

Universidade Estadual Paulista

“Júlio de Mesquita Filho”

**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos
Materiais**

Ricardo Luis Tranquilin

*Estudo das propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas do PbMoO_4 por
intermédio do método hidrotermal.*

Araraquara

2013

Ricardo Luis Tranquilin

*Estudo das propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas do
PbMoO₄ por intermédio do método hidrotermal .*

Tese apresentada como requisito a obtenção do título de Doutor á
Universidade Estadual Paulista “Julio Mesquita
Filho” – Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de
Materiais, sob a orientação do Profº Dr. Elson Longo.

Araraquara

2013

Tranquilin, Ricardo Luis.
Estudo das propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas
do PbMoO_4 por intermédio do método hidrotermal / Ricardo Luis
Tranquilin, 2013
101 f.

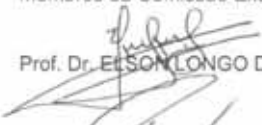
Orientador: Elson Longo

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2013

1.Molibdato de chumbo. 2.Surfactantes. 3.Tratamento
hidrotérmico. 4.Luminescência. 5.Propriedades Ópticas e
Fotocatalíticas. I. Universidade Estadual Paulista.
Faculdade de Ciências. II. Doutor.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE RICARDO LUIS TRANQUILIN, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 26 dias do mês de abril do ano de 2013, às 14:00 horas, no(a) Instituto de Química da UNESP em Araraquara, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ELSON LONGO DA SILVA do(a) Instituto de Química de Araraquara / Universidade Estadual Paulista, Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. IEDA LUCIA VIANA ROSA do(a) Departamento de Química / Universidade Federal de São Carlos, Prof. Dr. MARIO CILENSE do(a) Departamento de Físico-Química / Instituto de Química de Araraquara, Prof. Dr. MAURICIO ROBERTO BOMIO DELMONTE do(a) Departamento de Engenharia de Materiais / Universidade Federal do Rio Grande do Norte, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de RICARDO LUIS TRANQUILIN, intitulado "ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E FOTOCATALÍTICAS DO PbMoO_4 POR INTERMÉDIO DO MÉTODO HIDROTHERMAL". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. ELSON LONGO DA SILVA


Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES


Profa. Dra. IEDA LUCIA VIANA ROSA


Prof. Dr. MARIO CILENSE


Prof. Dr. MAURICIO ROBERTO BOMIO DELMONTE

Trabalhos Científicos publicados

Em Periódicos Internacionais

Bomio, M.R.D. ; Cavalcante, L.S. ; Almeida, M.A.P. ; Tranquilin, R.L. ; Batista, N.C. ; Pizani, P.S. ; Siu Li, M. ; Andres, J. ; Longo, E. Structural refinement, growth mechanism, infrared/Raman spectroscopies and photoluminescence properties of PbMoO₄ crystals. Polyhedron, v. 50, p. 532-545, 2013.

L.S. Cavalcante ; Almeida, M. A. P. ; Avansi, W. ; Tranquilin, R. L. ; Longo, E. ; Batista, N. C. ; Mastelaro, V. R. ; Li, M. Siu . Cluster Coordination and Photoluminescence Properties of α -Ag₂WO₄ Microcrystals. Inorganic Chemistry, v. 51, p. 10675-10687, 2012.

Capítulos de livros publicados

Bomio, M.R.D. ; Cavalcante, L. S. ; Tranquilin, R.L. ; Motta, F. V. ; Paskocimas, C. A. ; Li, M.S. ; Varela, J. A. ; Longo, E. Effect of hydrothermal conditions on the morphology and photoluminescence properties of PbMoO₄ powders. In: A. Mendez-Vilas. (Org.). Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology. 1ed. Badajoz: Formatex Research Center, 2012, v. 2, p. 1163-1170.

Dedico este trabalho especialmente
Aos meus pais Pedro e Maria Aparecida.
A meu irmão Alexandre e sua esposa Márcia,
As minhas sobrinhas Giovana e Natalia.

Agradecimentos

A Deus, por proporcionar os momentos de alegria e ajuda nas horas difíceis.

Aos meus pais, Pedro e Maria Aparecida e meu irmão Alexandre por sempre me apoiarem em tudo na vida.

Ao meu orientador Prof. Elson Longo, pela confiança, orientação e amizade adquirida durante todos esses anos.

Em especial aos Professores, Fenelon Martinho Pontes e Mauricio Bomio pela ajuda e discussões neste trabalho.

Aos amigos: Zizo, Rori, Dani, Sussú, Dorival, Nandão, Maneco, Yuri (Rep), Raquel, Alface, Caue, Taty, Ismael, Luma, Priscila, Madalena, Valeria, Thiago, Laécio, Julio, Rafaela, Tati, Leilane, Yuri, Cris, Mario, Débora Pontes, Içamira, Matheus, Bruno, Cleocir, Edney, Narcisio, Ricardo, Francini, Cláudia, Vivi, Cristiane Villa, Grá, Mariana, Monique, Fernando Campos, Angela, Jack Bauer, Cláudia Rodrigues, Seu Jorge, Alice, Cabeção, Zampa, Marcio Almeida, Marcio Santos, Carla, Camila, Sayonara, Alberth, Rafael Montan (in memorian) e a todos que de uma forma ou outra me incentivaram.

A secretaria da pós-graduação da Faculdade de Ciências – Unesp – Bauru

E aos professores do Instituto de química – Unesp - Araraquara e Faculdade de Ciências – Unesp - Bauru.

*“Nem tudo que se enfrenta pode ser
modificado, mas nada pode ser
modificado até que seja enfrentado”.*

Alberth Einstein

*“Com grandes poderes
vêm grandes
responsabilidades”*

Stan Lee (Tio Ben)

Resumo

A preparação de materiais por novas rotas pode acarretar na descoberta de novas características morfológicas distintas, que podem interagir e mudar as propriedades destes materiais, pois novas rotas químicas de preparação e processamento podem acarretar em uma redução na temperatura e no tempo de processamento, quando comparados com outros métodos.

Neste trabalho, o molibdato de chumbo (PbMoO_4) foi sintetizado pelo método de coprecipitação e processado em diferentes temperaturas, por intermédio do método hidrotérmico. A estrutura do material foi investigada por difração de raios-X, espectroscopia Raman, espectroscopia de ultravioleta-visível e espectroscopia na região do infravermelho. Suas propriedades fotoluminescentes foram analisadas para as diferentes condições de processamento empregadas. Sua microestrutura foi analisada por intermédio de ensaios de microscopia eletrônica de varredura utilizando microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo e microscopia eletrônica de transmissão e por fim suas propriedades ópticas e fotocatalíticas foram analisadas.

Palavras – Chave: Molibdato de chumbo; Surfactantes; Tratamento hidrotérmico; Luminescência; Propriedades Ópticas e Fotocatalíticas.

Abstract

The preparation of materials for new routes can lead to the discovery of new distinct morphological characteristics which may interact and change the properties of these materials, because new chemical routes for preparation and processing may result in a reduction in the temperature and processing time compared other methods.

In this work, lead molybdate (PbMoO_4) was synthesized by coprecipitation method and processed at different temperatures via the hydrothermal method. The structure of the material was investigated by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy and infrared spectroscopy. Their photoluminescent properties were analyzed for different processing conditions employed. The micro structural and morphological analyses of these powders were performed using the techniques of field emission gun scanning electronic microscopy and by transmission electronic microscopy, at the end, was evaluated their optical an photocatalysis properties.

Keywords: Lead Molybdate; Surfactants; hydrothermal treatment; Luminescence; Optical properties and photocatalytic.

Sumário

1. Introdução	01
1.1) Fotomiminescência	02
1.1.1) Surgimento da Fotoluminescência	02
1.1.2) Estudo da fotoluminescencia	03
1.2) Molibdatos	07
1.2.1) Características Estruturais	08
1.3) Processo Hidrotermal	10
1.4) Surfactantes	12
2. Objetivos	17
3. Materiais e Métodos	18
3.1) Síntese dos pós de Molibdato de Chumbo	18
3.2) Caracterização dos pós de Molibdato de Chumbo	21
3.2.1) Difração de Raios-X	21
3.2.2) Parâmetros de Rede	22
3.2.3) Espectroscopia Raman	22
3.2.4) Absorção na região do Infravermelho	23
3.2.5) Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível	23
3.2.6) Calculo do “Band Gap” Óptico	24
3.2.7) Determinação das Características Morfológicas e Estruturais	24
3.2.8) Fotoluminescência	25
3.2.9) Medidas das atividades fotocatalíticas	26
4. Resultados e Discussão	27
4.1) Difração de Raios –X	27
4.2) Espectroscopia Raman	31
4.3) Espectroscopia de Infravermelho	35
4.4) Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível	38
4.5) Fotoluminescência	44

4.6) Microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEV).....	56
4.7) Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	65
4.8) Mecanismo de crescimento para os micros octaedros do molibdato de chumbo.....	69
4.9) Propriedades fotocatalíticas do molibdato de chumbo.....	74
5. Conclusões.....	89
6. Sugestões para trabalhos futuros.....	91
7. Referências.....	92

1. Introdução

Nas últimas décadas, pesquisadores de diversos países têm direcionado os seus estudos para as propriedades fotoluminescentes nos diferentes materiais, tanto orgânicos quanto inorgânicos, os quais despertam interesse da comunidade científica. O estudo, a investigação e descoberta de materiais semicondutores com propriedades ópticas ativas, tais como: fotoluminescência (FL), eletroluminescência (EL) e propriedades ópticas não lineares, podem levar ao desenvolvimento de novos dispositivos eletroeletrônicos com desempenho superior aos atuais. [1-5]

Incrementar estas propriedades é de importância estratégica para as grandes companhias da área de eletrônicos, devido à crescente demanda de gerar novas tecnologias e de aumentar a eficiência de dispositivos ou de equipamentos que possam suprir as necessidades da sociedade moderna.

A preparação de materiais por novas rotas pode acarretar na descoberta de características morfológicas distintas, que podem interagir e mudar as propriedades destes materiais, pois novas rotas químicas de preparação e processamento podem acarretar em uma redução na temperatura e no tempo de processamento, quando comparados com métodos convencionais [6,7].

Para a obtenção de materiais cerâmicos, suas sínteses, normalmente envolvem tratamentos térmicos em temperaturas elevadas. Uma das possibilidades que pode ser utilizada é a rota de síntese em solução, que tem se mostrado um caminho adequado para a fabricação de materiais cerâmicos avançados com formas e tamanhos desejados. [8] Deste modo, o método de síntese hidrotérmica tem se mostrado uma

rota potencialmente atrativa para a produção de pós cerâmicos. [9] Nos últimos dez anos o processo hidrotérmico para a síntese de materiais tem chamado atenção devido, principalmente, a sua versatilidade e baixo consumo de energia.

Neste trabalho foi estudado a obtenção do molibdato de chumbo (PbMoO_4), por coprecipitação, processando-o em diferentes temperaturas pelo método hidrotérmico, avaliando suas propriedades estruturais, microestruturais, ópticas e fotocatalíticas à temperatura ambiente e em diferentes condições de processamento.

1.1) Fotoluminescência

1.1.1) Surgimento da Fotoluminescência

Bolognian Vincenzo Cescariolo no ano de 1603 descobriu acidentalmente a fotoluminescência, em sólidos, após aquecer uma pedra que mais tarde foi identificada como sulfato de bário, a qual depois de aquecida emitia uma luz avermelhada quando colocada no escuro. Em meados de 1700, diferentes tipos de fotoluminescência foram estudadas, e sua origem e fenômenos foram reportados. [10]

Em 1852, Sir George Stokes enunciou que a fluorescência se tratava de um processo de emissão, e propôs o princípio que hoje é comumente conhecido como “lei de Stokes” que determina que o comprimento de onda de uma emissão fluorescente pode vir a ser sempre maior que o da excitação. A utilização da luminescência com fins analíticos foi proposto por F. Goppelsroder, que desenvolveu um método de determinação do Al(III) por intermédio da fluorescência de uma de suas ligas.[11]

Eihard Wiedermann em 1888 utilizou pela primeira vez o termo luminescência para diferenciar a emissão de luz excitada termicamente, da emissão por moléculas que tivessem excitação por meios diferentes sem aumento de sua energia cinética. Deste modo, as emissões que apresentavam uma intensidade luminescente maior que a emissão de um corpo negro, naquela frequência e na mesma temperatura, foram denominadas como luminescência por Wiedermann e o tipo de excitação foi utilizado para denominar o tipo de luminescência, classificação essa que permanece sendo válida até hoje. [11]

1.1.2) Estudo da fotoluminescência

Luminescência é o termo dado ao fenômeno relacionado à capacidade que algumas substâncias apresentam em emitir radiação óptica, resultante da excitação de seus átomos moléculas e cristais, sendo observado tanto nas fases sólida, líquida ou gasosa. Geralmente a radiação emitida pelo material ocorre na região do espectro visível, podendo ocorrer também em regiões do espectro ultravioleta e no infravermelho. [1] Quando um sólido recebe radiação eletromagnética, seus elétrons não permanecem por muito tempo nos níveis mais altos de energia, deste modo seu retorno para os níveis mais baixos de energia pode ocorrer por vários processos competitivos, assim se o processo de decaimento estiver propício para a emissão de radiação eletromagnética na região do visível do espectro, pode-se dizer que há o efeito luminescente no material de estudo.

Dependendo do tipo de energia utilizada para excitar o material tem-se uma nova terminologia para a luminescência como:

- I) eletroluminescência: o processo de excitação ocorre por intermédio da energia proveniente de tensões elétricas;
- II) quimioluminescência: a excitação de elétrons acontece por intermédio da energia proveniente das reações químicas;
- III) triboluminescência: o processo de excitação ocorre devido à influência da energia mecânica exercida sobre um sólido;
- IV) catodoluminescência: ocorre por um feixe de elétrons de alta energia ou de raios catódico;
- V) termoluminescência: a excitação é estimulada por aquecimento;
- VI) fotoluminescência: o processo de excitação ocorre por meio de fótons, cujos comprimentos de onda estão localizados na região do visível ou ultravioleta do espectro eletromagnético.

A fotoluminescência dentre todas essas é a que vem despertando um maior interesse por estar atrelada tanto a fluorescência, como à fosforescência. No caso da fluorescência, a energia responsável pela transição eletrônica não envolve a mudança de spin eletrônico (estado singlete), deste modo resulta-se em um curto tempo de vida. Quando ocorre uma mudança de spin eletrônico (estado triplete), observam-se as emissões fosforescentes, tendo essas um maior tempo de decaimento ou tempo de vida [12]

A Figura 1 ilustra os mecanismos envolvidos na excitação e emissão, responsáveis pelas fotoluminescências, de um material hipotético.

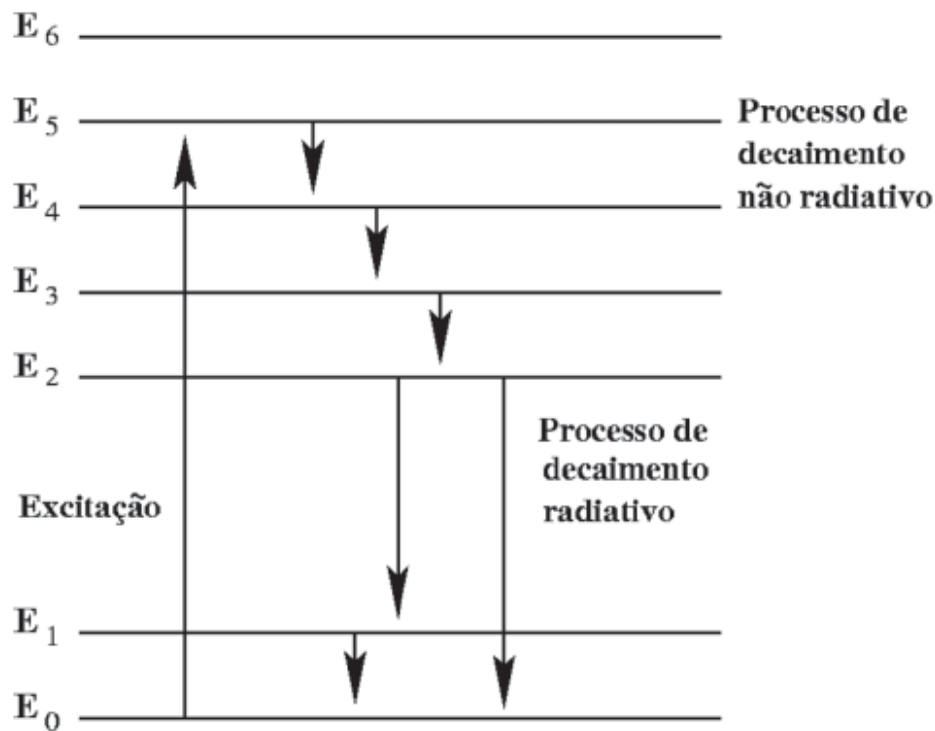


Figura 1: Mecanismos de excitação e emissão, e representação dos esquemas para os níveis de energia.

Na figura 1, E_0 representa a energia do estado fundamental e os níveis de energia de E_1 a E_5 representam os estados excitados. Na presença de baixas temperaturas, onde temos a ausência de uma energia de excitação, só o nível E_0 é ocupado. Após a excitação, elétrons são ejetados para o nível E_5 . Os intervalos de energia entre os níveis próximos de E_2 ao E_5 são pequenos, enquanto que o intervalo entre E_2 e E_1 é grande. Quando o decaimento destes elétrons ocorrerem do estado E_5 , (mais excitado), para o E_4 nível adjacente mais próximo, em que teremos um intervalo de energia menor e ocorrerá um processo de decaimento não radiativo em que a energia será dissipada pela vibração e/ou aquecimento da rede cristalina do material. O decaimento não radiativo pode ser visto na Figura 1 entre os níveis E_4 para E_3 e E_3

para E_2 . Quando temos um decaimento radiativo, teremos um grande intervalo de separação entre o estado excitado e o estado de menor energia para a ocorrência da emissão de um fóton. O processo pode ser visto entre os níveis E_2 para E_1 e E_2 para E_0 . [13]

Nesses últimos anos alguns trabalhos vêm reportando um novo modelo teórico [14-17] para tentar elucidar a fotoluminescência nos materiais, sendo chamado de modelo de banda larga, que foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa LIEC/CMDMC (laboratório de eletroquímica e cerâmica – Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos). Quando o material é estimulado com um comprimento de onda específico, há estados localizados energeticamente distribuídos, unidos a defeitos pontuais, capazes de promover os elétrons capturados. O modelo sugere que há estados vazios ligados a defeitos pontuais tais como vacâncias de oxigênio no “gap”. Estes estados estão localizados acima da banda de valência e abaixo da banda de condução (estados intermediários). Durante o processo de excitação à temperatura ambiente, alguns elétrons localizados nos níveis inferiores de energia intermediária perto da banda de valência absorvem a energia do fóton ($h\nu$) neste comprimento de onda. Como consequência desse fenômeno, os elétrons são promovidos a níveis mais elevados de energia intermediária, localizada perto da banda de condução. Quando os elétrons voltam a baixar seu estado de energia, novamente por intermédio de processos de retorno radiativo, as energias decorrentes desta transição eletrônica são convertidas em fótons ($h\nu'$). [18]. A Figura 2 mostra uma representação esquemática do modelo de banda larga.

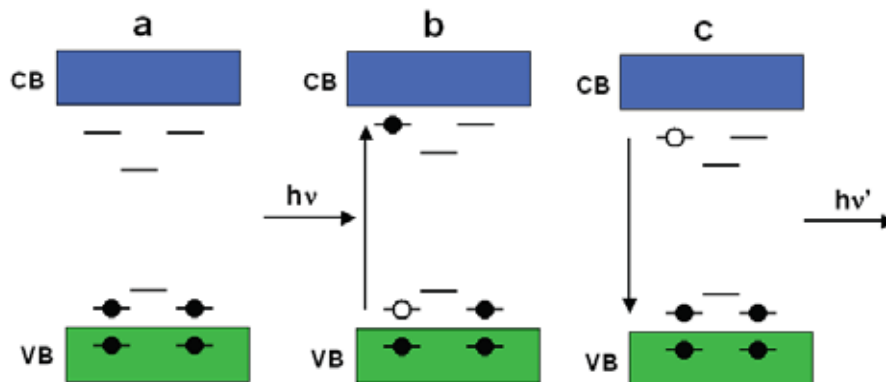


Figura 2: Modelo banda larga: (a) antes da excitação, (b) excitação e formação Excitação /Formação do e^- e h^+ , (c) após a excitação e recombinação do par elétron-buraco.

1.2) Molibdatos

Os molibdatos apresentam em sua composição química o metal molibdênio que é um metal de transição. O metal puro é de coloração branco prateada e muito duro, além disso, tem um dos pontos de fusão mais altos entre todos os elementos puros. Em pequenas quantidades, é aplicado em diversas ligas metálicas de aço para endurecê-lo e torná-lo resistente à corrosão. [19] Por outro lado, o molibdênio é o único metal da segunda série de transição cuja essencialidade é reconhecida do ponto de vista biológico; em que estudos mostraram que certos molibdatos apresentam atividades antivirais, incluindo anti-AIDS e também antitumor.[20] Materiais pertencentes à família dos molibdatos, principalmente os cerâmicos, apresentam uma grande história de aplicações como; eletro-ópticas e fotoluminescentes, em que sua resposta vem sendo investigada, no visível, e ultravioleta próximo [21]. Deste modo, suas áreas de aplicações na indústria, por exemplo, são as mais diversas como: catalisadores,

detectores de cintilação, laser de estado sólido, fibras óticas, sensores de umidade, dispositivos controlados por micro-ondas, e dispositivos fotoluminescentes. [23-24]

O comprimento de onda dos molibdatos a curta e longa distâncias estão relacionados devido às transições dentro dos grupos MoO_4 e MoO_3 , respectivamente. Por meio de espectroscopia Raman a sua estabilidade e sua característica estrutural tem sido analisadas sob a influência da temperatura e pressão. [25] Algumas vantagens essenciais por intermédio dessas técnicas foram reveladas, sobretudo, as suas propriedades ópticas para aplicação em laser Raman. Assim sendo, as linhas intensas no espectro Raman, que correspondem às vibrações simétricas nos grupos iônicos moleculares são encontradas possibilitando a sua aplicação. [26-30]

1.2.1) Características Estruturais

Na temperatura ambiente os molibdatos com estrutura tetragonal tipo scheelita, são caracterizados pela fórmula geral ABO_4 ($\text{A}=\text{Ca}$, Sr , Ba e Pb ; $\text{B}=\text{Mo}$) com grupo espacial $I4_1/a$ ($n^\circ 88$) e grupo pontual C_{4h}^6 . [31-36].

A estrutura do molibdato de chumbo (PMO , PbMoO_4) é do tipo scheelita, na qual os íons maiores (modificadores de rede) se ligam a oito átomos de oxigênio formando uma simetria dodecaédrica. Os íons menores (formadores de rede) estão cercados por 4 oxigênios e têm uma aproximação tetraedral em relação aos oxigênios. [37]. Nessa estrutura, o sistema formador de rede é composto por átomos de molibdênio (Mo) com ligações de natureza covalente, enquanto que o sistema modificador de rede é composto pelo cátion metálico que preferivelmente tende a formar ligações iônicas com

os átomos de oxigênio neste caso o chumbo (Pb) [38]. Sendo assim, a estrutura scheelita pode ser visualizada em termos de seus dois poliedros de cátions constituintes: o sítio do chumbo com coordenação oito, e o sítio tetraédrico do molibdênio. Cada vértice do sítio do chumbo, composto de um átomo de oxigênio, compartilha seus vértices com oito tetraedros de MoO_4^{2-} adjacentes. Cada tetraedro é ligado a oito sítios de chumbo (dois para cada oxigênio) [37]. A Figura 3 ilustra a célula unitária do tipo scheelita com fórmula geral ABO_4 e a estrutura do PbMoO_4 .

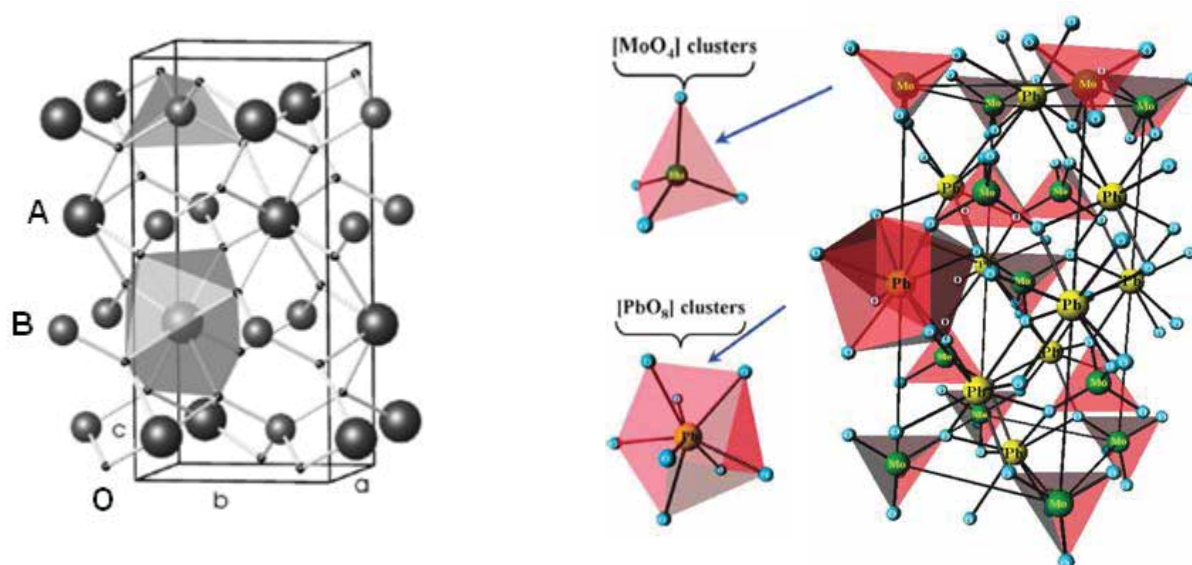


Figura 3: Representação esquemática de uma estrutura do tipo “scheelita” com fórmula geral ABO_4 (A = Ba, Ca, Sr e Pb; B = Mo, W) e para a estrutura do PbMoO_4 .

Devido aos resultados de diferentes sínteses, os autores perceberam várias propriedades nos cristais de $(\text{M})\text{MoO}_4$ (M= Ba, Sr, Pb e Cd) por alguns métodos de sínteses.

ZENG et.al. [39] observaram na síntese de monocristais de PbMoO_4 , pelo método Czochralski, uma coloração amarelada neste cristal atribuída à presença de

defeitos intrínsecos, devido a estequiometria do material ou talvez pela presença de impurezas. A síntese de molibdatos de cálcio e estrôncio na escala micrométrica pelo método de coprecipitação em meio aquoso é efetuado por Di Chen e Kaibin Tang [40], em que os autores acreditam que para os sistemas CaMoO_4 e SrMoO_4 , os processos de nucleação e crescimento das partículas possuem naturezas cristalográficas incomuns, assim atribuídas às suas propriedades luminescentes e as diferentes morfologias.

Min Shen e colaboradores [41] sintetizaram microcristais de PbMoO_4 por intermédio do processo hidrotérmico assistido por um surfactante. Além disso, foi investigada sua propriedade fotocatalítica, expondo preferencialmente suas faces (001) apresentando boa atividade fotocatalítica em relação ao material sem surfactante.

