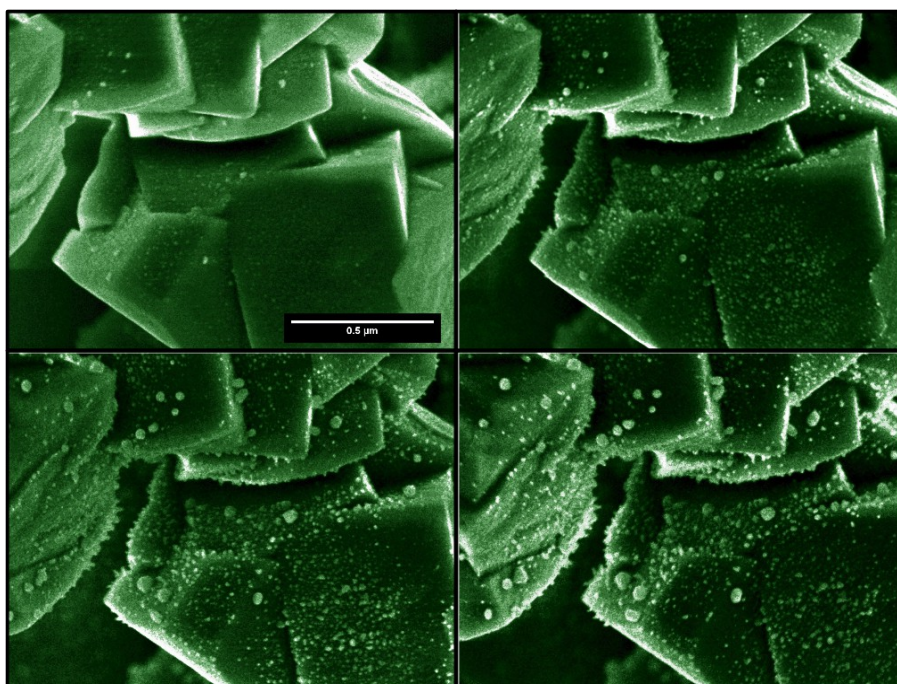
Publicações recentes do mesmo grupo que fez a descoberta mostram por meio de cálculos da energia de superfície que a face cristalina formada pelo plano (100) é a mais

estável, apresentando mais processos de relaxação em relação aos outros planos do cristal.⁷⁰ Ainda segundo os autores, a formação das partículas de prata está relacionada com variações nas posições atômicas das espécies Ag4, Ag5 e Ag6, ocorrendo aproximação entre Ag4 e Ag5, enquanto aumenta a distância Ag6–O. Isto foi em larga medida o que se observou como resultado dos refinamentos Rietveld: compressão no *plano 001-A*, em especial envolvendo os clusters Ag4, Ag5 e Ag6. Este quadro favorece o acúmulo de átomos de prata na superfície mais estável do cristal. Cálculos *ab initio* indicam que o feixe de elétrons utilizado para a microscopia eletrônica leva ao desordenamento estrutural que facilita a nucleação dos átomos de prata (Equação 29).



A imagem da Figura 41, da amostra com 0,2% de dopante, apresenta as mudanças superficiais que ocorrem ao longo do tempo de exposição (intervalos de aproximadamente 90 segundos) no microscópio eletrônico de varredura sob voltagem de 10 keV. Não se pôde estabelecer relação confiável entre o percentual de dopante e tendência a produzir nanopartículas de prata sob efeito do feixe de elétrons acelerados.

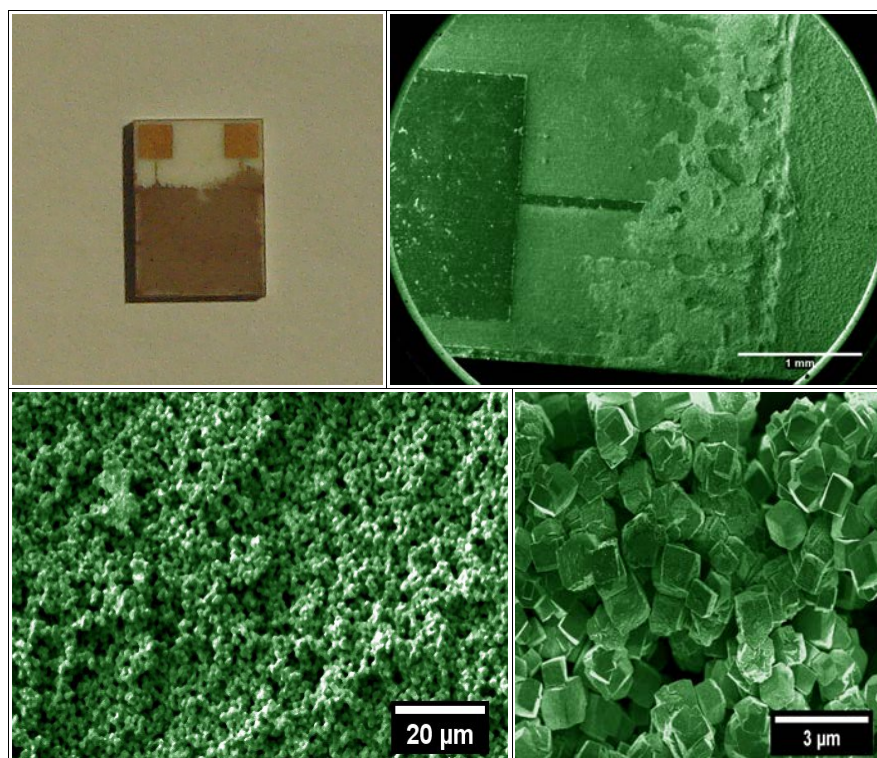
Figura 41 – Crescimento de nanopartículas de prata em função do tempo de exposição ao feixe de elétrons acelerados na superfície dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ dopados com 0,2% de Mo^{6+} obtidos por co-precipitação a 100 °C na presença de PVP.



As posições atômicas estimadas por refinamento Rietveld no presente trabalho mostram que a distância entre Ag4 e Ag5 nas amostras sintetizadas é aproximadamente da mesma ordem da distância do padrão (4,070 Å) enquanto a distância entre Ag6 e seu oxigênio ligante (O5) é notavelmente maior que a observada no ICDS-4165: 2,701; 2,616; 2,378; 2,422 Å para o α -Ag₂WO₄ puro e dopado com 0,1, 0,2, 0,4% de Mo⁶⁺, respectivamente (valor médio de 2,529 Å) enquanto no padrão tem-se 2,193(5) Å. Essa distância média nos compostos dopados é 15% maior que a do padrão, variando de 8,5 a 23%, para a menor e maior distância, em sequência. Somando isso ao fato de que tanto por DRX e RR quanto por EMR se observou um alto grau de desordem no material sintetizado, tem-se um quadro que justifica o fenômeno de nucleação de nanopartículas de prata observado na superfície nos cristais de Ag₂WO₄ sintetizados no presente trabalho.

As imagens de microscopia foram empregadas ainda para avaliar a superfície dos filmes de α -Ag₂WO₄ depositado sobre substrato de sílica com circuito impresso em ouro, empregados em medidas de resistência elétrica (Figura 42). Os filmes apresentam superfície regular com boa cobertura e homogeneidade sobre o circuito do eletrodo, embora note-se também que o contato entre os microcristais é dominado pela aleatoriedade da disposição dos cristais individualmente. Embora isto tenha efeito sobre o resultado de medidas, pois adiciona resistência elétrica ao filme cerâmico, esta característica está homogeneamente distribuída pela extensão do dispositivo sem evidenciar imperfeições maiores capazes de impossibilitar a comparação entre os resultados das diferentes amostras estudadas.

Figura 42 – Imagens da superfície do substrato contendo o eletrodo de ouro sobre o qual depositou-se os cristais de Ag_2WO_4 sintetizados no presente trabalho.



