UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JOSIANE APARECIDA SOBRINHO

FOTOCROMISMO E LUMINESCÊNCIA DE COMPOSTOS A BASE DE TUNGSTÊNIO E ÍONS TERRAS RARAS TRIVALENTES VIA SÍNTESE HIDROTÉRMICA

Araraquara
2015

JOSIANE APARECIDA SOBRINHO

Fotocromismo e luminescência de compostos a base de tungstênio e íons terras raras trivalentes via síntese hidrotérmica

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Maria Pires
Coorientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

Araraquara
2015

JOSIANE APARECIDA SOBRINHO

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestra em Química.

Araraquara, 23 de fevereiro de 2015.

BANCA EXAMINADORA

Profª. Drª. ANA MARIA PIRES (Orientadora)
Faculdade de Ciências e Tecnologia / UNESP / Presidente Prudente

Profª. Drª. ANDREA SIMONE STUCCHI DE CAMARGO ALVAREZ BERNARDEZ
Instituto de Física / USP / São Carlos

Prof. Dr. EDUARDO JOSÉ NASSAR
Universidade de Franca / UNIFRAN / Franca

DADOS CURRICULARES

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Josiane Aparecida Sobrinho
Filiação: Valdemar dos Santos Sobrinho e Tereza Couto Sobrinho
Nascimento: 16/11/1989
Naturalidade: Presidente Prudente/SP - Brasil

Endereço residencial Av. Alberto Toloi, 185, Bl. 4, Ap. 42
Jardim Quitandinha - Araraquara
14800-105, SP - Brasil

Endereço profissional Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP – Instituto de Química
Rua Prof. Francisco Degni, 55
Jardim Quitandinha - Araraquara
14800-060, SP - Brasil

Endereço eletrônico E-mail para contato: sobrinho.josi@gmail.com

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA E TITULAÇÃO

2013-2015 **Mestrado em Química**
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP – Instituto de Química, Araraquara, São Paulo, Brasil
Título: Fotocromismo e luminescência de compostos a base de tungstênio e íons terras raras trivalentes via síntese hidrotérmica
Orientador: Ana Maria Pires
Coorientador: Marco Aurélio Cebim
Bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

2008 - 2012 **Graduação em Licenciatura em Química**
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP – Faculdade de Ciência e Tecnologia, Presidente Prudente, São Paulo, Brasil
Título: Íons Cr(III) e Eu(III) como dopantes no semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$: Investigação de efeitos estruturais e espectroscópicos na matriz
Orientador: Ana Maria Pires
Bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

3. PRÊMIOS E TÍTULOS

2013 Prêmio Lavoisier - Melhor aluna da VI Turma do Curso de Licenciatura em Química, Conselho Regional de Química - CRQ-IV Região

4. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Resumos publicados em anais de eventos

1. **SOBRINHO, J. A.**, OLIVEIRA, H. H. S., CEBIM, M. A., PIRES, A. M. Optical and structural study of the red phosphor $EuW_2O_6(OH)_3$ obtained by hydrothermal route In: XIII Brazilian MRS Meeting, 2014, João Pessoa. **Abstract**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2014.

2. **SOBRINHO, J. A.**, SILVA, A. C. S., NOBRE, M. A. L., CEBIM, M. A., PIRES, A. M. $Zn_7Sb_2O_{12}$codopado com Cr(III) e Eu(III): Estudos espectroscópicos via excitação no UV e Raios X para potencial aplicação como cintilador In: 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia. **Livro de Resumos**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2013.

3. **SOBRINHO, J. A.**, PIRES, A. M., SILVA, A. C. S., CEBIM, M. A., NOBRE, M. A. L. Análise dos danos causados por incidência de radiação X em amostras do semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$codopado com Cr(III) e Eu(III) In: XXIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP 1ª Fase, 2012, Presidente Prudente. **Livro de Resumos**. São Paulo: Prograd-UNESP, 2012.

4. SILVA, A. C. S., **SOBRINHO, J. A.**, NOBRE, M. A. L., CEBIM, M. A., DAVOLOS, M. R., PIRES, A. M. Diffuse reflectance and photoluminescence as relevant tools to the electronic structure analysis of Pr(III) doping a semiconductor matrix In: XVI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and III Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry, 2012, Florianópolis. **Abstracts**. BMIC, 2012.

5. **SOBRINHO, J. A.**, SILVA, A. C. S., NOBRE, M. A. L., CEBIM, M. A., PIRES, A. M. Fotoluminescência e Cintilação de Íons Cr(III) como Sonda Estrutural do Espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ In: 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia. **Livro de Resumos**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2012.

6. SILVA, A. C. S., **SOBRINHO, J. A.**, CEBIM, M. A., DAVOLOS, M. R., PIRES, A. M. Structural and spectroscopic characterization of $Zn_7Sb_2O_{12}$dopedwithCe(III), Pr(III) and Eu(III) In: XI Brazilian MRS Meeting, 2012, Florianópolis. **Abstracts**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2012.

7. SILVA, A. C. S., **SOBRINHO, J. A.**, RODRIGUES, J. C. F., COSTA, F. M.,

MONTEIRO, T., NOBRE, M. A. L., CEBIM, M. A., DAVOLOS, M. R., PIRES, A. M. Espalhamento Raman na Investigação do Efeito da Inserção de Eu(III) em Semicondutor com Estrutura do Tipo Espinélio Inverso In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. **Livro de Resumos**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2011.

8. SILVA, A. C. S., **SOBRINHO, J. A.**, NOBRE, M. A. L., CEBIM, M. A., DAVOLOS, M. R., PIRES, A. M. Estudo das Fases α e β-$Zn_7Sb_2O_{12}$ Dopada com íons Eu(III) e Pr(III) Através das Técnicas de Luminescência e Cintilação In: 18º Encontro da SBQ – Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti, 2011, São José do Rio Preto. **Abstracts**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2011.

9. **SOBRINHO, J. A.**, SILVA, A. C. S., NOBRE, M. A. L., PIRES, A. M. Influência do Cr(III) como dopante na estabilidade da estrutura hospedeira $Zn_7Sb_2O_{12}$ In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. **Livro de Resumos**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2011.

10. **SOBRINHO, J. A.**, SILVA, A. C. S., POLINI, C., LANFREDI, S., NOBRE, M. A. L., PIRES, A. M. Isovalent Doping of Structure Type Inverse Spinel: an Analysis of the Structural Effect of Cr(III) Insertion at High Levels Via Rietveld Method In: X Brazilian MRS Meeting, 2011, Gramado. **Abstracts**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2011.

11. CECCATO, D. A., **SOBRINHO, J. A.**, SOUZA, A. E., PIRES, A. M. Preparação de silicatos de metais alcalinos terrosos dopados com Európio(III) utilizando síntese via sol-gel In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. **Livro de Resumos**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2011.

12. SILVA, A. C. S., **SOBRINHO, J. A.**, NOBRE, M. A. L., CEBIM, M. A., DAVOLOS, M. R., PIRES, A. M. Site-Selective Luminescence Spectroscopy of Eu^{3+} in a Structure Type Inverse Spinel In: X Brazilian MRS Meeting, 2011, Gramado. **Abstracts**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2011.

13. **SOBRINHO, J. A.**, PIRES, A. M., SILVA, A. C. S., NOBRE, M. A. L. Influência da Dopagem com Íons Cr(III) nas Características Estruturais e Ópticas do Semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$. In: Materiales de Interes Tecnologico, 2010, Presidente Prudente. **Abstracts**, 2010.

14. SILVA, A. C. S., CEBIM, M. A., OLIVEIRA, H. H. S., **SOBRINHO, J. A.**, DAVOLOS, M. R., NOBRE, M. A. L., PIRES, A. M. Luminescent Properties of $Zn_7Sb_2O_{12}$:Eu^{3+}UnderLow Energy X-rays Excitation In: IX Brazilian MRS Meeting, 2010, Ouro Preto. São Paulo: Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2010.

15. **SOBRINHO, J. A.**, SILVA, A. C. S., NOBRE, M. A. L., PIRES, A. M. Synthesis

and Structural Characterization of $Zn_7Sb_2O_{12}$Semiconductordopedwith Cr(III) In: IX Brazilian MRS Meeting, 2010, Ouro Preto. **Abstracts**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2010.

4.2. Resumos expandidos publicados em anais de eventos

1. **SOBRINHO, J. A.**, PIRES, A. M., SILVA, A. C. S., POLINI, C., LANFREDI, S., NOBRE, M. A. L. Método de Refinamento de Rietveld no Estudo da Influência da Dopagem com Cr(III) nas Propriedades Estruturais do Espinélio Inverso $Zn_7Sb_2O_{12}$ In: XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP – 1ª Fase, 2011, Presidente Prudente. **Livro de Resumos**. São Paulo: Prograd - UNESP, 2011.

2. **SOBRINHO, J. A.**, PIRES, A. M., SILVA, A. C. S., NOBRE, M. A. L. Síntese e Caracterização Estrutural do Semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$ Dopado com Cr(III) In: XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2010, Marília-SP. **Livro de Resumos**. São Paulo: Prograd - UNESP, 2010.

3. **SOBRINHO, J. A.**, PIRES, A. M., SILVA, A. C. S., SOUZA, G. G., NOBRE, M. A. L. Metodologia de Ajuste de Curvas Espectrais Aplicada ao Estudo do Semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$ Dopado com Eu(III) In: XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2009, São José do Rio Preto. **Livro de Resumos**. São Paulo: Prograd - UNESP, 2009. p.09033 - 09036

5. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

1. Apresentação de Painel no **XIII Brazilian MRS Meeting**, 2014. (Congresso). Optical and structural study of the red phosphor $EuW_2O_6(OH)_3$ obtained by hydrothermal route.

2. Apresentação de Painel na **36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2013. (Congresso). $Zn_7Sb_2O_{12}$codopado com Cr(III) e Eu(III): Estudos espectroscópicos via excitação no UV e Raios X para potencial aplicação como cintilador.

3. Apresentação Oral no **XXIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP 1ª Fase**, 2012. (Congresso) Análise dos danos causados por incidência de radiação X em amostras do semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$codopado com Cr(III) e Eu(III).

4. Apresentação de Painel na **35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2012. (Congresso). Fotoluminescência e Cintilação de Íons Cr(III) como Sonda Estrutural do Espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$.

5. **II Escola de Espectroscopia de Luminescência de Lantanídeos**, 2012.

(Encontro).

6. Apresentação de Painel na **34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2011. (Congresso). Influência do Cr(III) como dopante na estabilidade da estrutura hospedeira $Zn_7Sb_2O_{12}$.

7. Apresentação de Painel no **X Brazilian MRS Meeting**, 2011. (Congresso). Isovalent Doping of Structure Type Inverse Spinel: an Analysis of the Structural Effect of Cr(III) Insertion at High Levels Via Rietveld Method.

8. Apresentação de Painel no **XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP – 1ª Fase**, 2011. (Congresso). Método de Refinamento de Rietveld no Estudo da Influência da Dopagem com Cr(III) nas Propriedades Estruturais do Espinélio Inverso $Zn_7Sb_2O_{12}$.

9. **IV Semana da Química de Presidente Prudente/ IX Semana da Química do Centro-Oeste Paulista**, 2011. (Outra).

10. Apresentação de Painel no **Materiales de Interes Tecnologico**, 2010. (Simpósio). Influência da Dopagem com Íons Cr(III) nas Características Estruturais e Ópticas do Semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$.

11. Apresentação de Painel no **XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP - 1ª Fase**, 2010. (Congresso). Síntese e Caracterização Estrutural do Semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$ Dopado com Cr(III).

12. Apresentação de Painel no **XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP - 2ª Fase**, 2010. (Congresso). Síntese e Caracterização Estrutural do Semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$ Dopado com Cr(III).

13. Apresentação de Painel no **IX Brazilian MRS Meeting**, 2010. (Congresso). Synthesis and Structural Characterization of $Zn_7Sb_2O_{12}$ Semiconductor doped with Cr(III).

14. **III Semana da Química de Presidente Prudente**, 2010. (Outra).

15. Apresentação de Painel no **XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP**, 2009. (Congresso). Metodologia de ajuste de curvas espectrais aplicada ao estudo do semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com Eu(III).

16. **II Semana da Química de Presidente Prudente**, 2009. (Outra).

17. **VI Semana da Química do Centro Oeste Paulista.** Química: Tecnologia, Ambiente e Sociedade. Uma integração para o progresso da ciência, 2008. (Outra).

Dedico esse trabalho àqueles que, durante todos esses anos, estiveram ao meu lado. Aos que me ajudaram a dar os primeiros passos, quer na vida ou na profissão, aos que me fizeram sorrir quando a vontade era chorar, aos que me ajudaram a carregar o fardo quando meu corpo e minha mente já não suportavam mais o peso... Sem vocês, nada teria sido sonhado, planejado, concretizado. Sem vocês, eu não seria feliz!

AGRADECIMENTOS

À minha Orientadora, grande amiga e segunda mãe, Profa. Dra. Ana Maria Pires, cujas palavras aqui não serão suficientes para descrever todo meu carinho e gratidão. A ela que, ao longo desses últimos mais de seis anos, esteve ao meu lado me dando suporte, incentivo e me fazendo acreditar mais em mim mesma. A ela que sempre me deu grandes exemplos de profissionalismo, ética e dedicação, que me ensinou muito de tudo que sei e que é espelho para muito do que sou e quero ser, profissional e pessoalmente.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim, pela amizade e grande suporte no desenvolvimento desse trabalho, quer seja no auxílio à realização de medidas e montagem dos aparatos necessários para tal, quer na discussão e interpretação dos dados obtidos.

Aos meus pais, Tereza e Valdemar, por terem me permitido fazer dos estudos minha única profissão, mesmo quando as condições não foram favoráveis e por quem dei o melhor de mim, para que pudessem se orgulhar. A minha irmã Letícia, cuja distância só fez fortalecer nossa relação, e a quem amo muito. E a todos os meus familiares, que sempre acreditaram em mim.

Ao Prof. Dr. Fernando Sigoli, pela contribuição durante a participação em meu Exame Geral de Qualificação e pelas posteriores discussões sobre luminescência.

Ao Prof. Dr. Marcelo Nalin, pela contribuição durante meu Exame Geral de Qualificação e pelo auxílio na interpretação dos dados de espectroscopia Raman.

Aos Profs. Dra. Andrea Stucchi e Dr. Eduardo Nassar pelas contribuições durante a participação em minha Defesa de dissertação e dicas para a finalização deste trabalho.

Às Profas. Dra. Marian Rosaly Davolos e Dra. Elizabeth Stucchi, por terem aberto as portas do Laboratório de Materiais Luminescentes e me recebido com todo o carinho no Grupo. Pelas frutíferas discussões que foram de grande importância para a compreensão de muitos dos resultados aqui apresentados.

A todos os meus amigos do Laboratório de Materiais Luminescentes, por aqueles que se foram antes de mim e aos que chegaram depois, Flávia, Gustavo,

João, Andreza, Higor, Maike, Nayara, Fred, Fernanda, Vagner, Douglas, Luís Valli, Luís Rosa, Luís Bim, por terem me feito sentir em casa desde o momento que cheguei, e pelas grandes discussões científicas e momentos de descontração e café.