1.3 Processo Hidrotérmico

A origem do termo hidrotérmico vem da geologia e foi primeiramente utilizado no século 19, por Sir Roderick Murchison, geólogo inglês, que o utilizou para descrever a ação da água em elevadas pressões e temperaturas, que produz mudanças na crosta terrestre, levando à formação de várias rochas e minérios [42].

Os cristais obtidos pelos pesquisadores nessa época eram muito pequenos e não possuíam pureza satisfatória. Os experimentos eram feitos em tubos de vidros, o que dificultava chegar as pressões e temperaturas mais altas [43].

Já no século 20 as pesquisas se situaram entre EUA, União Soviética e Japão como grandes centros de desenvolvimento de tecnologia hidrotermal, sendo esse o

período que a síntese hidrotérmica foi claramente identificada como uma tecnologia importante para a síntese de materiais, principalmente no campo de crescimento de monocristal único. [44]

Hoje o método hidrotérmico é popularmente utilizado no tratamento de uma ampla variedade de materiais, não sendo usado apenas para o crescimento de cristais, mas para o tratamento de nanopartículas com tamanho e morfologia controladas. Há muitas vantagens no método hidrotérmico quando comparado aos métodos convencionais de processamento de materiais. [45]

Em particular, a síntese de molibdatos é realizada pelo método convencional de reações do estado sólido (mistura de óxidos) [21]. Todos os métodos relacionados à preparação desses materiais requerem altas temperaturas e difíceis condições de reação como a técnica Czochralski [27], cristalização por fluxo [46], e cristalização espontânea [47]. Também, há exigência, geralmente, de equipamentos muitas vezes caros e sofisticados, o que torna difícil a sua obtenção juntamente com o problema do alto consumo de energia elétrica [48]. Devido a isso, pesquisas foram feitas para que novos métodos de síntese fossem desenvolvidos para a redução desses fatores, dependendo do método empregado como: i) eletroquímicos e químicos simples, são métodos em que é possível obter materiais na escala micro ou nano escala com diferentes morfologias [49,50] ii) métodos eletroquímico e químico, incluindo célula eletroquímica, [51,52] dissolução eletroquímica, [53] crescimento eletroquímico, [54] reação em solução assistida por rotação de bola, [55] complexo de citrato [56], complexo polimerizado [57-59] e processo por solução química [60]. Entretanto, alguns inconvenientes são detectados em alguns desses métodos, tais onde podemos incluir

principalmente a formação de uma grande quantidade de resíduos orgânicos, distribuição do tamanho das partículas polidispersas e uma morfologia descontrolada. Uma possível alternativa para a redução destes fatores pode ser o uso do método de processamento hidrotérmico.

Do ponto de vista da produção de materiais cerâmicos, o método hidrotérmico apresenta diversos pontos favoráveis à obtenção desses materiais tais com a eficiência a temperaturas brandas, que permite formação de pós com alto grau de cristalinidade e com fácil dispersão em meio aquoso. Também o tempo de processamento e o consumo de energia são menores, comparados com os outros métodos de síntese citados acima. Além disso, a capacidade de precipitar os pós diretamente a partir da solução regula a taxa e a uniformidade da nucleação, ao crescimento e ao envelhecimento, o que proporciona à morfologia um maior controle do tamanho e agregação. Porém como desvantagem pode resultar na formação de pós constituídos por partículas de natureza aglomerada e polidispersa [44].

1.4 Surfactantes

Os surfactantes estão entre os produtos mais versáteis da indústria química, aparecendo em produtos tão diversos como os óleos de motores automobilísticos, os medicamentos, os detergentes de limpeza, a lama de perfuração usado na prospecção de petróleo, e agentes de flotação utilizados em beneficiamento de minérios. Nas últimas décadas tem sido visto uma grande gama de aplicações de alta tecnologia para

os surfactantes como áreas de impressão eletrônica, gravação magnética, biotecnologia, microeletrônica e pesquisa viral.[61]

Surfactante (cuja denominação vem do inglês *surfactant* sendo uma contração de *surface-active agent*, que significa agente de superfície ativo) é uma substância que, quando presente em baixa concentração no sistema, tem a propriedade de adsorver sobre as superfícies ou interfaces do sistema e de alterar, em acentuado grau, a superfície ou energias livres interfaciais dessas superfícies (ou interfaces). O termo interface indica uma fronteira entre as duas fases imiscíveis, e o termo superfície denota uma interface em que uma fase é gasosa, normalmente o ar. [61] A quantidade mínima de trabalho para criar a interface é chamada de energia interfacial livre, medida por unidade de área, quando a tensão superficial entre as duas fases é determinada. É a quantidade mínima de trabalho necessário para criar uma unidade de área da interface ou para expandi-lo por unidade de área. A tensão (interfacial ou de superfície) é também uma medida da diferença da natureza das duas fases podendo ser de interface (ou de superfície). Quanto maior for a disparidade nas suas naturezas, maior será a tensão interfacial (ou de superfície) entre elas. Quando se mede a tensão superficial de um líquido, mede-se a energia livre interfacial por unidade de área da fronteira entre o líquido e o ar acima dela. Quando expandimos uma interface, temos o trabalho mínimo necessário para criar a quantidade adicional daquela interface é o produto da tensão interfacial γ_I e o aumento na área da interface:

$$W_{\min} = \gamma_I \times \Delta \text{ área interfacial} \quad (1)$$

Um surfactante é, portanto, uma substância que em concentrações baixas adsorve em algumas ou todas as interfaces do sistema e altera significativamente a

quantidade de trabalho necessário para expandir essas interfaces. Surfactantes normalmente agem para reduzir a energia livre interfacial, em vez de aumentá-la, embora existam situações em que eles são usados para aumentá-la. [61]

Os surfactantes possuem uma estrutura molecular característica, consistindo de duas regiões distintas: uma parte polar (hidrofílica) também chamada de cabeça e uma parte apolar (hidrofóbica) conhecida por cadeia ou calda. A parte hidrofílica é constituída por grupos funcionais de pequeno comprimento (em relação ao grupo hidrofóbico), e podem ter um forte caráter polar. O grupo hidrofóbico possui um forte caráter apolar, sendo geralmente formado por cadeias parafínicas do tipo $(CH_2)_n$. As moléculas dos surfactantes têm a propriedade de serem adsorvidos nas superfícies e interfaces de um sistema bifásico, diminuindo a energia livre das mesmas. [62-64]

Quando o surfactante está em solução aquosa, a presença do grupo hidrofóbico no interior do solvente causa uma distorção da estrutura líquida do solvente, aumentando a energia livre do sistema. Quando este é dissolvido, o trabalho necessário para trazer uma molécula do surfactante para a superfície é menor do que aquele relativo a uma molécula de água. O surfactante, dessa maneira, se concentra na superfície. Sendo assim, desde que menos trabalho é necessário para trazer moléculas do surfactante à superfície, a presença do surfactante diminui o trabalho necessário para criar uma unidade de área de superfície (energia livre de superfície ou tensão superficial). A estrutura anfipática (ou anfifílicas) do surfactante causa não só concentração do surfactante na superfície e redução da tensão superficial do solvente, mas também orientação das moléculas na superfície com seus grupos hidrofílicos na fase aquosa e os grupos hidrofóbicos afastados dela [62-64].

Dependendo da estrutura química dos grupos polares, os surfactantes podem ser neutros, catiônicos, aniônicos ou zwitteriônicos (bipolares). A região apolar pode ter diferentes comprimentos, conter insaturações e/ou consistir de duas ou mais cadeias [62, 63, 65]. Os surfactantes não-iônicos possuem grupo hidrofílico formado por funções orgânicas com densidade eletrônica localizada e consideravelmente alta, o que provoca a formação de um momento de dipolo capaz de conferir a solubilidade dessas moléculas em líquidos polares. Os surfactantes iônicos possuem carga elétrica localizada, o que também os torna solúveis em líquidos polares. Os surfactantes não-iônicos possuem solubilidade menor que os surfactantes iônicos, porém são mais estáveis em pHs fortemente ácidos ou básicos [66, 62-64].

Surfactantes zwitteriônicos são frequentemente referidos como anfotéricos, porém o termo não é idêntico. Um surfactante anfotérico é aquele que a partir de um surfactante zwitteriônico, passa a ter comportamento catiônico ou aniônico em baixo ou alto valor de pH. É chamado zwitteriônico se, em valores de pH muito baixos ele permanecer carregado, devido a seus baixos valores de pKa, como ocorre com as sulfobetáinas. [67,68]

A razão básica para a utilização de agentes surfactantes, é que podemos controlar, em determinadas condições reacionais, os tamanhos e distribuições do cristal ou material que se quer processar; porém, dependendo da correta seleção do surfactante. Em um desses exemplos, Bo Xie e colaboradores descrevem o uso de diferentes surfactantes para a preparação de cristais BaWO_4 com o auxílio do método hidrotérmico. Eles revelaram que a seleção dos surfactantes e da concentração dos

materiais de partida podem afetar fortemente a morfologia e o tamanho dos cristais de BaWO_4 . [69]

2. Objetivos

- Sintetizar o molibdato de chumbo por coprecipitação e processá-lo em diferentes temperaturas e em um menor tempo por intermédio do método hidrotérmico.
- Analisar as propriedades fotoluminescentes para as diferentes condições de processamento empregadas, e avaliar possíveis melhorarias em suas propriedades ópticas e fotocatalíticas.

3. Materiais e Métodos

3.1) Síntese dos pós de Molibdatos de Chumbo

Os sistemas propostos nesse trabalho foram sintetizados pelo método de coprecipitação e posteriormente tratados termicamente pelo processo hidrotérmico.

Os reagentes utilizados para a síntese dos pós cerâmicos de molibdato de chumbo (PMO, PbMoO_4) e suas especificações encontram-se descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Especificações dos reagentes utilizados na preparação dos pós de PbMoO_4 .

Reagentes	Fórmula	Fornecedor	Pureza
Ácido Molíbdico	H_2MoO_4	Synth	85 (%)
Nitrato de Chumbo	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Merck	99,5 (%)
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	Synth	30 (%) de Amônia
Acetilacetona	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	Synth	97 (%)
Polivinilpirrolidona	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$	Synth	99 (%)

Os pós de molibdatos de chumbo (PbMoO_4) foram processados no sistema hidrotérmico em presença de polivinilpirrolidona (PVP) ou acetilacetona (ACC ou ACAC) na quantidade de 0,1g e também sem a presença dos mesmos. O procedimento experimental foi executado como descrito: 5×10^{-3} mol de ácido molíbdico H_2MoO_4 [85% de pureza, Synth], 5×10^{-3} mol de nitrato de chumbo $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, [99,5% de pureza, Merck] e 0,1g PVP de [99,8% de pureza, Synth] e/ou 0,1g de ACC [97% de pureza, Synth], foram dissolvidos em 80 mL de água deionizada. O pH da solução foi ajustado para 11 com a adição de 5 mL de hidróxido de amônio NH_4OH (30% de NH_3 , Synth).

Na sequência, a solução aquosa foi mantida sob agitação por intermédio de um equipamento de ultrassom durante o período de 30 min em temperatura ambiente. Depois desse passo, a mistura foi transferida para a célula reacional, a qual foi então fechada e colocada dentro do sistema hidrotérmico. As condições hidrotérmicas foram mantidas em 10 minutos por diferentes temperaturas (60°C, 80°C, 100°C e 120°C), utilizando uma taxa de aquecimento fixa em 2°C/min. Depois do processamento hidrotérmico, a célula reacional foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente. Posteriormente, o precipitado resultante foi lavado com água deionizada várias vezes até neutralizar a água de lavagem do precipitado ($\text{pH} \approx 7$). Em seguida, os precipitados brancos de PMO foram finalmente coletados e colocados para secar em uma estufa durante um tempo de 24h, em 40°C. O procedimento é ilustrado na Figura 4 a seguir:

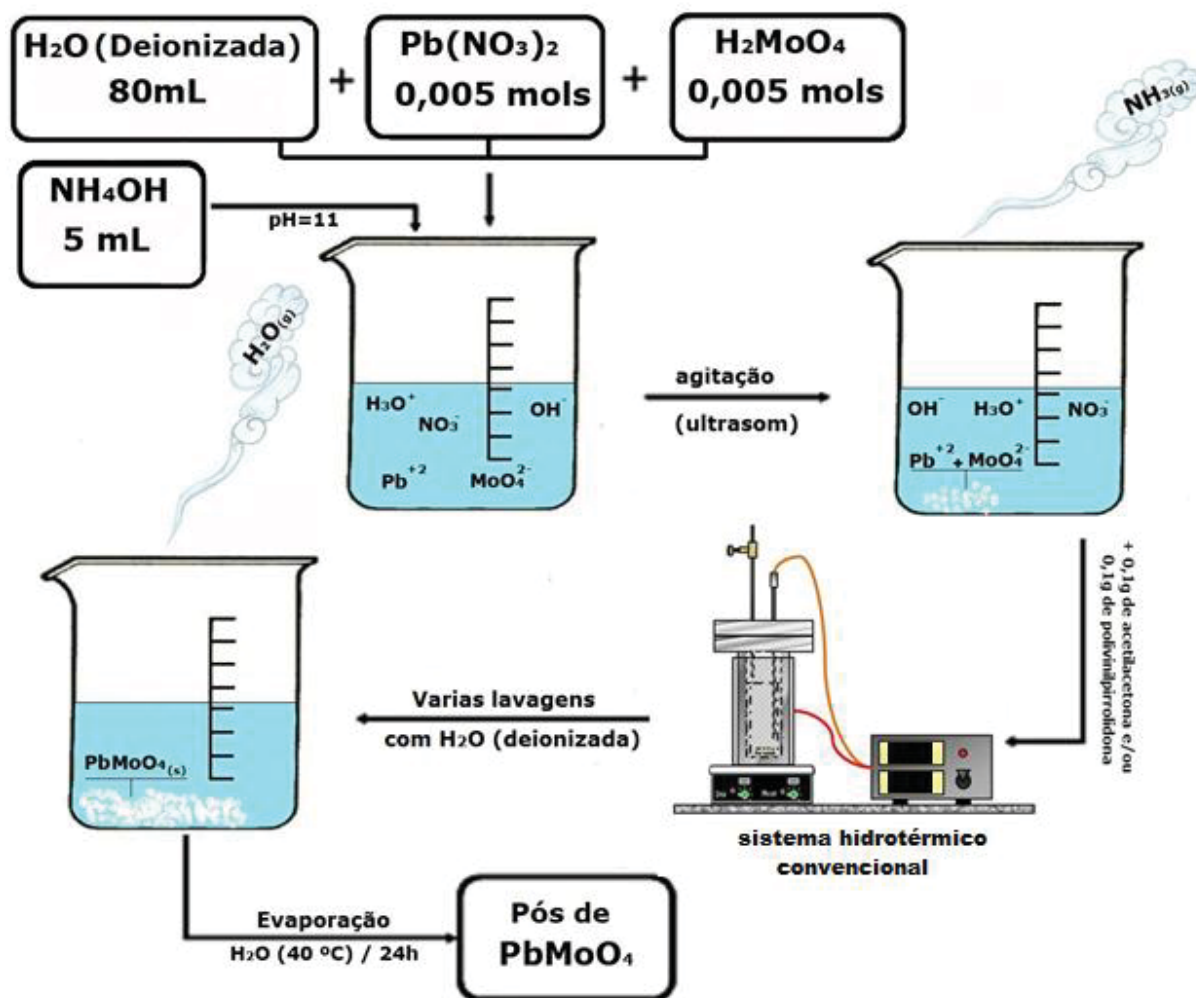
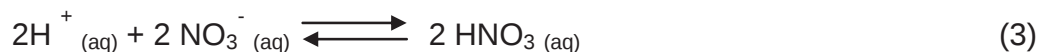
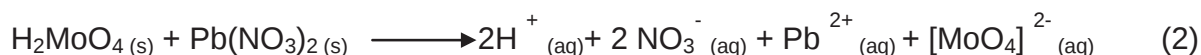


Figura 4: Ilustração do procedimento experimental para a formação dos pós de PbMoO_4 .

Na reação de precipitação do PMO, os cátions Pb^{2+} são os aceptores de elétrons (ácido de Lewis), enquanto os ânions $[\text{MoO}_4]^{2-}$ são doadores de elétrons (base de Lewis). A reação para a formação dos pós de PbMoO_4 , sintetizados a partir de reagentes descritos na Tabela 1, pode ser descrita como segue as equações 2, 3 e 4.



3.2) Caracterização dos pós de molibdato de chumbo

3.2.1) Difração de raios X

Dentre as técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X (DRX) é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes nos materiais, permitindo acompanhar a evolução das fases e possibilitando a determinação de sua estrutura cristalina. As medidas de raios X foram realizadas por intermédio de um difratômetro da marca Rigaku PC-Max2500. O equipamento foi operado sob as condições de 40kV e 150mA. A radiação utilizada para as medidas foi $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e a taxa de varredura empregada foi de $0,02^\circ/\text{min}$ para o intervalo de 2θ de 5 a 75° . Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) do material estudado.

3.2.2) Parâmetros de rede

Para determinar os parâmetros de rede dos pós de PbMoO_4 foi utilizando o programa UnitCell-97 [70]. Baseado no método dos mínimos quadrados, este programa permite estimar os parâmetros de rede e o volume de uma célula unitária a partir dos dados obtidos por DRX, como, tipo de simetria do retículo cristalino, posição dos picos de difração em 2θ e valores de planos de hkl .

3.2.3) Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização de materiais que consiste no espalhamento inelástico da luz visível por moléculas. Como resultado deste fenômeno físico, verifica-se uma modificação entre as frequências da luz espalhada e incidente, permitindo assim, identificar as estruturas moleculares por meio de seus modos vibracionais. [71] Os espectros de Raman por transformada de fourier (FT-Raman) foram obtidos utilizando um equipamento FT-Raman Bruker-RFS 100, utilizando um laser de Nd:YAG com linha de 1064 nm e potência nominal de 55 mW como fonte de excitação.

3.2.4) Absorção na região do infravermelho (IV)

A técnica de absorção na região do infravermelho é utilizada para identificar as unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas. As bandas registradas são decorrentes da absorção da radiação eletromagnética resultante dos movimentos de torção, deformação, rotação e vibração dos átomos em uma molécula [71].

Para obter as caracterizações na região do infravermelho dos pós, os mesmos foram triturados em almofariz para tornarem-se mais finos e homogêneos. Em seguida, estes pós foram misturados ao brometo de potássio (KBr) previamente seco que foi utilizado como padrão. O equipamento utilizado para a obtenção dos espectros é um Bruker modelo Equinox programado em modo de transmitância. O porta amostra utilizado nos ensaios foi do tipo ATR (Attenuated Total Reflection).

3.2.5) Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-VIS)

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

3.2.6) Cálculo do “Band Gap” Óptico

O “band gap” (E_{gap}) foi calculado pelo método de Wood e Tauc [72]. Nesse método E_{gap} está relacionado com a absorbância e a energia dos fótons e tem sido largamente empregado no estudo de novos compostos. As equações utilizadas para o cálculo estão descritas abaixo.

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

ou

$$(E\alpha)^2 \propto (E - E_g) \quad (6)$$

Em que h é a constante de plank, ν é a frequência, α é a absorbância e E_g é a energia do “band gap” óptico. Portanto, ao ser traçado um gráfico de $(E\alpha)^2$ em função de E será possível estimar o valor de E_g por intermédio de uma extrapolação da porção linear da curva de absorção, ou seja, quando $(E\alpha)^2$ é igual a 0.

3.2.7) Determinação das características morfológicas e estruturais

Nos materiais sólidos, além da composição química, a estrutura cristalina e a morfologia são dois fatores de grande relevância que podem influenciar significativamente no comportamento das propriedades físicas deles próprios. Em relação à sua morfologia, podemos incluir o tamanho dos grãos e a forma das estruturas formadas. Visando estimar com precisão a microestrutura obtida dos pós de

molibdato de bário, suas características morfológicas foram analisadas por intermédio de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV; ZEISS, modelo Supra 35. Foi também utilizada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (Tecnai F20, equipado com espectroscopia por dispersão de energia de raios-X e com aceleração dos elétrons em até 200 KV).

3.2.8) Fotoluminescência (FL)

A técnica de fotoluminescência é utilizada para analisar a distribuição espectral da radiação emitida por uma amostra após excitá-la com feixe de luz monocromático, geralmente um laser. Com o uso dessa técnica obtém-se informações sobre níveis eletrônicos e sobre a qualidade cristalina da amostra. Todavia, a técnica apresenta também uma alta sensibilidade que resulta do fato de que os fótons emitidos da amostra são observáveis diretamente, e um grande número de detectores, incluindo o olho humano, pode responder a um pequeno número de fótons. Experimentalmente, os espectros de fotoluminescência foram obtidos a temperatura ambiente em um monocromador Monospec 27 (Thermal Jarrel Ash, USA) acoplado a uma fotomultiplicadora R446 (Hamamatsu, Japan) com um laser de Argônio (Coherent Innova 90 K, USA) ($\lambda = 350,7 \text{ nm}$). Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente.

3.2.9) Medidas das atividades fotocatalíticas

Os pós de molibdato de chumbo (PMO, PbMoO_4) sintetizados neste trabalho foram submetidos a testes de fotocatalise para que as suas propriedades fotocatalíticas fossem avaliadas mediante a utilização do corante rodamina B (RhB) [$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$] (99,5% de pureza, Mallinckrodt,) para a degradação sob iluminação ultravioleta (UV). Neste caso, foram pesados 50 mg dos pós de PbMoO_4 usados como catalisador e adicionados em um béquer (capacidade máxima de 250 mL) onde, em seguida, foi acrescentado 50 mL da solução de rodamina B (RhB - 1×10^{-5} mol / L), com pH = 4.

Antes do processo de iluminação ultravioleta, as suspensões foram colocadas em agitação por 10 min em um ultrassom modelo 1510 (Branson, EUA - frequência de 42 kHz) e deixadas no escuro durante 5 minutos, a fim de permitir a absorção de RhB nos catalisadores.

Na sequência, a solução foi colocada dentro da caixa de fotodegradação a 20 ° C e iluminada por seis lâmpadas UV (Philips TUV, 15 W - intensidade máxima a 254 nm). Foram retirados 3 mililitros destas soluções em intervalos de 2, 5 e 10 minutos, colocados em tubos de plástico (Falcon) e centrifugados a 9000 rpm durante 7 minutos para separar o precipitado (cristais de PbMoO_4) da fase líquida. Por último, foram realizadas medidas de absorção na região do ultravioleta visível (UV-vis) destas soluções a fim de monitorar as variações na banda de absorção máxima das mesmas, usando um espectrofotômetro, marca JASCO V-660.

4) Resultados e Discussão

4.1) Difração de raios X

A técnica de difração de raios X possibilitou acompanhar a formação das fases e cristalização do composto de acordo com o tempo e a temperatura de processamento do sistema hidrotérmico. Os padrões de difração de raios X das amostras sintetizadas pelo método de co-precipitação são apresentados nas Figuras 5, 6 e 7. Todas as difrações detectadas foram indexadas como estrutura cristalina tetragonal do tipo scheelita o qual está de acordo com o respectivo “Joint Committee on Powder Diffraction Standards” (JCPDS) No. (44-1486). A Figura 5 ilustra a difração de raios X para os pós de PbMoO_4 processados no sistema hidrotérmico para diferentes temperaturas por 10 minutos de síntese e sem a adição de surfactantes e pelo método de coprecipitação, e as Figuras 6 e 7 para os pós de PbMoO_4 processados com a adição dos respectivos surfactantes: acetilacetona e polivinilpirrolidona.

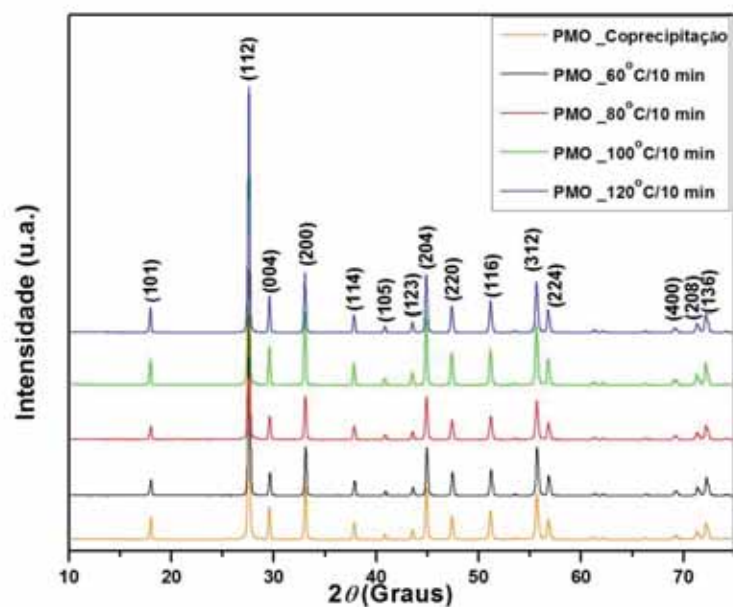


Figura 5: Difratoograma de raios X dos materiais de PMO sintetizados pelo método hidrotérmico, em diferentes temperaturas (60°C-120°C), por 10 minutos sem adição de surfactantes e por coprecipitação.

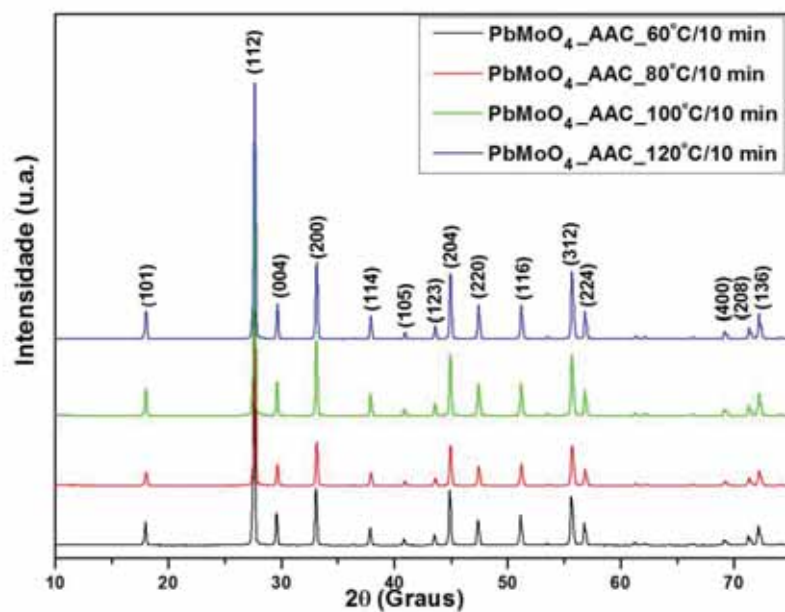


Figura 6: Difratoograma de raios X dos materiais de PMO sintetizados pelo método hidrotérmico, em diferentes temperaturas (60°C-120°C), por 10 minutos com adição do surfactante acetilacetona.