Em resumo, a síntese pela metodologia proposta leva a formação de cristais da fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ com diâmetro da ordem de 1 μm e morfologia hexagonal, aparentemente oriunda do surgimento de superfícies em arestas opostas dos cristais nos planos (101). A exceção se deu no caso da dopagem com Mo^{6+} na concentração de 0,1% que leva a formação de cristais com maior volume de célula unitária (morfologia ilustrada na Figura 56). Nas amostras mais dopadas (0,4 e 0,8% de Mo^{6+} , em que se faz presente o $\gamma\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) notou-se a existência de *aglomerados nanocristalinos*, além dos microcristais hexagonais.

Desta forma, conclui-se que, além de aumentar a desordem do material e fazer os sítios W2 e W3 apresentarem simetria tetraédrica, a dopagem com Mo^{6+} afeta fortemente a distribuição tamanho de partícula e a morfologia dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

5.5 MEDIDAS ELÉTRICAS

Empregou-se nestas medidas baixa tensão elétrica, da ordem de milésimos de Volt, para evitar o aquecimento da amostra e conseqüente aumento da mobilidade iônica que resultaria em condutividades maiores que aquelas que se obteria à temperatura ambiente.

Cerâmicas, de forma geral, não são bons condutores de eletricidade, não obstante, alguns se apresentam como bons semicondutores, além dos casos de supercondutividade, dentre outros. Isto se deve à constituição química destes materiais: formados por ligações de caráter predominantemente iônico, reunindo elementos metálicos e não-metálicos. O principal mecanismo de transporte de cargas elétricas nestes materiais é a condutividade iônica que se dá devido à presença de íons móveis e lacunas pelas quais eles possam percorrer.⁷¹

Segundo a relação conhecida como *primeira lei de Ohm* (Equação 30),⁷² a uma determinada temperatura, a razão entre a tensão e a corrente elétrica entre dois pontos de um material é constante e conhecida como *resistência elétrica*, grandeza física que mede a resistência oferecida de um material à passagem de uma corrente elétrica.

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{Eq. 3}$$

onde, R é a resistência elétrica, propriedade extrínseca do condutor; V é a diferença de potencial aplicada entre dois pontos do material e I é a corrente elétrica mantida entre eles.

A resistência elétrica, como evidenciado pela lei de Ohm, é a inclinação da reta da *diferença de potencial elétrico* (V, dada em volts) em função da *corrente elétrica* (A, dada em ampères) a atravessar o material. A Figura 43 apresenta a regressão linear dos dados obtidos pelas medidas elétricas realizadas em eletrodos de sílica, com contatos e malha condutora em ouro, nos quais foram depositadas as amostras de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtidas no presente trabalho. Observou-se satisfatório ajuste ao modelo linear, apresentando, respectivamente para a amostra pura e dopada com 0,1; 0,2; 0,4 e 0,8% de Mo^{6+} , índices de correlação: 99,732; 99,433; 99,664; 99,691 e 99,274%. Pode-se considerar, portanto, que nesta faixa de tensão aplicada (e à temperatura ambiente) o material mostra comportamento ôhmico. A Tabela 8 apresenta os valores de resistência elétrica

(inclinação da reta) em $\Omega \cdot m$ bem como os valores de ajuste percentual resultantes da regressão linear.

Figura 43 – Regressão linear aplicada aos resultados das medidas elétricas realizadas nos filmes de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ depositados sobre um eletrodo de sílica com malha de ouro.

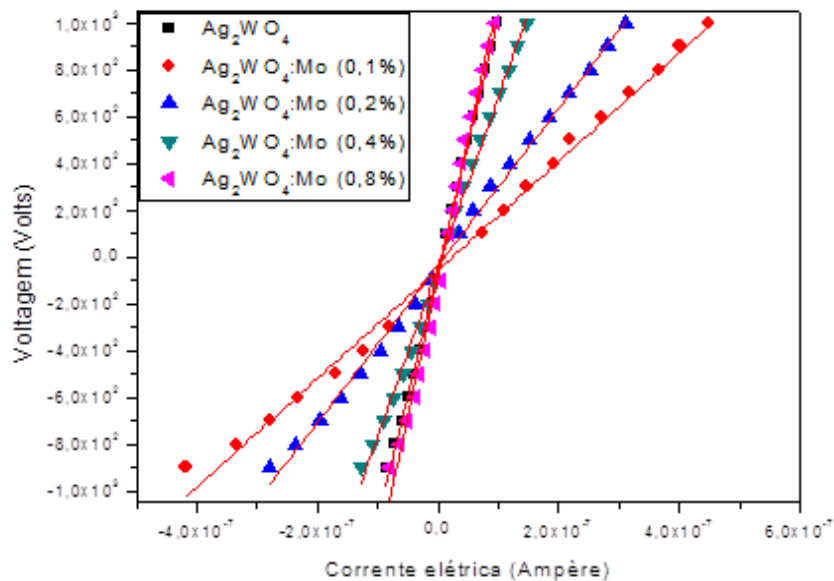
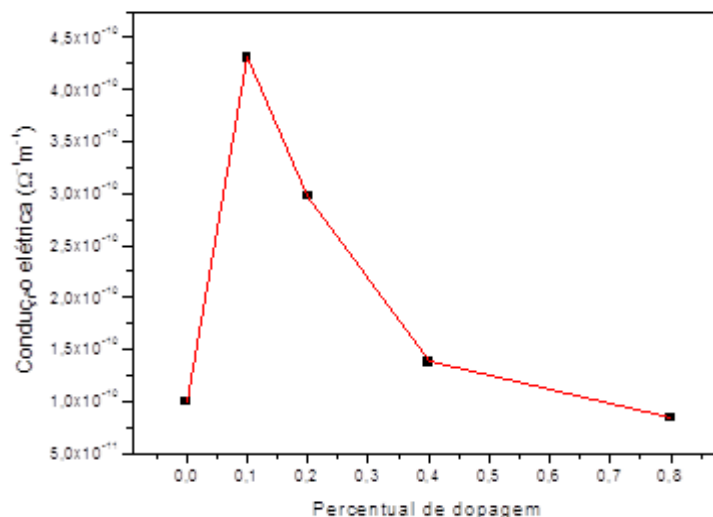


Tabela 8 – Parâmetros de RL dos diagramas de dispersão obtidos por ME.

Mo ⁶⁺ (%)	Valor ($\Omega \cdot m$)	S (%)
0	1,07E+010	99,732
0,1	2,32E+009	99,433
0,2	3,34E+009	99,664
0,4	7,25E+009	99,691
0,8	1,19E+010	99,274

Resistência elétrica (R) e condutância (C) são inversos, assim: $C = 1/R$.⁷² A Figura 44 mostra como a condutância dos filmes de cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ varia em função do percentual de dopagem com Mo⁶⁺.

Figura 44 – Condutância elétrica dos filmes de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ em função do aumento da concentração de Mo^{6+} .



Substituir 0,1% dos átomos de W^{6+} por átomos de Mo^{6+} resultou em aumento na condução de aproximadamente 4,3 vezes em relação ao $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ não dopado. A partir deste ponto, acréscimos no percentual de dopagem reduzem a condutividade do material até próximo dos valores iniciais com 0,8% de Mo^{6+} .

É necessário levar em conta que, como demonstrado por MEV (Figura 35b), com 0,1% de dopante obtém-se cristais com morfologia diferente da hexagonal, entretanto com tamanho de partícula semelhante. Embora não seja possível separar o efeito morfológico do estrutural, a semelhança guardada entre o último gráfico e o gráfico da Figura 29 (que apresenta o volume da célula unitária em função do percentual de dopagem) indica que eles estejam relacionados. O aumento de condutividade inicial se dá, possivelmente, em virtude da expansão da cela unitária que aumenta a mobilidade iônica. Após este ponto a condutividade diminui com o aumento da concentração de dopante, não chegando a ficar muito abaixo do patamar inicial, ao contrário do que ocorre no gráfico da variação do volume da célula unitária em função da dopagem.

Nota-se que com 0,2% de dopagem o volume da célula unitária é menor que o inicial (769,471 contra os 769,616 \AA^3 iniciais), mas exibe condutividade elétrica maior. Isto indica que a condutividade do material dopado não é função apenas do volume, mas também função do tipo de arranjo estrutural e/ou da espécie dopante.