A todas as meninas que passaram pela República Crotildes, Andreza, Adriana, Natacha, Vanessa, Danielli e Josiane, que se tornaram a minha segunda família e fizeram da nossa casa um verdadeiro lar pra mim. Sem elas, tudo teria sido muito mais difícil.

Pela terceira vez, a minha amiga e irmã Andreza Cristina Souza Silva, com quem dividi minha casa e meu ambiente de trabalho. Por ter tornado minha adaptação a Araraquara muito mais fácil e por ter me feito chorar tantas vezes... de rir! Apesar de hoje distante fisicamente, estará sempre no meu coração.

A minha grande amiga Ana Flávia Suzana, que esteve sempre por perto nesses últimos meses, me dando todo apoio e auxílio necessários, e me fazendo acreditar que nada era tão difícil quanto eu parecia enxergar.

Ao Laboratório de Luminescência em Materiais e Sensores, LLuMeS, da Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP, campus de Presidente Prudente, onde passei grandes anos da minha vida e onde fiz, igualmente, grandes amigos.

Ao laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais, LaCCeF, da Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP, campus de Presidente Prudente, coordenado pela Profa. Dra. Silvania Lanfredi Nobre, e a sua aluna Eliane Ayumi Namikuchi, pelas medidas de difração de raios X.

Ao Laboratório de Difração de Raios X e Análise Térmica, da Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP, campus de Presidente Prudente, coordenado pelo Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira, pelas medidas de análise térmica.

Ao Laboratório Multiusuários de Espectroscopia Óptica Avançada, da Universidade Estadual de Campinas, LMEOA, em especial à técnica Milene, e aos alunos Filipe, Jorge e Emille, do Laboratório de Materiais Funcionais, LMF, da mesma Instituição, pelo auxílio nas medidas de Luminescência.

Ao Laboratório de Microscopia da Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP, campus de Presidente Prudente, em especial à técnica Glenda de Souza, pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura.

À Selma Gutierrez Antônio, pela ajuda com os dados de difração de raios X, especialmente na identificação de algumas das fases obtidas, o que foi de extrema importância para o andamento deste trabalho.

Aos técnicos do Instituto de Química – UNESP, Serginho, Marquinho, Nayra e Alberto, pelo auxílio no uso de alguns dos equipamentos essenciais ao desenvolvimento desse trabalho, por terem me “quebrado o galho” muitas vezes e também pelos bate-papos sempre descontraídos.

A todo o pessoal da Biblioteca e demais funcionários do IQ, que direta ou indiretamente contribuíram com esse trabalho.

A todos os meus amigos da VI Turma de Licenciatura em Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP, campus de Presidente Prudente, e aos meus veteranos ou bixos que acabaram se transformando em grandes amigos.

A todos os amigos de disciplinas e corredores do Instituto de Química – UNESP, pelos momentos de bate-papo e discussões científicas.

Aos meus eternos professores da E.E. Francisco Pessoa – Presidente Prudente, em especial Glenda, Nivalda e Plauto, por todo apoio e investimento em mim. Sem a ajuda de vocês, eu não seria nada do que hoje sou. E também aos demais funcionários e amigos feitos nessa escola onde passei onze anos da minha vida.

À FAPESP e CNPq pela bolsa concedida e a CAPES, pelo suporte financeiro no desenvolvimento desse trabalho.

À Deus, por sempre ter atendido aos meus pedidos e por ter me dado forças quando eu achava que não aguentava mais.

• • •

“Mesmo quando tudo parece desabar,
cabe a mim decidir entre rir ou chorar,
ir ou ficar, desistir ou lutar; porque
descobri, no caminho incerto da vida,
que o mais importante é o decidir.”

(Cora Coralina)

• • •

PREFÁCIO

Sistemas de matrizes dopadas com elementos terras raras têm despertado o interesse de pesquisadores em virtude de suas possíveis aplicações no campo de materiais luminescentes. Bronzes de tungstênio, por sua vez, são uma classe de compostos cujas propriedades, em especial as eletrônicas, fazem desses materiais alvo de diversos estudos e aplicações. Uma série de composições já foi testada e avaliada, mas os bronzes de tungstênio com lantanídeos trivalentes, todavia, foram pouco estudados. Assim, as propriedades dos elementos terras raras aliadas às características dos bronzes de tungstênio podem conduzir a materiais com propriedades ainda não observadas. Desta forma, o projeto inicial sobre o qual se baseou este trabalho, tinha por objetivos a síntese de bronzes de tungstênio e cátions trivalentes de elementos terras raras (TR_xWO_3) por via hidrotérmica e o estudo das propriedades estruturais e espectroscópicas, como a análise da influência da composição dos bronzes, através da variação do valor de x, nas propriedades de luminescência com excitação por radiação UV-Vis e por raios X. Por se tratar de um sistema pouco relatado na literatura, as tentativas de síntese realizadas para a preparação de bronzes de tungstênio e terras raras via hidrotérmica foram adaptadas a partir de métodos desenvolvidos na literatura para bronzes mais comuns, como aqueles de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Nenhum dos métodos adaptados, entretanto, levou à síntese de bronzes de tungstênio e európio(III), o que pode estar associado à carga do íon metálico e à dificuldade, pela matriz, em estabilizar cátions de carga elevada. Levantamentos feitos mostraram que íons com maior número de oxidação, mesmo utilizando outras rotas sintéticas, requerem condições mais severas de síntese para a obtenção dos bronzes, o que remete à elevada energia de ativação envolvida na formação da fase, a ponto de a barreira energética não ser superada sob as condições de síntese impostas no método hidrotérmico. No entanto, no decorrer dos métodos testados, foi obtido outro composto, $EuW_2O_6(OH)_3$, de simetria monoclínica e isomórfico da fase $YW_2O_6(OH)_3$, sobre o qual há alguns poucos relatos na literatura. Estudos preliminares da fase mostraram se tratar de um composto com propriedades ópticas promissoras, o que levou ao estudo mais aprofundado do sistema em detrimento aos bronzes de interesse. Destaca-se que na composição do material que se tornou o foco desse trabalho permaneceu o metal tungstênio, como parte estratégica na composição para prover características tanto estruturais quanto eletrônicas adequadas ao luminóforo, os íons terras-raras, responsáveis pelas propriedades de luminescência, e a via hidrotérmica como método de obtenção.

RESUMO

Sistemas contendo elementos terras raras possuem diversas aplicações em função de suas propriedades espectroscópicas e magnéticas. Já compostos à base de tungstênio formam uma grande classe de materiais inorgânicos que exibem propriedades físicas interessantes, em especial as fotocrômicas. Dentre os compostos de W^{6+}, destaca-se o óxi-hidróxido de tungstênio e íons terras raras, com fórmula geral $TRW_2O_6(OH)_3$, sobre o qual encontram-se poucos relatos na literatura. Desta forma, o objetivo deste trabalho é avaliar as propriedades estruturais e espectroscópicas de óxi-hidróxidos de tungstênio e cátions trivalentes de elementos terras raras sintetizados por via hidrotérmica, método pelo qual a fase é facilmente obtida. A adição de ácido cítrico às sínteses leva a grande controle na morfologia das partículas obtidas e, mesmo permanecendo como resíduo nas amostras em que é utilizado, não causa distorções significativas na estrutura cristalina. Além disso, o aditivo promove a redução dos íons W^{6+} ao estado de oxidação (V), o que tem grande influência sobre as propriedades ópticas da fase em estudo. Os dados de reflectância difusa mostram uma intensa banda de absorção que se estende por todo o visível e infravermelho próximo, atribuída à transições de transferência de carga intervalência (IVCT) entre íons W^{5+} e W^{6+} adjacentes. A irradiação do material com energia que exceda ao bandgap leva ao aumento da banda associada à IVCT e consequente mudança de coloração do material, o que indica a ocorrência de fotocromismo; quando a excitação é feita na região do ultravioleta, o efeito fotocrômico é realçado pela fotodecomposição dos resíduos de ácido cítrico. O aumento da banda associada à IVCT leva, concomitantemente, à supressão da emissão a partir do nível emissor $^5D_0$ dos íons Eu^{3+}, resultando em um perfil exponencial de diminuição da intensidade de emissão à medida que o material é continuamente irradiado, sugerindo que a IVCT atua como um mecanismo efetivo de desativação do estado excitado. O efeito fotocrômico é estável, persistindo por várias horas, o qual, no entanto, pode ser revertido pelo aquecimento do material irradiado por alguns minutos, quando ocorre a oxidação dos íons W^{5+} e desativação da IVCT. A porcentagem de perda da emissão do material irradiado está associada ao teor inicial de íons W^{5+} na amostra preparada, o que, por sua vez, está diretamente relacionado à concentração de ácido cítrico nas sínteses. Quando o material é irradiado com raios X, no entanto, observam-se variações nas curvas de supressão da emissão quando comparado com a irradiação no UV, indicando diferenças nos mecanismos de fotocromismo em cada caso. O perfil de emissão da fase $YW_2O_6(OH)_3$ constitui-se como uma larga banda de emissão com máximo na região do verde, associada a transferência de carga no grupo $[WO_6]^{6-}$; a mesma emissão, no entanto, não é verificada para a fase $EuW_2O_6(OH)_3$, indicando a eficiência no processo de transferência de energia para o centro luminescente. Para esta fase, são detectadas as emissões características do Eu^{3+}, indicando que estes íons ocupam um único sítio de simetria na estrutura, sem centro de inversão. O perfil de emissão, em ambos os casos, é independente da fonte de excitação. Assim, as propriedades fotocrômicas aliadas às propriedades luminescentes da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ via rota hidrotérmica discutidas neste trabalho sugerem se tratar de um material promissor para aplicação em dispositivos sensores de radiação X e UV.

Palavras-chave: Tungstênio. Terras raras trivalentes. Luminescência. Fotocromismo. Método hidrotérmico.

ABSTRACT

Systems containing rare earth elements have many applications due to their spectroscopic and magnetic properties. On the other hand tungsten-based compounds form a large class of inorganic materials which exhibit interesting physical properties, particularly photochromism. Among W^{6+} compounds, oxy-hydroxide containing tungsten and rare earth ions, with formula $TRW_2O_6(OH)_3$, stands out with few reports in the literature. Thus, the aim of this study is to evaluate the structural and spectroscopic properties of oxy-hydroxides with tungsten and trivalent cations of rare earth elements, synthesized via hydrothermal method, by which the phase is easily obtained. The addition of citric acid to the synthesis leads to effective control of particles morphology, and even remaining as a residue in samples in which it is employed, it does not cause significant distortion of the crystal structure. Furthermore, this additive promotes the reduction of W^{6+} ions to the oxidation state (V), which has a great influence on the optical properties of the studied phase. The reflectance data show an intense absorption band which extends over the entire visible and near infrared spectral range, assigned to the intervalence charge transfer transitions (IVCT) between W^{5+} and adjacent W^{6+} ions. Irradiation of the material with energies exceeding the bandgap leads to an increase in the band associated with the IVCT and subsequent color change of the material, which indicates the occurrence of photochromism; when the excitation is done in the ultraviolet spectral region, the photochromic effect is enhanced by the photodecomposition of citric acid residues. The increased bandwidth associated with the IVCT leads concomitantly to the suppression of emissions from Eu^{3+} $^5D_0$ emitting level, resulting in an exponential decrease of the emission intensity profile as the material is continuously irradiated. This observation suggests that the IVCT acts as an effective deactivation channel for the excited state. Photochromic effect is stable and persists for several hours, which, however, can be reversed by heating the irradiated material for a few minutes, when W^{5+} ions oxidation and IVCT deactivation take place. The emission intensity loss of the irradiated material is associated with the initial W^{5+} ions content in the prepared sample, which, in turn, is directly related to the concentration of citric acid in the synthesis. When the material is irradiated with X-rays, however, variations are observed in the emission quenching curves as compared to those of UV-irradiated samples, indicating differences in photochromism mechanisms in each case. The emission profile of $YW_2O_6(OH)_3$ phase is constituted of a broad emission band with a maximum in the green region associated with charge transfer in the $[WO_6]^{6-}$; such emission is not observed for $EuW_2O_6(OH)_3$ phase, indicating efficient energy transfer to the luminescence center. For this phase, Eu^{3+} characteristic emissions are detected and the observation of only a single peak corresponding to $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ transition indicates that these ions occupy a single site on the symmetry structure without inversion center. The emission profile, in both cases, is independent from the excitation source. Thus, the photochromic and luminescent properties of the $EuW_2O_6(OH)_3$ phase obtained via hydrothermal route suggest it is a promising material for application in X-rays and UV radiation sensing devices.

Keywords: Tungsten. Trivalent rare earths. Luminescence. Photochromism. Hydrothermal method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismo de fotocromismo associado ao modelo de dupla injeção de elétrons e prótons 27

Figura 2 – Mecanismo de luminescência e conversão de energia em sólidos 29

Figura 3 – Diagrama de coordenadas configuracionais de um centro luminescente, representando os estados fundamental, excitado e níveis vibracionais associados, bem como os eventos envolvidos no processo de luminescência ... 30

Figura 4 – Esquema do mecanismo de cintilação para compostos inorgânicos 33

Figura 5 – Coeficiente de atenuação de massa, μ/ρ, como uma função da energia do fóton para alguns dos elementos indicados. As bordas de absorção atômica são indicadas pela designação da camada. Figura elaborada com base nos dados disponíveis em *National Institute of Standards and Technology* (NIST) 34

Figura 6 – Representação gráfica da distribuição radial de probabilidade das funções de ondas hidrogenóides dos orbitais *4f*, *5d* e *6s* do cério 36

Figura 7 – Desdobramentos dos níveis espectroscópicos dos orbitais *f*. Esquema hipotético para os íons Eu^{3+} 38

Figura 8 – Representação da cela unitária do trióxido de tungstênio triclínico, hexagonal e tetragonal. Figuras elaboradas no software *Diamond*®, versão 4.0.1, a partir dos arquivos CIF disponíveis em *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) 40

Figura 9 – Estrutura dos principais bronzes de tungstênio, cúbico (perovskita), hexagonal e tetragonal 42

Figura 10 – Representação da cela unitária da Wolframita (estrutura monoclínica) e da scheelita (estrutura tetragonal). Em destaque, ao lado das estruturas, o poliedro de coordenação associado aos demais metais presentes na estrutura. Figuras elaboradas no software *Diamond*®, versão 4.0.1, a partir dos arquivos CIF disponíveis em *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) 43

Figura 11 – Estrutura representativa dos heteropoliânios de Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ e Wells–Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{m-}$. Os poliedros em azul representam os átomos de tungstênio e em rosa, o heteroátomo 44

Figura 12 – Representação da estrutura cristalográfica da fase $YW_2O_6(OH)_3$. Em destaque, ao lado das estruturas, o poliedro de coordenação associado aos demais metais presentes na estrutura. Figuras elaboradas no software *Diamond*®, versão 4.0.1, a partir dos arquivos CIF disponíveis em *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) 45

Figura 13 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras preparadas variando-se o pH, conforme especificado 46