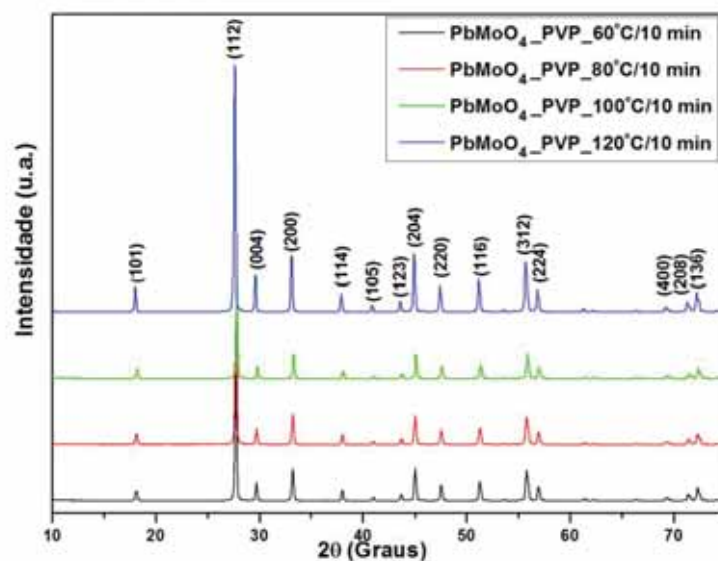


Figura 7: Difratoograma de raios X dos materiais de PMO sintetizados pelo método hidrotérmico, em diferentes temperaturas (60°C - 120°C), por 10 minutos com adição do surfactante polivinilpirrolidona.

Os fortes e intensos picos de difração indicam que os pós de PbMoO_4 são cristalinos, apresentam uma periodicidade em suas estruturas cristalinas sugerindo, desta forma que o material é estruturalmente ordenado a longa distância. Este resultado sugere que o sistema hidrotérmico promove a formação de pós de PbMoO_4 cristalinos usando um baixo tempo de processamento e também a baixas temperaturas, (60°C a 120°C).

Os parâmetros de rede experimentais foram calculados utilizando-se o método dos mínimos quadrados, em que, e os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 2, 3 e 4.

Tabela 2: Valores de parâmetros de rede dos pós PbMoO_4 sem surfactante processados no hidrotermal, por 10 minutos, em diferentes temperaturas.

Método	Material	Temperatura	Tempo	a=b parâmetro de rede	c= parâmetro de rede
PH	PMO Sem Surfactante	60 °C	10 min	5,4187	12,0657
		80 °C	10 min	5,4218	12,0859
		100 °C	10 min	5,4234	12,0887
		120 °C	10 min	5,4645	12,0657
(JCPDS)		No. (44-1486)		5,4330	12,110

Tabela 3: Valores de parâmetros de rede dos pós PbMoO_4 processados com acetilacetona no hidrotermal, por 10 minutos, em diferentes temperaturas.

Método	Material	Temperatura	Tempo	a=b parâmetro de rede	c= parâmetro de rede
PH	PMO Com Acetilacetona	60 °C	10 min	5,4183	12,0820
		80 °C	10 min	5,4131	12,0630
		100 °C	10 min	5,4149	12,0698
		120 °C	10 min	5,4116	12,0615
(JCPDS)		No. (44-1486)		5,4330	12,110

Tabela 4: Valores de parâmetros de rede dos pós PbMoO_4 processados com polivinilpirrolidona no hidrotermal, por 10 minutos, em diferentes temperaturas.

Método	Material	Temperatura	Tempo	a=b parâmetro de rede	c= parâmetro de rede
PH	PMO Com Polivinilpirrolidona	60 °C	10 min	5,4061	12,0440
		80 °C	10 min	5,4056	12,0540
		100 °C	10 min	5,4157	12,0696
		120 °C	10 min	5,4022	12,0132
(JCPDS)		No. (44-1486)		5,4330	12,110

Como observado nas Tabelas 2, 3 e 4 os materiais obtidos de molibdato de chumbo, demonstram que as estruturas são influenciadas tanto pelo método de síntese quanto pela temperatura utilizada no processo hidrotérmico. Os pequenos desvios nos valores dos parâmetros podem ser atribuídos a essas influencias, porém tanto os padrões de difração como os parâmetros de rede das amostras obtidas indicaram que, mesmo em diferentes meios reacionais e temperaturas utilizadas juntamente com o uso de surfactantes as amostras podem ser atribuídas à estrutura tetragonal. Assim, a fase pura do PbMoO_4 e a sua estrutura tetragonal foram sintetizadas com sucesso sob diferentes temperaturas e diferentes surfactantes.

4.2) Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada para avaliar informações estruturais dos materiais, tais como, composição e evolução de fases, em função das impurezas e tratamentos térmicos, entre outras.

O cristal de scheelita possui uma simetria C_{4h}^6 à temperatura ambiente, como descrito anteriormente. As vibrações internas correspondem às oscilações dentro do grupo molecular do $[\text{MoO}_4]^{2-}$. Os fônons externos ou da rede correspondem ao movimento do cátion Pb^{+2} e da unidade molecular rígida (modos translacionais) [27]. No espaço livre, o $[\text{MoO}_4]^{2-}$ tetraédrico possui simetria cúbica T_d [73] com vibrações compostas por quatro modos internos denominados por $[v_1(A_1), v_2(E_1), v_3(F_2) \text{ e } v_4(F_2)]$, mais um modo de rotação livre $v_{f,r}(F_1)$ e um modo de translação (F_2). Cálculos da teoria

de grupo apresentam 26 diferentes vibrações para o sistema PbMoO_4 o qual é calculado pela equação (7) [74,75] :

$$\Gamma = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 3B_u + 5E_g + 5E_u , \quad (7)$$

em que todas as vibrações (A_g , B_g e E_g) são ativas no Raman, A e B são modos não degenerativos e os modos E são duplamente degenerativos, enquanto os modos excedentes $4A_u$ e $4E_u$ podem ser registrados somente no espectro de infravermelho. As três vibrações B_u são modos silenciosos. A equação (7) ainda inclui as vibrações acústicas, uma A_u e outra E_u . Deste modo, é de se esperar 13 centros ativos no modo Raman para o PbMoO_4 , presente na equação 8 [75,76] :

$$\Gamma = 3A_g + 5B_g + 5E_g , \quad (8)$$

As Figuras (8, 9 e 10) apresentam os espectros de Raman dentro da faixa de número de onda de 50 a 1000 cm^{-1} dos micros octaedros de molibdato de chumbo processados pelo método hidrotérmico em diferentes temperaturas por 10 minutos sem a adição de surfactante e com adição dos surfactantes acetilacetona e polivinilpirrolidona.

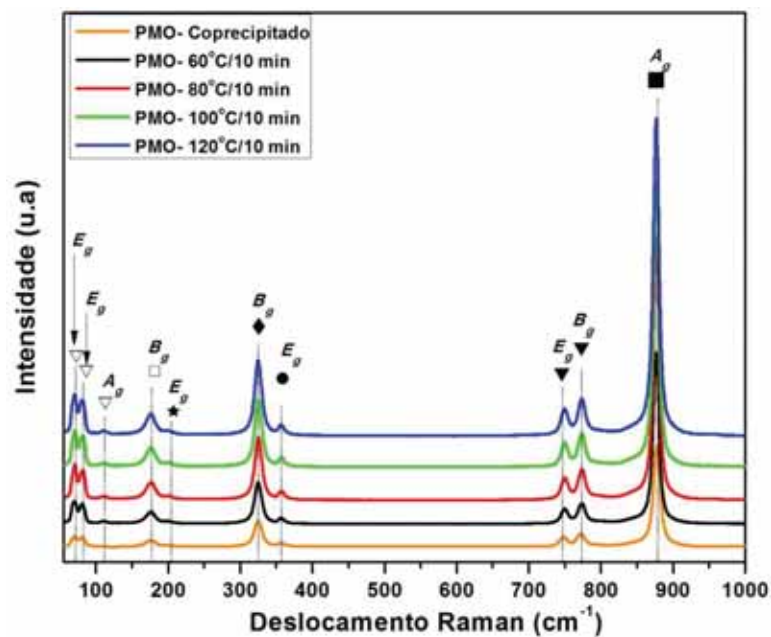


Figura 8: Espectros Raman obtidos para os pós de molibdato de chumbo, em diferentes temperaturas, por 10 minutos, sem adição de surfactante e coprecipitação.

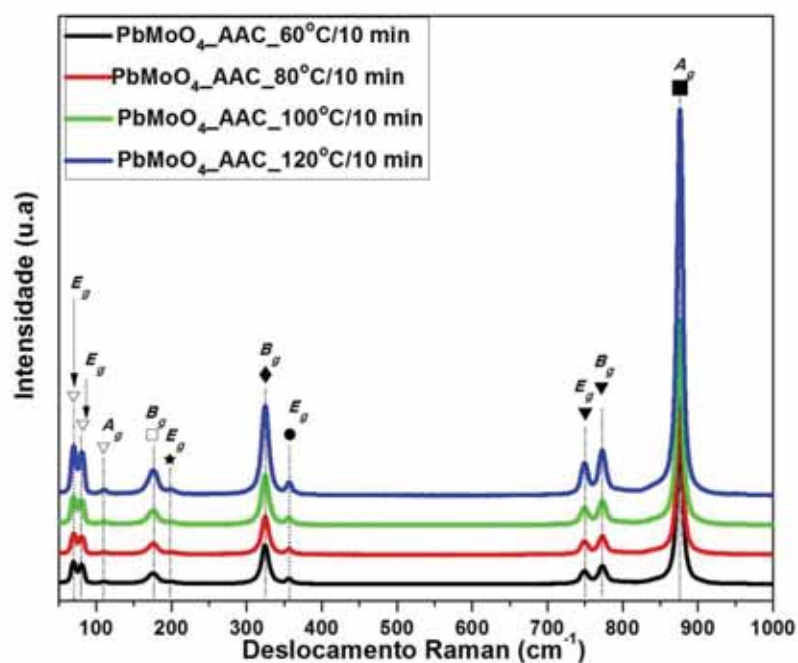


Figura 9: Espectros Raman obtidos para os pós de molibdato de chumbo, em diferentes temperaturas, por 10 min com acetilacetona.

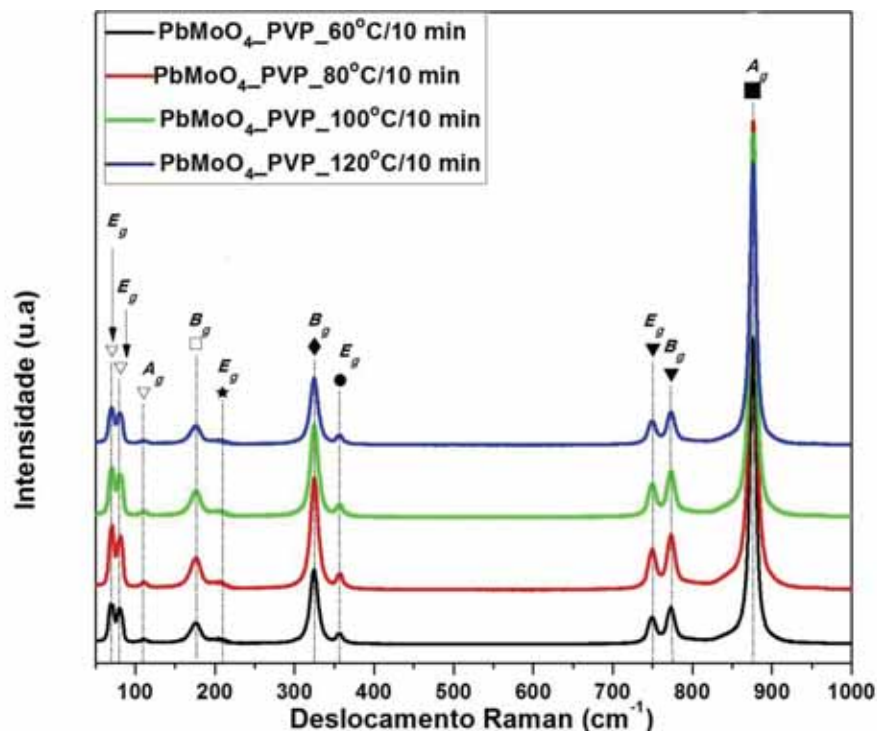


Figura 10: Espectros Raman obtidos para os pós de molibdato de chumbo, em diferentes temperaturas, por 10 min com polivinilpirrolidona.

Nos pós de molibdato de chumbo preparados por intermédio do método hidrotérmico, em que foram utilizadas diferentes temperaturas com e sem adição de surfactantes, pode-se detectar 10 modos ativos no espectro de Micro Raman (Figuras 8, 9 e 10), sendo que, possivelmente, os três modos vibracionais não detectados são provavelmente devidos à sua baixa intensidade. Porém os dez modos vibracionais confirmados no espectro de Micro Raman apresentaram características comuns com os resultados relatados na literatura, ou seja, todos os modos vibracionais típicos das scheelitas na estrutura tetragonal foram observados para todos os pós sintetizados. Não foram observados deslocamentos na posição dos picos dos modos Raman para os

pós de molibdato de chumbo, porém quando os mesmos são relatados, encontram-se na literatura diferentes fatores de interferência, tais como: método de preparação, tamanho médio do cristal, distorções das ligações O-Mo-O e O-Pb-O, e forças de interação entre íons, ou ainda, grau de ordem estrutural na rede [77]. Conforme a literatura [57,58] o espectro Raman é capaz de prever o grau de ordem-desordem estrutural a curta distância dos materiais. Desta maneira, os modos ativos dos espectros ilustrados nas Figuras (8, 9 e 10) apresentam uma boa definição em seus espectros Raman para os pós de molibdato, o qual sugere que os materiais são cristalinos e possuem uma ordem a curta distância independentemente das condições reacionais.

4.3) Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

De acordo com Thongtem et al., [78,79] $\nu_3(F_2)$ e $\nu_4(F_2)$ são modos ativos na região infravermelha decorrentes de seus estiramentos e torções, respectivamente.

A Figura 11, ilustra o espectro de infravermelho localizado entre 400 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} para os pós PbMoO_4 processados pelo método hidrotérmico nas temperaturas de 60°C , 80°C , 100°C e 120°C .

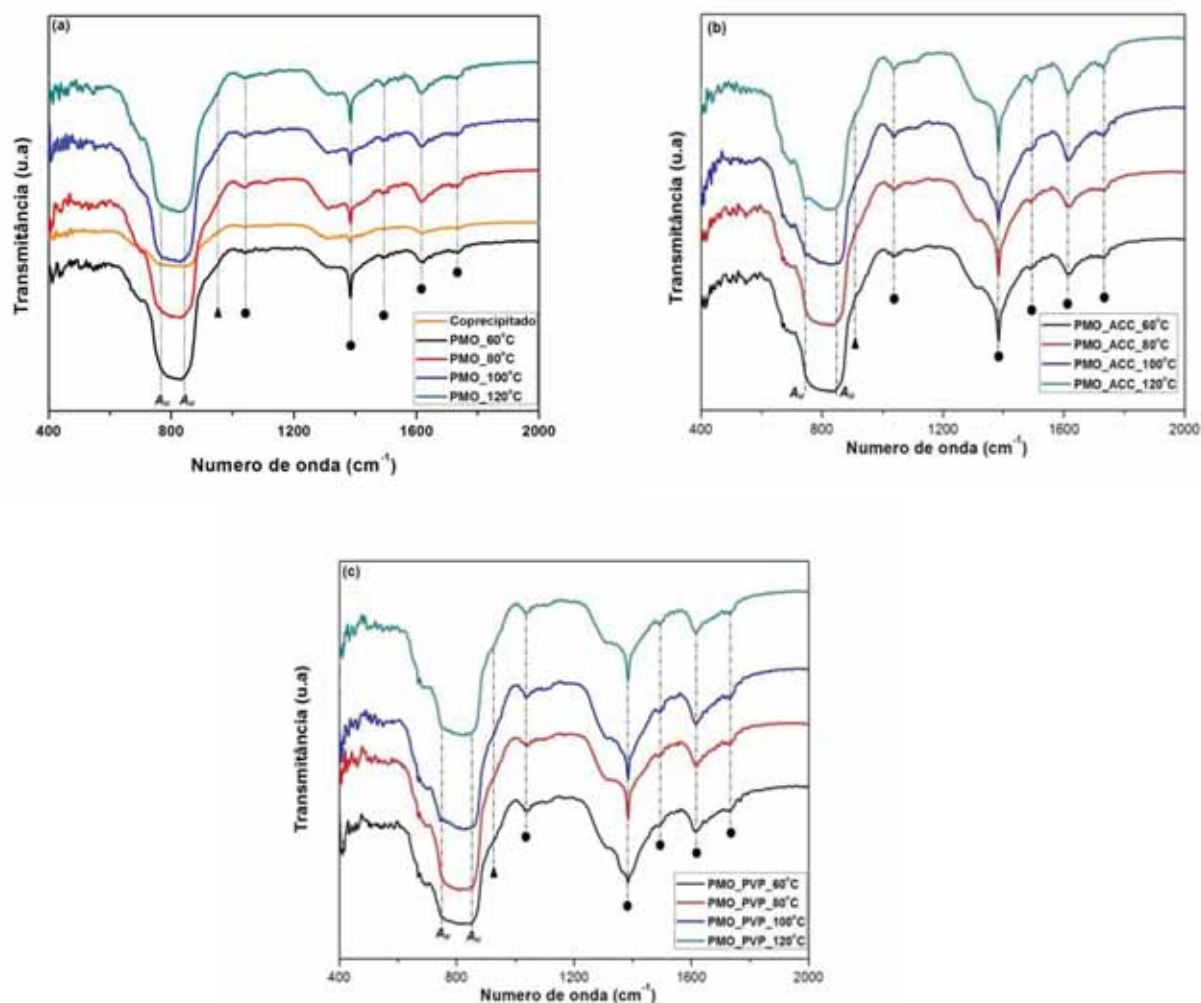


Figura 11: Espectros de infravermelho para os pós de PbMoO_4 obtidos em diferentes temperaturas entre 400 a 2000 cm^{-1} , onde (a) material sem surfactante, (b) com acetilacetona e (c) com polivinilpirrolidona.

A partir dos resultados de infravermelho (em que são apresentados valores aproximados para todos os pós), a larga banda de absorção situada entre 750 cm^{-1} e 850 cm^{-1} para os pós de molibdato de chumbo obtidos pelo método hidrotérmico em diferentes temperaturas, está relacionado ao estiramento antissimétrico Mo-O do grupo tetraédrico $(\text{MoO}_4)^{2-}$ [78,80]. Porém, a banda de absorção em 440 cm^{-1} que está relacionada ao estiramento assimétrico do grupo tetraédrico Mo-O [78,79] não pode ser

observada. A banda que se localiza entre 750 cm^{-1} e 850 cm^{-1} é característica dos molibdatos com estrutura tetragonal tipo scheelita, e esta em acordo com trabalhos relatados na literatura [81,82]. Além disso, também foram verificadas outras bandas de absorção causadas pela presença de CO_2 decorrentes da atmosfera e resíduos de compostos orgânicos, nesse caso especificamente da acetilacetona e polivinilpirrolidona. A pequena banda detectada em 950 cm^{-1} é devida ao modo de estiramento do $\nu(\text{OCO})$ [7]. As bandas verificadas entre 1390 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} podem ser associadas ao modo de estiramento $\nu(\text{OCO})$.

A Tabela 5 exibe as atribuições e os modos vibracionais encontrados para os pós de PbMoO_4 (valores aproximados para os mesmos):

Tabela 5: Atribuições e modos vibracionais dos pós de PbMoO_4 .

Atribuições	Modos Vibracionais
A_u	750 cm^{-1}
A_u	850 cm^{-1}
$\nu(\text{OCO}) \blacktriangle$	950 cm^{-1}
$\nu(\text{CO}) \bullet$	1050 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} , 1745 cm^{-1}

Não foram verificadas diferenças significativas entre os espectros dos materiais obtidos sem surfactante para os sintetizados com acetilcetona e polivinilpirrolidona. Porém, as pequenas nuances nos gráficos podem estar diretamente relacionadas com as forças de interações entre as ligações O-Mo-O e/ou distorções dos “clusters”

$[\text{MoO}_4]^{2-}$ dentro da rede cristalina. Possivelmente, quando os cristais de molibdato de chumbo são processados pelo processo hidrotérmico em diferentes temperaturas, o efeito do aumento da temperatura pode promover a organização dos materiais, a formação de defeitos na rede, nas superfícies dos cristais e, conseqüentemente, nas ligações de Mo-O que compõem os clusters de $[\text{MoO}_4]^{2-}$.

Diante dos resultados até aqui apresentados, tanto de espectroscopia Raman e infravermelho, sugerem que os pós de molibdatos de chumbo obtidos pelo tratamento hidrotérmico, é estruturalmente ordenado a curta distância.

4.4) Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível (Uv – Vis)

Foram realizadas medidas de espectroscopia de (Uv – Vis) no modo de Refletância Difusa para determinar a energia de “gap” (E_{gap}) dos pós de PbMoO_4 em função do aumento da temperatura, e da análise da resposta da intensidade da emissão fotoluminescente. Os dados de refletância foram convertidos para absorbância, obtendo-se então um gráfico de absorbância versus energia (eV) mostrados nas figuras 12 (a-d), 13 (a-d), 14 (a-d) e 15. O “band gap” óptico (E_{gap}) foi estimado pelo método de Wood e Tauc [72], pois, de acordo com os autores, o “band gap” óptico é associado com a absorbância e a energia do fóton. Neste caso, os valores (E_{gap}) para os pós de PbMoO_4 foram calculados extrapolando a região linear da curva.

Os resultados obtidos são ilustrados nas Figuras 12 (a-d), 13 (a-d), 14 (a-d) e 15 e listados na Tabela 6. Nesta Tabela realizou-se uma comparação entre os valores dos E_{gap} obtidos nesse trabalho com os relatados na literatura por diferentes métodos.

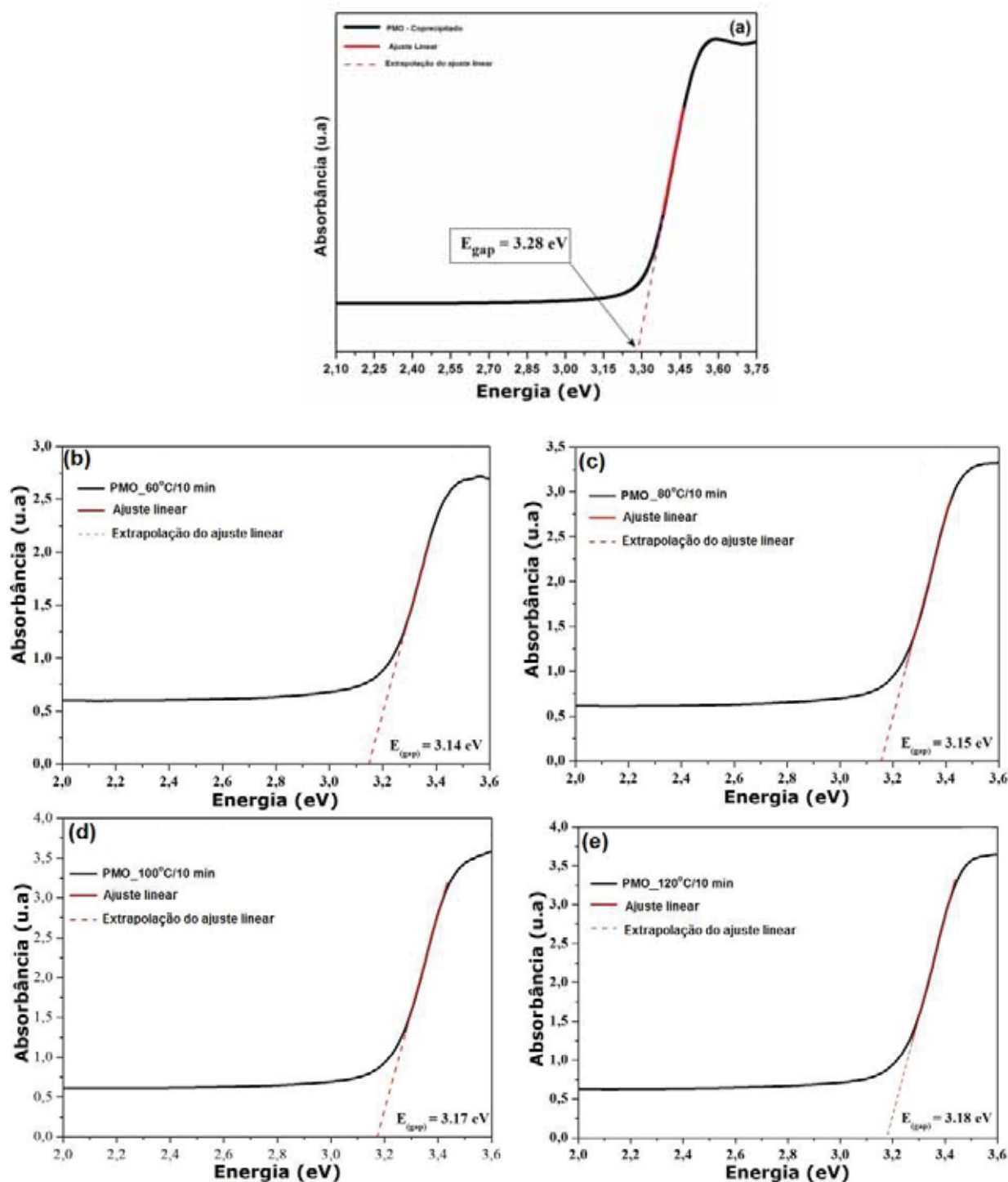


Figura 12: Espectros de absorvância x energia (eV) do “Gap” óptico experimental obtidos pelo método de Wood e Tauc [72] dos compostos de PMO obtidos por (a) co-precipitação e assistidos pelo método hidrotérmico em diferentes temperaturas, sem surfactante: b) 60 °C; c) 80 °C; d) 100 °C; e e) 120 °C, pelo tempo de 10 minutos.