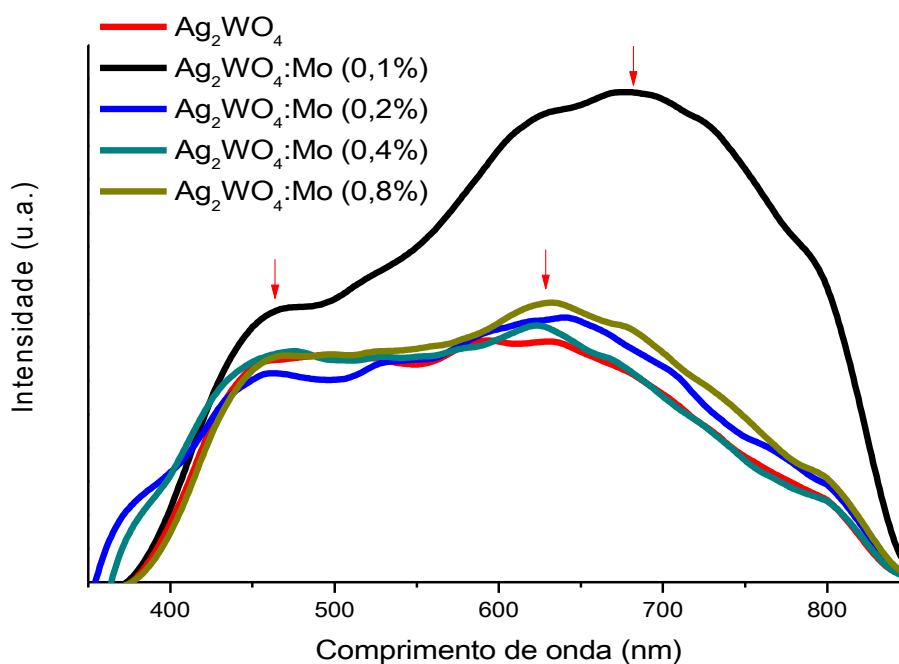
Os refinamentos das amostras sintetizadas mostram o aumento da desordem a

longo alcance, o estudo das larguras das bandas em 900 cm^{-1} nos espectros Raman evidencia a perda de ordem a curto alcance e as medidas de resistência elétrica evidenciam que, exceto para 0,1% de dopagem, a condutância é reduzida como efeito do aumento da concentração do dopante. É possível que nas amostras obtidas no presente trabalho a desordem estrutural dificulte a mobilidade iônica, o que justificaria a redução de condutância observada nos cristais mais dopados.

5.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

A fotoluminescência de AMoO_4 e AWO_4 é bem documentada, principalmente para os casos em que A é um cátion divalente. De forma geral, tem-se espectros com várias bandas de emissão em virtude de processos multifônon, desta forma a relaxação ocorre por diversos mecanismos, propiciando diversos estados intermediários entre a banda de valência e a banda de condução. As principais transições relativas às bandas de fotoluminescência do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ são atribuídas à transferência de carga nos grupos tetraédricos MoO_4 ou o octaedro WO_6 .⁴³ Os espectros de fotoemissão da fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ pura e dopada com 0,1; 0,2; 0,4 e 0,8% de Mo^{6+} estão reunidos na Figura 45.

Figura 45 – Espectros de fotoemissão da amostra de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro e com diferentes percentuais de dopagem.



Todos os compostos apresentam uma banda de emissão pouco intensa na região em torno dos 455 nm, relacionada à transferência de carga no octaedro WO_6 .⁴³ Observa-se também em todos os espectros uma banda de emissão na região em torno de 630 nm.

A amostra não dopada apresentou espectro mais intenso que das amostras dopadas, além disso tem seus máximos de fotoemissão localizados na região em torno de 455 e 680 nm. Como resultado da dopagem, as amostras exibiram redução geral na

intensidade das banda de fotoemissão, apresentando todas um perfil semelhante, com um máximo em torno de 455 nm, menos intenso que da amostra não dopada, e um máximo em torno de 630 nm, menos intensa que a banda em 680 nm da amostra não dopada.

A síntese por co-precipitação tipicamente resulta em compostos com maior número de defeitos no retículo cristalino, estes defeitos favorecem a fotoemissão⁴⁸. Como mostrado pelo refinamento Rietveld e espectroscopia MicroRaman, os cristais sintetizados apresentam aumento da desordem a longo e curto alcance, respectivamente. Entretanto, a intensidade da fotoemissão está relacionada um arranjo complexo de fatores e principalmente a defeitos a médio alcance.⁴⁵

É pouco provável que com o aumento da desordem estrutural a curto e longo alcance, evidenciado previamente por MicroRaman e DRX, esteja havendo aumento do ordenamento a médio alcance como efeito da dopagem. Este quadro indica que poderia estar havendo reabsorção da radiação fotoemitida ainda no interior da estrutura. Algumas diferenças estruturais entre os cristais dopados e os não dopados poderiam ser apontadas como possíveis causas da absorção de radiação fotoemitida ainda no interior dos cristais: (1) o dopante em si; (2) desordens de curto alcance na região dos octaedros de $[WO_6]$ (3) desordens de curto alcance nos clusters $[AgO_y]$; (4) outros tipos defeitos pontuais; (5) desordem a longo alcance.

O íon Mo^{6+} não absorve na região do visível; não se sabe se as condições em que ele se encontra dentro da estrutura o façam sofrer algum tipo de desdobramento (em especial dos orbitais d) que o leve a absorver nessa região, nenhuma mudança de cor no pó das amostras dopadas foi observada para sustentar tal hipótese. Desordens de curto alcance poderiam ser estudas em torno dos átomos de tungstênio e de prata, mas com alguma dificuldade, dada o alto grau de desordem estrutural dos cristais de $\alpha-Ag_2WO_4$. Outros tipos de defeito pontual como vacâncias ou presença de espécies intersticiais não são fáceis de serem identificados em estruturas com tal grau de desordem, mas poderiam compor o conjunto de fatores que implica na desordem a longo alcance comprovada nos refinamentos. A literatura reporta a presença de vacâncias de oxigênio na fase $\alpha-Ag_2WO_4$.

Contudo, é mais provável que a desordem estrutural em si permita um vasto número de possibilidades de relaxação por meio da emissão de fônons. Neste caso, não se trataria de reabsorção da radiação fotoemitida no interior da estrutura, mas de relaxação por emissão de fônons mais intensa que a do $\alpha-Ag_2WO_4$ puro em virtude do