Figura 14 – Reator hidrotérmico utilizado nas sínteses das amostras 51

Figura 15 – Fluxograma representativo da síntese segundo o método desenvolvido por Gao e Jelle (2013) 52

Figura 16 – Fluxograma representativo da síntese segundo o método desenvolvido por Gu e Colaboradores(2006) 53

Figura 17 – Fluxograma representativo da síntese segundo o método desenvolvido no Laboratório de Materiais Luminescentes 55

Figura 18 – Fluxograma representativo da síntese segundo o método desenvolvido por Guo e Colaboradores (2011) 56

Figura 19 – Fluxograma representativo da síntese do ácido fosfotungstico $H_3PW_{12}O_{40}$ 57

Figura 20 – Fluxograma representativo da síntese segundo o método desenvolvido por Bessonov e Colaboradores (2002) 58

Figura 21 – Difratogramas de raios X para as amostras obtidas via método desenvolvido por Gao e Jelle (2013), com a amostra contendo como íon(s) metálico(s) (a)Eu^{3+}, (b) Na^+ e Eu^{3+} e(c) Na^+. Em todos os casos estão incluídas as linhas de difração das respectivas fichas padrão utilizadas na indexação das fases: WO_3•0,33H_2O (PDF 87-1203), WO_3 triclínico (PDF 20-1323), $NaEu(SO_4)$•H_2O (PDF 40-1479), $YW_2O_6(OH)_3$ (PDF 26-1396) e $Na_{0,3}WO_3$ (46-174) 64

Figura 22 – Difratogramas de raios X para as amostras obtidas via método desenvolvido por Gu e Colaboradores (2006), com a amostra contendo como íon(s) metálico(s) (a) Eu^{3+} e (b) Na^+ e Eu^{3+}. Em todos os casos estão incluídas as linhas de difração das respectivas fichas padrão utilizadas na indexação das fases: $NaEu(SO_4)$•H_2O (PDF 40-1479) e $YW_2O_6(OH)_3$ (PDF 26-1396) 66

Figura 23 – Difratogramas de raios X para as amostras preparadas segundo o método desenvolvido no Laboratório de Materiais Luminescentes sob as respectivas condições de tempo e temperatura (a) 15 h, 120 ºC e (b) 24 h, 200 °C 67

Figura 24 – Difratogramas raios X para as amostras obtidas via método desenvolvido por Guo e Colaboradores (2011) à diferentes temperaturas (a) 500 º, (b) 600 ºC e (c) 750 ºC. Em todos os casos estão incluídas as linhas de difração das respectivas fichas padrão utilizadas na indexação das fases: WO_3 monoclínico (PDF 43-1035), $Eu_{0,1}WO_3$ (PDF 19-465), $EuWO_4$ (PDF 22-1101), WO_2 (PDF 86-0134), W metálico (PDF 4-806). 68

Figura 25 – Difratogramas de raios X para (a) o ácido fosfotungstico $H_3PW_{12}O_{40}$ preparado e para (b) o material obtido a partir do método desenvolvido por Bessonov e Colaboradores (2002) 69

Figura 26 – Difratogramas de raios X para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas variando-se a razão Eu/W, acompanhados das linhas de difração das respectivas fichas padrão utilizadas na indexação das fases: $YW_2O_6(OH)_3$ (PDF 26-1396) e WO_3 triclínico (PDF 20-1323) 72

Figura 27 – Difratogramas de raios X para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$, preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico, acompanhados das linhas de difração da respectiva ficha padrão utilizada na indexação da fase, $YW_2O_6(OH)_3$ (PDF 26-1396). O (*) refere-se ao WO_3 74

Figura 28 – Difratogramas de raios X para as amostras da fase $YW_2O_6(OH)_3$, preparadas mantendo-se a razão Y/W = 2,0 e variando-se a concentração de ácido cítrico, acompanhados das linhas de difração da respectiva ficha padrão utilizada na indexação da fase, $YW_2O_6(OH)_3$ (PDF 26-1396) e WO_3 triclínico (PDF 20-1323) 77

Figura 29 – Deconvolução dos picos de difração para a amostra com Eu/W = 2,0 na ausência de ácido cítrico, utilizando função Gauss 79

Figura 30 – Tamanho de cristalito para as amostras a base de Eu^{3+} e de Y^{3+} obtidas mantendo-se a razão TR/W = 2,0 e variando-se a concentração de ácido cítrico 80

Figura 31 – Curvas de termogravimetria (TG – azul) e calorimetria exploratória diferencial (DSC – verde) para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ com razão Eu/W = 2,0, na ausência de ácido cítrico 81

Figura 32 – Difratogramas de raios X para os resíduos da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ tratada termicamente em temperatura de 560 e 760 °C sob fluxo de ar e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}. A amostra utilizada foi aquela com razão Eu/W = 2,0, preparada na ausência de ácido cítrico. Os difratogramas são acompanhados das linhas de difração das respectivas fichas padrão utilizadas na indexação das fases, $Eu_2(WO_4)_3$ (PDF 72-504) e WO_3 triclínico (PDF 20-1323)..... 82

Figura 33 – Curvas de termogravimetria (TG – azul) e calorimetria exploratória diferencial (DSC – verde) para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ com razão Eu/W = 2,0 e concentração de ácido cítrico igual a 0,1 83

Figura 34 – Curvas de termogravimetria (TG – azul) e calorimetria exploratória diferencial (DSC – verde) para as amostras da fase $YW_2O_6(OH)_3$ com razão Y/W = 2,0 e concentração de ácido cítrico igual a (a) 0,0 e (b) 0,1 85

Figura 35 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras da fase $YW_2O_6(OH)_3$,obtidas variando-se a concentração de ácido cítrico (a) 0,0 e (b) 0,1 (ampliações de 1 μm)..... 86

Figura 36 – Mecanismo de crescimento de cristais tipo esferulita 87

Figura 37 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras obtidas variando-se a razão Eu/W (a) 0,5; (b) 1,0 e (c) 2,0..... 88

Figura 38 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ obtidas variando-se a concentração de ácido cítrico (a) 0,0 (amplição de 1 μm) ; (b) 0,1; (c) 0,5 e (d) 1,0 (ampliação de 300 nm) 89

Figura 39 – Comparação entre os espectros de espalhamento Raman para a amostra da fase $YW_2O_6(OH)_3$ e os dados da literatura para o mineral Ytrotungstita. Dados disponíveis na base de dados *RRUFF*™ 91

Figura 40 – Espectros de espalhamento Raman para as amostras da fase $YW_2O_6(OH)_3$ e $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas na ausência de ácido cítrico, obtido utilizando laser He/Ne ($\lambda_{ex.}$= 632,8 nm)..... 92

Figura 41 – Espectros de espalhamento Raman para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico, com razão Eu/W = 2,0 (mol), acompanhados do espectro para o WO_3, obtidos utilizando laser He/Ne com $\lambda_{ex.}$= 632,8 nm 93

Figura 42 – Espectros vibracionais de absorção para as amostras das fases $YW_2O_6(OH)_3$ e $EuW_2O_6(OH)_3$ comparados aos dados disponíveis da literatura para o mineral Ytrotungstita. Dados disponíveis na base de dados *RRUFF*™ 94

Figura 43 – Espectros vibracionais de absorção para as amostras das fases $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico, com razão Eu/W = 2,0 (mol) 95

Figura 44 – Esquema da redução dos íons W^{6+} a W^{5+}, com quebra das ligações W─O em ponte e formação de ligações W═O..... 96

Figura 45 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para as amostras da fase $TRW_2O_6(OH)_3$ preparadas com razão TR/W = 2,0 (mol L^{-1}) variando-se a concentração de ácido cítrico, conforme especificado 97

Figura 46 – (a) Ampliação da região que compreende as absorções características dos íons Eu^{3+} para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparada na ausência de ácido cítrico; (b) Diagrama de níveis de energia e atribuições das transições observadas 98

Figura 47 – Gráficos de $(\alpha hv)^{\eta}$ em função da energia do fóton incidente (hv) com η igual a 2 e 0,5 considerando transições do tipo direta e indireta, respectivamente, para a amostra com razão Eu/W = 2,0 na ausência de ácido cítrico e em concentração de 0,1 mol L^{-1}, conforme especificado 100

Figura 48 – Espectros de absorção para as amostras das fases $YW_2O_6(OH)_3$ e $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico, conforme especificado 102

Figura 49 – Variação da banda de transferência de carga intervalência em função do tempo de irradiação em 270 nm para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas na ausência de ácido cítrico e em concentração de 0,1 mol L^{-1}, conforme especificado 104

Figura 50 – Área integrada da banda associada à transição de transferência de carga intervalência em função do tempo de irradiação em 270 nm para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas na ausência de ácido cítrico e em concentração de 0,1 mol L^{-1} 105

Figura 51 – Mecanismo de fotodecomposição da água com consequente redução do W^{6+} durante o processo de irradiação 106

Figura 52 – Fórmula estrutural condensada da molécula de ácido cítrico 107

Figura 53 – Espectros de excitação com emissão fixa em 529 nm, obtidos à temperatura ambiente, para as amostras da fase $YW_2O_6(OH)_3$ em diferentes concentrações de ácido cítrico 107

Figura 54 – Espectros de emissão com excitação em 260 nm, obtidos a temperatura ambiente, para as amostras da fase $YW_2O_6(OH)_3$ em diferentes concentrações de ácido cítrico 108

Figura 55 – (a) Espectros de excitação com λ_{em} = 615,8 nm, obtidos em temperatura ambiente para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ com razão Eu/W = 2,0, variando-se a concentração de ácido cítrico; (b) normalização da região de transferência de carga; (c) ampliação da região contendo as absorções características do Eu^{3+} para a amostra preparada na ausência de ácido cítrico 110

Figura 56 – Espectros de emissão com excitação na transição $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ do íon Eu^{3+} à temperatura ambiente e de nitrogênio líquido (77 K) para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparada na ausência de ácido cítrico. No detalhe tem-se a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ mais bem resolvida 111

Figura 57 – Espectros de emissão à temperatura ambiente para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparada com razão Eu/W = 2,0 (mol) na ausência de ácido cítrico, comparando as excitações na banda de transferência de carga (270 nm) e nas transições características do íon Eu^{3+}, $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (393,5 nm) e $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (464 nm) 113

Figura 58 – Variação da intensidade de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, em função do comprimento de onda de excitação, para as amostras preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico..... 114

Figura 59 – Mecanismo de desativação dos estados excitados do grupo $[WO_6]^{6-}$ e níveis emissores do íon Eu^{3+}. (1) emissão a partir do grupo $[WO_6]^{6-}$; (2) emissão dos íons Eu^{3+}; (3) transferência de energia do grupo $[WO_6]^{6-}$ para os íons Eu^{3+}; (4) transferência de energia do grupo $[WO_6]^{6-}$ para a IVCT; (5) transferência de energia do Eu^{3+} para a IVCT; (6) desativação não radiativa..... 115

Figura 60 – (a) Curvas de decaimento de emissão do nível emissor $^5D_0$ do íon Eu^{3+} para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico (b) Linearização das curvas de decaimento 116

Figura 61 – Variação da intensidade de emissão em função do tempo de irradiação em 270 nm para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ com concentração de ácido cítrico igual a 0,1 mol L^{-1}. No detalhe, a área integrada da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função do tempo de irradiação..... 118

Figura 62 – Intensidade integrada de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função do tempo de exposição à radiação UV de comprimento de onda (a) 270, (b) 393 e (c) 464 nm para as amostras com razão Eu/W = 2,0, variando-se a concentração de ácido cítrico 119

Figura 63 – Comparação entre a área integrada das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e IVCT em função do tempo de irradiação em 270 nm para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ com concentração de ácido cítrico igual a 0,1 mol L^{-1}..... 120

Figura 64 – Diagrama qualitativo representando as proporções relativas de íons W^{5+} gerados através dos diferentes processos, para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico..... 121

Figura 65 – Curvas de decaimento de emissão do nível emissor $^5D_0$ do íon Eu^{3+}, a 298 K, com excitação na banda de transferência de carga (270 nm) para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ em concentração de ácido cítrico de 0,1 mol L^{-1} antes e após irradiação em 270 nm durante 30 minutos. No detalhe tem-se a linearização das curvas de decaimento..... 123

Figura 66 – Intensidade integrada de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função do tempo de exposição à radiação UV variando-se o comprimento de onda para as amostras com razão Eu/W = 2,0 e concentração de ácido cítrico igual a (a) 0,0; (b) 0,1; (c) 0,5 e (d)1,0 124

Figura 67 – Intensidade integrada de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função do tempo de irradiação em 270 nm para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ com concentração de ácido cítrico de 0,1 mol L^{-1}. Cada uma das curvas representa um novo ciclo de irradiação após aquecimento a 180 °C durante 25 minutos 125

Figura 68 – Espectros de reflectância difusa inicial e depois de aquecido a 180 °C durante 15 minutos, para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ com concentração de ácido cítrico de 0,1 mol L^{-1}. No detalhe à direita, uma imagem da amostra antes e após aquecida, evidenciando a mudança de coloração 126

Figura 69 – Intensidade integrada de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função do tempo de irradiação a 270 nm, sob diferentes temperaturas, para a amostra com concentração de ácido cítrico igual a 0,1 mol L^{-1}..... 127

Figura 70 – Espectros de emissão inicial e após duas horas de exposição à radiação de comprimento de onda de (a) 270, (b) 393 e (c) 464 nm para a amostra $EuW_2O_6(OH)_3$ com razão Eu/W = 2,0 e concentração de ácido cítrico = 0,1 .. 128

Figura 71 – Espectro de emissão com excitação por raios X para a amostra da fase $YW_2O_6(OH)_3$ variando a concentração de ácido cítrico..... 129

Figura 72 – Comparação entre os espectros de emissão com excitação no UV (393,5 nm) e por raios X para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ com razão Eu/W = 2,0 na ausência de ácido cítrico..... 130

Figura 73 – Intensidade integrada de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função do tempo de exposição aos raios X para as amostras com razão Eu/W igual a 2,0, variando-se a concentração de ácido cítrico..... 131

Figura 74 – Mecanismo simplificado de excitação por raios X e sua influência sobre o processo de redução de íons W^{5+} 132

Figura 75 – Área integrada da banda associada à transição de transferência de carga intervalência em função do tempo de irradiação com raios X para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas na ausência de ácido cítrico e em concentração de 0,1 mol L^{-1}. No detalhe à direta tem-se imagens das amostras antes e após a irradiação, evidenciando a mudança de coloração..... 133

Figura 76 – Mecanismo qualitativo exemplificando a recombinação dos pares e^-/h^+ em defeitos (*traps*) na estrutura quando o material é irradiado com raios X..... 134

Figura 77 – Intensidade integrada de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função do tempo de irradiação com raios X para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparada na ausência de ácido cítrico. As curvas foram obtidas antes e após aquecimento a 180 °C durante 15 minutos..... 135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sequência de processos que levam à cintilação em um meio 32

Tabela 2 – Regras de seleção para transições *f-f* entre níveis espectroscópicos 39