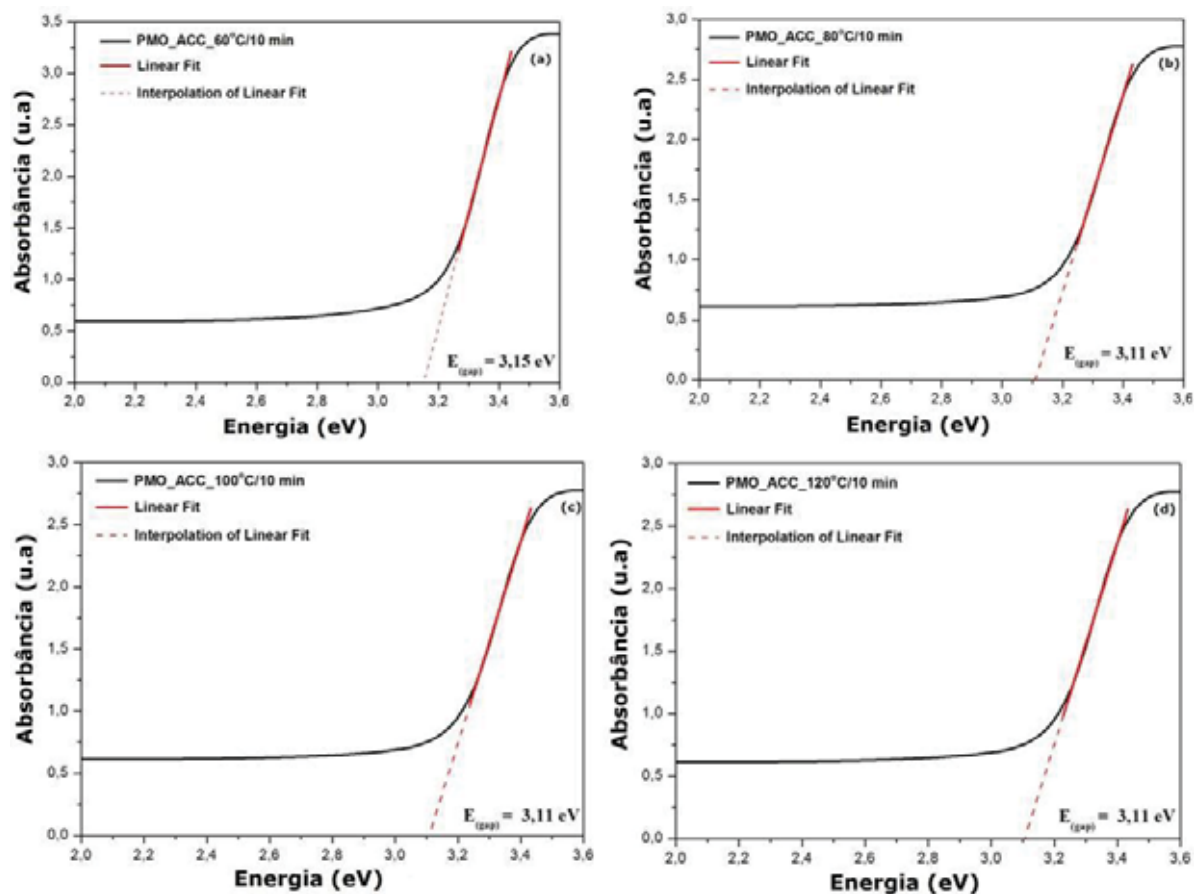


Figura 13: Espectros de absorbância x energia (eV) do “Gap” óptico experimental obtidos pelo método de Wood e Tauc [72] dos compostos de PMO obtidos por co-precipitação e assistidos pelo método hidrotérmico em diferentes temperaturas, com acetilacetona: a) 60 °C; b) 80 °C; c) 100 °C; e d) 120 °C, pelo tempo de 10 minutos.

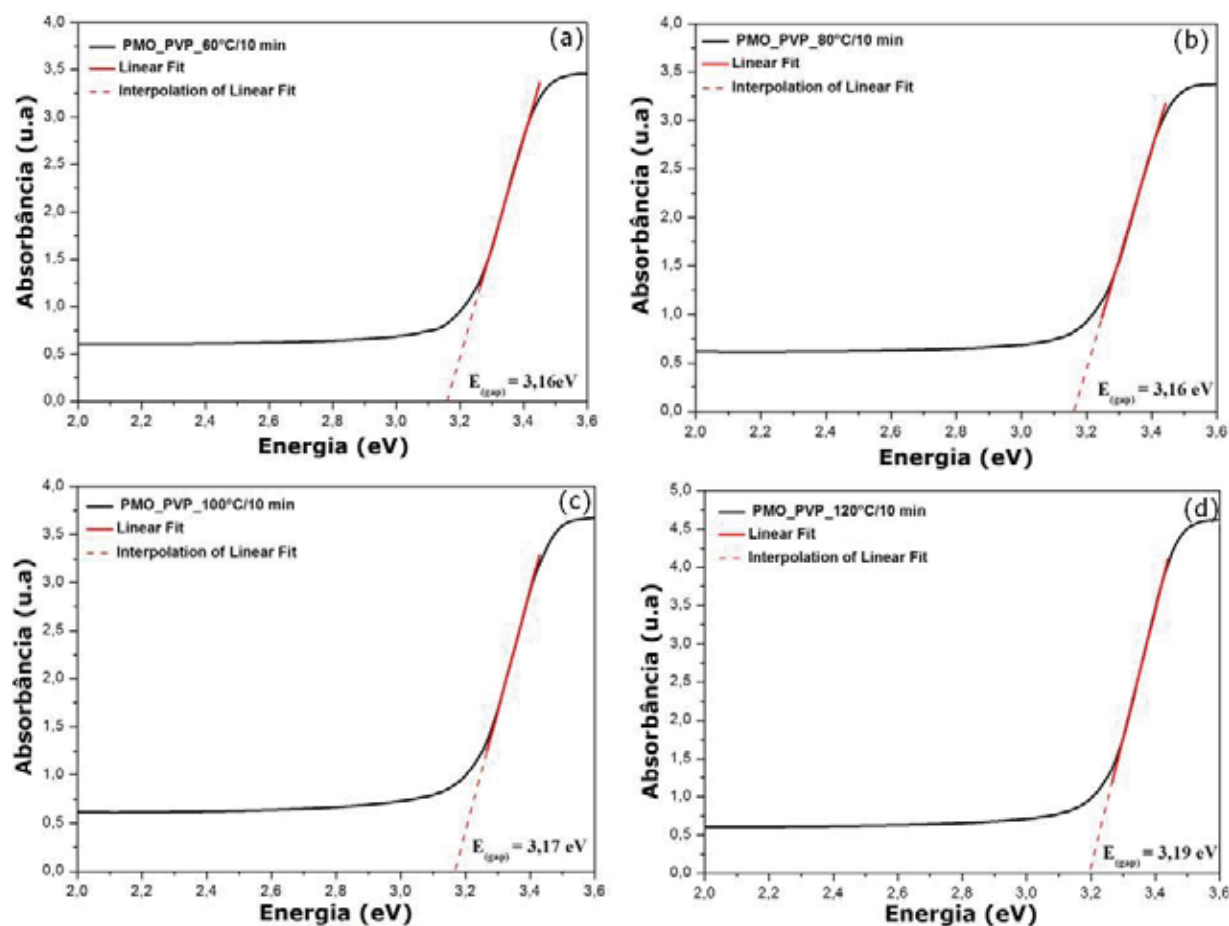


Figura 14: Espectros de absorbância x energia (eV) do “Gap” óptico experimental obtidos pelo método de Wood e Tauc [72] dos compostos de PMO obtidos por co-precipitação e assistidos pelo método hidrotérmico, em diferentes temperaturas, com polivinilpirrolidona: a) 60 °C; b) 80 °C; c) 100 °C; e d) 120 °C, pelo tempo de 10 minutos.

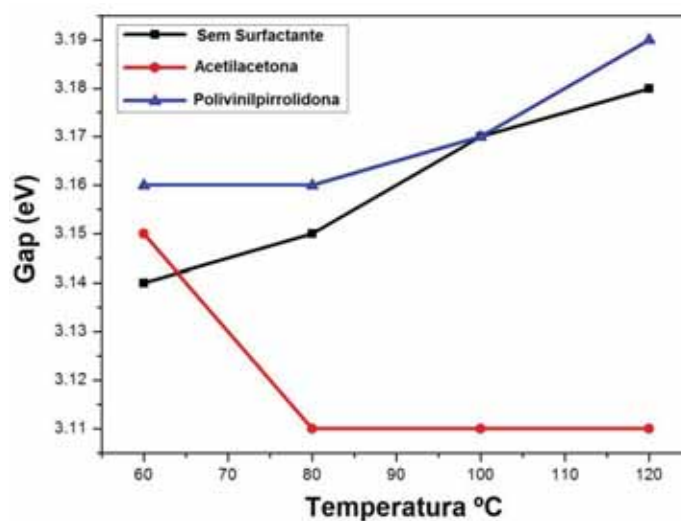


Figura 15: Valores de band gap óptico dos compostos de PMO processados pelo método hidrotérmico em diferentes temperaturas.

Tabela 6: Resultados comparativos de “band gap” óptico obtidos nesse trabalho com os reportados na literatura por diferentes métodos.

Método	Temperatura °C	Tempo (min)	E_{gap} (eV)	Ref.
Czochralski	1000	1440	3.2	83
Czochralski	1000	2880	3.2	84
Químico	900	1800	2.94	85
Hidrotermal s/ surfactante	60	10	3,14	Este Trabalho
	80	10	3,15	Este Trabalho
	100	10	3,17	Este Trabalho
	120	10	3,18	Este Trabalho
Hidrotermal c/ surfactante (Acetilacetona)	60	10	3,15	Este Trabalho
	80	10	3,11	Este Trabalho
	100	10	3,11	Este Trabalho
	120	10	3,11	Este Trabalho
Hidrotermal c/ surfactante (Polivinilpirrolidona)	60	10	3,16	Este Trabalho
	80	10	3,16	Este Trabalho
	100	10	3,17	Este Trabalho
	120	10	3,19	Este Trabalho

Os resultados obtidos de *band gap* dos materiais de molibdato de chumbo, sintetizados pelo processamento hidrotérmico em diferentes temperaturas estão em acordo com trabalhos publicados na literatura.

Na própria literatura está bem definido que os valores correspondentes a E_{gap} estão associados à presença de níveis intermediários de energia dentro do *band gap* dos materiais. [6,86,87]. Esses níveis de energia são dependentes do grau de ordem e desordem na sua rede. Portanto, o aumento na organização estrutural leva a uma redução dos níveis intermediários de energia e consequentemente aumentando o valor da E_{gap} , que está relacionada a outros fatores tais como:

- método de preparação,
- forma do material; (por exemplo, um filme ou pó),
- morfologia da partícula,
- tratamento térmico,
- tempo de processo.

Todos esses demais fatores podem resultar em diferentes defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio, distorções nas ligações, ângulos e diedros, defeitos intrínsecos superficiais ou interfaces, dentre outros), que apresentam capacidade de promover a formação de estados intermediários de energia dentro do “*band gap*” resultando em uma diminuição do mesmo.

Deste modo, os resultados obtidos nesse trabalho indicam que os pós de PbMoO_4 são estruturalmente ordenados a longa e a curta distância, o qual esta em acordo com os resultados de DRX e espectroscopia Raman. Acredita-se que essa pequena diferença nos valores são decorrentes de defeitos intrínsecos de superfície e

interfaces, e também modificações promovidas na morfologia da partícula devidas a formação dos defeitos estruturais por causa das colisões entre as partículas com o aumento da temperatura.

4.5) Fotoluminescência

Nas amostras de molibdato de chumbo foram realizadas medidas de fotoluminescência (FL) à temperatura ambiente utilizando o comprimento de onda de excitação de 350,7 nm de um laser de íon argônio.

As Figuras 16, 17 e 18 ilustram os espectros de fotoluminescência (FL) para os pós de PbMoO_4 em temperatura ambiente processados pelo método hidrotérmico, em diferentes temperaturas, por 10 minutos usando o comprimento de onda de excitação de 350,7 nm.

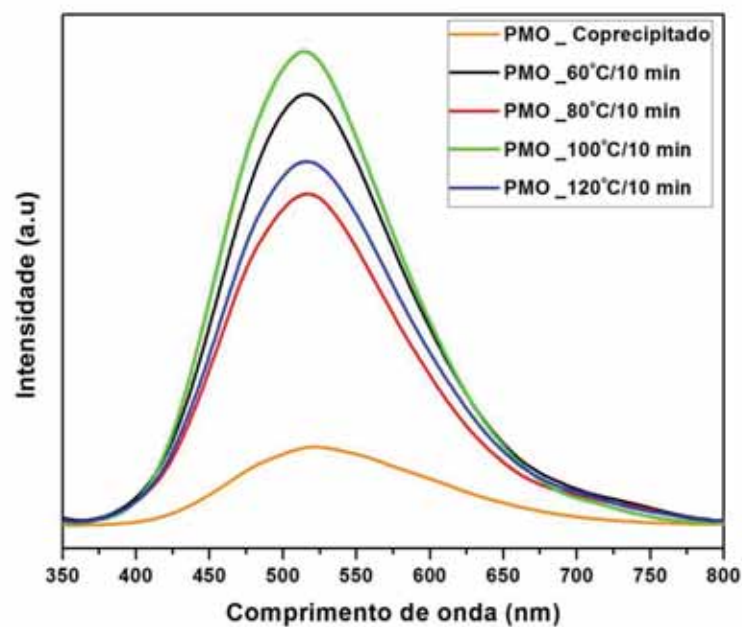


Figura 16: Espectros de FL para os pós de PbMoO_4 por coprecipitação e processados pelo método hidrotérmico sem surfactantes em diferentes temperaturas, por 10 minutos, com excitação no comprimento de onda de 350,7 nm.

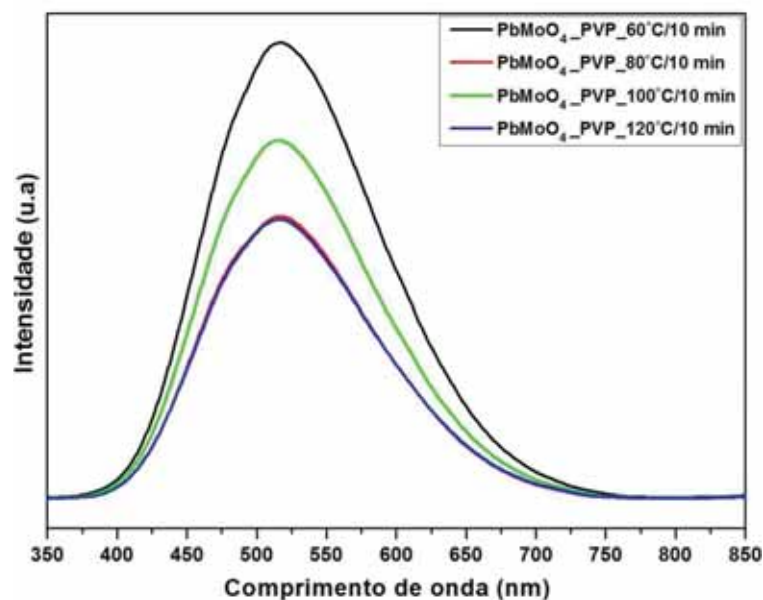


Figura 17: Espectros de FL para os pós de PbMoO_4 processados pelo método hidrotérmico com polivinilpirrolidona em diferentes temperaturas por 10 minutos, com excitação no comprimento de onda de 350,7 nm.

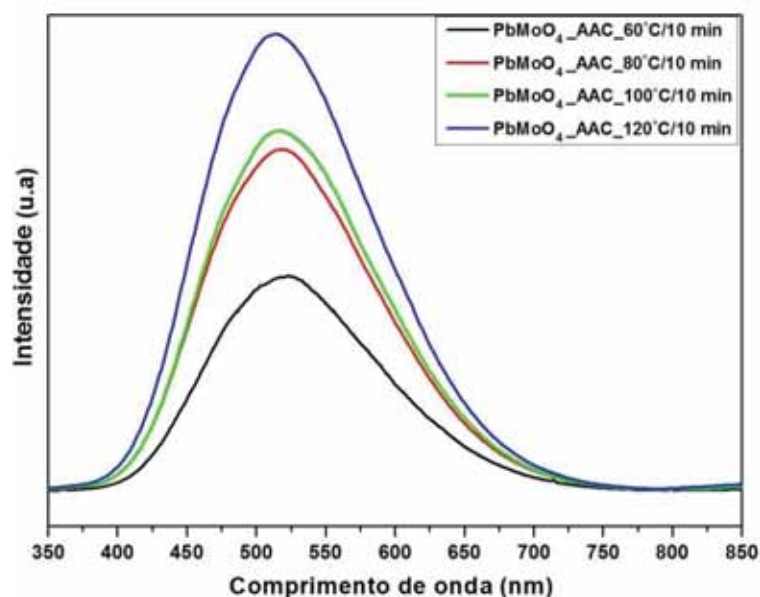


Figura 18: Espectros de FL para os pós de PbMoO₄ processados pelo método hidrotérmico, com acetilacetona em diferentes temperaturas, por 10 minutos, com excitação no comprimento de onda de 350,7 nm.

Observa-se nos espectros (Figuras 16, 17 e 18) que, à medida que a temperatura foi modificada nas sínteses, ocorreram variações na resposta luminescente (intensidade e região de intensidade máxima), que são atribuídas aos tipos de defeitos, assim como às diferentes densidades de defeitos, característicos para cada material, resultantes das condições reacionais.

A desordem em um material pode se manifestar de diversas maneiras, alguns exemplos são a desordem vibracional, a de spin, a de orientação (todas essas relacionadas à periodicidade da rede). A fotoluminescência aparece como uma poderosa técnica para mensurar certas nuances que surgem nas diversas escalas organizacionais. Essas escalas propriamente ditas podem ser definidas com a ordem a curto alcance de 2-5 Å e médio alcance de 5-20 Å, como “clusters”, em que o grau de

ordem local é tal que alguns locais estruturalmente desequilibrados podem ser distinguidos pelos diferentes tipos de transição eletrônica ligada a um tipo específico de arranjo estrutural. Assim, trata-se de uma medida indireta e dinâmica, mas em nível molecular, da organização estrutural.

No que se resume para os molibdatos seus processos de emissão, quase sempre não são totalmente elucidados, deste modo algumas teorias vêm sendo apresentadas na literatura para descrever a origem dessa propriedade física nos mesmos.

Blasse e Grabmaier relataram que a emissão fotoluminescente surge do retorno da emissão radiativa, fenômeno este que está em concordância com o decaimento não radiativo para o estado fundamental. No processo não radiativo, a energia decorrente a partir do estado excitado leva a vibração e/ou aquecimento da rede cristalina do material. O processo de emissão radiativa ocorre mais facilmente se houver armadilhamento de elétrons pelos buracos dentro do “band gap” [88]. Wu *et al.* [89] correlacionam a emissão fotoluminescente dos molibdatos com as transições eletrônicas dentro dos grupos tetraédricos do $[\text{MoO}_4]$, e que as mesmas são responsáveis pela emissão de fotoluminescência na região do azul. Yang *et al.* [90] reportou a grande dependência das propriedades fotoluminescentes com a morfologia, cristalinidade e tamanho de partícula para os molibdatos. Campos *et al.* [88] realizou estudos teóricos sobre a emissão FL de pós de molibdatos de cálcio (CaMoO_4) devido a efeitos da ordem e desordem estrutural. Esses autores discutiram a existência de clusters de MoO_3 e MoO_4 distorcidos na rede, levando à formação de níveis intermediários de energia dentro do “band gap”. Esses níveis de energia são

basicamente compostos dos estados 2p do oxigênio (próximos da banda de valência) e dos estados 4d do molibdênio (abaixo da banda de condução). Neste caso as polarizações induzem a uma quebra de simetria e à existência de níveis de energia localizados, favorecendo o armadilhamento de elétrons pelos buracos.

Bernhardt [91] com estudos de espectros de excitação e de emissão constatou a presença da fotoluminescência na faixa do laranja (máximo de emissão em 600 nm), em cristais de molibdato de chumbo, os quais são dependentes da temperatura. Além disso, esse mesmo autor explica que os centros de fluorescência não são idênticos devido à presença de tetraedros distorcidos na estrutura scheelita.

Spassky *et al.* [92] reportaram que a emissão fotoluminescente (com máxima emissão em 490 nm) é atribuída normalmente às transições radiativas nos complexos de $[\text{MoO}_4]^{2-}$. Esses autores também atribuem que os estados eletrônicos do cátion nos cristais de molibdato de chumbo participariam como centros de emissão, sendo estes responsáveis pela fotoluminescência. Tyagi *et al.* [93] relataram que molibdatos de chumbo obtido pelo método Czochralski, apresentam emissão fotoluminescente na região do comprimento de onda da cor azul (490 nm), mas nesse caso sendo dependente da estequiometria do cristal.

A Figura 18 ilustra os espectros de fotoluminescência dos pós de molibdato de chumbo obtidos pelo método hidrotérmico processado por 10 minutos em diferentes temperaturas (60 °C a 120 °C) com acetilacetona. O comprimento de onda utilizado para a excitação dos materiais foi suficiente para excitar vários elétrons localizados em diferentes níveis intermediários dentro do “band gap” das estruturas de molibdato de chumbo.

Deste modo é possível notar que, na medida em que houve aumento da temperatura do meio reacional a intensidade fotoluminescente aumentou. Assim, a propriedade fotoluminescente varia linearmente com o aumento da temperatura, que pode ter favorecido significativamente o tamanho dos cristais, e possivelmente à redução dos defeitos (clusters distorcidos/desordenados $[\text{MoO}_4]$ e $[\text{PbO}_8]$) presentes a média distância no material.

Como não se observou uma mudança significativa na máxima emissão de fotoluminescência, pode-se conferir esse tipo de característica, ao surgimento de novos níveis eletrônicos intermediários que foram criados durante o processamento hidrotérmico, juntamente com o aumento da temperatura, tendo como consequência a maior emissão de fotoluminescência do molibdato de chumbo sintetizado em diferentes temperaturas (60 °C a 120 °C) no tempo de 10 minutos com acetilacetona.

A Tabela 7 ilustra a relação, da temperatura com os valores da E_{gap} e as suas respectivas regiões de intensidade máxima para os pós sintetizados com acetilacetona.

A Tabela 7: Relação da temperatura com os valores da E_{gap} e suas respectivas regiões de intensidade máxima para os pós com acetilacetona.

Temperatura de síntese Acetilacetona (°C)	E_{gap} Acetilacetona (eV)	Região de Int. máxima da FL (nm)
60	3,15	523
80	3,11	518
100	3,11	517
120	3,11	513

Observa-se que nas Figuras 16 e 17, o aspecto geral das curvas de fotoluminescência é uma banda larga que se estende por uma grande região do espectro visível, tendo como máxima emissão em 515 nm a 516 nm para os pós de molibdato de chumbo processado sem surfactante e de 516 nm a 517 nm para o pó de molibdato de chumbo processado com a polivinilpirrolidona, em diferentes temperaturas por 10 minutos.

A não linearidade na intensidade da fotoluminescência para as Figuras 16 e 17 dos materiais preparados em diferentes temperaturas pode estar relacionada ao mecanismo de formação das estruturas como, por exemplo, a dissolução e recristalização durante o tratamento hidrotérmico, desenvolvida assim tanto nos clusters de $[\text{MoO}_4]^{2-}$, como nos clusters de $[\text{PbO}_8]$ distribuídos dentro da estrutura cristalina do molibdato de chumbo. Além disso, esse comportamento pode ser associado à formação de defeitos superficiais, causados pelas modificações ocorridas na morfologia dos pós.

A Tabela 8 ilustra a relação, da temperatura com os valores da E_{gap} e as suas respectivas regiões de intensidade máxima para os pós sintetizados sem surfactante e com polivinilpirrolidona.

Tabela 8: Relação da temperatura com os valores da E_{gap} e suas respectivas regiões de intensidade máxima para os pós sem surfactante e com polivinilpirrolidona.

Temperatura de síntese (°C)	E_{gap} (eV)	Região de Int. máxima da FL (nm)
Sem Surfactante		
60	3,14	516
80	3,15	515
100	3,17	515
120	3,18	516
Polivinilpirrolidona		
60	3,16	517
80	3,16	517
100	3,17	516
120	3,19	517

Os resultados obtidos nesse trabalho indicam que a fotoluminescência é provavelmente dependente das modificações específicas nas disposições dos clusters que formam a estrutura.

Neste caso acredita-se que as distorções dos clusters tetraédricos do $[\text{MoO}_4]^{2-}$ dos pós de PbMoO_4 , assistidos pelo processo hidrotermal promove a formação de níveis intermediários de energia dentro do “band gap” e um gradiente de carga entre os clusters. Este gradiente de carga leva à polarização dos clusters $[\text{MoO}_4]^{2-}$ e consequentemente, à da rede. Por outro lado, as distorções das estruturas, podem ser atribuídas também em função da morfologia obtida pelo método hidrotérmico.

A Figura 19 mostra um desenho esquemático do modelo de banda larga proposto, no qual aborda as transições eletrônicas entre os níveis intermediários de

energia dentro do “band gap” para os pós de molibdato de chumbo. Os defeitos rasos e profundos gerados estão localizados dentro dos estados do “band gap” e uma distribuição não homogênea dentro da célula, permitindo assim que os elétrons possam ser aprisionados. Esses níveis localizados são energeticamente distribuídos de modo aleatório em que as diferentes energias são capazes de excitar e aprisionar esses elétrons.

Para os molibdatos, as transferências eletrônicas ocorrem dentro do cluster tetraédrico $[\text{MoO}_4]^{-2}$, em que a banda de valência é formada pelos orbitais 2p do oxigênio e a banda de condução é formada pelos orbitais 4d do molibdênio.

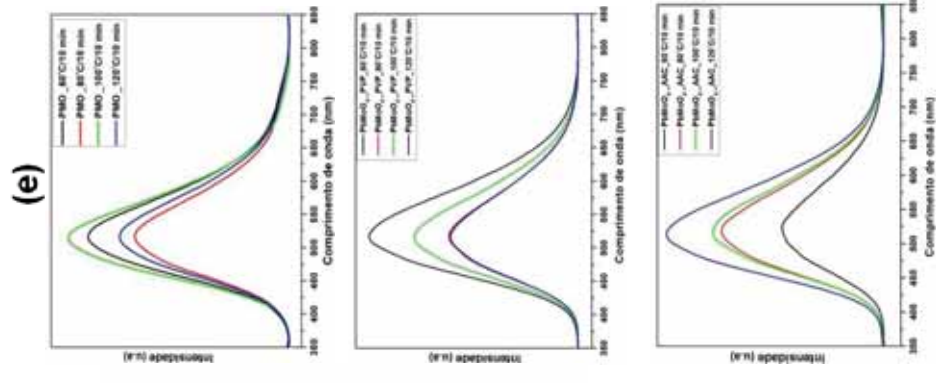


Figura 19: Modelo adaptado da literatura proposto para explicação da origem da fotoluminescência a temperatura ambiente dos pós de PbMoO_4 obtidos pelo método hidrotérmico com diferentes surfactantes sobre influência da variação da temperatura por 10 minutos.

A Figura 19 (a) ilustra o comprimento de onda utilizado para o processo de excitação dos pós de molibdato de chumbo, (b) modelo proposto de banda larga com a presença de níveis de energia intermediários (defeitos rasos e profundos) dentro do “gap” dos materiais, (c) transição eletrônica dos orbitais 2p do oxigênio para os orbitais 4d do molibdênio pela absorção da energia ($h\nu$), os quais compõem as bandas de valência e de condução, (d) processo de emissão dos fótons ($h\nu'$) devido ao retorno radiativo dos elétrons situados nos orbitais 4d para os orbitais 2p do oxigênio, (e) espectros de fotoluminescência dos pós de molibdato de chumbo obtidos pelo método hidrotermal com a adição dos surfactantes e sem adição dos mesmos, em diferentes temperaturas por 10 minutos.

A energia do comprimento de onda utilizada (350 nm ~ 3,543 eV) foi capaz de excitar vários elétrons locais padronizados em diferentes níveis intermediários de energia dentro do “band gap” (Figura 19 (a)). O modelo de banda larga ilustrado na Figura 19 (b) sugere a presença de níveis intermediários de energia dentro do “band gap”, tais como: defeitos profundos (perto da banda de condução) e defeitos rasos (perto da banda de valência). Esses mecanismos podem conduzir à formação de níveis intermediários de energia (defeitos rasos e profundos) dentro do “band gap”, que são basicamente compostos pelos orbitais 2p do oxigênio (acima da banda de valência) e dos orbitais 4d do molibdênio (perto da banda de condução) (Figura 19 (b)). Durante o processo de excitação à temperatura ambiente, alguns elétrons localizados nos níveis inferiores de energia intermediária (orbitais 2p do oxigênio) perto da banda de valência absorvem a energia do fóton ($h\nu$) neste comprimento de onda. Como consequência desse fenômeno, os elétrons são promovidos para os níveis mais elevados de energia

intermediária (orbitais $4d$ do molibdênio), localizados perto da banda de condução (Figura 19 (c)). Quando os elétrons voltam a baixar seu estado de energia, novamente por intermédio de processos de retorno radiativo, as energias decorrentes desta transição eletrônica é convertida em fótons ($h\nu$) (Figura 19 (d)). Essas transições eletrônicas diretas no “gap” ocorrem em uma mesma região da zona de Brillouin entre os estados de máxima energia e próximas aos estados de mínimo de energia. Neste caso, vários fótons ($h\nu$) atuam nos diferentes estados de energia durante as transições eletrônicas que são responsáveis pelo amplo espectro de FL observado (Figura 19 (e)).