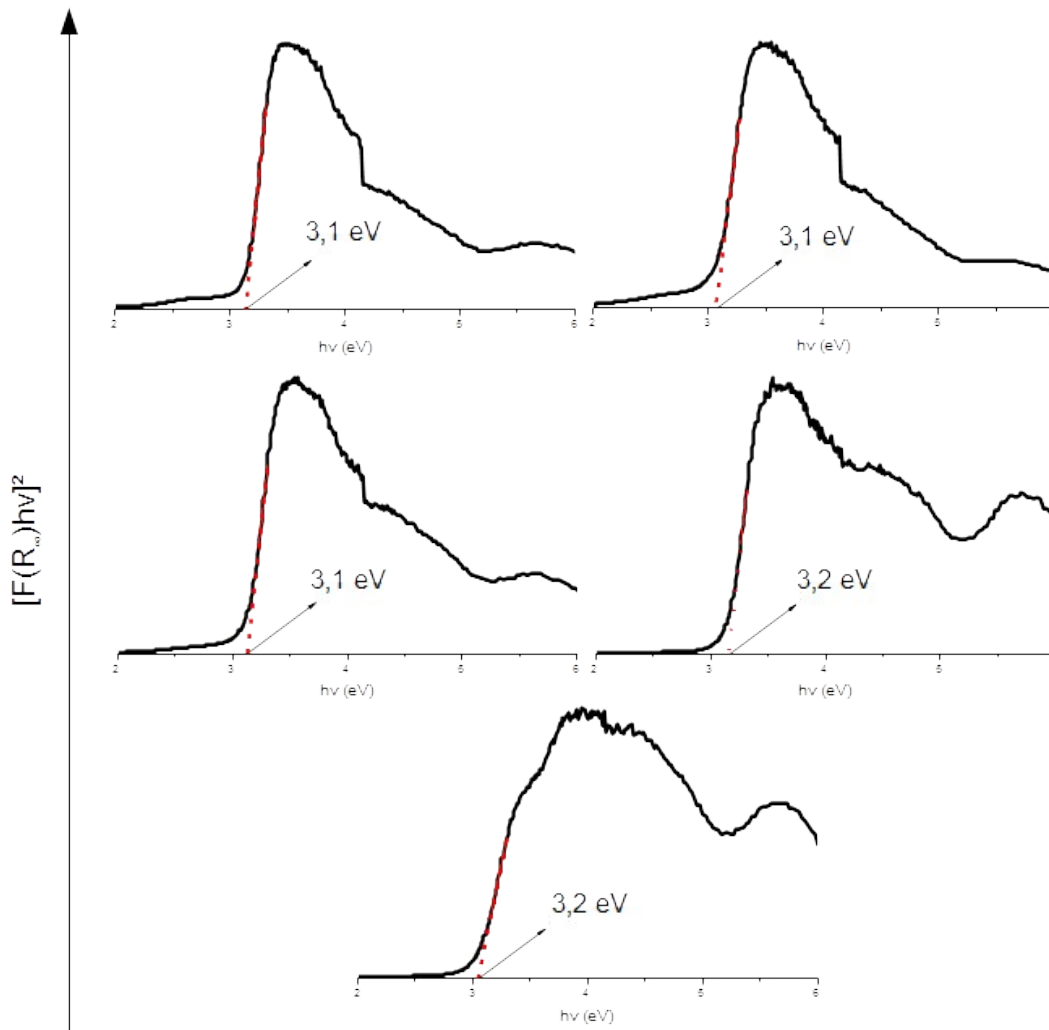
grau de desordem estrutural alcançado com a dopagem, transformando parte maior da radiação absorvida em outras formas de energia que não emissão de luz visível.

Observa-se ainda a presença de bandas de fotoemissão menos intensas e definidas. É consensual que as bandas de emissão de menor energia sejam atribuídas a níveis energéticos próximos à banda de valência, estas emissões são devidas a defeitos que podem ser distorções na geometria do poliedro dos oxianions ou vacâncias de oxigênio, modelo confirmado por estudo teórico.⁷³

5.7 UV/VIS E BAND GAP

Os espectros de UV/Vis foram tratados pelo modelo de Kubelka-Munk e plotados em função de $h\nu$ para a obtenção dos gráficos da Figura 46. As retas em vermelho representam a aplicação do modelo linear na região do espectro em que há absorção eletrônica, no intercepto desta reta com a abcissa se encontra o valor de energia necessário para que um elétron transite da camada de valência para a camada de condução – conhecido como *band gap*.

Figura 46 – *Band gap* e função de Kubelka-Munk das amostras de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sintetizadas com e sem dopante Mo^{6+} nas concentrações de 0,1; 0,2; 0,4 e 0,8%.



O espectro de absorção óptica do tungstato de prata é governado por transições eletrônicas diretas da camada de valência para a banda de condução,⁴⁵ assim aplicou-se $n = 0,5$ na função de remissão. A Figura 46 revela que o *band gap* das estruturas sintetizadas se adequam ao modelo de transições eletrônicas diretas.

A inclinação da borda exponencial dos gráficos da Figura 46, portanto o *band gap*, está relacionada ao grau de ordenamento da rede cristalina. Os baixos valores de E_g obtidos evidenciam o auto grau de desordem estrutural dos materiais sintetizados que pode ser devido a defeitos do retículo e níveis eletrônicos localizados na banda proibida.⁴³ Tais defeitos possivelmente sejam oriundos de distorções nos clusters de $[WO_6]$ e $[AgO_y]$ com efeito local e de médio alcance. Com isto, os espectros de RD reafirmam as conclusões obtidas com base nos refinamentos Rietveld, espectros Raman, MEVs e fotoluminescência dos materiais sintetizados de que o desordenamento estrutural é consequência do aumento do percentual de molibdênio na estrutura de cristais de α - Ag_2WO_4 .

Os cristais de α - Ag_2WO_4 sintetizados para o presente trabalho com e sem dopagem apresentaram *band gap* variando de 3,0 eV para a amostra com 0,8% de Mo^{6+} a 3,2 eV, valor encontrado para a amostra com 0,4% de dopante. As demais amostras, de α - Ag_2WO_4 puro e dopado nas concentrações de 0,1 e 0,2%, apresentaram um *band gap* com valor de 3,1 eV. A título de comparação, Cavalcante e colaboradores obtiveram – à temperatura ambiente, em 10 minutos de reação sem a presença do surfactante PVP – microbastões de secção transversal hexagonal com *band gap* de 3,19 eV.⁷⁰ Embora se tenha valores próximos de *band gap* se comparando os materiais obtidos no presente trabalho com com o da referência citada, é razoável levar em conta que com o alongamento dos cristais sintetizados pelos autores supracitados, tem-se uma menor área superficial no plano (010) e maior nos demais planos, enquanto os cristais obtidos no presente trabalho possuem planos (100), (010) e (001) com aproximadamente mesma área superficial. Em vista disto, é possível que essas distinções nas áreas superficiais dos cristais em questão estejam relacionadas às pequenas diferenças no valor de *band gap*.

A Figura 47 apresenta os espectros de UV-VIS adquiridos por refletância difusa, o eixo dos comprimentos de onda deste gráfico foi plotado em escala logarítmica possibilitando uma melhor definição gráfica das curvas em questão. Na região entre 400 e 600 nm para o α - Ag_2WO_4 puro, estão presentes dois máximos de refletância difusa: uma banda em 425 nm e um ombro em torno de 550 nm, entre os dois há uma região de

mínimo em torno 470 nm. Comparando os espectros das estruturas obtidas de morfologia hexagonal se observa que o primeiro máximo se desloca para direita (maiores comprimentos de onda) em função do aumento da concentração do dopante (em torno de 440, 450, e 465 nm para 0,2; 0,4 e 0,8% de dopagem, respectivamente); também se nota que a silhueta formada entre o primeiro e o segundo máximo de refletância vai se tornando cada vez mais sutil conforme aumenta a concentração de Mo^{6+} no retículo cristalino até ficar completamente indefinida. Isto torna evidente que a dopagem desloca a faixa de comprimento de onda em que os cristais começam a absorver radiação visível para valores maiores, portanto, o aumento da concentração de Mo^{6+} na estrutura produz cristais que absorvem mais facilmente fótons menos energéticos. A título de ilustração, os cristais $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro só começam a absorver intensamente na região próxima ao violeta, enquanto os cristais com 0,8% de Mo^{6+} o fazem na região do azul, como ilustrado na Figura 48.

Figura 47 – Espectros de RD dos cristais sintetizados. (A linha tracejada representa o espectro da amostra cuja morfologia não é hexagonal, com 0,1% de Mo^{6+}).