Tabela 3 – Relação dos reagentes utilizados nas sínteses..... 48

Tabela 4 – Especificação dos parâmetros de síntese destacados no fluxograma da Figura 15 52

Tabela 5 – Especificação dos parâmetros de síntese destacados no fluxograma da Figura 16 54

Tabela 6 – Especificação dos parâmetros de síntese destacados no fluxograma da Figura 17 55

Tabela 7 – Especificação dos parâmetros de síntese destacados no fluxograma da Figura 18 56

Tabela 8 – Parâmetros variados nas sínteses da fase $TRW_2O_6(OH)_3$ 59

Tabela 9 – Temperatura de síntese para reações do estado sólido em função da carga do íon metálico em bronzes de tungstênio..... 70

Tabela 10 – Valores de 2θ, intensidades relativas e hkl para alguns dos picos difração mais intensos, obtidos a partir dos difratogramas das amostras $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico 76

Tabela 11 – Valores de 2θ, intensidades relativas e hkl para alguns dos picos de difração mais intensos, obtidos a partir dos difratogramas das amostras $YW_2O_6(OH)_3$ preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico 78

Tabela 12 – Tamanho de cristalito para as amostras preparadas, calculados segundo o método de Scherrer 80

Tabela 13 – Valores de *bandgap* direto e indireto para as amostras preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico, conforme especificado 100

Tabela 14 – Valores de largura a meia altura (FWHM/cm^{-1}) associados à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico. Valores obtidos utilizando ajuste gaussiano dos espectros obtidos à 77 K 112

Tabela 15 – Valores de tempo de vida de emissão no nível $^5D_0$ do íon Eu^{3+}, a 298 K, com excitação na banda de transferência de carga (270 nm) e na transição $^5L_6$ (394 nm), para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico 116

Tabela 16 – Comprimento de onda (nm) e energia (eV) para as diferentes excitações utilizadas na obtenção dos espectros de emissão 122

Tabela 17 – Valores de tempo de vida de emissão no nível $^5D_0$ do íon Eu^{3+}, a 298 K, com excitação na banda de transferência de carga (270 nm) para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ em concentração de ácido cítrico de 0,1 mol L^{-1} antes e após irradiação em 270 nm durante 30 minutos 123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CCD	Charge-coupled device (Dispositivo de carga acoplada)
ddp	Diferença de potencial
DE	Dipolo elétrico
DM	Dipolo Magnético
DMAA	N,N-Dimetilacetamida
DRS	Diffuse reflectance spectroscopy (Espectroscopia de reflectância difusa)
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)
FVB	Full Vertical Binning
FWHM	Full width at half maximum (Largura à meia altura)
IVCT	Intervalence charge transfer (Transferência de carga intervalência)
LMCT	Ligand to metal charge transfer (Transferência de carga ligante-metal)
M	Metal
NIR	Near Infrared (Infravermelho próximo)
PDF	Powder Diffraction File
PLS	Photoluminescence Spectroscopy (Espectroscopia de fotoluminescência)
POT	Polioxotungstato
PTFE	Politetrafluoretileno
QE	Quadrupolo elétrico
RSS	Raman scattering spectroscopy (Espectroscopia de espalhamento Raman)
SE	Secondary electrons (Elétrons secundários)
SEM	Scanning electronic microscopy (Microscopia eletrônica de varredura)
TG-DSC	Thermogravimetry-Differential scanning calorimetry (Termogravimetria-Calorimetria exploratória diferencial)
TR	Terra rara
TCSPC	Time correlated single photon couting
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
XEOL	X-ray excitation optical luminescence (Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X)
XRD	X-ray diffraction (Difração de raios X)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 26
1.1. Propriedades ópticas de materiais: conceitos e mecanismos 26
1.1.1. Fotocromismo 26
1.1.2. Luminescência 28
1.2. Propriedades dos íons terras raras 35
1.3. Tungstênio e seus compostos 39

2. OBJETIVOS 47

3. MATERIAIS E MÉTODOS 48
3.1. Relação dos reagentes utilizados nas sínteses 48
3.2. Preparo das soluções 48
3.2.1. Tungstato de amônio $(NH_4)_2WO_4$ 48
3.2.2. Sais de terras raras (TR) trivalentes 49
3.2.3. Titulação das soluções de terras raras 49
3.3. Preparo das amostras 49
3.3.1. O método hidrotérmico 49
3.3.2. Tentativas de preparação de bronzes de tungstênio e európio(III) 51
3.3.3. Síntese da fase $TRW_2O_6(OH)_3$ 59
3.4. Técnicas de caracterização 60
3.4.1. Difração de raios X (XRD) 60
3.4.2. Análise térmica (TG-DSC) 60
3.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (SEM) 60
3.4.4. Espectroscopia de espalhamento Raman (RSS) 61
3.4.5. Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) 61
3.4.6. Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis (DRS) 61
3.4.7. Espectroscopia de fotoluminescência (PLS) 61
3.4.8. Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL) 62

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 63
4.1. Estudos sobre a preparação dos bronzes de tungstênio e terras raras 63
4.2. Estudo sobre a fase $TRW_2O_6(OH)_3$ (TR = Eu^{3+} ou Y^{3+}) 71
4.2.1. Difração de raios X 72
4.2.2. Análise Térmica 81

4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura 86
4.2.4. Espectroscopia de espalhamento Raman 91
4.2.5. Espectroscopia vibracional no infravermelho 94
4.2.6. Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis 96
4.2.7. Espectroscopia de fotoluminescência (PLS) 107
4.2.8. Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL) 129

5. CONCLUSÕES 136

6. PERSPECTIVAS 139

REFERÊNCIAS 140

1. INTRODUÇÃO

1.1. Propriedades ópticas de materiais: conceitos e mecanismos

1.1.1. Fotocromismo

O fenômeno da fotossensibilidade é geralmente definido como mudanças em qualquer propriedade do material sob exposição à luz. A interação luz-matéria pode resultar em mudanças estruturais, como fotocristalização, fotoamorfização ou variações de densidade, e também mudanças ópticas, como às relacionadas com variações no índice de refração e coeficiente de absorção (POIRIER et al., 2007).

Mudanças no coeficiente de absorção estão associadas, por exemplo, ao fenômeno de fotocromismo, o qual pode ser definido como a transformação reversível de uma espécie química entre dois estados que contém espectros de absorção distintos, induzidos em pelo menos uma direção por irradiação com ondas eletromagnéticas (JU et al., 2012).

Materiais fotocrômicos tem uma série de aplicações tecnológicas, como janelas inteligentes, sensores, dispositivos de memória de alta densidade, lentes oftalmológicas, displays não emissores e fotocomutáveis, entre outros (JU et al., 2012; ROUHANI et al., 2013). Tais materiais podem pertencer a diferentes classes, como os orgânicos, inorgânicos ou híbridos. Na classe dos compostos inorgânicos, os óxidos de metais de transição como, por exemplo, WO_3, MoO_3 e V_2O_5, são os mais estudados, no que diz respeito às propriedades fotocrômicas. (GAVRILYUK; TRITTHART; GEY, 2011). No entanto, o fotocromismo também foi relatado em haloapatitas, $Ba_{10}(PO_4)_6ClF$ (JU et al., 2012), silicatos, $BaMgSiO_4$ (AKIYAMA, 2010), polioxometalatos, como o ácido 12-fosfotungstico $H_3PW_{12}O_{40}$ (YAMASE, 1998), entre outros.

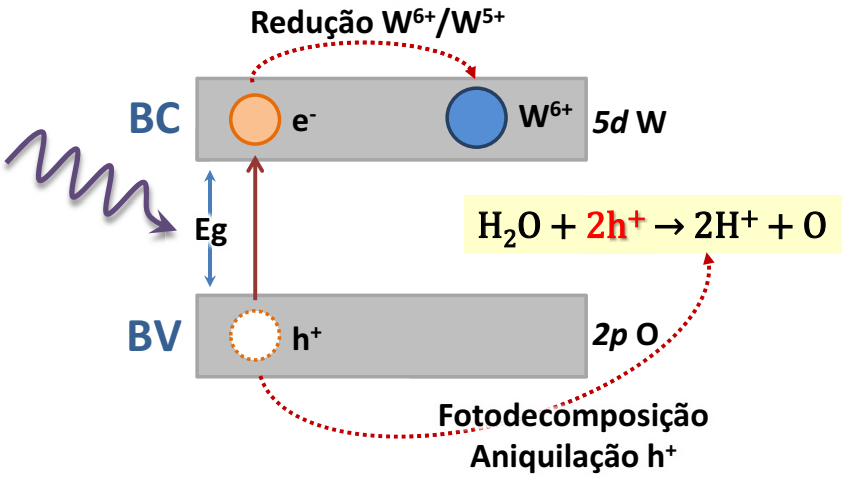
No caso dos óxidos, especialmente, uma série de mecanismos é proposta para explicar o processo de fotocromismo; formação de centros de cor via vacâncias de oxigênio, dupla inserção de íons e elétrons e *smallpolaron* são os modelos mais aceitos (ROUHANI et al., 2014).

O primeiro deles está associado à absorção de centros de cor, que são gerados quando vacâncias de oxigênio, carregadas positivamente e formadas durante a preparação do material, capturam elétrons fotoexcitados. Assume-se que

o estado excitado do centro-F seja localizado abaixo da banda de condução por uma quantidade maior que kT, o que explica a ineficiente fotodescoloração dos centros de cor à temperatura ambiente. Os prótons atuam como íons compensadores de carga para os elétrons injetados, podendo se ligar aos íons óxi presentes na estrutura. A descoloração em atmosfera oxidante é atribuída à direta aniquilação do estado fundamental dos elétrons capturados (HE; YAO, 2007).

Já no modelo de dupla inserção ou injeção de elétrons e prótons, quando o material é irradiado com energia que exceda ao *bandgap*, ocorre a formação de pares elétron-buraco (e^-/h^+) que decompõe moléculas de água adsorvidas na superfície das partículas, gerando hidrogênio e oxigênio radicalar, Figura 1:

Figura 1 – Mecanismo de fotocromismo associado ao modelo de dupla injeção de elétrons e prótons



FONTE: Elaborada pela autora

O hidrogênio doa seu elétron para os íons metálicos, formando íons de menor valência e H^+, enquanto o oxigênio pode ser capturado por vacâncias de oxigênio, reduzindo, assim, a recombinação dos pares elétron-buraco e melhorando o efeito fotocrômico. O fotocromismo é atribuído, então, a uma banda de absorção óptica que surge devido à transferência de elétrons fotoinduzida entre cátions vizinhos não isovalentes como, por exemplo, íons W^{5+} e W^{6+} (BECHINGER; WIRTH; LEIDERER, 1996; HE; YAO, 2007; GAVRILYUK; TRITTHART; GEY, 2011).

Por fim, no modelo de *smallpolaron*, que está correlacionado com o modelo de transferência de carga intervalência, os elétrons injetados são primeiramente capturados em sítios de menor energia se comparado aos sítios do W^{6+}, por

exemplo. A ocupação desses sítios de menor energia leva à formação dos small*polarons*, considerados entidades formadas pelo transportador de carga e a polarização do ambiente em seu entorno. Enquanto isso, as funções de onda dos sítios vizinhos sobrepõe-se e os fótons incidentes são absorvidos, promovendo a transição entre os dois sítios vizinhos não equivalentes, o que é responsável pela cor (CHATTEN et al., 2005; HE; YAO, 2007; ROUHANI et al., 2013).

Já na classe dos compostos orgânicos, muitas moléculas e polímeros têm sido estudados por suas propriedades fotocrômicas, como azobenzenos, espiropiranos e diariletenos (HASEGAWA; NAKAGAWA; KAWAI, 2010). O fotocromismo de materiais orgânicos está normalmente associado ao cromotropismo, que se refere à mudança reversível de cor como resultado de uma mudança estrutural, ambiental e/ou de orientação molecular quando o material é fotoirradiado (AMIMOTO; KAWATO, 2005). Por exemplo, vários compostos orgânicos apresentam fotocromismo baseado em processos de isomerização cis-trans, reações pericíclicas, reações de transferência de átomos de H e processos de dissociação (NAKAI; ISOBE, 2010).

O fotocromismo em moléculas orgânicas apresenta o mesmo problema que outras reações fotoquímicas, isto é, o sistema geralmente representa um fotoequilíbrio e o fotoproduto não aparece como uma fase separada; no entanto, os dois processos podem ser distinguidos por uma característica principal, a reversibilidade (HADJOUDIS; MAVRIDIS, 2004).

1.1.2. Luminescência

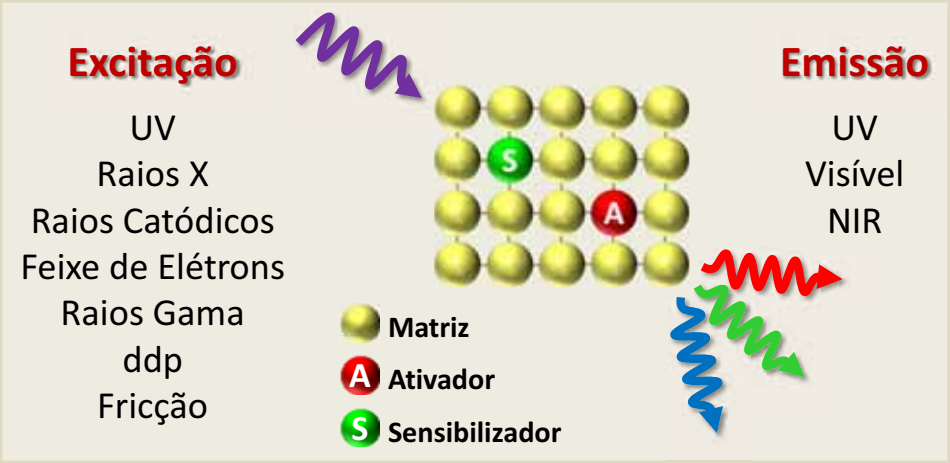
De um modo geral, os sólidos inorgânicos podem ser divididos em duas classes, aqueles que absorvem luz, os chamados pigmentos, e aqueles que emitem luz, conhecidos como luminóforos. Em ambos os casos, pequenas quantidades de um elemento alheio à estrutura são adicionadas à rede – num processo chamado de dopagem – de modo a controlar as propriedades de absorção e/ou emissão do sólido em questão. Dessa forma, os luminóforos podem ser entendidos como constituídos de uma matriz e um centro ativador, responsável pela emissão (ROPP, 2004).

Em alguns casos, a luminescência independe da presença de um centro ativador e pode ser decorrente da própria matriz. A emissão de tungstatos, por

exemplo, é amplamente conhecida; luminescência para tungstatos simples, como aqueles MWO_4, com M igual a Ca, Sr, Ba, Pb ou Cd divalentes (ZHURAVLEV et al., 2011), ou tungstatos complexos, como Y_6WO_{12} (YU et al., 2014), dentre outros, já foi relatada. Não há um consenso sobre a origem das largas bandas de emissão observadas, no entanto, acredita-se que elas estejam associadas a transferências de carga orbital do 2p do oxigênio ao orbital 5d do íon W^{6+} no grupo $[WO_4]^{2-}$ ou $[WO_6]^{6-}$ (DONG et al., 2014).