Geralmente, o espectro de fotoluminescência é de banda larga convergindo uma larga parte no espectro visível (400nm a 800nm). Um conjunto de bandas de emissão é nitidamente verificado para o comprimento de onda em que os pós de PbMoO_4 foram analisados, além disso é também verificado que a posição de máxima emissão fotoluminescente desloca-se rumo à emissão na região do verde. Porém diversos trabalhos discutiram o comportamento da fotoluminescência nas estruturas cristalinas de molibdatos e tungstatos. Quando esses materiais são excitados por um comprimento de onda mais energético, como a radiação ultravioleta, eles apresentam predominantemente uma banda de emissão azul-esverdeada que é comumente atribuída aos tetraedros $[\text{MoO}_4]^{-2}$ e/ou $[\text{WO}_4]$ [94-96]. A emissão na região do verde é de origem controversa e por vezes é atribuída aos centros de defeitos provenientes do complexo $[\text{MoO}_3]$ associados com uma vacância de oxigênio [97] bem como às transições intrínsecas no complexo $[\text{MoO}_4]^{-2}$ [98].

Os pós de molibdato de chumbo obtidos neste trabalho pelo método hidrotérmico encontram-se ordenados a longa e curta distância, em concordância com as análises

de DRX e de Micro Raman. Deste modo, a emissão na região do verde obtida com intensidade máxima para os pós de PbMoO_4 , é decorrente das distorções dos clusters tetraédricos do $[\text{MoO}_4]^{2-}$ e octaedros de $[\text{PbO}_6]$. Porém, esse comportamento pode ser associado a outros fatores que também podem estar envolvidos, como: grau de agregação das partículas, morfologia e defeitos de superfície, que podem ser decorrentes do aumento da temperatura no sistema hidrotérmico, que elevam as taxas de colisões efetivas entre as partículas e pela influência do processo de crescimento durante o processo dos pós de PbMoO_4 .

4.6) Microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEV)

A morfologia dos molibdatos, assim como, a dos tungstatos já foi determinada em diversos estudos na literatura. Afanasiev *et al.* [86], descreve que os cristais de molibdatos gerados pelo método hidrotérmico apresentam a morfologia de octaedros com suas bordas bem definidas.

Por intermédio da análise das microscopias de MEV-FEG, realizadas para os pós de molibdato de chumbo, foi possível verificar a formação dos micro octaedros como descrito na literatura, tanto para o material sintetizado à temperatura ambiente após o processo de coprecipitação, assim como para os materiais processados pelo método hidrotérmico em diferentes condições reacionais.

A Figura 20 ilustra a micrografia do PbMoO_4 com seus micro octaedros processados em temperatura ambiente pelo método de coprecipitação.

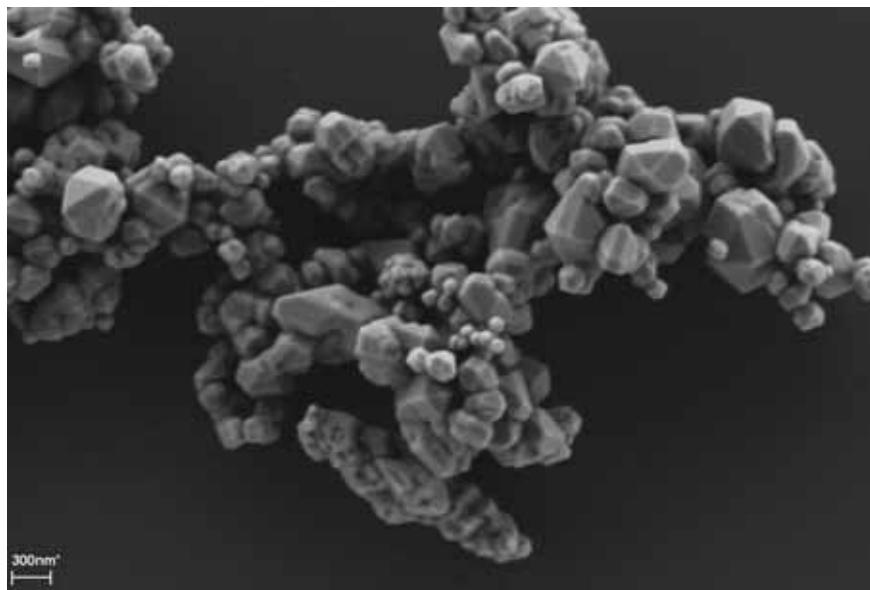


Figura 20: Micrografia dos PbMoO_4 micro-octaédros processados em temperatura ambiente pelo método de co-precipitação.

Na Figura 20 observa-se que o pó de molibdato de chumbo sintetizado à temperatura ambiente pelo método de coprecipitação, apresenta um processo de crescimento inicial por meio da organização de micro-octaédros adjacentes em uma orientação cristalográfica longitudinal similar (*Oriented Attachment*) e algumas regiões com princípio do mecanismo de *Ostwald Ripening*.

É importante destacar o quanto é difícil isolar os processos de formação e crescimento das partículas para estudos independentes, sendo que os mecanismos fundamentais de coprecipitação, todavia não estão totalmente compreendidos. Entretanto, estudos sugerem que a relação de tamanho crítico de núcleo e energias superficiais podem propor determinados mecanismos de crescimento de materiais [99], tal como o mecanismo de maturação de Ostwald (*Ostwald Ripening*).

Esse mecanismo consiste em um processo espontâneo que ocorre devido às partículas maiores serem mais energeticamente favorecidas em relação às menores.

Embora a formação de muitas partículas de pequeno porte seja cineticamente favorecida (rápida formação dos núcleos), as partículas maiores são termodinamicamente mais estáveis, devido à redução da energia superficial, proporcionando uma maior estabilidade à partícula.

A Figura 21 ilustra o modelo de crescimento pelo mecanismo de *Ostwald Ripening*, onde as partículas grandes crescem à custa das menores.

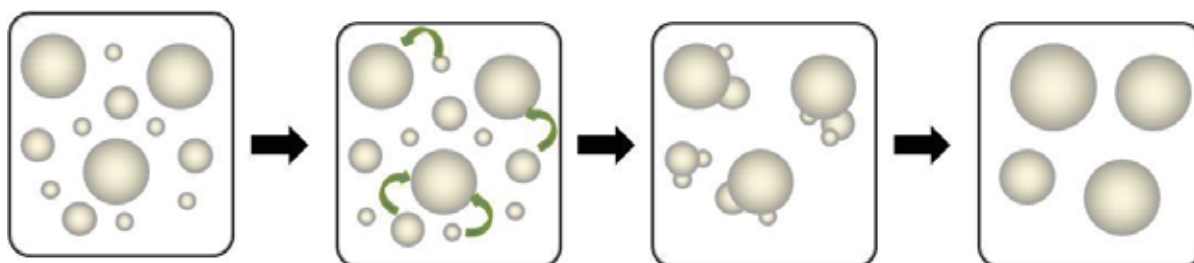


Figura 21: Modelo de crescimento de partículas por *Ostwald Ripening*.

Outro mecanismo proposto para elucidar o crescimento de partículas foi o da coalescência orientada (*Oriented Attachment*). O conceito envolvido nesse processo consiste no crescimento das partículas pelo alinhamento cristalográfico e coalescência de partículas vizinhas, pela eliminação da interface comum entre partículas [100-104], como ilustrado na Figura 22.

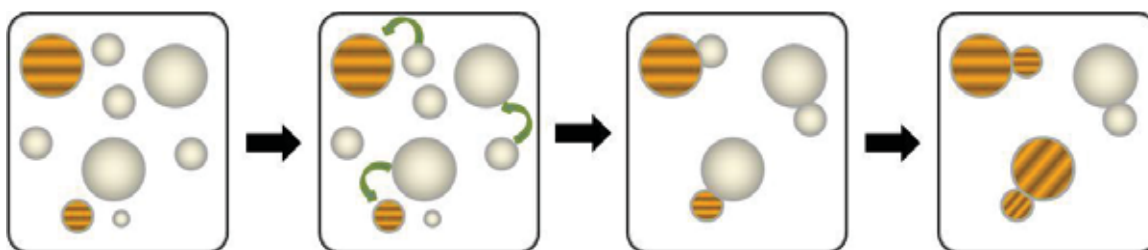


Figura 22: Modelo de crescimento de partículas por *Oriented Attachment*.

A força motriz para esse processo é evidentemente a redução da energia superficial e de contorno de grão do material em questão. Pela natureza localizada do mecanismo de *Oriented Attachment*, o processo leva, frequentemente, à formação de partículas ou estruturas com morfologias irregulares, não esperadas nos mecanismos clássicos.

Deste modo, acredita-se que para uma maior efetividade do mecanismo, principalmente para o PMO sintetizado à temperatura ambiente pelo método de coprecipitação, o sistema necessite de energia para que o mecanismo ocorra favorecendo o crescimento orientado em uma forma cristalográfica definida. Assim, o método hidrotérmico foi aplicado para as sínteses seguintes.

A Figura (21 a-d) ilustra os pós de molibdato de chumbo que foram processados no sistema hidrotérmico por diferentes temperaturas por 10 minutos.

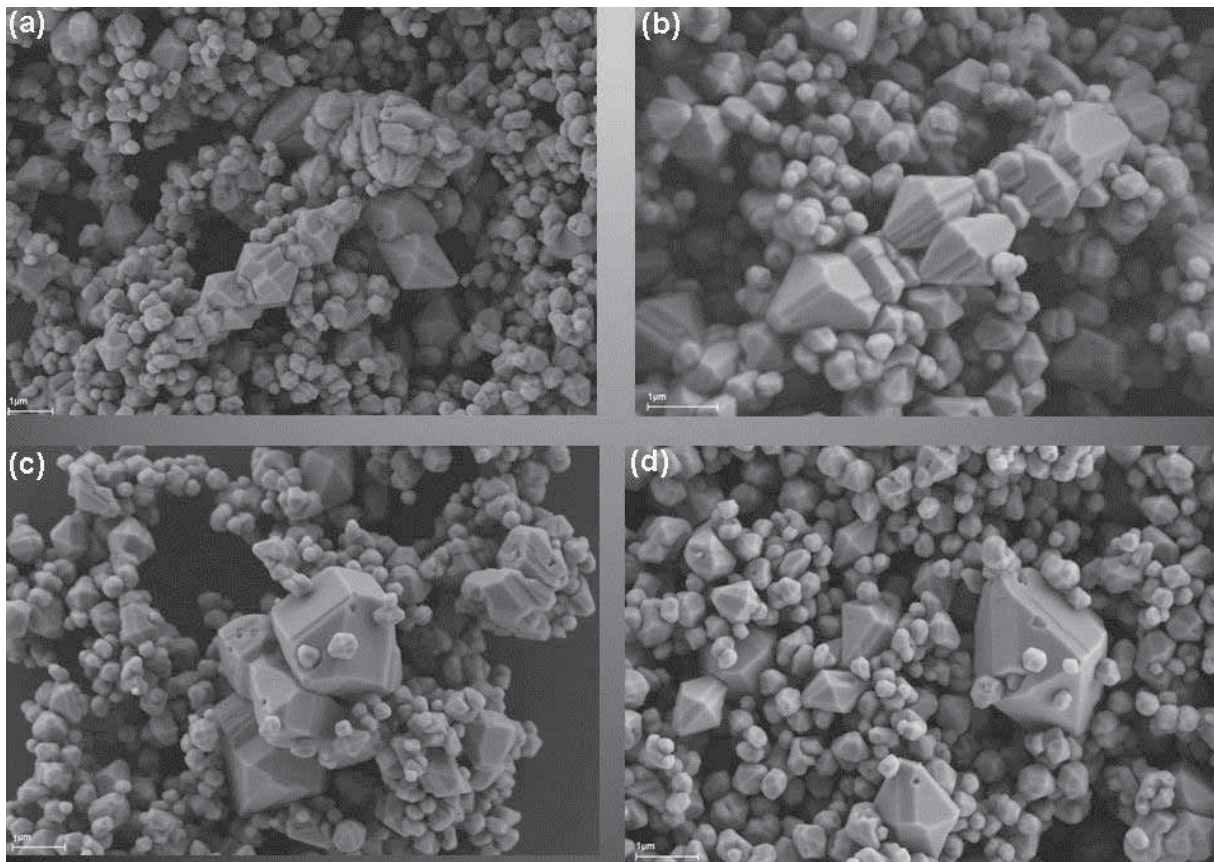


Figura 23: Micrografias dos micros octaedros de PbMoO_4 processados no sistema hidrotérmico por 10 minutos em que: (a) 60 °C, (b) 80 °C, (c) 100 °C e (d) 120 °C.

Foi observado para os pós de molibdato de chumbo processados no sistema hidrotérmico, em diferentes temperaturas que, no início do processo (Figura 23(a)), houve o crescimento das partículas por intermédio de uma auto-organização dos micros cristais adjacentes, em uma orientação cristalográfica similar (*Oriented Attachment*), sendo seguido por um mecanismo de *Ostwald Ripening*. Este mecanismo favoreceu a aglomeração entre as micropartículas, e auto-organização dos micro octaedros. Assim com o aumento da temperatura (Figura 23(b)) esse comportamento pode ser analisado pelo aumento do número de grandes micro octaedros e com o aumento sucessivo na temperatura Figura 23 (c) e Figura 23 (d). Este processo de auto organização e

aglomeração das partículas prevaleceu até o fim da reação. Pode-se também observar que o mecanismo *Ostwald Ripening* contribui para o crescimento de várias micro partículas, tendo como resultado um mecanismo *Oriented Attachment* imperfeito entre os micro-octaedros como também na formação de defeitos superficiais em suas faces.

A literatura descreve que esses tipos de morfologias formadas pelo processo *Oriented Attachment* vêm sendo comumente observados para materiais com a estrutura cristalina tipo Scheelita, composta por íons de Pb^{2+} [105] e outros diferentes íons (Ca^{2+} , Ba^{2+} e Sr^{2+}) [106-107]. Esse comportamento pode originar-se devido ao caráter da ligação covalente de Pb-O, considerando que, para as ligações Y-O (Y=Ca,Ba,Sr), o caráter iônico torna-se mais aparente, sendo que, desta forma essas ligações apresentam caráter radial e direcional, respectivamente. Como consequência do processo dessas ligações químicas, a morfologia dos materiais com estrutura do tipo scheelita composta por íons de Pb^{2+} , tende a ter um alinhamento por uma face, envolvendo a fusão cristalográfica entre algumas faces com elevada energia superficial, produzindo-se uma morfologia estendida[108].

A Figura (24 (a-d)) ilustra os pós de molibdato de chumbo sintetizados pelo método de coprecipitação e processados por intermédio do método hidrotérmico em diferentes temperaturas por 10 minutos com adição de acetilacetona.

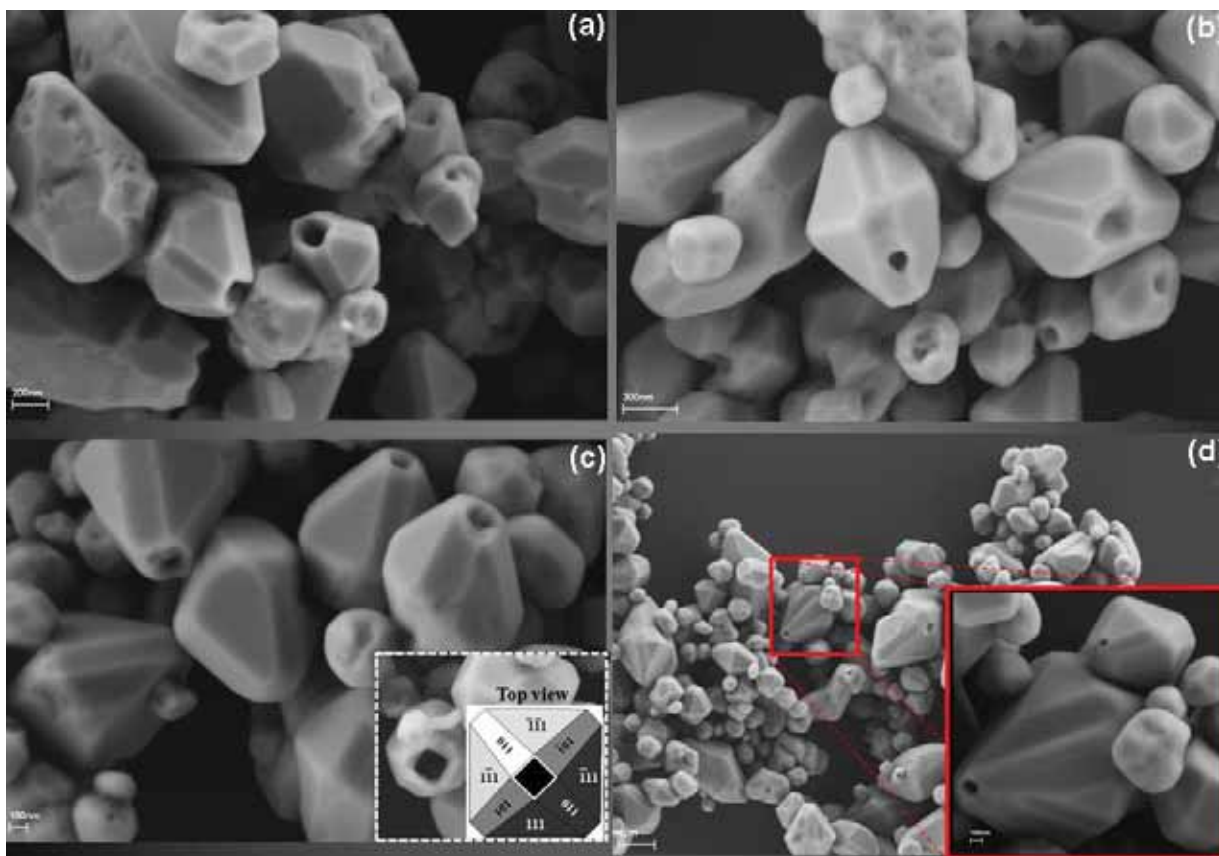


Figura 24: Imagens dos micros octaedros de PbMoO_4 processados no sistema hidrotérmico por 10 minutos com acetilacetona onde: (a) 60 °C, (b) 80 °C, (c) 100 °C e (d) 120 °C.

Observa-se, que a presença do surfactante acetilacetona tem uma influência significativa sobre a morfologia dos pós de molibdatos de chumbo, quando em comparação com o PbMoO_4 processado em diferentes temperaturas, sem adição de surfactantes .

Em princípio, existem poucos trabalhos na literatura, que relatam a utilização da acetilacetona como surfactante ou um agente quelante para formar ligações com íons metálicos [109, 110], seu uso na estabilização de nano partículas de óxido de zinco em

água como agente funcionalizante [111], solvente para sínteses solvotérmicas de dióxido de zinco esférico [112] e como modificador para filmes finos de perovskita [113].

Nas Figuras 24 (a) e (b), para os pós de molibdato de chumbo sintetizados a 60 °C e 80 °C, respectivamente, nota-se que os micro octaedros apresentam um início de faces definidas, que vêm a definir a morfologia do material. Este efeito é observado na Figura 24 (c), havendo uma homogeneidade de largura entre os micro octaedros que bem definem a superfície morfológica do material, e que também, devido à presença de acetilacetona durante o tratamento hidrotérmico, os micro octaedros exibem uma interessante morfologia onde o crescimento do plano cristalográfico (001) não é favorecido na presença do surfactante, quando comparado com outros trabalhos [82]. Deve-se ressaltar que essa característica já ocorre nos pós com menores temperaturas. Inserido na Figura 24(c), tem-se a micrografia do PbMoO_4 com os planos cristalográficos modelados através do programa JCrystalSoft (Cristal Shape Editor) [114]. Para os pós de molibdato de chumbo processados por 10 minutos a 120 ° C Figura 24 (d) foi possível identificar a característica de ausência do plano cristalográfico (001), em que foi destacado (retângulo vermelho) com sua respectiva ampliação na imagem ao lado.

Deste modo, acredita-se que devido à formação de um complexo entre os íons de chumbo e acetilacetona durante o processo hidrotérmico temos o não favorecimento do crescimento do plano cristalográfico (001).

A Figura 25 (a-d) mostra os pós de molibdato de chumbo sintetizados pelo método de coprecipitação e processados por intermédio do método hidrotérmico em diferentes temperaturas por 10 minutos com adição de polivinilpirrolidona.

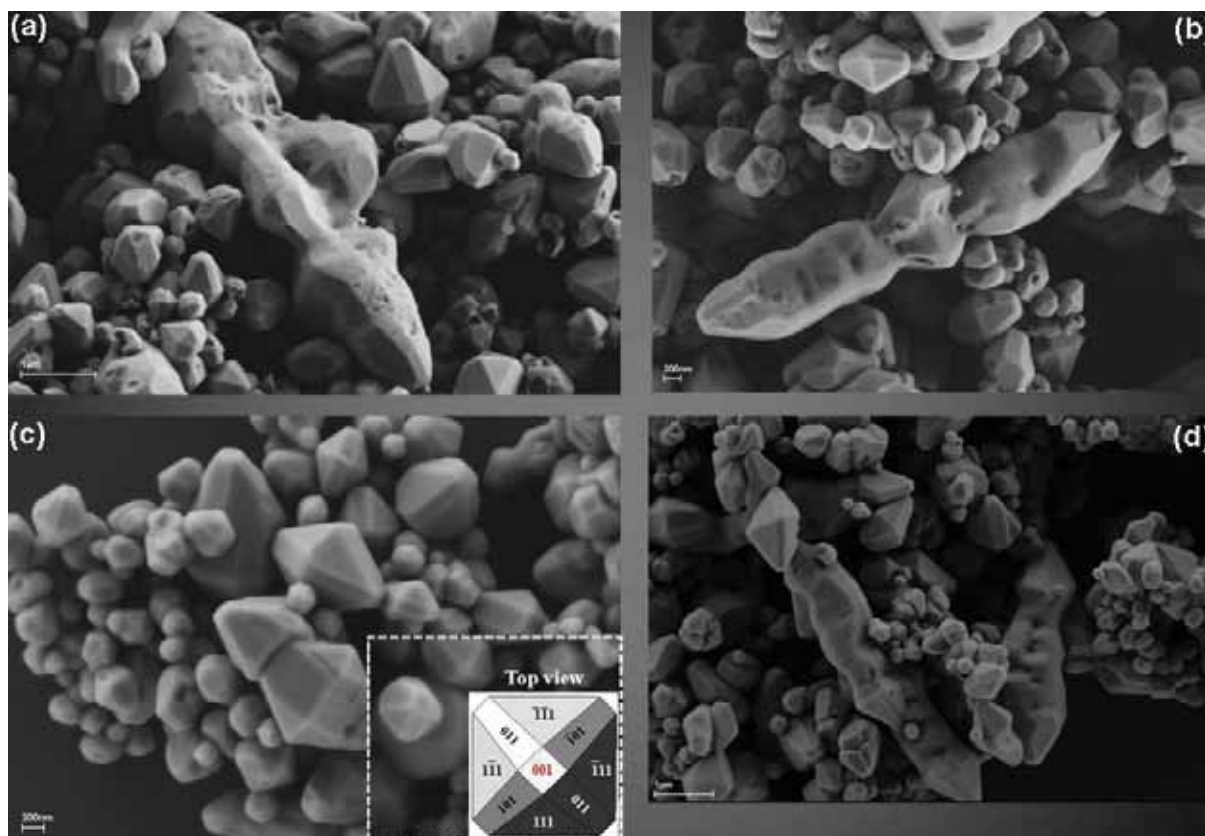


Figura 25: Imagens dos micros octaedros de PbMoO_4 processados no sistema hidrotérmico por 10 minutos com polivinilpirrolidona onde: (a) 60 °C, (b) 80 °C, (c) 100 °C e (d) 120 °C.

Os pós de molibdato de chumbo processados por intermédio do processo hidrotérmico com polivinilpirrolidona apresentam características comuns em todas as temperaturas de síntese Figura 25 (a-d), pois é possível notar que nessas condições, temos o surgimento de defeitos na superfície das faces dos micro octaedros, assim como o processo de coalescência do material. Esse processo contribui para o crescimento de vários micro octaedros, sobre o efeito de um mecanismo de orientação cristalográfica (*Oriented Attachment*) [115,116] entre as partículas, em que o

crescimento do cristal ao longo do plano [001] sobressai em relação à direção [100]. [89, 50]

Deste modo, acreditamos que o uso do surfactante polivinilpirrolidona durante a síntese do molibdato de chumbo favorece o surgimento de um mecanismo de crescimento orientado, quando comparado com os pós de molibdato de chumbo em que os mesmos foram processados com acetilacetona por intermédio do processo hidrotérmico. No entanto, o tamanho das partículas de PbMoO_4 com polivinilpirrolidona é inferior ao PbMoO_4 com acetilacetona. Esta diferença no tamanho das partículas sugere que as moléculas de polivinilpirrolidona são adsorvidas por toda a superfície do PbMoO_4 durante a reação fazendo com que ocorra uma nucleação e um crescimento controlável de partículas, tendo como consequência um tamanho menor das partículas.

Nota-se também que o crescimento orientado para o PbMoO_4 com acetilacetona não é tão intenso em relação ao PbMoO_4 com polivinilpirrolidona, e também o complexo acetilacetonato de chumbo não favorece o surgimento do plano cristalográfico (001).

4.7) Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Figura 26 (a,b) ilustra a MET, (microscopias eletrônica de transmissão) com baixa magnificação dos micro cristais de PbMoO_4 processados em 100 °C por 10 min pelo método hidrotérmico com polivinilpirrolidona.