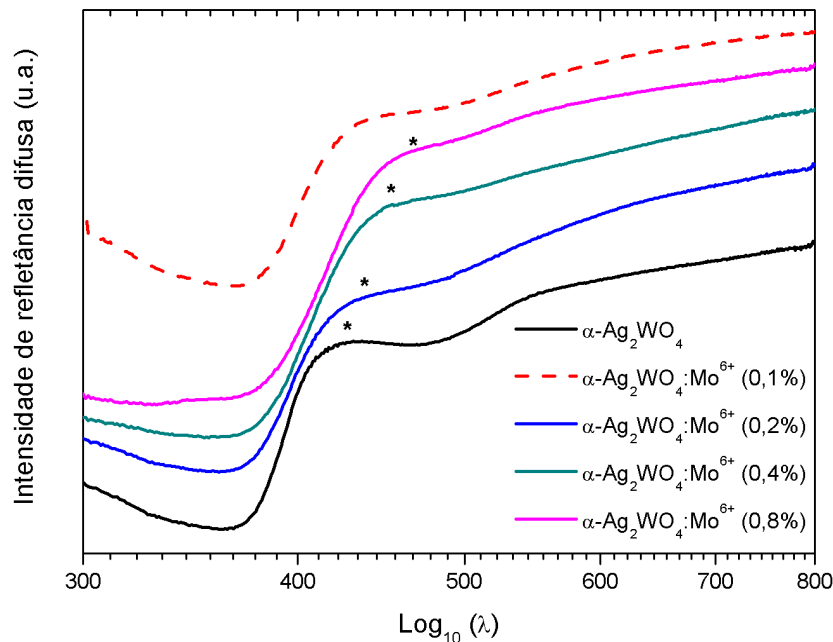
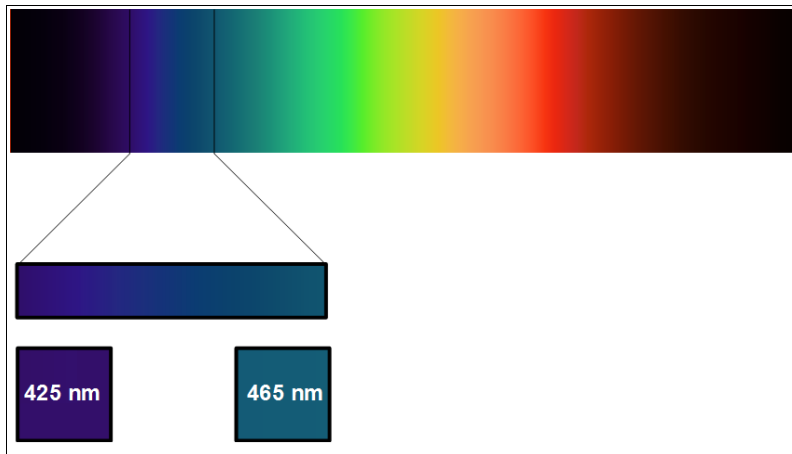


Figura 48 – Detalhe do azul no espectro eletromagnético.



As mudanças de perfil espectroscópico observadas na região entre 400 e 600 nm no espectro de RD em função do aumento do percentual de dopagem possivelmente estejam fortemente relacionadas às mudanças estruturais nas posições atômicas dos clusters $[WO_6]$. Possivelmente isto se deva ao fato de que na região dos clusters de W ocorrem as principais transferências de carga responsáveis pelas propriedades espectroscópicas apresentadas, além disto, como efeito da dopagem, nessa região do retículo ocorrem importantes distorções locais devido a substituição de W2 (majoritariamente) e W3 por cátions Mo^{6+} (chegando a 0,8% de substituição). Esse tipo de defeito estrutural dá origem a um número de níveis eletrônicos intermediários resultando em bandas de absorção adicionais sobrepostas que possivelmente expliquem a perda da silhueta formada na faixa de 400 a 600 nm.

6 CONCLUSÕES

A síntese por co-precipitação a 100 °C na presença de PVP, de acordo com a metodologia apresentada, dá origem a cristais de α -Ag₂WO₄ com tamanho da ordem de 1 μ m, de morfologia hexagonal e apresentando boa homogeneidade na distribuição do tamanho de partícula, como revelado pelas micrografias. Além disto, determinou-se que a fase α pura possui volume de célula unitária de 769,6 Å³, resistência elétrica da ordem de 1,1x10¹⁰ Ω ·m, fotoemissão intensa na região de 680 nm e *band-gap* de 3,1 eV. A análise dos dados aponta ainda que o material possui significativa desordem estrutural.

As amostras dopadas com Mo⁶⁺ apresentam variações no volume de célula unitária, na morfologia, nas propriedades elétricas e espectroscópicas. Mostrou-se também que a dopagem aumenta a desordem estrutural, promovendo distorções locais nos clusters de W (em especial W2 e W3) e a longo alcance. Uma análise estrutural do α -Ag₂WO₄ evidencia que os clusters octaédricos no sítio W2 interconectam-se em ponte por meio de átomos de prata pertencentes ao sítio Ag3 repetidamente, de forma análoga a um polímero (\cdots [“W2”O₆]—”Ag3”—[“W2”O₆]· \cdots), ao longo do eixo *c* do retículo cristalino. Acredita-se que a acomodação preferencial de Mo⁶⁺ nos sítios W2 do α -Ag₂WO₄ apontada pela análise dos resultados obtidos por refinamento Rietveld esteja diretamente relacionada ao aumento da desordem estrutural de longo alcance, uma vez que as distorções nesse sítio possivelmente repercutam por toda a estrutura. A seguir estão listados e pormenorizados os principais efeitos da dopagem:

Efeitos da dopagem até 0,1%:

1. Única fase a não apresentar morfologia hexagonal;
2. Aumenta o volume da célula unitária, especialmente na direção do eixo *c*;
3. Aumenta o grau de desordem estrutural;
4. Aumenta a condutividade elétrica do material, possivelmente como efeito do aumento do volume de célula unitária que resulta num aumento da mobilidade iônica;
5. Reduz a fotoemissão na região em torno de 680 nm e desloca seu máximo para a região dos 630 nm.

Efeitos do aumento da concentração do dopante para 0,2; 0,4 e 0,8%:

1. Reduz o volume da célula unitária, o que atribui-se a um complexo rearranjo estrutural da fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$;
2. Produz estruturas em que os sítios W2 e W3 são levados, com o aumento da concentração do dopante Mo^{6+} , a assumir simetria tetraédrica;
3. Aumenta progressivamente o grau de desordem estrutural, possivelmente em virtude de a ocupação preferencial do dopante Mo^{6+} ser no sítio W2, envolvido num arranjo de sucessivas ligações em ponte por Ag_3 ($\cdots[\text{W}2\text{O}_6]-\text{Ag}_3-[\text{W}2\text{O}_6]\cdots$), analogamente a um polímero.
4. Reduz a condutividade elétrica do material, possivelmente em razão da redução do volume de célula unitária, o que supostamente diminui a mobilidade iônica;
5. Não provoca alterações notáveis em relação ao efeito fotoluminescente atingido com 0,1% de dopagem.

As amostras dopadas com 0,1 e 0,2% de Mo^{6+} apresentaram *band gap* de 3,1 eV (mesmo valor encontrado para amostra não dopada), com 0,4% obteve-se 3,2 eV e com 0,8%, 3,0 eV. Todos estes valores estão dentro de um desvio de $\pm 0,1$ eV, portanto, o dopante não produz alteração significativa do *band gap*.

Dado que a literatura científica é rica em bons resultados de fotocatalise empregando tungstatos e molibdatos de prata nesta faixa de *band gap*, especialmente no que diz respeito a degradação de corantes como Rodaminda B,[£] este material apresenta-se com potencial para aplicação fotocatalítica.

REFERÊNCIAS

- 1 CERÂMICA. In: FERREIRA, A. B. de H. **Novo dicionário Aurélio de língua portuguesa**. 4. ed. Curitiba: Positivo, 2009. p. 440.
- 2 KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1976. 1056 p.
- 3 CALLISTER, W. D. Jr.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: a introduction**. 8th ed. New York: John Wiley & Sons, 2002. 992 p.
- 4 RICE, P. M. (Ed.). **The prehistory and history of ceramics kilns**. Westernville: American Ceramic Society, 2006. 262 p. (Ceramic and civilization, v. 7).
- 5 KINGERY, W. D. (Ed.). **The social and cultural contexts of new ceramic technologies**. Westernville: American Ceramic Society, 1997. 298 p. (Ceramic and civilization, v. 6).
- 6 IMANAKA, Y. et al. (Ed.). **Advanced ceramic technologies & products**. Tokyo: Springer, 2012. 585 p.
- 7 BRAUN, E.; MacDONALD, S. **Revolution in miniature: the history and impact of semiconductor electronics**. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1982. 255 p.
- 8 HORNYAK, G. L.; TIBBALS, H. F.; DUTTA, J.; MOORE, J. J. **Introduction to nanoscience and nanotechnology**. Boca Raton: CRC Press, 2008. 1640 p.
- 9 SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Foundations of materials science and engineering**. 5th ed. London: McGraw Hill, 2009. 1056 p.
- 10 WILBER, N.; HOLLEMAN, A. F.; WILBERG, E. **Holleman-Wilberg's inorganic chemistry**. San Diego: Academic Press, 2001. 1924 p.
- 11 SHEELITA. In: DICIONÁRIO português. Disponível em: <<http://dicionarioportugues.org/pt/scheelita>>. Acesso em: 20 nov. 2014.
- 12 BARTHELMY, D. **Powellite mineral data**. Disponível em: <<http://webmineral.com/data/Powellite.shtml#.VdhUTpcXf70>>. Acesso em: 20 nov. 2014.
- 13 BÜDEL, W. **Wolframite**. Images. Disponível em: <<http://webmineral.com/data/Wolframite.shtml#.VdhUwZcXf70>>. Acesso em: 20 nov. 2014.
- 14 WEINRICH, D. **Hübnerite**. Images. Disponível em: <<http://www.johnbetts-fineminerals.com/jhbnyc/mineralmuseum/picshow.php?id=50505>>. Acesso em: 20 nov. 2014.
- 15 MIKHAILIK, V. B.; BAILIFF, I. K.; KRAUS, H.; RODNYIL, P. A.; NINKOVIC, J. Two-photon excitation and luminescence of a CaWO₄ scintillator. **Journal of Applied Physics**, v. 38, p. 585-588, Apr. 2004.