Conhecido como luminescência, o processo de emissão de luz – desconsiderando-se a emissão de radiação eletromagnética por um corpo sob alta temperatura, fenômeno conhecido por incandescência – é dividido em várias etapas, esquematizadas de forma simplificada na Figura 2:

Figura 2 – Mecanismo de luminescência e conversão de energia em sólidos



FONTE: Adaptada de (DELUCA, 1980)

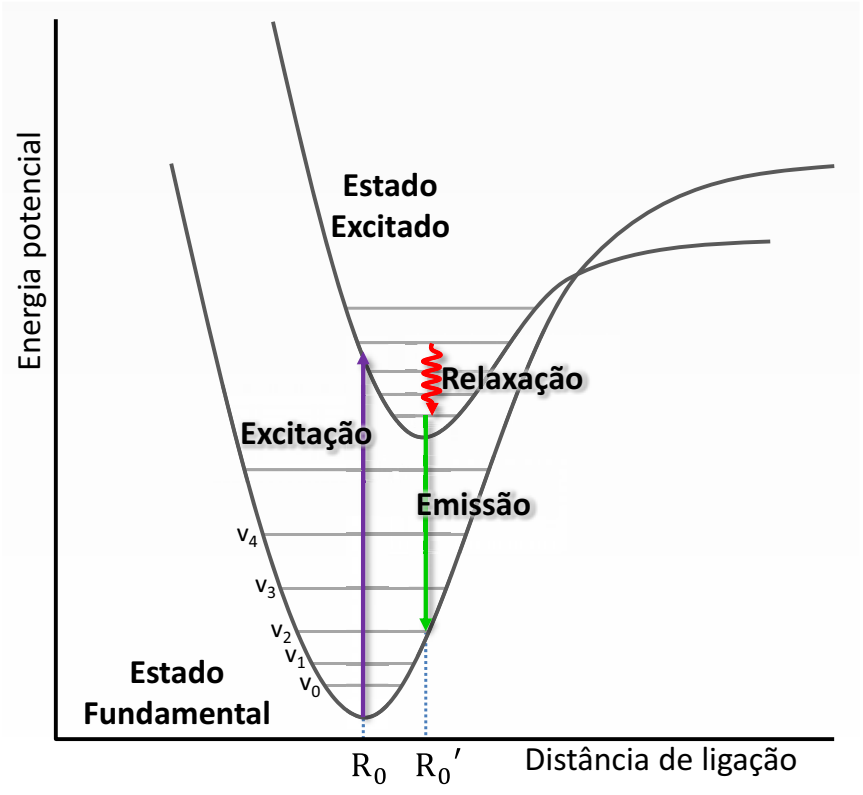
A primeira delas consiste na irradiação ou excitação do material (1), cuja energia pode provir de diversas fontes: radiação eletromagnética, geralmente UV (fotoluminescência), raios X, raios catódicos (catodoluminescência), corrente elétrica (eletroluminescência), energia mecânica (triboluminescência) ou mesmo a partir de reações químicas (quimiluminescência) (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

A energia pode ser diretamente absorvida pelo centro luminescente, chamado de ativador (‘A’ – o dopante) ou, no caso deste apresentar baixo coeficiente de absorção da radiação, pode ser sensibilizado por um elemento sensibilizador ‘S’ (2), o qual absorve a energia incidente e a transfere para o centro luminescente, num processo que envolve o transporte de energia pelo luminóforo (RONDA, 2008).

Origina-se, então, um estado excitado, o qual retorna ao estado fundamental a partir da emissão de radiação (3). A emissão, por sua vez, se dá geralmente na região do visível, mas pode ocorrer também em outras regiões espectrais, como ultravioleta e infravermelho (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

No que diz respeito ao centro luminescente, os processos eletrônicos que ocorrem podem ser mais bem descritos utilizando o modelo de diagrama de coordenadas configuracionais, isto é, curvas de energia potencial do centro luminescente (energia de ligação do íon em uma matriz) em função da coordenada configuracional (distância metal-ligante, R) (DELUCA, 1980), Figura 3.

Figura 3 – Diagrama de coordenadas configuracionais de um centro luminescente, representando os estados fundamental, excitado e níveis vibracionais associados, bem como os eventos envolvidos no processo de luminescência



FONTE: Adaptada de (DELUCA, 1980)

Um íon ligado pode existir em certo número de estados eletrônicos, desde que adequadamente excitado a partir de seu estado eletrônico mais baixo, o estado fundamental. Cada um desses estados pode ser representado por uma curva de energia potencial, à qual são associados níveis vibracionais, v_x, Figura 3, os quais são quantizados em um sistema ligado (DELUCA, 1980).

Quando o material é irradiado, a energia absorvida promove elétrons do estado fundamental para um alto nível vibracional do estado excitado. Por meio de um processo de relaxação, que consiste na perda de energia vibracional para a matriz – e que não envolve emissão – atinge-se o menor nível vibracional do estado excitado. A partir desse ponto, o sistema retorna ao estado fundamental pela emissão de radiação, atingindo níveis vibracionais mais altos dentro do estado fundamental, que relaxam para o menor nível vibracional do estado fundamental (ROPP, 2004).

O deslocamento do estado excitado em relação ao estado fundamental indica uma notável diferença entre as distâncias de equilíbrio em ambos os estados, o que é devido à grande diferença na ligação química em ambos os casos. (BLASSE, 1987).

Esse modelo é capaz de explicar, por exemplo, porque a energia requerida para a excitação do material é, geralmente, superior à energia emitida; essa diferença de energia é chamada de deslocamento Stokes. Quanto maior o deslocamento ΔR ($R_0' - R_0$), níveis vibracionais mais altos do estado excitado serão atingidos e, portanto, maior será o processo de relaxação e dissipação de energia sob a forma de vibração para a rede cristalina. (BLASSE, 1987; DELUCA, 1980).

Nem todas as possíveis transições entre o estado fundamental e o excitado ocorrem como transições ópticas, desde que elas são governadas por regras de seleção. Enquanto o deslocamento ΔR define a forma das bandas de emissão, sua intensidade é basicamente determinada por tais regras. Duas importantes regras de seleção são:

- **Spin**: são proibidas as transições entre níveis com diferentes estados de spin. Assim, $\Delta S = 0$, com $S = (2\sum m_s + 1)$ e m_s o número quântico de spin;
- **Laporte**: são proibidas transições de dipolo elétrico entre níveis de mesma paridade como, por exemplo, transições *f-f*. Assim, $\Delta L \pm 1$.

A intensidade de emissão pode ser muito baixa quando as regras de seleção atuam. Todavia, tais regras raramente podem ser consideradas absolutas em sólidos. A relaxação das regras de seleção ocorre a partir de misturas de funções de onda dentro da função de onda original, não perturbada. Isso pode ser devido a diversos fenômenos físicos, como acoplamento spin-órbita e elétron-vibração, campo cristalino, entre outros (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

1.1.2.1. Cintilação

O fenômeno de cintilação é uma classe específica de luminescência, e ocorre quando a fonte de excitação são raios X, raios γ ou feixes de partículas (prótons, nêutrons, elétrons) de alta energia. Assim, um material cintilador é definido como aquele capaz de absorver radiações ionizantes e convertê-las eficientemente em luminescência, em geral com emissão na região do ultravioleta ou visível (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

Tais materiais são extensamente aplicados em detectores em física de alta energia, radiologia médica, tomografia computadorizada, sistemas de segurança, entre outros (DUAN et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2009, 2010; SILVA; CEBIM; DAVOLOS, 2008).

Para que o material seja um cintilador, ele deve conter centros luminescentes, os quais podem ser extrínsicos, geralmente íons dopantes, ou intrínsecos, como sistemas moleculares da rede cristalina ou de defeitos da rede cristalina que possuem uma transição radiativa entre um estado excitado e um estado de menor energia. Entretanto, os níveis envolvidos nessa transição devem estar contidos na banda de energia proibida, para evitar reabsorção da radiação emitida ou fotoionização do centro (LECOQ et al., 2006).

Diferentemente da fotoluminescência, que resulta da direta excitação do centro luminescente, o processo de cintilação é caracterizado por uma complexa sequência de fenômenos, conforme descrito na Tabela 1:

Tabela 1 – Sequência de processos que levam à cintilação em um meio

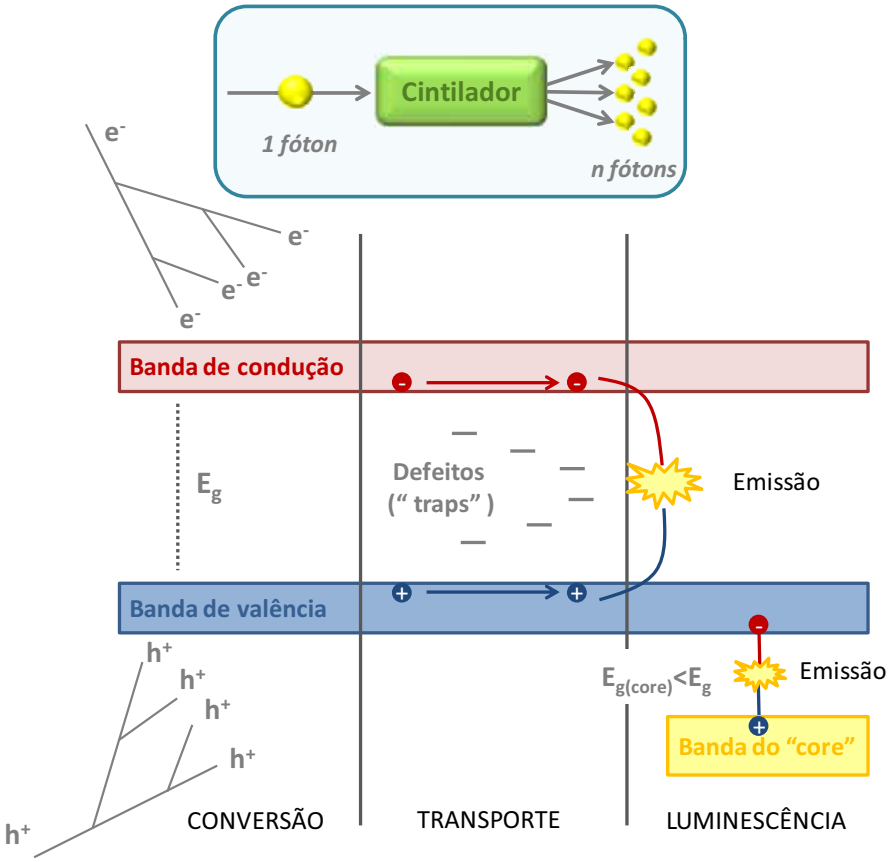
Fase	**Tempo característico, s**
1 *Conversão da energia*: energia inicial liberada com a formação de elétrons (e^-) e buracos (h^+) "quentes"	$\tau_1 = 10^{-18} – 10^{-9}$
2 *Termalização*: processos inelásticos de interação dos elétrons e buracos "quentes" e sua termalização	$\tau_2 = 10^{-16} – 10^{-12}$
3 *Transferência para o centro luminescente*: formação de estados excitônicos e grupos de centros luminescentes excitados	$\tau_3 = 10^{-12} – 10^{-8}$
4 *Emissão*: relaxação dos centros luminescentes excitados e emissão de cintilação	$\tau_1 > 10^{-10}$

FONTE: Adaptada de (LECOQ et al., 2006)

Simplificadamente, os cintiladores devem realizar uma rápida e eficiente conversão do fóton de radiação ionizante em um número de pares elétron-buraco

localizados na banda de condução e de valência, respectivamente, seguido da recombinação radiativa desses pares em um centro luminescente adequado no material (NIKL; LAGUTA; VEDDA, 2008). Esse mecanismo simplificado é esquematizado na Figura 4.

Figura 4 – Esquema do mecanismo de cintilação para compostos inorgânicos



FONTE: Adaptada de (NIKL; LAGUTA; VEDDA, 2008)

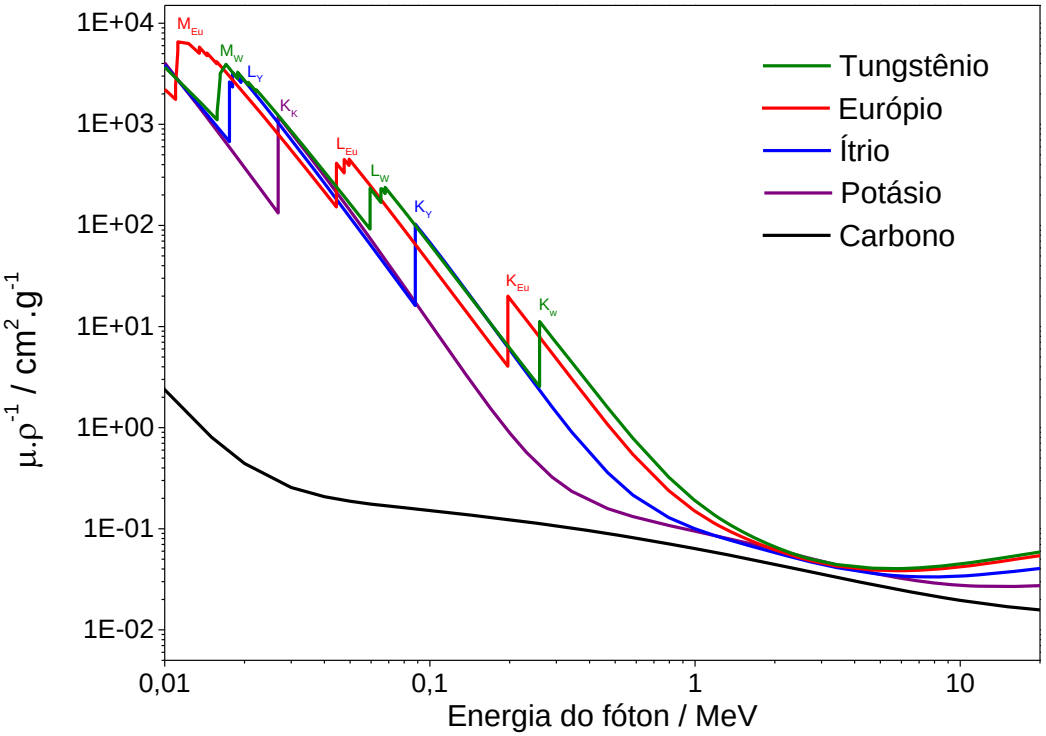
Pode-se considerar, em compostos inorgânicos, essencialmente três processos:

1. *Etapa de conversão*: durante a interação de fótons de alta energia com o material cintilador, ocorrem interações em múltiplas etapas, através do efeito fotoelétrico, efeito de espalhamento Compton e produção de pares elétron-buraco (e^-/h^+). Muitos desses pares são criados durante a absorção da radiação e termalizados na banda de condução e valência, respectivamente.
2. *Etapa de transporte dos pares* e^-/h^+: os pares e^-/h^+ migram através do retículo do sólido, podendo haver aprisionamentos em defeitos e perdas de energia devido a recombinações não radiativas, entre outros;

3. *Etapa de emissão*: transferência de energia para os centros luminescentes seguido da emissão de radiação eletromagnética (NIKL; LAGUTA; VEDDA, 2008)

A absorção de raios X pelo material, por sua vez, depende da sua energia e do tipo e espessura do material que pode ser penetrada. A probabilidade de absorção de energia de um cintilador pode ser expressa quantitivamente em termos do coeficiente de atenuação de massa, obtido pela razão entre o coeficiente de atenuação linear, μ, e a densidade do material irradiado, ρ (HUBBELL, 1999). A Figura 5 representa este parâmetro em função da anergia da radiação incidente para alguns elementos.