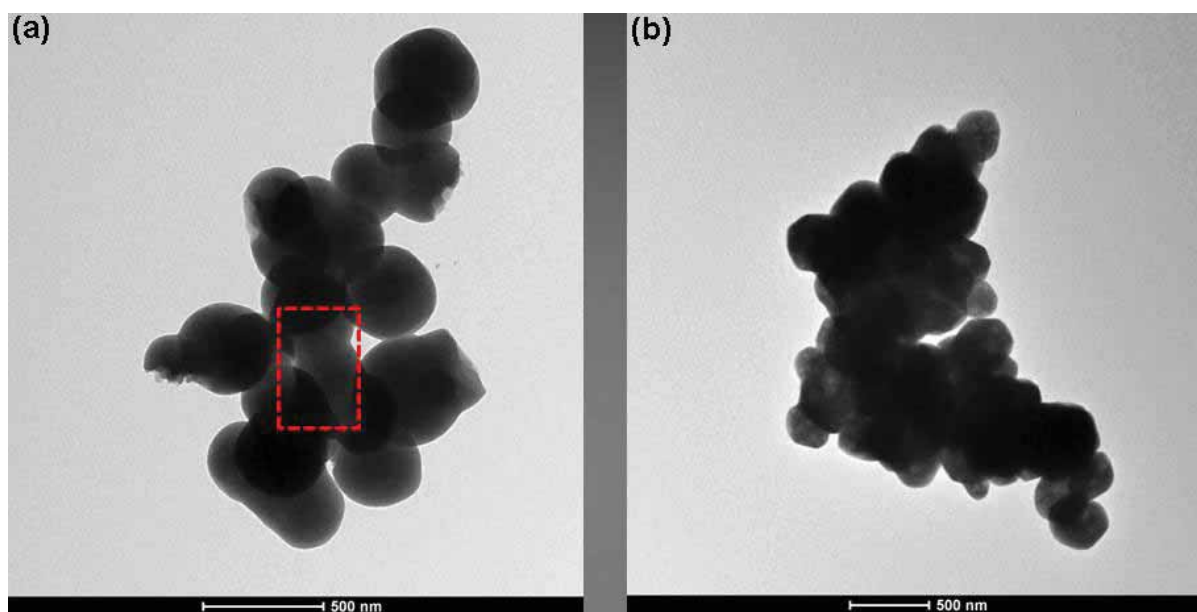


Figura 26: (a,b) Micrografias com baixa magnificação dos micro cristais de PbMoO_4 processados em 100°C por 10 min com polivinilpirrolidona em que (a) temos crescimento em uma direção cristalográfica preferencial (retângulo vermelho) e (b) aglomeração de partículas

Nas micrografias da Figura 26 (a, b), é verificada a presença de regiões claras e escuras. As regiões claras correspondem aos micro octaedros individuais, com baixa densidade atômica, já nas regiões escuras temos a indicação de regiões com aglomeração de partículas. Todavia, nesta mesma temperatura de síntese (100°C), pode-se observar por intermédio das micrografias de MEV-FEG (Figura 25) também o mecanismo de crescimento *Oriented Attachment*. A Figura 26 (a) ilustra a junção de dois micro octaedros (retângulo vermelho), em que o crescimento em uma direção cristalográfica preferencial é favorecido, como suposto pelo modelo de crescimento cristalográfico (Figura 22).

As Figuras 27 (c, d), ilustram as micrografias feitas em MET-HR obtidas, do micro octaedro de PbMoO_4 processados em 100 °C por 10 min pelo método hidrotérmico com polivinilpirrolidona.

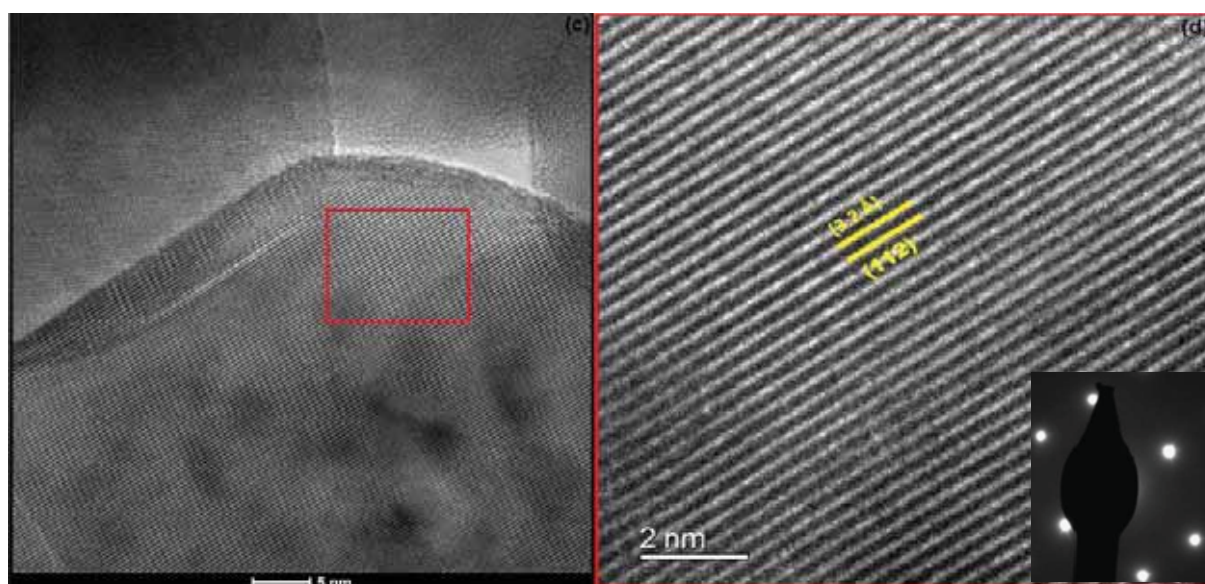


Figura 27: Micrografias de MET com alta magnificação dos micros cristais de molibdato de chumbo processados em 100 °C por 10 min com polivinilpirrolidona.

Foi possível identificar por intermédio da microscopia feita da área selecionada pelo (retângulo vermelho) que a mesma corresponde ao plano (112) com espaçamento interplanar de 3,2 Å. são observados os padrões de difração de elétrons que confirmam que estas morfologias apresentam uma única fase com estrutura tetragonal (inserção na Figura 27(d)).

Também foram feitas micrografias para os pós de molibdato de chumbo processados em 100 °C por 10 min pelo método hidrotérmico com acetilacetona, em que na Figura 28 (e), temos uma imagem em baixa magnificação para o pó de PbMoO_4 , sendo que em princípio o contraste escuro apresentado na imagem significa, que estes tipos de cristais são completamente rígidos e densos. A presença de micro cristais com

diferentes tamanhos e natureza aglomerada também pode ser observado na Figura 28(e).

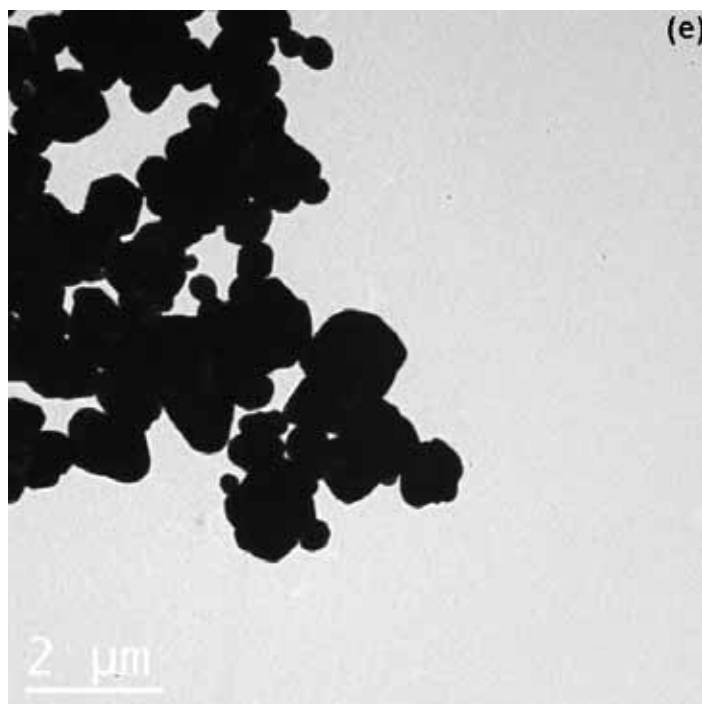


Figura 28: Micrografia com baixa magnificação dos micro cristais de molibdato de chumbo processados em 100 °C por 10 minutos com acetilacetona;

Também pode ser constatado, por intermédio da microscopia eletrônica de transmissão para os micro octaedros de PbMoO_4 processados pelo método hidrotérmico, a inibição do plano cristalográfico [001], em que pode ser observado nas Figuras 29 (f,g), sendo que é possível notar a região em que deveria aparecer o plano em questão. A anisotropia presente para o crescimento do material pode estar relacionada com diferentes energias de superfície em cada face do cristal e também a ligações interatômicas que correspondem à tendência desse material de crescer sem o plano cristalográfico [001]. Inseridos na Figura 29 (g) encontram-se os padrões de

difração de elétrons por área selecionada apresentando pontos isolados em que estas distâncias denotam um padrão característico da estrutura scheelita.

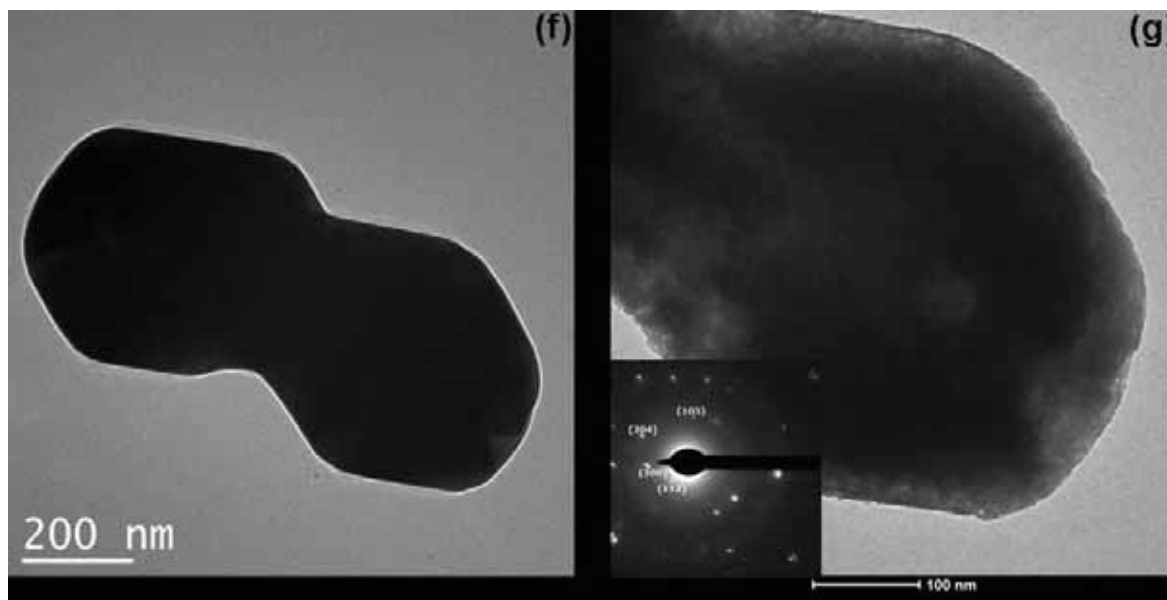


Figura 29: (f) Micrografia de um micro cristal de PbMoO_4 processado por 10 minutos assistido pelo método hidrotérmico com acetilacetona e em (g) sua ampliação juntamente com os seus padrões de difração de elétrons por área selecionada (SAED) característicos para a estrutura scheelita.

4.8) Mecanismo de crescimento para os micro octaedros do molibdato de chumbo

A Figura 30 ilustra um possível mecanismo de crescimento, pelo efeito de diferentes surfactantes, na forma dos micro octaedros e também sobre o crescimento do tamanho de partícula para os pós de molibdatado de chumbo com acetilacetona e polivinilpirrolidona sintetizados, em diferentes temperaturas, por 10 minutos pelo processo hidrotérmico. O mecanismo de crescimento é sugerido com base nas observações das micrografias de FEG-SEM obtidas neste trabalho.

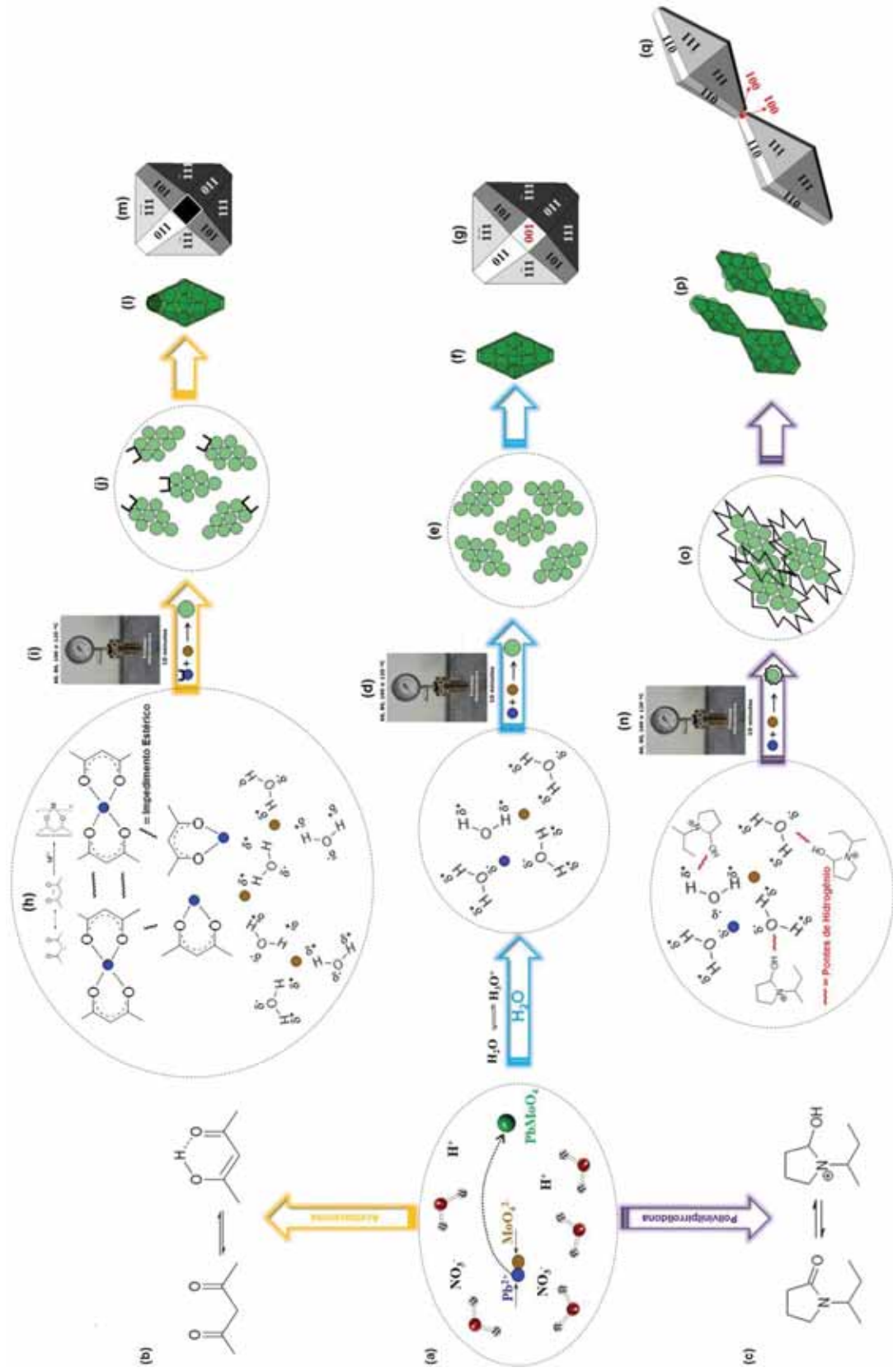


Figura 30: Representação esquemática de todos os estágios envolvidos de síntese e processo de crescimento dos micros cristais octaedros do PbMoO_4 processados no sistema hidrotérmico.

No mecanismo central (Figura 30 (a)), temos as energias livres de solvatação relacionadas com as moléculas de água que provocam uma rápida dissociação dos sais em solução, de modo que os íons Pb^{2+} e $[\text{MoO}_4]^{-2}$ são rapidamente solvatados por estas moléculas. As cargas parciais negativas pertencentes às moléculas de água atraem eletrostaticamente, os íons Pb_2^+ , enquanto as suas cargas parciais positivas interagem com os íons $[\text{MoO}_4]^{-2}$ [117].

No caso da acetilacetona (surfactante não iônico), ela apresenta em solventes orgânicos apolares ou puros, um equilíbrio ceto-enólico, em que a forma dicetônica se encontra em equilíbrio com uma forma enólica cíclica (Figura 30 (b)). Pode-se considerar esta forma como um complexo em que o próton toma o lugar do íon metálico. Além deste surfactante, também foi utilizado na síntese química um polímero não iônico conhecido como polivinilpirrolidona. Este polímero é facilmente dissolvido em água, é formado por inúmeros N- monômeros de vinilpirrolidona (Figura 30 (c)).

Em princípio, durante o processamento realizado a (60 °C, 80°C, 100 °C e 120 °C) por 10 minutos no interior do reator hidrotérmico (Figura 30 (d)), este ambiente fechado, promove as condições termodinâmicas para a quebra da camada de solvatação aquosa, que favorece a atração eletrostática entre o Pb^{2+} e os íons $[\text{MoO}_4]^{-2}$ por um processo de nucleação com a formação do primeiro núcleo ou precipitado do $\text{PbMoO}_4(\text{s})$ (Figura 30 (e,f)). Quando as moléculas de água são utilizadas como solvente, as ligações de hidrogênio (altamente polar) são capazes de produzir duas regiões positivas ($\text{H } \delta^+$), e uma região negativa ($\text{O } \delta^-$) devido à polarização da água. Sendo que elas podem vir a interagir fortemente com outras duas moléculas de água próximas. Em outro caso, envolvendo também a água, os átomos de oxigênio ($\text{O } \delta^-$)

(que possuem dois pares de elétrons livres) de cada molécula de água, têm a capacidade de formar ligações de hidrogênio ou interagir com os átomos de H ligados a outras moléculas de água [118] (Figura 30 (a)). Há certo número de átomos de hidrogênio ($H \delta^+$) e de pares de elétrons, sozinhos, dentro de um sistema líquido, de modo que cada um deles pode ser envolvido por ligações de hidrogênio [119]. Após o início da nucleação, o processo hidrotérmico intensifica a frequência de colisões efetivas envolvendo as nano partículas anisotrópicas em suspensão, produzindo uma agregação mútua entre elas. Este processo de automontagem (self-assembly) pode ocorrer de forma espontânea e / ou das condições hidrotérmicas (Figura 30 (e)), em que vários nano cristais são agregados num mesmo plano cristalográfico ou em um diferente, assim podendo, deste modo, conduzir a uma agregação orientada, que pode ser para o meso ou nano cristal [120,121]. Teoricamente, após se ter um choque efetivo, se as nano partículas compartilharem de uma mesma orientação cristalográfica, elas poderão permanecer ligadas de forma irreversível (Figura. 30 (e)). Além disso, as nano partículas podem estar rodeadas por moléculas de água, que tendem a alterar ou direcionar o crescimento dos micro-cristais (Fig. 30(f)). Após o processo de aglomeração (montagens desordenadas), provavelmente ocorreu a coalescência das nano partículas por Ostwald ripening [122], que resultaram em uma morfologia irregular que aparece em forma de octaedros para os microcristais do $PbMoO_4$ (Figura 30 (g)).

Quando a acetilacetona é adicionada no meio reacional (H_2O), apresenta comportamento ácido. O ânion resultante desta ionização, acetilacetato (acac) pode atuar como ligante de íons metálicos. A ligação do acetilacetato ao metal (Pb^{+2}) ocorre através dos dois átomos de oxigênio, dando assim origem a um quelato estável

de seis membros (Figura 30 (h)). Os quelatos de seis membros formados entre a acetilacetona e um íon metálico (Pb^{+2}) apresentam um caráter fracamente aromático, visto que possuem seis elétrons π . Dependendo do íon metálico, podem coordenar duas ou três moléculas de acetilacetona, resultando complexos com estequiometria ($\text{metal}(\text{acac})_2$) ou ($\text{metal}(\text{acac})_3$). Os complexos do primeiro tipo podem apresentar geometria planar quadrada ou piramidal quadrada. Os complexos do segundo tipo apresentam geometria octaédrica. Na literatura encontra-se que a acetilacetona é utilizada como reagente, a fim de se, controlar a taxa de hidrólise, condensação de alcóxidos e consequentemente as taxas de nucleação e crescimento de óxidos [112].

Deste modo acredita-se que a acetilacetona contribuiu de forma significativa para a evolução da morfologia quando a mesma foi utilizada para a síntese dos pós de PbMoO_4 . Devido à rápida nucleação e ao curto tempo de processamento (Figura 30 (i)), ao qual o sistema PbMoO_4 foi submetido por intermédio do processo hidrotérmico, acredita-se que houve uma inativação através de uma camada de surfactante não iônico que é o caso do acetilacetonato na estrutura, (Figura 30 (j)) que, por sua vez, favoreceu a inibição do plano cristalográfico específico [001] (Figura 30 (l)) no momento da nucleação e formação dos micro octaedros de PbMoO_4 (Figura 30 (m)).

No caso do surfactante não iônico polivinilpirrolidona, ele apresenta certo grau de viscosidade, que acaba desempenhando o papel de diminuir a interação espontânea entre os íons Pb^{+2} e $[\text{MoO}_4]^{-2}$, mesmo estando nas condições de processamento de 10 minutos por diferentes temperaturas (60 °C, 80 °C, 100 °C e 120°C) assistido pelo método hidrotérmico (Figura 30 (n)). Acredita-se que, como consequência deste processo, temos uma lenta velocidade de formação (nucleação) e de agregação dos

microcristais, que promovem a formação do mecanismo de crescimento dos micro octaedros (Figura 30 (o)), em que observa-se o surgimento do processo de coalescência do material, (Figura 30 (p)), que contribui para o crescimento de vários micro octaedros, (Figura 30 (q)), sobre o efeito de um mecanismo de orientação cristalográfica (*Oriented Attachment*).

4.9) Propriedades fotocatalíticas do molibdato de chumbo

Os pós de molibdato de chumbo sintetizados neste trabalho foram submetidos a testes de fotocátalise para que suas propriedades fossem avaliadas utilizando o corante rodamina B sobre iluminação ultravioleta (UV), em que foi medida a taxa de degradação do mesmo em relação ao tempo de exposição à luz. As medidas foram realizadas para os pós de PbMoO_4 , assistidos pelo método hidrotémico por 10 minutos (com e sem surfactantes) em diferentes temperaturas.

Para os testes fotocatalíticos, a fase inicial é muito importante para aperfeiçoar a fotocátalise heterogênea, que é uma técnica extremamente versátil para a degradação de contaminantes orgânicos. Neste processo, antes da luz ultravioleta atingir a fase líquida contendo a rodamina B (RhB) com os cristais de PbMoO_4 , é necessário uma boa dispersão para o sistema.

Deste modo quando adicionou-se os 50 miligramas do catalisador, o PbMoO_4 processado por 10 minutos por intermédio do método hidrotémico em diferentes temperaturas com e sem surfactantes à solução de Rodamina B (RhB) que, em seguida, é levada ao ultrassom durante 10 minutos, para passar pelo processo de

dispersão, acredita-se ser este o passo fundamental para que se adquira um perfeito equilíbrio de adsorção e dessorção no sistema. Em seguida é ilustrada na Figura 31 a caixa de fotocatalise em que foi mantida a solução em agitação durante 5 minutos, ressaltando que a mesma se encontra sem nenhuma luz no interior da caixa, e ao passar dos 5 minutos a primeira alíquota de 3 ml foi coletada.

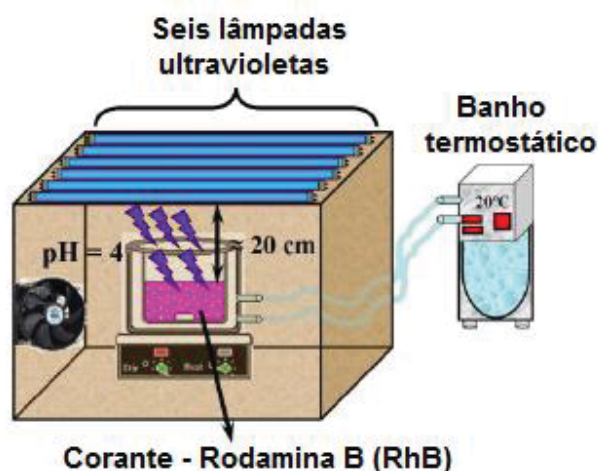


Figura 31: Caixa de fotocatalise utilizada nas degradações do corante rodamina B, com o PbMoO_4 como catalisador.

Durante todas as fases, a solução de RhB foi mantida a 20°C por meio de um banho termostático. Após este procedimento as seis luzes ultravioletas foram acionadas para o início da fotocatalise. A partir do momento que o sistema passa pelo processo de irradiação ultravioleta, ocorre a excitação dos cristais de PbMoO_4 , acarretando na absorção das moléculas da rodamina B nas superfícies dos cristais. As figuras a seguir, apresentam o progresso da degradação fotocatalítica do corante rodamina B (RhB) sobre a iluminação ultra violeta (UV), em que os microcristais de PbMoO_4 processados em diferentes condições, são empregados. Em que (Figura 32(a-d)), o

PMO sem surfactante (Figura 33 (a-d)) o PMO com acetilacetona, e na (Figura 34 (a-d)) PMO com polivinilpirrolidona.

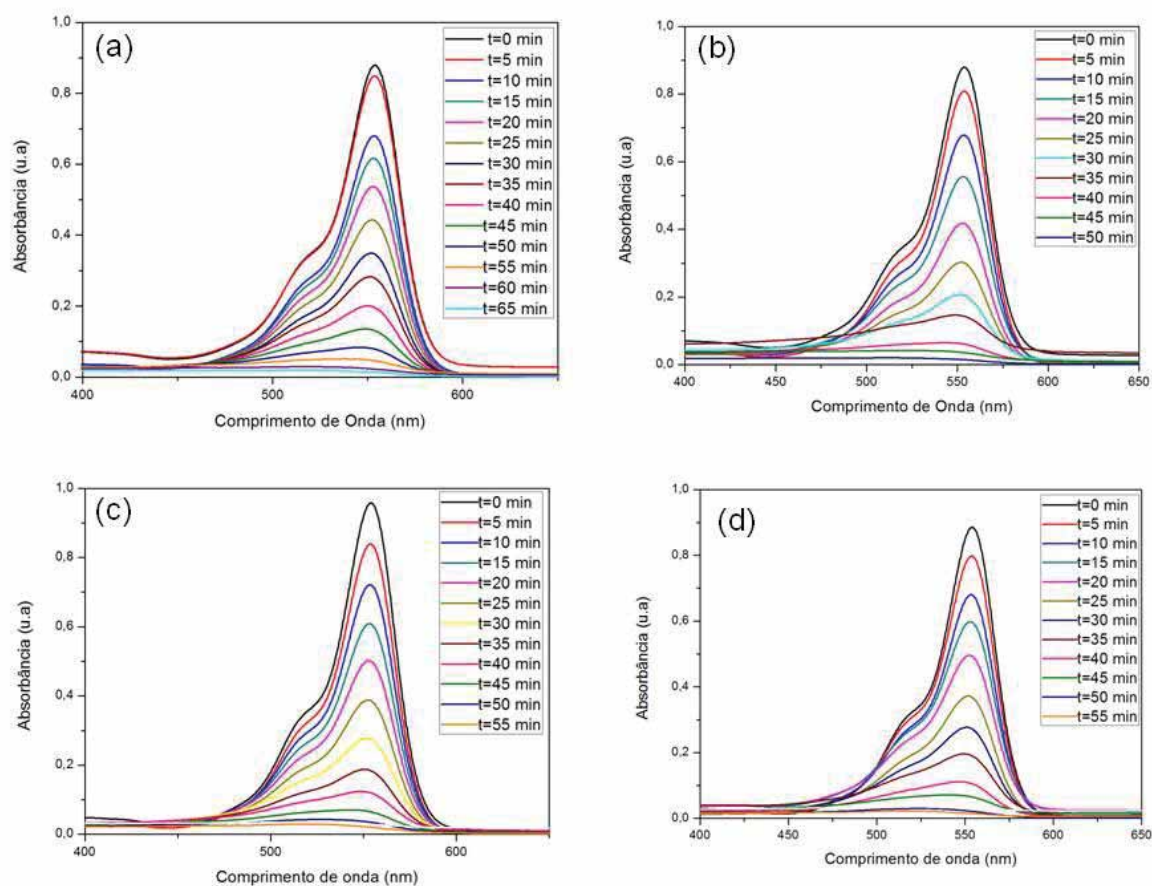


Figura 32:(a-d) evolução do progresso de degradação fotocatalítica do corante rodamina B (RhB) para os pós de PbMoO_4 sem surfactante assistidos pelo método hidrotérmico onde: (a) 60 °C, (b) 80 °C, (c) 100 °C e (d) 120 °C).