- 16 AMANO, F.; YAMAKATA, A.; NOGAMI, K.; OSAWA, M.; OHTANI, B. Visible light responsive pristine metal oxide photocatalyst enhancement of activity by crystallization under hydrothermal treatment. **Journal of American Chemical Society**, v. 130, p. 17650-17651, 2008
- 17 ANDRE, R. S.; ZANETTI, S. M.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Synthesis by a chemical method and characterization of CaZrO₃ powders: potential application as humidity sensors. **Ceramics International**, v. 40, n. 10, pt. B, p. 16627-16634, Dec. 2014.
- 18 ROCA, R. A.; SCZANCOSKI, J. C.; NOGUEIRA, I. C.; FABBRO, M. T.; ALVES, H. C.; GRACIA, L.; SANTOS, L. P. S.; SOUSA, C. P. de; ANDRES, J.; LUZ JUNIOR., G. E. Facet-dependent photocatalytic and antibacterial properties of alpha-Ag₂WO₄ crystals: combining experimental data and theoretical insights. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 8, p. 4091-4107, 2015.
- 19 ZHANG, L. W.; WANG, Y. J.; CHENG, H. Y.; YAO, W. Q.; ZHU, Y. F. Synthesis of porous Bi₂WO₆ thin films as efficient visible-light-active photocatalysts. **Advanced Materials**, v. 21, p. 1286-1290, 2009.
- 20 ALMEIDA, M. A. P.; LIMA, J. R. O.; MORILA-SANTOS, C.; LISBOA FILHO, P. N.; SIU LI, M.; LONGO, E.; CAVALCANTE, L. S. Effect of Zn²⁺ ions on the structure, morphology and optical properties of CaWO₄ microcrystals. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 72, n. 3, p. 648-654, Dec. 2014.
- 21 GRACIA, L.; LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; BELTRAN, A.; AVANSI, W.; LI, M. S.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; ANDRÉS, J. Presence of excited electronic state in CaWO₄ crystals provoked by a tetrahedral distortion: an experimental and theoretical investigation. **Journal of Applied Physics**, v. 110, p. 43501-43511, Aug. 2011.
- 22 LONGO, V. M.; GRACIA, L.; STROPPIA, D. G.; CAVALCANTE, L. S.; ORLANDI, M.; RAMIREZ, A. J.; LEITE, E. R.; ANDRÉS, J.; BELTRAN, A.; VARELA, J. A.; LONGO, E. A joint experimental and theoretical study on the nanomorphology of CaWO₄ nanocrystals. **Journal of Applied Chemistry C**, v. 115, p. 20113-20119, 2011.
- 23 LONGO, E.; ORHAN, E.; PONTES, P. M.; PINHEIRO, C. D.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; BOSCHI, T. M. LANCIOTTI JUNIOR, F.; BELTRAN, A.; ANDRÉS, J. Density functional theory calculation of the electronic structure of Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃: photoluminescent properties and structural disorder. **Physical Review B**, v. 69, n. 12, p. 1-7, 2005.
- 24 ASSIS, R. B.; BOMIO, M. R. D.; NASCIMENTO, R. M.; PASKICUMAS, C. A.; LONGO, E.; MOTTA, F. V. Rapid calcination of ferrite Ni_{0,75}Zn_{0,25}Fe₂O₄ by microwave energy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 118, n. 1, p. 277-285, Oct. 2014.
- 25 SCZANCOSKI, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; MARANA, N. L.; SILVA, R. O. da; TRANQUILIN, R. L.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; SAMBRANO, J. R.; LI, M. S.; LONGO, E.; ANDRÉS, J. Electronic structure and optical properties of BaMoO₄ powders. **Current Applied Physics**, v. 10, p. 614-624, 2010.

- 26 LONGO, V. M.; ORHAN, E.; CAVALCANTE, L. S.; PORTO, S. L.; ESPINOSA, J. W. M.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Understanding the origin of photoluminescence in disordered $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{WO}_4$: an experimental and first-principles study. **Chemical Physics**, v. 334, p. 180-188, Apr. 2007.
- 27 MARQUES, A. P. A.; LONGO, V. M.; MELO, D. M. A. de; PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Shape controlled synthesis of CaMoO_4 thin films and the photoluminescence property. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p. 1249-1257, May 2008.
- 28 PULLAR, R. C.; FARRAH, S.; ALFORD, N. McN. MgWO_4 , ZnWO_4 , NiWO_4 and CoWO_4 microwave dielectric ceramics. **Journal of the European Ceramics Society**, v. 27, p. 1059-1063, June 2005.
- 29 ARAÚJO, V. D.; TRANQUILIN, R. L.; MORA, F. V.; PASKOCIMAS, C. A.; BERNARDI, M. I. B.; CAVALCANTE, L. S.; ANDRES, J.; LONGO, E.; BOMIO, M. R. D. Effect of polyvinyl alcohol on the shape, photoluminescence and photocatalytic properties of PbMoO_4 microcrystals. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 26, p. 425-430, Oct. 2014.
- 30 CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; ESPINOSA, J. W. M.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; LONGO, E. Photoluminescent behavior of BaWO_4 powders processed in microwave-hydrothermal. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 474, p. 195-200, Apr. 2009.
- 31 PEREIRA, P. F. S.; MOURA, A. P.; NOGUEIRA, I. C.; LIMA, M. V. S.; LONGO, E.; SOUSA FILHO, P. C. de; SERRA, O. A.; NASSARD, E. J.; ROSA, I. L. V. Study of the annealing temperature effect on the structural and luminescent properties of SrWO_4 :Eu phosphors prepared by a non-hydrolytic sol-gel process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 526, p. 11-21, June 2012.
- 32 PRIYA, A. M.; SELVAN, R. K.; SENTHILKUMAR, B.; SATHEESHKUMAR, M. K.; SANJEEVIRAJA, C. Synthesis and characterization of CdWO_4 nanocrystals. **Ceramics International**, v. 37, p. 2485-2488, Sept. 2011.
- 33 van den BERG, A. J.; JUFFERMANS, C. A. H. The polymorphism of silver tungstate Ag_2WO_4 . **Journal of Applied Crystallography**, v. 15, p. 114-116, Feb. 1982.
- 34 CHENG, L.; SHAO, Q.; SHAO, M. W.; WEI, X. W.; WU, Z. C. Wear behavior and self tribofilm formation of infiltration-type TiC/FeCrWMoV metal ceramics under dry sliding conditions. **Tribology Online**, v. 10, n. 2, p. 121-126, 2015.
- 35 GULBINSKI, W.; SUSZKO, T. Thin film of MoO_3 - Ag_2O binary oxides - the high temperature lubricants. **Wear**, v. 261, p. 867-873, 2006.
- 36 LIU, E. Y.; WANG, W. Z.; GAO, Y. M.; JIA, J. H. Tribological properties of adaptative Ni-based composites with addition of lubricious Ag_2MoO_4 at elevated temperatures. **Tribology Letters**, v. 47, p. 21-30, 2012.