Figura 5 – Coeficiente de atenuação de massa, μ/ρ, como uma função da energia do fóton para alguns dos elementos indicados. As bordas de absorção atômica são indicadas pela designação da camada. Figura elaborada com base nos dados disponíveis em *National Institute of Standards and Technology* (NIST)



FONTE: Elaborada pela autora

A estrutura dessas curvas reflete os processos físicos que ocorrem. Em fótons de energia inferior a 1 MeV, a ligação dos elétrons ao átomo é importante, e o efeito fotoelétrico é a interação dominante. Quando a energia do fóton é de algumas centenas de KeV, a interação dominante passa a ser o espalhamento Compton. Nessa etapa, como os elementos contém o mesmo número de elétrons por unidade

de massa, (exceto H), não há diferença nos valores dos coeficientes de atenuação de massa entre os diferentes materiais. O espalhamento Compton continua sendo importante acima de 1 MeV, no limiar da produção de pares elétron-buraco, a partir de quando este passa a ser o processo mais provável (TURNER, 2007).

O coeficiente de atenuação aumenta abruptamente (borda de absorção) quando a energia do fóton é suficiente para remover um elétron da camada K. Da mesma maneira, os elétrons mais fracamente ligados L e M também originam bordas de absorção de menor energia, como pode ser observado nas curvas apresentadas. Elementos com número atômico elevado promovem maior atenuação e absorção, que diminui rapidamente com o aumento da energia do fóton.

Matematicamente, o coeficiente de atenuação de massa pode ser definido como:

$$\frac{\mu}{\rho} = t^{-1} \ln \frac{I_0}{I_t}$$

em que t é a espessura em massa da camada de cintilador, em g cm^{-2}, I_0 é a intensidade inicial do feixe de fótons medido na ausência da camada do cintilador e I_t a intensidade do feixe transmitido, após atravessar a camada de material cintilador. O rearranjo dessa equação leva à bem estabelecida lei de atenuação exponencial de Lambert-Beer (HUBBELL, 1999):

$$I_t = I_0 10^{-\left(\mu/\rho\right)t}$$

Dessa forma, como consequência, pode-se concluir que bons cintiladores precisam conter elementos pesados; em outras palavras, eles devem ser materiais de alta densidade (BLASSE; GRABMAIER, 1994; TURNER, 2007)

1.2. Propriedades dos íons terras raras

Os íons terras raras, que compreendem a série dos lantanídeos – do lantânio ao lutécio – mais o escândio e o ítrio (LEIGH, 1990), têm um papel muito importante no campo da luminescência.

O escândio e o ítrio são agrupados com os lantanídeos muitas vezes por questões de conveniência. Embora o ítrio tenha propriedades químicas similares, o escândio apresenta diferenças mais significantes, como potencial de redução e especialmente raio iônico inferiores a qualquer lantanídeo.

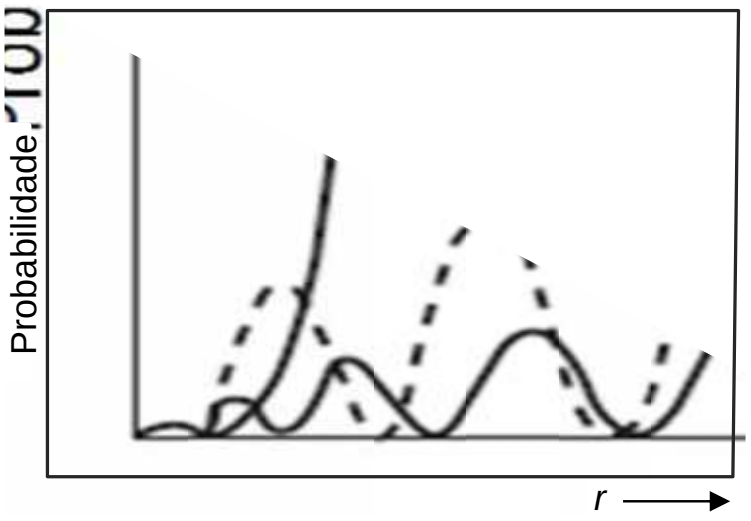
O ítrio, por sua vez, apresenta propriedades químicas bastante similares a dos lantanídeos. Com configuração eletrônica [Kr] $4d^1\ 5s^2$ (similar ao lantânio, [Xe] $5d^1\ 6s^2$) e raio iônico similar ao do Ho^{3+}, Y^{3+} forma uma série de compostos com mesma estrutura e número de coordenação dos íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}). Seus compostos são frequentemente usados como matrizes para íons Ln^{3+}; em especial, óxidos e óxi-sulfetos dopados com Eu^{3+} são muito usados em aplicações tecnológicas enquanto materiais luminescentes (COTTON, 2006).

Diferentemente do escândio e do ítrio, que não possuem orbitais *f*, no caso dos lantanídeos esses orbitais são preenchidos gradualmente; no estado fundamental, a configuração eletrônica desses elementos vai desde $4f^0$ no lantânio, até $4f^{14}$ no lutécio. A ocupação dos orbitais *4f* com o aumento do número atômico não é regular, sendo observados dois padrões de distribuição que dão origem às configurações eletrônicas $4f^{n-1}5d^16s^2$ (Ce e Gd) e $4f^n6s^2$ (demais lantanídeos).

O estado de oxidação trivalente é o mais comum e apresenta configuração $4f^n5d^06s^0$. Entretanto, podem ser observados cátions com valência +2, como para o európio, e +4, no caso do cério e térbio. (HUHEEY, 2008; LEE, 1991).

À medida que mais prótons são adicionados ao núcleo, os orbitas *4f* contraem-se rapidamente e tornam-se mais estáveis que os *5d*, passando a ser mais internos. Tal fato é representado na Figura 6, que apresenta a distribuição radial de probabilidade das funções de onda hidrogenóides para os orbitais *4f*, *5d* e *6s* do cério (COTTON, 2006; VOGLER; KUNKELY, 2006).

Figura 6 – Representação gráfica da distribuição radial de probabilidade das funções de ondas hidrogenóides dos orbitais *4f*, *5d* e *6s* do cério



FONTE: Adaptada de (COTTON, 2006)

Como os elétrons *4f* estão blindados pelos orbitais *5s* e *5p* completamente preenchidos, o estado fundamental dos lantanídeos é pouco afetado pelos íons ligantes, o que leva a um fraco desdobramento de campo cristalino. Como consequência da reduzida perturbação, o movimento térmico dos ligantes tem muito pouco efeito sobre os lantanídeos e, então, as bandas de absorção e de emissão intraconfiguracionais *f-f* são bastante finas (DONEGA et al., 2000).

Embora os efeitos de campo ligante sejam fracos em lantanídeos, outras interações ou perturbações causam desdobramentos de maior magnitude nos orbitais *f* degenerados (considerando o íon livre).

O primeiro deles está associado à *repulsão intereletrônica* (interação coulômbica) entre dois elétrons em um mesmo orbital. Também chamado de acoplamento Russel-Saunders, essa perturbação dá origem há termos espectroscópicos de notação $^{2S+1}$L, em que

$$L = \sum_i l_i \qquad e \qquad S = \sum_i s_i$$

com l_i e s_i o momento angular de orbital e spin, respectivamente, para o *i-ésimo* elétron.

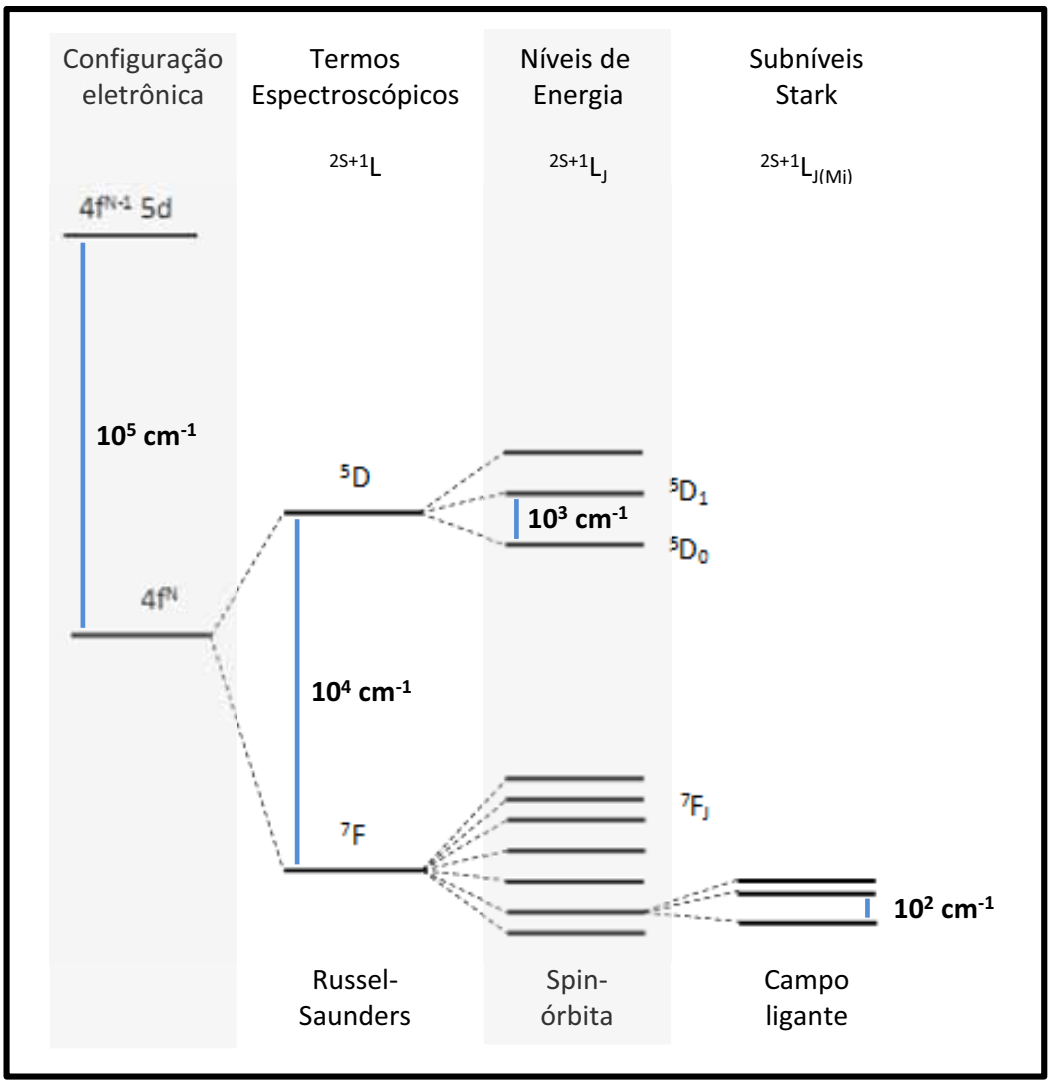
Os termos espectroscópicos são, por sua vez, desdobrados pelo efeito da interação *spin-órbita* em níveis de energia caracterizados pelo momento angular total J, cujos valores são dados por

$$J = (L+S), (L+S-1), ..., |L-S|$$

Cada nível J apresenta degenerescência (2J+1), que resume os valores M_J totais que são possíveis para J. Assim, os níveis passam a ter notação $^{2S+1}L_J$. O acoplamento spin-órbita torna-se mais importante à medida que o número atômico aumenta. Por fim, como já discutido, os níveis de energia $^{2S+1}L_J$ podem ainda ser desdobrados pelo acoplamento com o campo ligante, dando origem aos subníveis Stark ($^{2S+1}L_{J(Mj)}$) (MALTA; CARLOS, 2003; SASTRI et al., 2003).

Os desdobramentos dos orbitais *f* a partir das perturbações acima descritas, bem como a magnitude de cada um estão resumidos na Figura 7.

Figura 7 – Desdobramentos dos níveis espectroscópicos dos orbitais *f*. Esquema hipotético para os íons Eu^{3+}



FONTE: Adaptada de (MALTA; CARLOS, 2003)

Devido à proteção dos orbitais *f* pelos orbitais *5s* e *5p,* esses níveis têm sua energia bem definida, o que facilita a identificação das absorções e das emissões de cada lantanídeo em espectros eletrônicos (ELISEEVA; BÜNZLI, 2010).

As transições eletrônicas entre esses níveis de energia ocorrem devido a operadores ligados à natureza da luz: o operador de dipolo elétrico (DE), de paridade ímpar e os operadores de paridade par dipolo magnético (DM) e quadrupolo elétrico (QE). No entanto, nem todas as transições são permitidas, pois elas obedecem a regras de seleção, as quais estão resumidas na Tabela 2:

Tabela 2 – Regras de seleção para transições *f-f* entre níveis espectroscópicos

Operador	Paridade	ΔS	ΔL	ΔJ*
DE	Ímpar	0	≤6	≤6 (2, 4, 6 se J ou J' = 0)
DM	Par	0	0	0, ±1
QE	Par	0	0, ±1, ±2	0, ±1, ±2

***** J = 0 a J' = 0, transições são sempre proibidas

FONTE: Adaptada de (ELISEEVA; BÜNZLI, 2010)

As transições que ocorrem pelo mecanismo de dipolo magnético devem satisfazer as regras de seleção ΔJ = 0, ±1, ΔS = 0 (regra de spin) e ΔL = 0 (regra de Laporte), sendo transições pouco perturbadas pelo campo cristalino.

As transições do tipo dipolo elétrico entre orbitais $4f^n$ são proibidas pela regra de Laporte ΔL = ±1. No entanto, a mistura de estados eletrônicos superiores (incluindo orbitais *d*) de paridade oposta – quer por efeitos de campo cristalino de baixa simetria, quer por vibrações moleculares assimétricas que momentaneamente destroem qualquer centro de simetria (acoplamento vibrônico) – faz com que estas transições sejam permitidas por um mecanismo denominado dipolo elétrico forçado (relaxação da regra de Laporte) e geralmente são as bandas mais intensas nos espectros de emissão dos compostos com Ln^{3+} no estado sólido (COTTON, 2006; HÄNNINEN; HÄRMÄ, 2011; MARTINS et al., 2005).