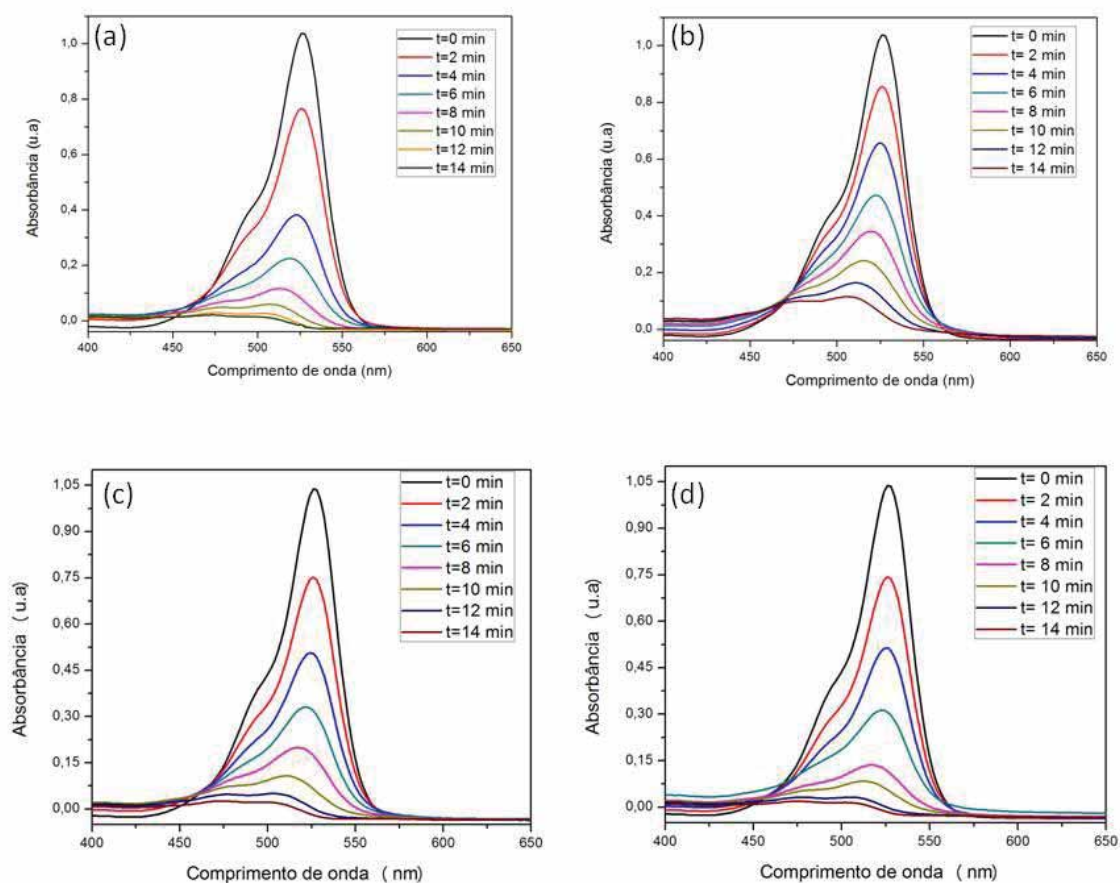


Figura 33: (a-d) evolução do progresso de degradação fotocatalítica do corante rodamina B (RhB) para os pós de PbMoO_4 com acetilacetona assistidos pelo método hidrotérmico onde: (a) 60 °C, (b) 80 °C, (c) 100 °C e (d) 120 °C).

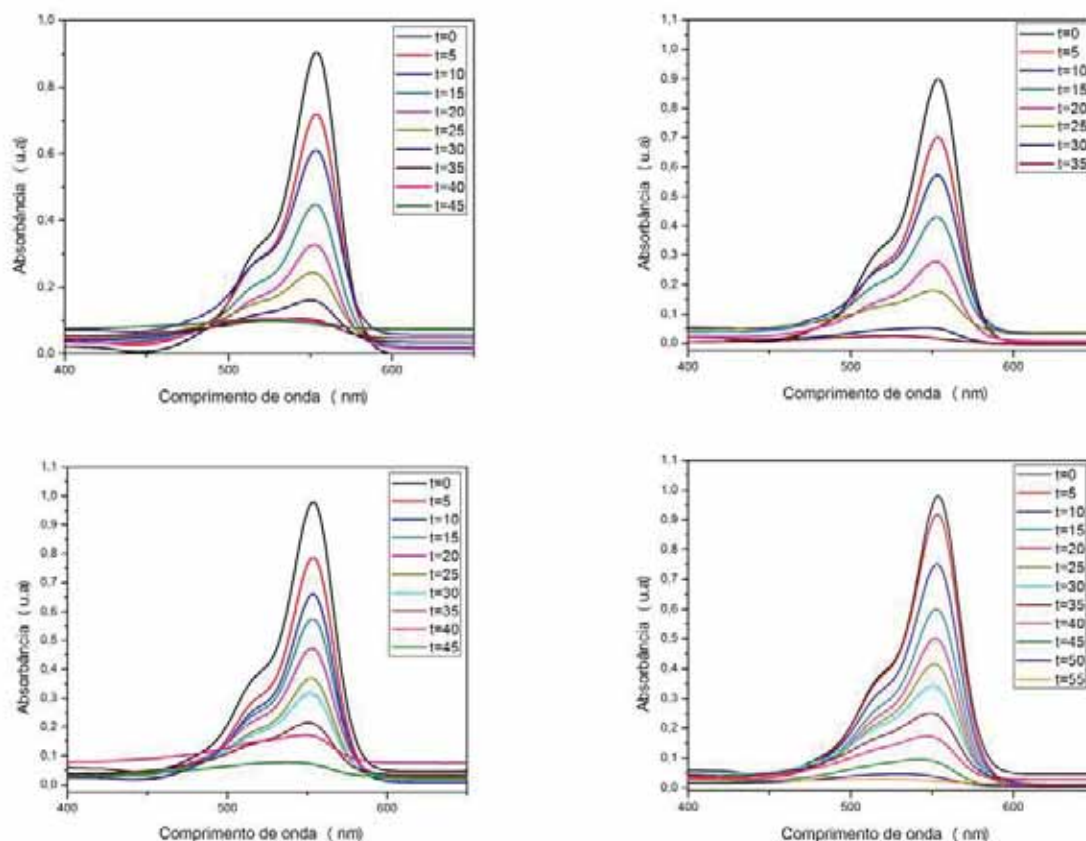


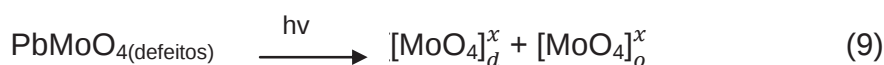
Figura 34: (a-d) evolução do progresso de degradação fotocatalítica do corante rodamina B (RhB) para os pós de PbMoO_4 com polivinilpirrolidona assistidos pelo método hidrotérmico onde: (a) 60 °C, (b) 80 °C, (c) 100 °C e (d) 120 °C.

Todas as Figuras revelaram uma redução significativa do espectro de absorção máxima de rodamina B (RhB) durante o processo de fotodegradação. Antes da irradiação, a (N,N,N', N' - tetraetil rodamina - RhB) apresenta uma banda com o máximo de absorção em 554 nm. A descoloração do corante RhB ocorre devido a um ataque oxidativo por uma das espécies de oxigênio ativo no grupo N-etílico. [123]. Nenhum deslocamento na absorção máxima foi verificado no espectro, o que sugere que não há

a formação de produtos secundários durante o processo de fotodegradação, tais como: N,N,N' trietil rodamina ($\lambda = 539 \text{ nm}$), a N,N dietil rodamina ($\lambda = 522 \text{ nm}$), a N-etil rodamina ($\lambda = 510 \text{ nm}$) e a Rodamina ($\lambda = 498 \text{ nm}$) [124]. Deste modo, acredita-se que uma elevada porcentagem de RhB foi destruída ou fotodegradada sob iluminação com luz UV para todos os sistemas testados com os diferentes pós de PbMoO_4 utilizados. Os resultados indicam que o PbMoO_4 tem uma eficiência elevada para a degradação de RhB em relação a outras scheelitas, por exemplo: PbMoO_4 , SrMoO_4 , SrWO_4 , CdMoO_4 , PbWO_4 , e CdWO_4 . [125,126,127,128–130]. De acordo com a literatura [131] a baixa taxa de recombinação entre elétrons e buracos foto gerada sobre a superfície do cristal é o fator-chave para uma boa propriedade fotocatalítica. Assim os buracos ($h^\bullet$) gerado pelos clusters distorcidos $[\text{PbO}_8]$ e $[\text{MoO}_4]$ podem fornecer condições favoráveis para os eventos de recombinação, elétron (e^-) e buraco ($h^\bullet$).

Neste trabalho, um modelo baseado em “clusters” visa explicar a atividade fotocatalítica dos microcristais de PbMoO_4 através da foto oxidação da RhB. Inicialmente, assume-se que antes da luz ultravioleta, atingir o sistema e excitá-lo, o catalisador PbMoO_4 tem a capacidade de gerar os pares elétrons-buracos $e^-h^\bullet$.

Este fenômeno é causado pela existência de distorções nos “clusters” $[\text{MoO}_4]_d / [\text{PbO}_8]_d$ (defeitos intrínsecos) na estrutura tetragonal do tipo scheelita. Estes defeitos são capazes de polarizar a rede e levar para as transições eletrônicas entre $[\text{MoO}_4]_d^x / [\text{PbO}_8]_d^x$ (clusters desordenados) e $[\text{MoO}_4]_o^x / [\text{PbO}_8]_o^x$ (clusters ordenados). Quando a luz UV é absorvida pelos cristais, os processos a seguir podem ocorrer:



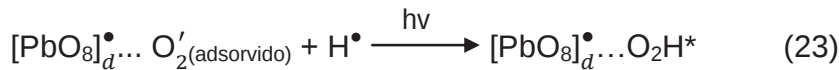
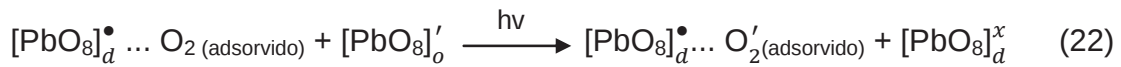
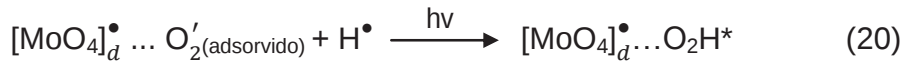
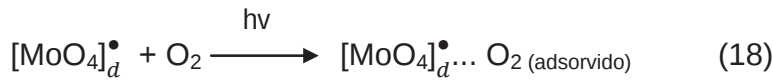
Onde $[\text{MoO}_4]_d^\bullet$ são clusters distorcidos localizados nos níveis intermediários de energia perto da banda de valência (VB) e $[\text{MoO}_4]_o'$ são clusters ordenados situados nos níveis intermediários de energia abaixo da banda de condução. Além disso, o corante RhB também é excitado pela luz UV, tal como mostrado na equação:



Na sequência, a luz UV ($\lambda = 254$ nm aproximadamente 4,88 eV) promove a excitação dos elétrons de banda de valência para a banda de condução, assim resultando na transferência eletrônica dentro dos níveis intermediários de energia. Durante os processos de foto oxidação, as espécies que são geradas como os clusters, $[\text{MoO}_4]_d^\bullet$ e $[\text{PbO}_8]_d^\bullet$ interagem com o corante e as moléculas de água, como mostrado nas equações:



Por outro lado, os clusters $[\text{MoO}_4]_d^\bullet$ / $[\text{PbO}_8]_d^\bullet$ têm a tendência de reagir com o $\text{H}^\bullet$ para formar o hidrogênio H , enquanto os clusters ordenados $[\text{MoO}_4]_o'$ e $[\text{PbO}_8]_o'$ interagem com as moléculas de oxigênio (O_2) na solução aquosa, que é mostrado nas equações:



Estes ciclos continuam ocorrendo enquanto o sistema é exposto à luz UV com a formação de radicais OH^* e O_2H^* .

Finalmente, depois de vários ciclos de foto oxidação, a degradação do corante RhB pelas espécies oxidantes formadas podem ser expressas pelas equações após a iluminação ultra violeta:



onde COI = compostos orgânicos incolores

Com base nos mecanismos fotocatalíticos, assume-se que os defeitos na superfície do cristal e estrutura eletrônica dos clusters distorcidos $[\text{MoO}_4]_d^\bullet$ e $[\text{PbO}_8]_d^\bullet$ e ordenados $[\text{MoO}_4]_o'$ e $[\text{PbO}_8]_o'$ desempenham um papel importante na produção dos radicais $\text{OH}^\bullet$ e $\text{O}_2\text{H}^\bullet$ que são as principais espécies oxidantes para a degradação do corante RhB em solução aquosa. A seguir a Figura 35 apresenta o mecanismo proposto para a fotodegradação do corante rodamina B através dos cristais de molibdato de chumbo assistidos pelo método hidrotérmico por 10 minutos sem a presença de surfactante e com a presença dos surfactantes acetilacetona e polivinilpirrolidona:

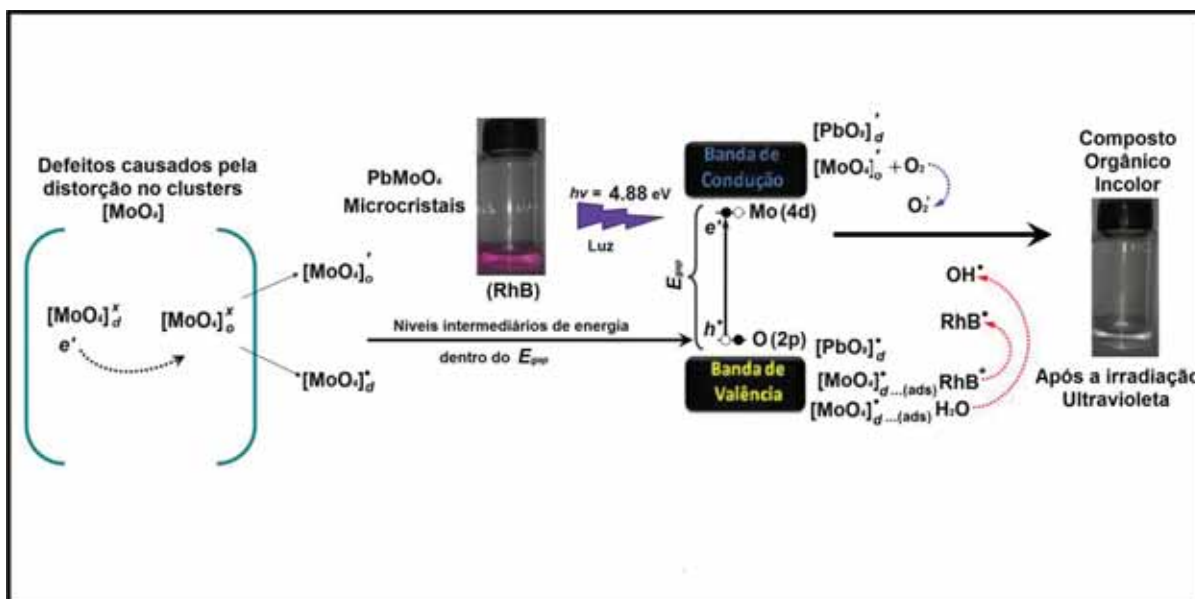


Figura 35: Proposta do mecanismo da reação fotocatalítica para a degradação do corante Rodamina B (RhB) pelos cristais de PbMoO_4 utilizados como fotocatalisadores.

As figuras 36 (a-c) ilustram os melhores tempos de degradação para o molibdato de chumbo que são: 14 minutos para o molibdato de chumbo com acetilacetona assistido pelo método hidrotérmico por 10 minutos a 60°C , 35 minutos para o PbMoO_4 com polivinilpirrolidona a 80°C e 50 min para o PbMoO_4 sem surfactante assistido pelo método hidrotérmico por 10 minutos a 80°C , sobre iluminação ultravioleta, onde a rodamina B (RhB) foi completamente degradada. Com base nos resultados obtidos através da cinética de degradação fotocatalítica da rodamina B (RhB) e pela razão (C_n/C_0) em que C_0 é a concentração inicial (0 min) de RhB na solução aquosa e C_n é a concentração de RhB na solução aquosa por diferentes tempos (n (min) = 2, 4, 6, 8, 10...), observou-se que os cristais de PbMoO_4 têm uma elevada percentagem para a degradação do corante rodamina B (RhB) após 7 minutos para o PbMoO_4 com acetilacetona a 60°C , 17,5 minutos para o PbMoO_4 com polivinilpirrolidona a 80°C e 25 minutos para o PbMoO_4 sem surfactante a 80°C sob iluminação ultravioleta.

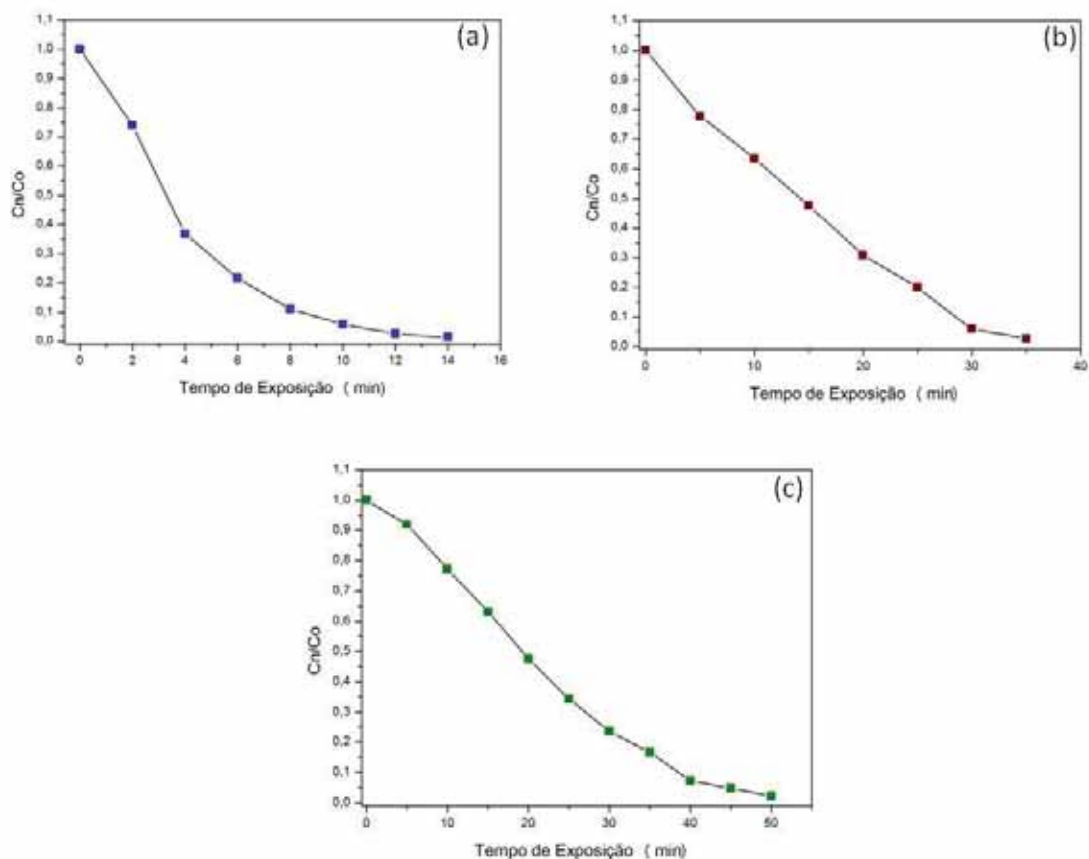


Figura 36: (a-c) cinética baseada no mecanismo de degradação da rodamina B para os catalisadores: (a) PbMoO₄ com acetilacetona a 60 °C, (b) PbMoO₄ com polivinilpirrolidona a 80°C e (c) PbMoO₄ sem surfactante a 80°C todos assistidos pelo método hidrotérmico por 10 minutos.

Foi verificado se o sistema apresentava fotólise da rodamina B, ou seja, à dissociação de moléculas orgânicas complexas através da iluminação ultravioleta baseando-se no maior tempo de degradação para as amostras de molibdato de chumbo, sendo que nesse caso foi o tempo de 65 minutos para o sistema PMO sem surfactante a 60 °C. Assim a rodamina B foi coletada de 10 em 10 minutos até o tempo total de 70 minutos. A degradação mostrou que não houve grande concentração no

sistema que praticamente se manteve constante. A Figura 37 (a,b) mostra as medidas para a rodamina B.

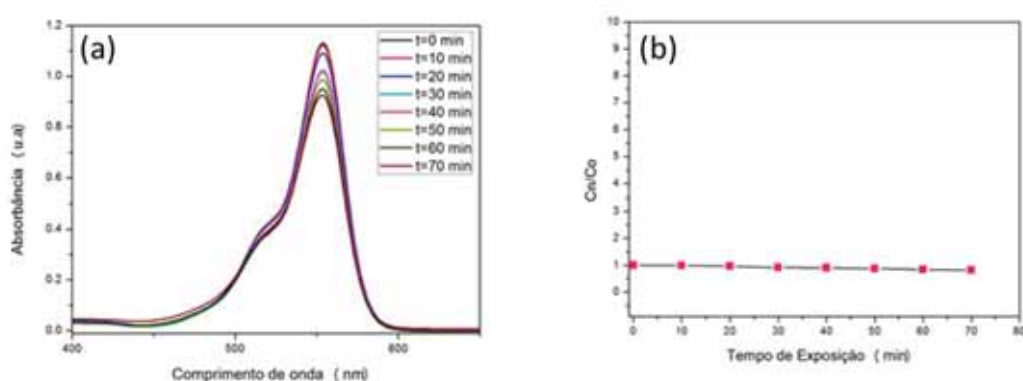


Figura 37: (a) evolução do progresso de degradação fotocatalítica do corante rodamina B (RhB) e (b) cinética baseada no mecanismo de degradação da rodamina B.

Desta maneira, foi utilizado para compreender a reação cinética, para a degradação da rodamina B (RhB), a pseudo constante de velocidade (k) de primeira ordem [132] que é expressa pela seguinte equação:

$$\ln \frac{C_n}{C_0} = -kt \quad (25)$$

Em que C_0 é a concentração inicial (0 min) de RhB na solução aquosa e C_n é a concentração de rodamina B (RhB) na solução aquosa por diferentes tempos (n (min) = 2, 4, 6, 8, 10...) sobre a irradiação ultravioleta, t é o tempo e k é a pseudo constante de velocidade (k) de primeira ordem, respectivamente. Geralmente, esta equação é utilizada para os processos de degradação foto catalítica, onde se encontram concentrações de poluente inferior a 1×10^{-5} mol/L [133].

De acordo com a equação: $\ln \frac{C_n}{C_0} = -kt$, quando a mesma é plotada em um gráfico em função de t, deve-se obter uma linha reta em que a inclinação é k (min^{-1}). Os resultados obtidos para o coeficiente de correlação (R) e o desvio padrão (DP) mostraram bons valores estatísticos dos cristais de PbMoO_4 , e também uma elevada taxa de degradação para a rodamina B (RhB) num curto período de tempo independente se o material apresenta surfactante ou não e de qual temperatura utilizado para os mesmos (60 °C, 80 °C, 100 °C e 120 °C).

A Figura 38 (a-d) ilustra os resultados obtidos para o coeficiente de correlação (R) e o desvio padrão (DP) e as constantes de velocidade (k) para a rodamina B (RhB) sem catalisador, para o PbMoO_4 com acetilacetona a 60 °C, PbMoO_4 , com polivinilpirrolidona a 80 °C e o PbMoO_4 sem surfactante a 80 °C. Pode-se notar que para a rodamina B (RhB) a taxa de degradação é muito pequena, revelando que o corante praticamente não se degrada após 70 min sob iluminação ultravioleta. Tanto os valores das constantes (k), do coeficiente de correlação (R) e o desvio padrão (DP) para a degradação da solução de rodamina B (RhB), como para as soluções com o PbMoO_4 com os surfactantes ou sem os mesmos, apresentaram bons valores estatísticos, e também uma elevada taxa de degradação da rodamina B num curto período de tempo quando se utilizou os pós de PbMoO_4 como catalisador.

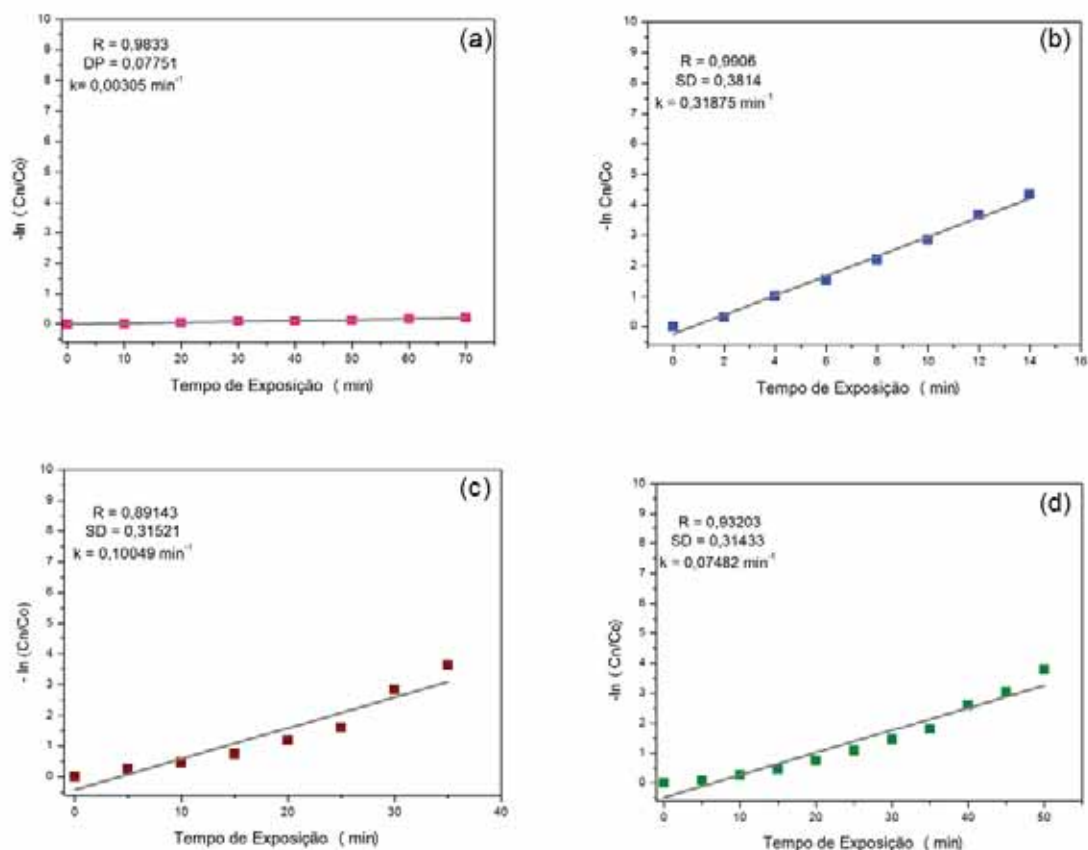


Figura 38: resultados obtidos para o coeficiente de correlação (R) e o desvio padrão (DP) e as constantes de velocidade (k) para: (a) rodamina B (RhB) sem catalisador, (b) PbMoO_4 com acetilacetona a 60°C , (c) PbMoO_4 com polivinilpirrolidona a 80°C e (d) PbMoO_4 sem surfactante a 80°C .