- 37 NAGARAJU, G.; CHANDRAPPAN, G. T.; LIVAGE, J. Synthesis and characterization of silver molybdate nanowires, nanorods and multipods. **Bulletin of Materials Science**, v. 31, n. 3, p. 367-371, 2008.
- 38 BHATTACHARYA, S.; GHOSH, A. Silver molybdate nanoparticles, nanowires, and nanorods embedded in glass nanocomposites. **Physics Review B**, v. 75, p. 1-4, 2007.
- 39 SANSON, A.; ROCCA, F.; ARMELLINI, C.; AHMED, S.; GRISSENTI, R. Local study on the MoO₄ units in AgI-doped silver molybdate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 94-97, Jan. 2008.
- 40 SINGH, D. P.; SIROTA, B.; TALPATRA, S.; KOHLI, P.; REBHOLZ, C.; AOUADI, S. M. Broom-like and flower-like heterostructures of silver molybdate through pH controlled self assembly. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, p. 1-11, 2012.
- 41 BAO, Z. Y.; LEI, D. Y.; DAI, J.; WU, Y. In situ room-temperature synthesis of ultra-long Ag nanoparticles-decorated Ag molybdate nanowire as high-sensitivity SERS substrate. **Applied Surface Science**, v. 287, p. 404-410, 2013.
- 42 TANG, H.; LU, L.; LI, W.; ZHOU, W.; XIE, Z.; ZHANG, L. Highly antibacterial materials constructed from silver molybdate nanoparticles immobilized in chitin matrix. **Chemical Engineering Journal**, v. 234, p. 124-131, 2013.
- 43 CAVALCANTE, L. S.; ALMEIDA, M. A. P.; AVANSI JUNIOR, W.; TRANQUILIN, R. L.; LONGO, E.; BATISTA, N. C.; MASTELARO, V. R.; LI, M. S. Cluster coordination and photoluminescence properties of α -Ag₂WO₄ microcrystals. **Inorganic Chemistry**, v. 51, p. 10675-10687, Sept. 2012.
- 44 ANDRÉS, J.; FERRER, M. M.; GRACIA, L.; BELTRAN, A.; LONGO, V. M.; CRUVINEL, G. H.; TRANQUILIN, R. L.; LONGO, E. A combined experimental and theoretical study on the formation of Ag filaments on β -Ag₂MoO₄ induced by electron irradiation. **Materials Review**, v. 32, p. 646-645, 2015.
- 45 LONGO, E.; CAVALCANTE, L. S.; VOLANTI, D. P.; GOUVEIA, A. F.; LONGO, V. M.; ORLANDI, M. O.; ANDRÉS, J. Direct in situ observation of the electron-driven synthesis of Ag filaments on α -Ag₂WO₄ crystals. **Scientific Reports**, v. 3, p. 1676-1680, Apr. 2013.
- 46 ANDRÉS, J.; GRACIA, L.; GONZALES-NAVARRETE, P.; LONGO, V. M.; AVANSI JUNIOR, W.; VOLANTI, D. P.; FERRER, M. M.; LEMOS, P. S.; La PORTA, F. A.; HERNANDES, A. C.; LONGO, E. Structural and electronic analysis of the atomic scale nucleation of Ag on α -Ag₂WO₄ induced by irradiation. **Scientific Reports**, v. 4, p. 5391-5398, June 2014.
- 47 LONGO, E.; VOLANTI, D. P.; LONGO, V. M.; GRACIA, L.; NOGUEIRA, I. C.; ALMEIDA, M. A. P.; PINHEIRO, A. N.; FERRER, M. M.; CAVALCANTE, L. S.; ANDRÉS, J. Toward an understand of the growth of Ag filaments on α -Ag₂WO₄ and their photoluminescent properties: a combined experimental and theoretical study. **Physical Chemistry C**, v. 118, p. 1229-1239, May 2013.

- 48 SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of Material Chemistry**, v. 7, p. 1297-1305, 1997.
- 49 BEG, M. A.; JAIN, A. Kinetics and mechanism of reactions of silver tungstate with mercuric bromide and mercuric chlorobromide in the solid state. **Polyhedron**, v. 21, n. 21, p. 2775-2780, 1992
- 49 AHMAD, R.; FAISAL, Q. Determination of the chemical activation energy, the rate constant and order of inorganic solid-solid reactions from capillary studeis. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 26, n. 2, p. 481-496, 1992.
- 50 BEG, M. A.; JAIN, A.; GHOUSE, K. M. Studies on silver tungstate-mercuric iodide reaction in solid state. **Solid State Chemistry**, v. 75, p. 1-6, 1988.
- 51 JAIN, A.; BEG, M. A. Kinetics and mechanism of solid state reactions of silver tungstate bromide and mercuric chloride. **Polyhedron**, v. 14, n. 15 p. 2293-2299, 1995.
- 52 SIENKO, M.; MAZUMDER, B. R. J. Some solid states studies of silver-doped WO_3 . **American Chemical Society**, v. 82, p. 3508-3510, 1960.
- 53 LONGO, E.; VOLANTI, D. P.; LONGO, V. M.; GRACIA, L.; NOGUEIRA, I. C.; ALMEIDA, M. A. P.; PINHEIRO, A. N.; FERRER, M. M.; CAVALCANTE, L. S.; ANDRÉS, J. Toward an understand of the growth of Ag filaments on α - Ag_2WO_4 and their photoluminescent properties: a combined experimental and theoretical study. **Physical Chemistry C**, v. 118, p. 1229-1239, May 2013.
- 54 TURKOVIC, A.; FOX, D. L.; SCOTT, J. F.; GELLER, S.; RUSE, G. F. High temperature Raman spectroscopy of silver tetratungstate, $Ag_8W_4O_{16}$. **Material Research Bulletin**, v. 12, n. 2, p. 189-196, Feb. 1977.
- 55 CAVALCANTE, L. S.; BATISTA, F. M. C.; ALMEIDA, M. A. P.; RABELO, A. C.; NOGUEIRA, I. C.; BATISTA, N. C.; VARELA, J. A.; SANTOS, M. R. M. C.; LONGO, E.; LI, M. S. Structural refinement, growth process, photoluminescence and photocatalytic properties of $(Ba_{1-x}Pr_{2x/3})WO_4$ crystals synthesized by the coprecipitation method. **RSC Advances**, v. 2, p. 6438-6454, 2012.
- 56 YAN, J.; SHEN, Y.; CAO, R.; LI, T. $CdWO_4$ nanorods: ultrafast synthesis via PEG-1000 polymer-assisted enhanced microwave synthesis route and their photoluminescence properties. **Ceramics International**, v. 40, n. 6, p. 8081-8085, June 2014.
- 57 LI, J.; ZHU, J.; LIU, X. Synthesis, characterization and enhanced gas sensing performance of WO_3 nanotube bundles. **New Journal of Chemistry**, v. 37, p. 4241-4249, Oct. 2003.
- 58 WAHAB, R.; KIM, Y.; SHIN, H. Synthesis, characterization and effect of pH variation on zinc oxide nanostructures. **Materials Transactions**, v. 50, n. 8, p. 2092-2097, Aug. 2009.
- 59 LUO, Z.; XIA, J.; ZHU, W.; GUO, J.; ZHANG, B. Microwave-assisted synthesis of barium tungstate nanosheets and nanobelts by using polymer PVP micelle as templates. **Materials Letters**, v. 61, n. 8, p. 1845-1848, Apr. 2007.

60 ZHANG, Q.; YAO, W.; CHEN, X.; ZHU, L.; FU, Y.; ZHANG, G.; SHENG, L. Nearly monodisperse tungstate MWO_4 microspheres ($M = Pb, Ca$): surfactant-assisted solution synthesis and optical properties. **Crystal Growth & Design**, v. 7, n. 8, p. 1423-1431, Aug. 2007.

61 BORTOLOTTI, M.; LONARDELLI, I. ReX.Cell: a user-friendly program for powder diffraction indexing. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, p. 259-261, Feb. 2013.