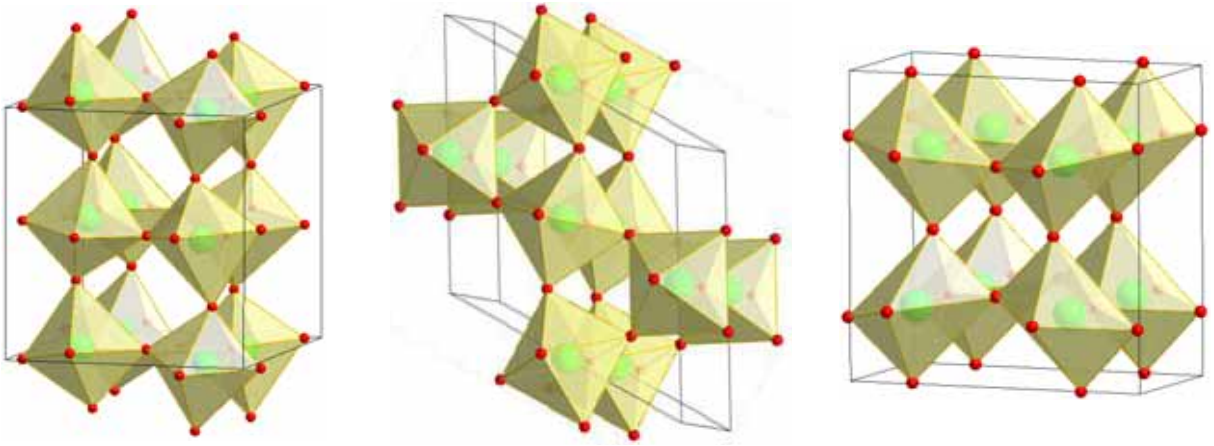
1.3. Tungstênio e seus compostos

O tungstênio tem uma das químicas mais complexas dentre os elementos de transição, o que deriva de sua ampla variedade estereoquímica, além da diversidade de estados de oxidação que o elemento pode assumir. Variando de -2 a +6, o estado hexavalente é o mais estável e mais comum entre os compostos à base do metal de transição (COTTON et al., 1999).

Dentre os compostos com número de oxidação (VI), o trióxido de tungstênio é amplamente conhecido. Trata-se do produto final do aquecimento de tungstênio metálico ou compostos de tungstênio em atmosfera de ar, e que consiste de um sólido amarelo limão, com ponto de fusão de 1200 °C, apresentando diversas formas alotrópicas, como triclínico, monoclínico, hexagonal, ortorrômbico e

tetragonal (BAILAR et al., 1973). Algumas das estruturas são representadas na Figura 8:

Figura 8 – Representação da cela unitária do trióxido de tungstênio triclínico, hexagonal e tetragonal. Figuras elaboradas no software *Diamond*®, versão 4.0.1, a partir dos arquivos CIF disponíveis em *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD)



Triclínico **Hexagonal** **Tetragonal**

FONTE: Elaborada pela autora

Em qualquer um dos casos, a estrutura é constituída por octaedros de [WO_6] que se ligam pelos vértices formando cadeias em uma rede tridimensional.

O WO_3 é um semicondutor tipo n, com *bandgap* entre 2,6 e 2,8 eV. A condutividade intrínseca provém de sua composição não estequiométrica, dando origem a níveis doadores formados por vacâncias de oxigênio na rede. Suas propriedades eletrônicas fazem dele um material adequado para aplicações em dispositivos foto e eletrocrômicos, fotocatalíticos e sensores de gás (SUPOTHINA et al., 2007).

O aquecimento de WO_3 em vácuo ou com tungstênio metálico leva à formação de óxidos com composição intermediária entre WO_3 e WO_2 (WO_x, $2<x<3$). Trata-se de compostos não estequiométricos, que formam fases ordenadas com estequiometria definida e elétrons deslocalizados por toda a estrutura (BAILAR, 1973).

A dopagem do trióxido de tungstênio com elementos eletropositivos leva à formação de óxidos ternários não estequiométricos, M_xWO_3, chamados de bronzes de tungstênio, com M normalmente sendo um metal e $0 < x < 1$ (KASL; HOCH, 2006; URRETAVIZCAYA et al., 2007).

Esses materiais têm recebido grande atenção desde que foram preparados pela primeira vez, devido às interessantes propriedades físicas e químicas que apresentam. Especial atenção é dada às propriedades eletrônicas, que se assemelham em grande escala as dos metais, como condutividade metálica e supercondutividade, para alguns sistemas, gerada pela grande mobilidade dos elétrons; para alguns compostos, brilho metálico também é observado. As propriedades químicas são essencialmente aquelas do próprio WO_3 (BERNOFF, R A; CONROY, 1960; LYNCH et al., 1973).

Muitos metais podem ser incorporados na rede do WO_3 para formar bronzes de tungstênio. Os metais alcalinos e alcalinos terrosos são os mais estudados, em especial os de sódio (YUE; ZHANG, 2012; BROWN, W.; BANKS, 1954) e de lítio, cuja principal aplicação baseia-se em suas propriedades eletro e fotocrômicas. Bronzes de chumbo, bismuto (SMITH et al., 1984), antimônio (EKSTRÖM; PARMENTIER; TILLEY, 1980), dentre outros metais de transição, também foram relatados; bronzes de platina foram estudados como catalisadores para oxidação de CO e redução de CO_2 (LEBEDEVA; ROSCA; JANSSEN, 2010). Bronzes de toda a série dos lantanídeos, por sua vez, foram preparados pela primeira vez por Ostertag (1966) visando sua avaliação estrutural. Bronzes de neodímio e európio, em específico, foram estudados tendo como perspectiva sua aplicação em matrizes inertes para a transmutação de radionuclídeos de vida longa, em virtude de sua grande estabilidade (BESSONOV et al., 2002).

O interesse nessa classe de materiais decorre de sua grande variedade estequiométrica, comportamento óptico e propriedades eletrônicas, magnéticas e eletroquímicas (GUO; YIN; SATO, 2012), que possibilitam sua aplicação em dispositivos eletrocrômicos (DEY et al., 2007), sensores de gás e umidade, células de combustível sólidas (GUO et al., 2006), baterias recarregáveis, eletrodos seletivos a íon (YANG et al., 2003), entre outras. Supercondutividade também é relatada para muitos bronzes, como aqueles de metais alcalinos (GUO; YIN; SATO, 2012).

Os bronzes têm uma série de propriedades físicas ditadas pela quantidade do elemento eletropositivo adicionado à estrutura (GUO et al., 2006). Verifica-se que, com o aumento da quantidade de M inserida na rede do WO_3, o material é submetido a uma transição metal-isolante em dada concentração crítica x_c;

mudanças na cor da superfície, propriedades de transporte elétrico e estrutura cristalina ocorrem para $x>x_c$ (KASL; HOCH, 2012).

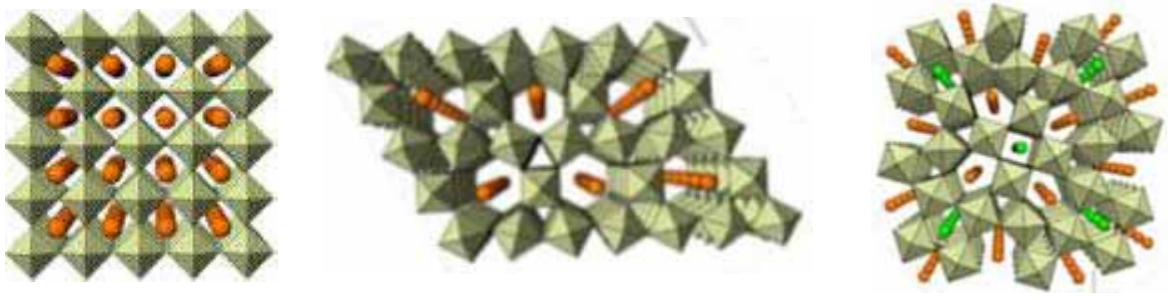
A transição metal-isolante é de particular interesse em bronzes de tungstênio. A origem dessas transições ainda não é bem definida (PAUL et al., 2012), mas sugere-se que esteja relacionada à doação de elétrons do metal M (OSTERTAG, WERNER; COLLINS, 1967), os quais são acomodados na banda de condução que surge principalmente a partir dos orbitais *5d* do tungstênio (KASL; HOCH, 2012).

Esse esquema pode ser ilustrado pela reação de incorporação do metal M na estrutura do WO_3, de modo que a oxidação de M (no cátion M^{n+}) resulta na redução de tungstênio W^{6+} para W^{5+}, isto é,

$$\mathrm{xM(s) + WO_3 \rightarrow M_x^{n+} W_{1-nx}^{6+} W_{nx}^{5+} O_3}$$

Além das propriedades elétricas, a quantidade x de metal inserida na rede do WO_3 tem grande influência sobre a estrutura cristalina formada. Em geral, a estrutura dos bronzes é constituída por octaedros $[WO_6]$ ligados entre si pelos vértices, formando uma rede tridimensional na qual há túneis ou cavidades contínuas em que são interpolados os átomos do metal dopante (MCCOLM; STEADMAN; HOWE, 1970). O arranjo desses octaedros resulta em uma série de estruturas cristalinas em função da composição, cuja simetria aumenta à medida que se aumenta a quantidade do metal inserida na rede. Alguns exemplos de estruturas são apresentados na Figura 9.

Figura 9 – Estrutura dos principais bronzes de tungstênio, cúbico (perovskita), hexagonal e tetragonal



cúbico **hexagonal** **tetragonal**

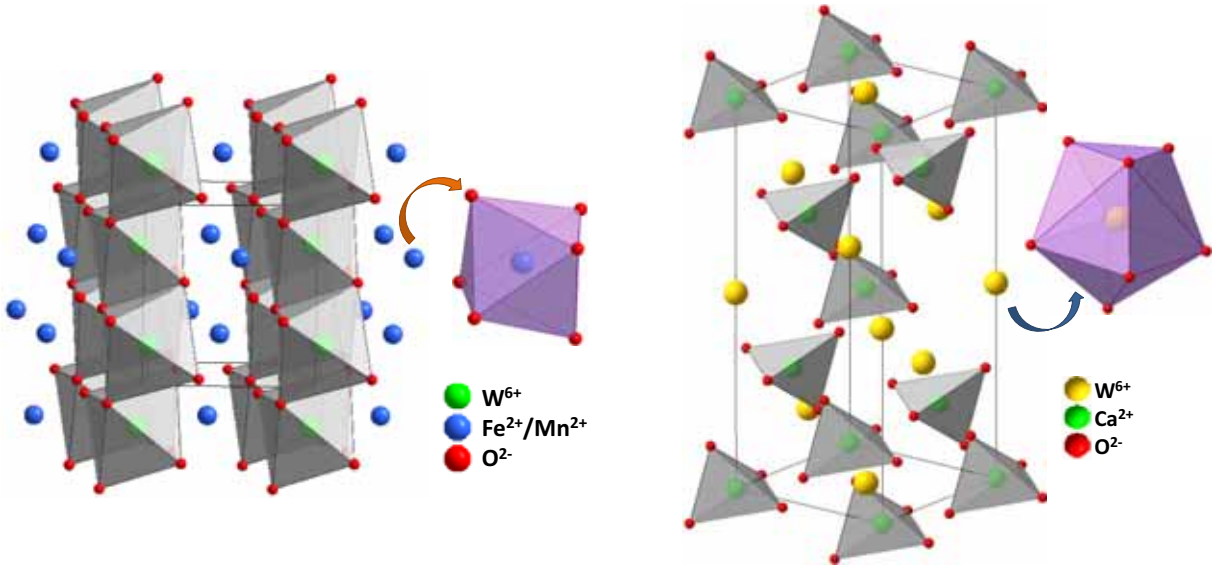
FONTE: Adaptada de (LUCA et al., 2006)

A estrutura resultante, em qualquer um dos casos, é suficientemente aberta para permitir a rápida inserção de íons dopantes. A reatividade química é bastante seletiva em muitos casos, sendo fortemente dependente da estrutura cristalina (GUO, J-D; WHITTINGHAM, 1993).

Outra importante classe de compostos são os tungstatos, forma sob a qual o tungstênio é quase que exclusivamente encontrado. Definidos como aqueles que contêm o íon tungstato WO_4^{2-} simples, eles podem ser obtidos a partir de soluções de WO_3 em álcalis aquosos.

Os principais tungstatos, que ocorrem como minerais naturais, são a wolframita, uma solução sólida e/ou mistura das substâncias isomórficas $FeWO_4$ e $MnWO_4$, a scheelita, $CaWO_4$ e a stolzita, $PbWO_4$ (COTTON, 1999), Figura 10.

Figura 10 – Representação da cela unitária da Wolframita (estrutura monoclínica) e da scheelita (estrutura tetragonal). Em destaque, ao lado das estruturas, o poliedro de coordenação associado aos demais metais presentes na estrutura. Figuras elaboradas no software *Diamond*®, versão 4.0.1, a partir dos arquivos CIF disponíveis em *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD)



Wolframita **Scheelita**

FONTE: Elaborada pela autora

Uma série de tungstatos é conhecida, como os de metais alcalinos, alcalinos terrosos, metais de transição e lantanídeos. Dentre eles, os tungstatos MWO_4 com M igual a Ca, Sr, Ba ou Pb divalentes com estrutura scheelita estão entre os mais conhecidos. Tais materiais têm sido estudados como luminóforos com excitação por

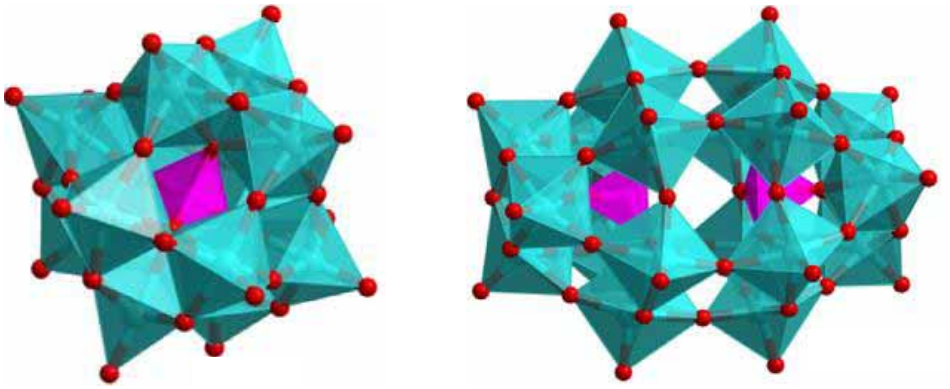
UV-Vis e raios X, detectores de radiação de baixa energia, lasers do estado sólido, catalisadores, entre outros (ZHURAVLEV et al., 2011b).

Soluções levemente acidificadas de tungstatos podem polimerizar-se, levando à formação dos chamados polioxotungstatos (POT) (COTTON et al., 1999). Tais compostos constituem uma série de clusters inorgânicos metal-óxido molecularmente definidos, caracterizados pela presença de um centro metálico, frequentemente em seu maior estado de oxidação, rodeado por átomos de oxigênio terminais e em ponte (GRANADEIRO et al., 2013).