Pode-se observar pelas análises anteriores (MEV-FEG), que os pós de PbMoO_4 processados por 10 minutos, por intermédio do processo hidrotérmico com e sem surfactantes em diferentes temperaturas, apresentou vários defeitos estruturais e orientações diferentes, quando comparados por outros métodos. Estas características estruturais afetaram diretamente as propriedades fotocatalíticas desses cristais. Além disso, acredita-se que cada um dos defeitos estruturais encontrados nas superfícies dos cristais, podem funcionar como centros ativos para a degradação da rodamina B

(RhB), estando em perfeito acordo com as recentes pesquisas relatadas na literatura [134-135].

5. Conclusões

Os Pós de molibdato de chumbo com estrutura do tipo scheelita foram obtidos pelo método de co-precipitação e pelo processamento hidrotérmico em diferentes temperaturas (60°C a 120°C), por 10 minutos, com a adição e sem a adição de surfactantes.

Suas propriedades estruturais foram analisadas e mostraram que o molibdato de chumbo, apresentou tanto para o material sem surfactante como para o material com surfactantes ordenamento a longa e curta distância, independente do método de obtenção assim como da temperatura de processamento hidrotérmico;

A análise das suas propriedades ópticas indicou que o material apresenta a presença de níveis de energia intermediários dentro do “band gap” e as variações não lineares na intensidade da fotoluminescência do material foram associadas às distorções, à ordem e desordem dos molibdatos de chumbo devido às distorções de ambos os clusters de $[\text{MoO}_4]$ e $[\text{PbO}_8]$ dentro das estruturas cristalinas dos materiais obtidos.

A utilização do método hidrotérmico em diferentes temperaturas juntamente com o uso dos surfactantes, modificou significativamente o tamanho e a morfologia das partículas, influenciando no processo final de crescimento desses cristais.

E com base nos mecanismos fotocatalíticos, assume-se que os defeitos na superfície do cristal e a estrutura eletrônica dos clusters distorcidos e ordenados que o PbMoO_4 apresenta, desempenham um papel importante para o processo de catálise e para suas propriedades fotocatalíticas.

6. Sugestões para trabalhos futuros

- Estudar o efeito do tempo durante o processo hidrotérmico nas propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas para o PbMoO_4 ;
- Estudar os efeitos da radiação micro-ondas em função do tempo e temperatura nas propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas para o PbMoO_4 ;
- Estudar o efeito da influência de outros surfactantes durante o processamento hidrotérmico e micro-ondas nas propriedades do PbMoO_4 ;

7. Bibliografia

- [1] G. BLASSE., B. C. GRABMAIER. **Luminescent Materials**, Vol. único, 1a. ed. editora., Springer, Berlin, 1994.
- [2] D. Kan, *et al.* Blue luminescence from electron-doped SrTiO₃. **Appl. Phys. Lett.** **2006**, **88**.
- [3] T. HASEGAWA, *et al.* Localizing nature of photo-excited states in SrTiO₃ **J. Lumines.** 87-9, 2000, 1217.
- [4] F. MONTONCELLO, *et al.* Near-infrared photoluminescence in titania: evidence for phonon-replica effect. **J. Appl. Phys.** 94, 2003, 1501.
- [5] S. OKAMOTO., H. YAMAMOTO. Luminescent properties of praseodymium-doped alkaline-earth titanates. **J. Lumines.** 2003, 102, 2003, 586.
- [6] A.P.A.MARQUES, *et al.* Photoluminescence properties of BaMoO₄ amorphous thin films. **Solid State Chem.** 178, 2005, 2346.
- [7] T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, **Mater. Lett.** 62 2007, 454.
- [8] YU, S.H.; "Hydrothermal/solvothermal processing of advanced ceramic materials". **J. Ceram. Soc.** 109, 2001, 65.
- [9] DAWSON, W.J.; "Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders". **Am. Ceram. Soc. Bull.** 67, 1988, 1673.
- [10] Lima Junior, L, F, de. **Síntese, processamento em hidrotermal convencional/microondas e propriedades fotoluminescentes dos pós de BaWO₄** Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista "Julio Mesquita Filho" – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, Bauru 2008, 72 pags.
- [11] SILVA, I. F. Espectroscopia de Fotoluminescência. Campinas. Disponível em: <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/Pl.pdf>. Acesso em 27 outubro 2012.
- [12] SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. **Principles of instrumental analysis**. 4^a ed.; Orlando: Saunders College Publishing, 1992.
- [13] Laboratório Interdisciplinar de eletroquímica e cerâmica: LIEC. Luminescência. Disponível em <http://www.liec.ufscar.br/ceramica/pesquisa/luminescencia/page2.php> acesso em 27 outubro 2012.

- [14] E. LONGO, *et al.* Density functional theory calculation of the electronic structure of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$: Photoluminescent properties and structural disorder **Phys. Rev. B.** 69, 2004, 125115.
- [15] E. ORHAN, *et al.* Combined Experimental and Theoretical Study to Understand the Photoluminescence of $\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$ **J. Phys. Chem. B.** 108, 2004, 9221.
- [16] E. ORHAN, *et al.* Room-temperature photoluminescence of BaTiO_3 Joint experimental and: theoretical study. **Phys. Rev. B.** 71, 2005, 085113.
- [17] E. ORHAN, *et al.* Theoretical and experimental study of the relation between photoluminescence and structural disorder in barium and strontium titanate thin films **European Ceram. Soc.** 25, 2005, 2337.
- [18] CAVALCANTE, L. S. Intense visible photoluminescence in $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})$ tin films. **Applied Physics Letters**, 90, 2007, 0119011.
- [19] Wikipédia a enciclopédia livre: Molibdênio
<http://pt.wikipedia.org/wiki/Molibd%C3%AAnio> acessado em 29/10/2012.
- [20] LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa.** 4ª Ed. São Paulo, Editora Edgar Blücher Ltda, 1996, 569.
- [21] CAMPOS, A. B., **Preparação e Caracterização de Pós cerâmicos de $\text{Ca}(\text{Mo,W})\text{O}_4$ obtidos Pelo método dos Precursores Poliméricos:** Tese de Doutorado apresentada ao programa de Pos Graduação em Química, Universidade Estadual Paulista – Instituto de Química – Unesp, Brasil, 2007, 111p
- [22] CUI, C. *et al.* Unique photoluminescence properties of highly crystallized BaMoO_4 film prepared by chemical reaction. **Materials Letters.** 61, 2007, 4525.
- [23] ZHANG, Y. *et al.* Synthesis of crystalline SrMoO_4 nanowires from polyoxometalates. **Solid State Communications**, 133, 2005, 759.
- [24] ZHANG, G. *et al.* Preparation, structural and optical properties of AWO_4 (A= Ca, Ba, Sr) nanofilms. **Materials Science and Engineering B**, 128, 2006, 254.
- [25] E. SARANTOPOULOU, *et al.* Temperature and pressure dependence of Raman-active phonons of CaMoO_4 : an anharmonicity study. **Journal of Physics Condensed Materials.** 14, 2002, 8925.
- [26] D. CHRISTOFILOS, *et al.* A high pressure Raman study of calcium molybdate. **Journal Physics Chemical Solid.** 8, 1995, 1125.
- [27] T.T. BASIEV, *et al.* Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers. **Optical Materials**, n.3, 2000, 205.

- [28] T.T. BASIEV, *et al.* Raman spectroscopy of crystals for stimulated Raman scattering. **Optical Materials**. 4, 1999, 307.
- [29] R.M. HAZEN, *et al.* High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates. **Journal Physics Chemistry Solids**. 2, 1985, 253.
- [30] A.P. YOUNG, C.M. SCHWARTZ, High-Pressure Synthesis of Molybdates with the Wolframite Structure. **Science**. 3578, 1963, 348.
- [31] J.H. Ryu, *et al.* Synthesis of CaMoO_4 nanoparticles by pulsed laser ablation in deionized water and optical properties. **J. Lumin.** 124, 2007, 67.
- [32] J. LIU, *et al.* Room temperature synthesis and optical properties of SrMoO_4 crystallites by w/o microemulsion. **Ceram. Int.** 34, 2008, 1557.
- [33] C. CUI, *et al.* Novel electrochemical technique: Grain control in preparation of polycrystalline BaMoO_4 film. **Mater. Res. Bull.** 43, 2008, 1160.
- [34] M. TYAGI, *et al.* New observations on the luminescence of lead molybdate crystals. **J. Lumin.** 128, 2008, 22.
- [35] S. KAOWPHONG, *et al.* Solvothermal Preparation of Nano-Sized CaWO_4 Particles. **Solid State Phenom.** 124-126, 2007, 1265.
- [36] T. THONGTEM *et al.* Luminescence of MWO_4 (M =Ca, Sr, Ba and Pb) Prepared by Solvothermal Reaction. **Solid State Phenom.** 124-126, 2007, 315.
- [37] SLEIGHT, A. W. Accurate cell dimension for ABO_4 molybdates and tungstates. **Acta Crystallography**, 28, 1972, 2899.
- [38] E. R. LEITE, *et al.* "Na investigation of metal oxides which are photoluminescent at room temperature". **Journal Molecular Structure**, 668, 2004, 2004.
- [39] Zeng H.C., *et al.* Effect of ambient water on crystal morphology and coloration of lead molybdate. **Jornal of Crystal Growth** 171, 1997, 493.
- [40] Chen D., *et al.* A simple aqueous mineralization process to synthesize tetragonal molybdate microcrystallites. **Crystal Growth & Desing**. 6, (2006), p.247.
- [41] Min Shen., *et al.* Hydrothermal fabrication of PbMoO_4 microcrystals with exposed (001) facets and its enhanced photocatalytic properties. **CrystEngComm**, 13, 2011, 2785.
- [42] GERSTEN, B., *et al.* "Engineered low temperature hydrothermal synthesis of phase-pure lead-based perovskites using ethylenediamine tetra-acetic acid complexation". **Chem. Mat.**, 14-5, 2002,1950.

- [43] BYRAPPA, K. & YOSHIMURA, M. **Handbook of Hydrothermal Technology**. New York, Noyes Publications, 2001.
- [44] RIMAN R., *et al.* Hydrothermal Crystallization of Ceramics. **Ann. Chim. Sci. Mat.**, 27 -6, 2002, 15.
- [45] M. Yoshimur., K. Byrappa. Hydrothermal processing of materials: past, present and future., **J Mater Sci.**, 43, 2008, 2085.
- [46] S.K. ARORA, G.S.T. RAO, Large step-height spirals on BaMoO₄ crystals. **J. Cryst. Growth**. 53, 1981, 627.
- [47] D.A. SPASSKY, *et al.* Optical and luminescent properties of the lead and barium molybdates. **Radiat. Meas.** 38, 2004, 607.
- [48] J. Bi, *et al.* Synthesis of luminescent SrMoO₄ thin films by a non-reversible galvanic cell method. **Mat. Res. Bull.** 43, 2008, 743.
- [49] Z. LUO, *et al.* Self-assembly of BaMoO₄ single-crystalline nanosheets into microspheres. **Mater. Chem. Phys.** 110, 2008, 17.
- [50] E.K. RYU, Y.D. HUH. Synthesis of hierarchical self-assembled BaMoO₄ microcrystals. **Bull. Korean Chem. Soc.** 29, 2008, 503.
- [51] W.S. CHO, M. YOSHIMURA. Preparation of highly crystallized BaMoO₄ film using a solution reaction assisted by electrochemical dissolution of molybdenum. **Solid State Ionics**. 100, 1997, 143.
- [52] J. BI, *et al.* BaMoO₄ thin films prepared by electrochemical method at room temperature. **Crys. Res. Technol.** 38, 2003, 935.
- [53] L. P. CHEN, Fabrication and luminescence of molybdate films prepared by cell electrochemical method at room temperature. **Ferroelectrics**. 357, 2007, 48.
- [54] C.T. XIA, V.M. FUENZALIDA. Room temperature electrochemical growth of polycrystalline BaMoO₄ films. **J. Eur. Ceram. Soc.** 23, 2003, 519.
- [55] D. RANGAPPA, *et al.* Fabrication of AMoO₄ (A = Ba, Sr) film on Mo substrate by solution reaction assisted ball-rotation. **Mater. Res. Bull.** 2008, 43, 3155.70
- [57] A.P.A. MARQUES, *et al.* Effect of the order and disorder of BaMoO₄ powders in photoluminescent properties. **J. Fluoresc.** 18, 2008, 51.
- [58] A.P.A. MARQUES, *et al.* Photoluminescent BaMoO₄ nanopowders prepared by complex polymerization method (CPM). **J. Solid State Chem.** 179, 2006, 671.

- [59] A.P.A.MARQUES, et al. Photoluminescence properties of BaMoO₄ amorphous thin films. **Solid State Chem.** 178, 2005, 2346.
- [60] G.B. HU, et al. Synthesis of crystallized barium molybdate film via chemical solution processing. **Ferroelectrics**. 357, 2007, 201.
- [61] Rosen. M. J., **Surfactants and Interfacial Phenomena** 3^a Edição, Editora John Wiley & Sons, Inc. 2004. 1.
- [62] SOUSA, A. D. **Materiais mesoporosos ordenados aplicados como sistemas para liberação controlada de drogas**. Dissertação apresenta ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Belo Horizonte, . 2006. 95 p.
- [63] SANTOS, D. M. P. de O. **Cristais líquidos termotrópicos calamíticos contendo o heterociclo [1,2,3]-triazol 1,4-dissubstituído**. Tese apresenta ao Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006. 90 p.
- [64] SANTOS, E. P. de. **Fibras e cerâmicas mesoporosas de zircônia preparadas em moldes de cristal líquido expandido**. Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005. 157 p.
- [65] BEBER, R. C. **Incorporação e reatividade diferencial de ânions em micelas zwitteriônicas de sulfobetainas**. Tese apresentada ao Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, . 2005. 134 p.
- [66] CAMARA, M. S. C. *et al.* Room temperature photoluminescence of the Li₂ZnTi₃O₈ spinel: experimental and theoretical study. **International Journal of Quantum Chemistry**, 103-5, 2005, 580.
- [67] GRACIANI, M. D. M. R. A. M.; MOYÁ, M. L. Study of the reaction 2-(p-nitrophenyl)ethyl bromide + OH⁻ in sulfobetaine aqueous micellar solutions in the presence and absence of added salts. **Journal Colloid Interface Science**, 235, 2001, 260.
- [68] WEERS, J. G. R. et al. Effects of intramolecular charges separation distance on the solutions properties of betaines and sulfobetaines. **Langmuir**, 7- 5, 1991, 854.
- [69] Bo Xie, *et al.* Shape-controlled synthesis of BaWO₄ crystals under different surfactants. **Journal of Crystal Growth** 235, 2002, 283.
- [70] T. J. B. HOLLAND, S. A. T. REDFERM, Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. **Mineralogical Magazine**, 61, 1997, 65.

- [71] Almeida, D. A. **Nanoestruturas de oxido de cobre obtidas por novo método hidrotermal de microondas**. Programa de Pós-graduação em química – Ufscar. São Carlos, 2006. Tese de doutorado.
- [72] D. L. WOOD, J. TAUC. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Phys. Rev. B.** 5, 1972, 3144.
- [73] D.L. ROUSSEAU, R.P. BAUMANN, S.P.S. PORTO. Normal mode determination in crystals. **J. Raman Spectrosc.** 10, 1981, 253.
- [74] A. JAYARAMAN, S.Y. WANG, S.K. SHARMA. High-pressure Raman investigation on CdMoO_4 and pressure-induced phase transformations. **Phys. Rev. B.** 52, 1995, 9886.
- [75] S.P.S. PORTO, J.F. SCOTT. Raman Spectra of CaWO_4 , SrWO_4 , CaMoO_4 , and SrMoO_4 **Phys. Rev.** 157, 1967, 716.
- [77] J. C. Sczancoski, et al. SrMoO_4 powders processed in microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and optical properties, **Chem. Eng. J.** 140, 2008, 632.
- [78] T. THONGTEM, *et al.* Influence of cetyltrimethylammonium bromide on the morphology of AWO_4 (A = Ca, Sr) prepared by cyclic microwave irradiation. **Appl. Surf. Sci.** 254, 2008, 7765.
- [79] T. THONGTEM, *et al.* Preparation and characterization of nanocrystalline SrWO_4 using cyclic microwave radiation. **Current Applied Physics**, 8, 2008, 189.
- [80] J. XIE, *et al.* Effects of Y concentration on luminescence properties of PbWO_4 single crystals. **Mater. Sci. Eng. B.** 130, 2006, 31.
- [81] CAVALCANTE, L. S, *et al.* Synthesis, Characterization, anisotropic Growth and Photoluminescence of BaWO_4 . **Crystal Growth & Design**, 9, 2009, 1002.
- [82] SCZANCOSKI, *et al.* Morphology and Blue Photoluminescence Emission of PbMoO_4 Processed in Conventional Hydrothermal. **J. Phys. Chem.**, 113, 2009, 5812.
- [83] PANDEY, P. K. *et al.* Studies on optical and electrical properties of synthesized polycrystalline CdMoO_4 and PbMoO_4 . **Indian Journal of Chemistry Section A: Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry**, 44-6, 2005, 1186.
- [84] R. Oeder, *et al.* Growth and properties of PbWO_4 and $\text{Pb}(\text{WO}_4)_{1-x}(\text{MoO}_4)_x$ mixed crystals. **J. Cryst. Growth.** 43, 1978, 537.
- [85] A. Kudo, *et al.* Photoactivity of Ternary Lead - Group IVB Oxides for Hydrogen and Oxygen Evolution. **Catal. Lett.**, 5, 1990, 61-66.

- [86] P. AFANASIEV. Molten salt synthesis of barium molybdate and tungstate microcrystals. **Mater. Lett.** 61, 2007, 4622.
- [87] H.W. ENG, *et al.* Investigations of the electronic structure of d^0 transition metal oxides belonging to the perovskite family. **J. Solid State Chem.** 175, 2003, 94.
- [88] A.B. CAMPOS, *et al.* Mechanisms behind blue, green, and red photoluminescence emissions in CaWO_4 and CaMoO_4 powders. **Appl. Phys. Lett.** 91, 2007, 051923.
- [89] X. WU, *et al.* Aqueous mineralization process to synthesize uniform shuttle-like BaMoO_4 microcrystals at room temperature. **Solid State Chem.** 180, 2007, 3288.
- [90] YANG, J. H. *et al.* Morphological and structural modulation of PbWO_4 crystals directed by dextrans. **Nanotechnology**, 19, 2008, 1.
- [91] BERNHARDT, H. Investigations of the orange luminescence of PbMoO_4 crystals. **Physica Status Solidi A**, v. 91, n. 2, p. 643-648, 1985.
- [92] SPASSKY, D. A. *et al.* Optical and luminescent properties of the lead and barium molybdates. **Radiation Measurements**, 38, 2004, 607.
- [93] TYAGI, M. *et al.* New observations on the luminescence of lead molybdate crystals. **Journal of Luminescence**, v. 128, n. 1, p. 22-26, 2008.
- [94] LAGUTA, V. V. *et al.* Polaronic WO_4^{3-} centres in PbWO_4 single crystals. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 10, 1998, 7293.
- [95] MARTINI, M. *et al.* Shallow traps in PbWO_4 studied by wavelength-resolved thermally stimulated luminescence. **Physical Review B**. 60, 1999, 4658.
- [96] BLISTANOV, A. A. *et al.* Luminescence of crystals of divalent tungstates. **Crystallography Reports**. 50, 2005, 284.
- [97] SINELNIKOV, B. M. *et al.* The nature of green luminescence centers in scheelite. **Inorganic Materials**. 32, 1996, 999.
- [98] LOU, Z. D.; COCIVERA, M. Cathodoluminescence of CaWO_4 and SrWO_4 thin films prepared by spray pyrolysis. **Materials Research Bulletin**. 37, 2002, 1573.
- [99] RIBEIRO, C. O. **Estudos em crescimento orientado de nanocristais em colóides**: Tese de Doutorado apresentada ao programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química –Ufscar, Brasil São Carlos, 2005. 87 p.
- [100] NESPOLO, M.; FERRARIS, G. The oriented attachment mechanism in the formation of twins - a survey. **European Journal of Mineralogy**. 16, 2004, 401.

- [101] NESPOLO, M. *et al.* Twins vs. modular crystal structures. **Zeitschrift Fur Kristallographie**. 219, 2004, 773.
- [102] NESPOLO, M.; FERRARIS, G. Applied geminography - symmetry analysis of twinned crystals and definition of twinning by reticular polyhohedry. **Acta Crystallographica Section A**. 60, 2004, 89.
- [103] NESPOLO, M.; FERRARIS, G. Hybrid twinning - a cooperative type of oriented crystal association. **Zeitschrift Fur Kristallographie**. 220, 2005, 317.
- [104] PENN, R. L.; BANFIELD, J. F. Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: insights from nanocrystalline TiO₂. **American Mineralogist**. 83, 1998, 1077.
- [105] LIU, S. *et al.* Effects of polyvinylpyrrolidone and cetyltrimethylammonium bromide on morphology of lead tungstate particles. **Journal of Alloys and Compounds**. 433, 2007. 73.
- [106] GONG, Q. *et al.* Large-scale fabrication of novel hierarchical 3D CaMoO₄ and SrMoO₄ mesocrystals via a microemulsion-mediated route. **Crystal Growth & Design**. 6, 2006, 1821.
- [107] LIU, J. P. *et al.* A general route to thickness-tunable multilayered sheets of sheelite-type metal molybdate and their self-assembled films. **Journal of Materials Chemistry**. 17, 2007, 2754.
- [108] COLFEN, H.; MANN, S. Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures. **Angewandte Chemie, International Edition**. 42, 2003, 2350.
- [109] Yang W.D.; Haile S. M, Influences of water content on synthesis of (Pb_{0.5},Ba_{0.5})TiO₃ materials using acetylacetone as chelating agent in a sol–gel process. **Journal of the European Ceramic Society**. 26, 2006 3203.
- [110] Hu. X, *et al.* Acetylacetone-Fe catalyst modified by imidazole ionic compound and its application in aerobic oxidation of beta-isophorone, **Catal. Commun.** 10, 2009, 1908.
- [111] V. S. Raykar, A. K. Singh, Thermal and rheological behavior of acetylacetone stabilized ZnO nanofluids. **Thermochimica Acta**. 502, 2010, 60.
- [112] H. Uchiyama, *et al.* Solvothermal synthesis of size-controlled ZrO₂ microspheres via hydrolysis of alkoxides modified with acetylacetone. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** 403, 2012, 121.

- [113] L. Weng, *et al.* Effect of acetylacetone on the preparation of PZT materials in sol-gel processing. **Materials Science and Engineering: B**. 96, 2002,307.
- [114] <http://www.jcrystal.com/steffenweber/JAVA/JSV/jsv.html>. Acessado em 10 janeiro de 2013.
- [115] R. L. Penn, J. F. Banfield. Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**. 63, 1999, 1549.
- [116] R. L. Penn, J. F. Banfield. Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals. **Science**. 281, 1998, 969.
- [117] L.S. Cavalcante, *et al.* Growth mechanism of octahedron-like BaMoO₄ microcrystals processed in microwave-hydrothermal: Experimental observations and computational modeling. **Particuology**. 7, 2009,353.
- [118] X.Z. Li, *et al.* Quantum nature of the hydrogen bond. **PNAS** 108, 2011, 6369.
- [119] J. Emsley. Very strong hydrogen bonding. **Chem. Soc. Rev.** 9, 1980, 91.
- [120] Y. Mi *et al.* Room temperature synthesis and luminescent properties of single-crystalline SrMoO₄ nanoplates. **J. Phys. Chem. C** 113, 2009, 20795.
- [121] Y. Tian *et al.* Controllable synthesis and luminescent properties of three-dimensional nanostructured CaWO₄:Tb³⁺ microspheres. **J. Colloid Interface Sci.** 360, 2011, 586.
- [122] M.L. Moreira, *et al.* On the reversed crystal growth of BaZrO₃ decaoctahedron: shape evolution and mechanism. **CrystEngComm**. 13, 2011 5818.
- [123] Y. Zhao, *et al.* Highly enhanced degradation of dye with well-dispersed TiO₂ nanoparticles under visible irradiation. **J. Alloys Compd.** 440, 2007, 281.
- [124] Taixing Wu, *et al.* Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. V. Self-Photosensitized Oxidative Transformation of Rhodamine B under Visible Light Irradiation in Aqueous TiO₂ Dispersions. **J. Phys. Chem. B**. 102, 1998, 5845.
- [125] J. Bi, *et al.* Solvothermal preparation, electronic structure and photocatalytic properties of PbMoO₄ and SrMoO₄. **Appl. Catal. B**. 91, 2009, 135.
- [126] G.J. Xing, *et al.* Photoluminescence and photocatalytic properties of uniform PbMoO₄ polyhedral crystals synthesized by microemulsion-based solvothermal method. **Ceram. Int.** 37, 2011, 2951.

- [127] J. Yu, *et al.* Effect of calcination temperatures on microstructures and photocatalytic activity of tungsten trioxide hollow microspheres. **J. Hazard. Mater.** 160, 2008, 621.
- [128] L. Zhen, *et al.* High photocatalytic activity and photoluminescence property of hollow CdMoO₄ microspheres. **Script. Mater.** 58, 2008, 461.
- [129] H. Fu, *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic properties of nanosized Bi₂WO₆, PbWO₄ and ZnWO₄ catalysts. **Mater. Res. Bull.** 42, 2007, 696.
- [130] Dong Ye, *et al.* A New Photocatalyst CdWO₄ Prepared with a Hydrothermal Method. **J. Phys. Chem. C.** 112, 2008, 17351.
- [131] A. Zhang, J. Zhang. Visible-light activities of Gd₂O₃/BiVO₄ composite photocatalysts. **J. Mater. Sci.** 45, 2010, 4040.
- [132] A.R. Malagutti, *et al.* Deposition of TiO₂ and Ag: TiO₂ thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes. **Applied Catalysis B: Environmental.** 90, 2009, 205.
- [133] J. Bi, *et al.* A facile microwave solvothermal process to synthesize ZnWO₄ nanoparticles. **J. Alloys Compd.** 480, 2009, 684.
- [134] T. Saison, *et al.* Bi₂O₃, BiVO₄, and Bi₂WO₆: Impact of surface properties on photocatalytic activity under visible Light. **J. Phys. Chem. C.** 115, 2011, 5657.
- [135] Structural refinement, growth process, photoluminescence and photocatalytic properties of (Ba_{1-x}Pr_{2x/3})WO₄ crystals synthesized by the coprecipitation method. **RSC Adv.** 2, 2012, 6438.