62 BOULTIF, A.; LOUËR, D. Powder pattern indexing with the dichotomy method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 37, p. 724-731, Oct. 2004.

63 BORTOLOTTI, M.; LUTTEROTTI, L.; LONARDELLI, I. ReX: a computer program for structural analysis using powder diffraction data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 42, p. 538-539, June 2009.

64 RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-71, Nov. 1969.

65 MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272-1276, Dec. 2011.

66 MACRAE, C. F.; BRUNO, I. J.; CHISHOLM, J. A.; EDINGTON, P. R.; McCABE, P.; PIDCOCK, E.; RODRIGUES-MONGE, L.; TAYLOR, R.; van de STREEK, J.; WOOD, P. A. Mercury CSD 2.0: new features for visualisation and investigation of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, n. 2, p. 466-470, Apr. 2008.

67 KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein beitrage zur optik der farbanstriche. **Zeitschrift für Technische Physik**, v. 12, p. 593-601, 1931.

68 SKARSTAD, P. M.; GELLER, S. $(W_4O_{16})^{8-}$ polyion in the high temperature modification of silver tungstate. **Materials Research Bulletin**, v. 10, p. 791-799, Aug. 1975.

69 **ORIGINLAB**. OriginPro. Version 8. Northampton.

70 ALVAREZ, R.; GRACIA, L.; LONGO, E.; CAVALCANTE, L. S. Face-dependent photovoltaic and antibacterial properties in α - Ag_2WO_4 crystals: combining experimental data and theoretical insights. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, p. 4091-4107, June 2015.

71 SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 847 p.

72 HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de física**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. v. 3, 395 p.

73 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 $SrWO_4$. **Applied Physcs Letters**, v. 88, p. 211-213, May 2006.

APÊNDICE

“Evolução dos clusters”

Figura A1 – Evolução dos clusters de W1.

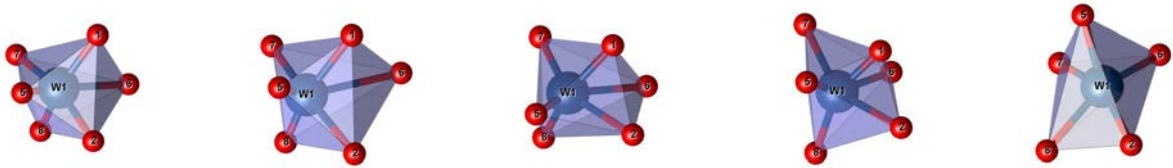


Figura A2 – Evolução dos clusters de W2.

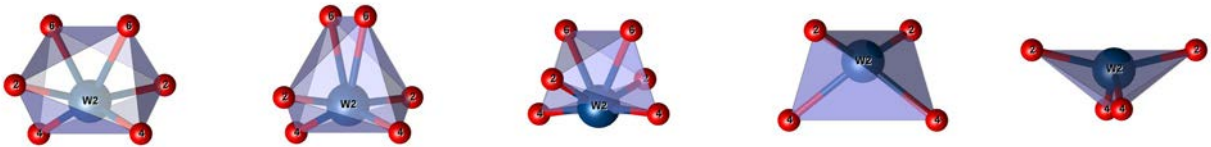


Figura A3 – Evolução dos clusters de W3.

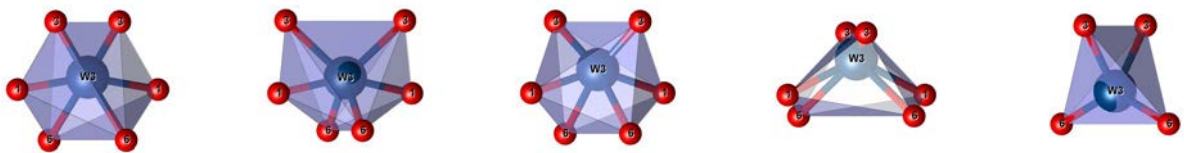


Figura A4 – Evolução dos clusters de Ag1.

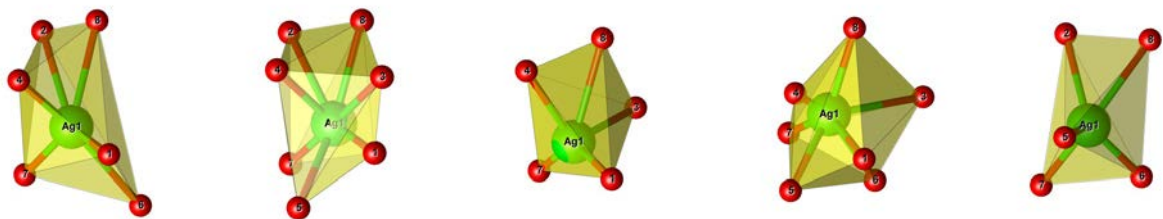


Figura A5 – Evolução dos clusters de Ag2.

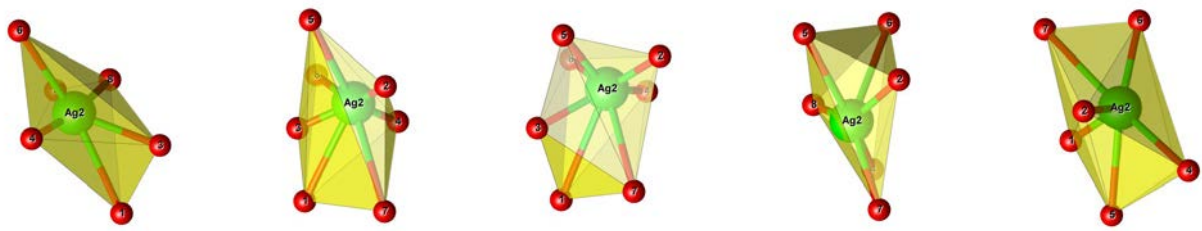


Figura A6 – Evolução dos clusters de Ag3.

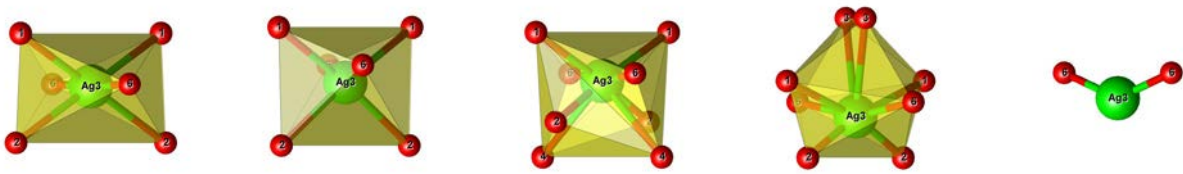


Figura A7 – Evolução dos clusters de Ag4.

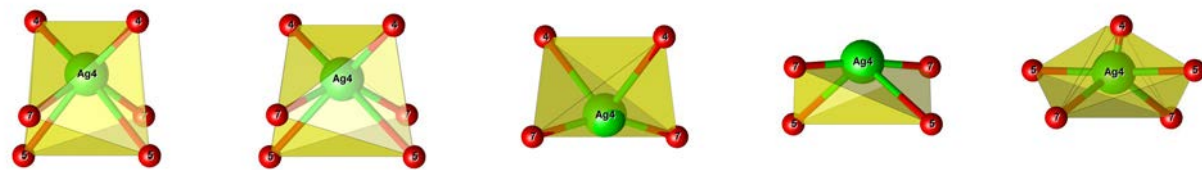


Figura A8 – Evolução dos clusters de Ag5.

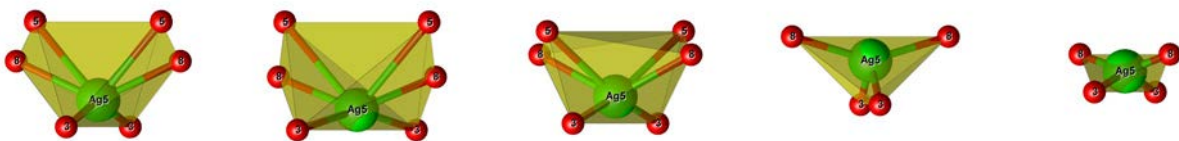


Figura A9 – Evolução dos clusters de Ag6.