Duas classes principais de polioxotungstatos são conhecidas, baseadas em sua composição química, os isopoli e heteropolitungstatos. Isopoliânions são representados pela fórmula geral $[W_mO_y]^{n-}$, enquanto os heteropoliânions são representados por $[X_xW_mO_y]^{q-}$, com x ≤ m. O átomo X é chamado de heteroátomo, sendo os mais comuns P^{5+}, As^{5+}, Si^{4+}, Ge^{4+} e B^{3+}. Ele é essencial para completar a estrutura do heteropoliânion, não podendo ser removido ou quimicamente substituído sem destruir o ânion, conferindo a este estabilidade adicional se comparado aos isopoliânions (GRANADEIRO et al., 2013; ISMAIL; DICKMAN; KORTZ, 2009).

Uma variedade de estruturas tem sido descrita, tais como Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, Wells–Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{m-}$ e Anderson $[XM_6O_{24}]^{w-}$, as quais estão entre os heteropoliânions mais investigados. A Figura 11 representa algumas dessas estruturas.

Figura 11 – Estrutura representativa dos heteropoliânios de Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ e Wells–Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{m-}$. Os poliedros em azul representam os átomos de tungstênio e em rosa, o heteroátomo



Keggin **Wells-Dawson**

FONTE: Adaptada de (GRANADEIRO et al., 2013)

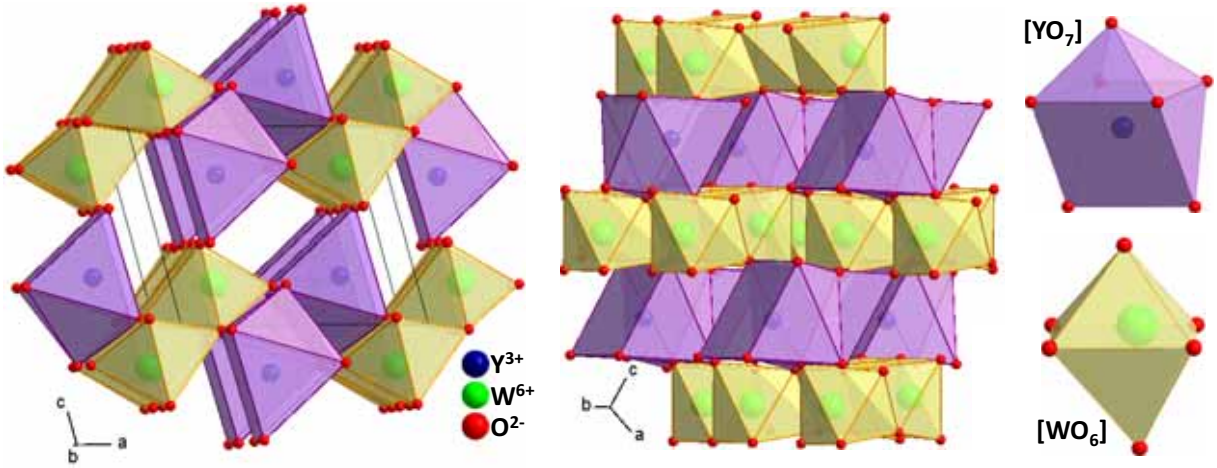
As propriedades mais atrativas dos politungstatos estão relacionadas com a sua boa estabilidade térmica e oxidativa, a analogia estrutural com óxidos metálicos, permitindo considerá-los como óxidos metálicos solúveis, além da acidez dos heteropoliácidos, que é mantida no estado sólido (PROUST et al., 2012).

Esse conjunto de propriedades possibilita sua potencial aplicação em diversas áreas, como biomedicina, nanotecnologia, ciência dos colóides, superfícies, catálise, sensores, materiais funcionais e dispositivos eletrônicos e magnéticos (GRANADEIRO et al., 2013). Uma das propriedades mais importantes dos ânions POT's é sua habilidade em aceitar um ou mais elétrons, formando espécies de valência mista, chamadas heteropoliblues, que fazem deles bons materiais foto, termo e eletrocrômicos (CHEN et al., 2013a; POPE, 1983).

Outra classe de compostos derivada dos tungstatos é formada por óxi-hidróxidos de terras raras. O primeiro relato sobre a fase foi feito por Beard (1950), relatando a ocorrência e nomenclatura de um novo mineral natural a base de tungstênio, que foi posteriormente chamado de Ytrotungstita, com composição $Y_{0.70}Nd_{0.10}Ce_{0.07}Dy_{0.07}La_{0.04}Ca_{0.02})W_{2.00}(O)_{6.00}(OH)_{2.98}(H_2O)_{0.02}$.

Estudos mais aprofundados sobre a estrutura cristalográfica do mineral foram posteriormente feitos por Davis e Smith (1971), que determinaram os parâmetros de cela unitária da fase em estudo, de simetria monoclínica. A Figura 12 representa a estrutura cristalográfica da fase $YW_2O_6(OH)_3$.

Figura 12 – Representação da estrutura cristalográfica da fase $YW_2O_6(OH)_3$. Em destaque, ao lado das estruturas, o poliedro de coordenação associado aos demais metais presentes na estrutura. Figuras elaboradas no software *Diamond*®, versão 4.0.1, a partir dos arquivos CIF disponíveis em *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD)



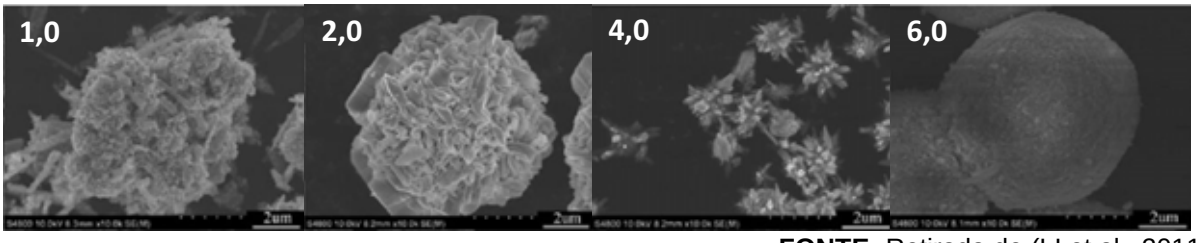
FONTE: Elaborada pela autora

Pode-se verificar que a estrutura é composta por camadas de octaedros [WO_6] alternadas com camadas contendo o íon Y^{3+} em coordenação prismática [YO_7]. A projeção ao longo do eixo b permite observar a ocorrência de canais na estrutura, que podem garantir grande mobilidade iônica à mesma.

Os primeiros estudos sobre a síntese a caracterização da fase ocorreram apenas em 2009 por Xu e colaboradores (2009), que sintetizaram a fase $YW_2O_6(OH)_3$ dopada com Eu^{3+} por via hidrotérmica e avaliaram a influência do pH, temperatura e tempo de síntese sobre a morfologia da fase. As propriedades luminescentes observadas foram então correlacionadas com o tamanho das partículas obtidas, sua morfologia e cristalinidade, tendo sido obtidos materiais com elevada pureza de cor. Já em 2010, Pu e colaboradores (2010) avaliaram a influência do teor de Eu^{3+} sobre a morfologia e propriedades luminescentes do material obtido também por via hidrotérmica.

Em 2011 houve o primeiro relato sobre a síntese da fase isomórfica $EuW_2O_6(OH)_3$ também por via hidrotérmica, (LI et al., 2011). Igualmente, foram feitos estudos sobre a influência dos parâmetros de síntese, como pH, sobre a morfologia e luminescência do material preparado. A Figura 13 representa as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras preparadas sob diversos valores de pH, a 180 °C por 24 h.

Figura 13 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras preparadas variando-se o pH, conforme especificado



FONTE: Retirada de (LI et al., 2011)

Em 2013, Kaczmarek e colaboradores (2013) relataram a síntese por via hidrotérmica da fase $YW_2O_6(OH)_3$ dopada com Eu^{3+} e Dy^{3+} na presença de surfactante, avaliando a presença do mesmo e também do tempo de reação sobre a morfologia das partículas. Este foi o último trabalho encontrado na literatura sobre a fase em questão.

2. OBJETIVOS

Como objetivos gerais iniciais deste trabalho, tinha-se a síntese de óxidos bronzes de tungstênio e cátions trivalentes de elementos terras raras (TR_xWO_3) via método hidrotérmico e estudo das propriedades estruturais e espectroscópicas da fase, avaliando a influência da composição dos bronzes, através da variação do valor de x, nas propriedades de luminescência com excitação por radiação UV-Vis e por raios X.

Todavia, dificuldades na síntese dos bronzes utilizando este método e a obtenção de novos materiais com propriedades ópticas diferenciadas redirecionaram o curso deste trabalho.

Dessa forma, os novos objetivos consistem na síntese e caracterização estrutural, morfológica e espectroscópica da fase $TRW_2O_6(OH)_3$, com TR igual a Eu^{3+} ou Y^{3+}, obtida através do método hidrotérmico. Como objetivos específicos têm-se a compreensão dos mecanismos de excitação, emissão e fotocromismo e dos demais fenômenos envolvidos no processo de luminescência com excitação no UV-Vis e por raios X.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Relação dos reagentes utilizados nas sínteses

Na Tabela 3, a seguir, estão listados os reagentes que foram utilizados na síntese das amostras:

Tabela 3 – Relação dos reagentes utilizados nas sínteses

Reagente	Fórmula	Fonte	Teor (%)	Massa molar (g mol^{-1})
Óxido de európio(III)	Eu_2O_3	Aldrich	99,99	351,92
Óxido de ítrio(III)	Y_2O_3	Aldrich	99,99	225,81
Trióxido de tungstênio	WO_3	Aldrich	99	231,85
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Chemis	28-30	35,05
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Mallinckrodt	98	98,08
Ácido clorídrico	HCl	Chemis	37	36,46
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	Nuclear	99,5	192,13
Ácido oxálico diidratado	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	Merck	99	126,07
Tungstato de sódio diidratado	$NaWO_4 \cdot 2H_2O$	Aldrich	99	329,85
Sulfato de sódio	Na_2SO_4	Qhemis	99 (mín)	142,04
Hidrogenofosfato de sódio	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	Qhemis	99	177,99
N,N-dimetilacetamida	$CH_3C(O)N(CH_3)_2$	Aldrich	99,8	87,12
Éter etílico	C_2H_5O	Qhemis	98	74,12

3.2. Preparo das soluções

3.2.1. Tungstato de amônio $(NH_4)_2WO_4$

Massa previamente pesada de WO_3 para o preparo de solução 0,13 mol L^{-1} de $(NH_4)_2WO_4$ (30 g L^{-1} em WO_3) foi dissolvida em NH_4OH concentrado em excesso, conforme a equação a seguir:

$$WO_3(s) + 2\ NH_4OH(aq) \rightarrow (NH_4)_2WO_4(aq) + H_2O(l)$$

A solução foi deixada em aquecimento e agitação intensos até completa dissolução do trióxido de tungstênio; em seguida, deixou-a evaporar até atingir pH

em torno de 8. A solução foi então transferida para balão volumétrico e teve seu volume completado com água milli-Q.

3.2.2. Sais de terras raras (TR) trivalentes

Massas previamente pesadas de óxido de európio(III), Eu_2O_3, e óxido de ítrio(III), Y_2O_3, para preparo de soluções aproximadamente 0,2 mol L^{-1} foram dissolvidas em solução 1,0 mol L^{-1} de ácido clorídrico, HCl, ou ácido sulfúrico, H_2SO_4, em excesso, conforme contra-íon desejado, sob aquecimento e agitação, segundo equações a seguir:

$$TR_2O_3(s) + 6\ HCl(aq) \rightarrow 2\ TRCl_3(aq) + 3\ H_2O(l)$$

$$TR_2O_3(s) + 3\ H_2SO_4(aq) \rightarrow 2\ TR_2(SO_4)_3(aq) + 3\ H_2O(l)$$

Os volumes das soluções foram reduzidos à quase secura para a remoção por arraste a vapor do excesso de ácido, seguido pela adição de água milli-Q. As soluções foram transferidas para balões volumétricos e tiveram o volume completado com água milli-Q.

3.2.3. Titulação das soluções de terras raras

Transferiu-se 1,0 mL da solução aproximadamente 0,2 mol L^{-1} do terra rara previamente preparada para um balão volumétrico de 100 mL, completando seu volume. Retiraram-se três alíquotas de 5,0 mL da solução, as quais foram transferidas para erlenmeyers de 50 mL juntamente com 10 mL de tampão acetato, pH = 6. Adicionou-se indicador alaranjado de xilenol e titulou-se com solução de EDTA 0,01 mol L^{-1}

3.3. Preparo das amostras

3.3.1. O método hidrotérmico

Em termos mais amplos, a síntese hidrotérmica é uma tecnologia para cristalização de materiais e compostos químicos diretamente a partir de soluções aquosas pelo controle adequado de variáveis termodinâmicas, como temperatura, pressão, composição química e pH. O controle desses parâmetros tem influência

direta sobre a cinética, tanto de reação quanto de cristalização (SUCHANEK; LENCKA; RIMAN, 2004).

Apesar do grande progresso que a técnica hidrotérmica tem sofrido, não há um consenso sobre sua definição. Byrappa e Yoshimura (2001) definiram hidrotérmica como qualquer reação química heterogênea na presença de um solvente (aquoso ou não-aquoso) que ocorra em temperatura acima da ambiente e pressão maior que 1 atm em sistema fechado. Em outra definição, a síntese hidrotérmica pode ser entendida como uma reação homogênea ou heterogênea na presença de solventes aquosos sob condições de alta pressão e temperatura suficientes para dissolver e recristalizar materiais que são relativamente insolúveis sob condições ordinárias (YOSHIMURA; BYRAPPA, 2008).

As sínteses são geralmente conduzidas em pressão autógena, ou seja, a pressão que corresponde à pressão de vapor saturado acima da solução na composição e temperatura específicas da solução hidrotérmica.

Existem diversas vantagens do hidrotérmico sobre outros métodos de síntese, visto que a capacidade de precipitar pós diretamente de soluções aquosas regula a taxa e uniformidade da nucleação, crescimento e envelhecimento, garantindo controle de tamanho, morfologia e agregação das partículas. Além disso, as baixas temperaturas de reação evitam problemas encontrados em processos que requerem altas temperaturas, como pobre controle de estequiometria, devido à volatilização dos componentes e defeitos induzidos por estresse, causados por transformações de fase que ocorrem quando o material é resfriado à temperatura ambiente (SUCHANEK; LENCKA; RIMAN, 2004).

Além disso, há também economia de energia (em virtude da relativamente baixa temperatura de síntese), pouco ou nenhum resíduo sólido, ausência de poluição (desde que a reação se processe em sistema fechado), não há materiais de processo perigoso e observa-se alta seletividade, o que tem levado esse método de síntese rumo à tecnologia verde para o desenvolvimento humano sustentável (SUCHANEK; LENCKA; RIMAN, 2004; YOSHIMURA; BYRAPPA, 2008).

No que diz respeito ao aparato necessário para a síntese, o processamento de materiais sob condições hidrotérmicas requer um vaso de pressão capaz de conter solventes altamente corrosivos e altas temperaturas e pressões. A Figura 14 apresenta o reator hidrotérmico (autoclave) utilizado nas sínteses, constituído de aço inoxidável não magnético e revestimento interno em politetrafluoretileno (PTFE).

Figura 14 – Reator hidrotérmico utilizado nas sínteses das amostras

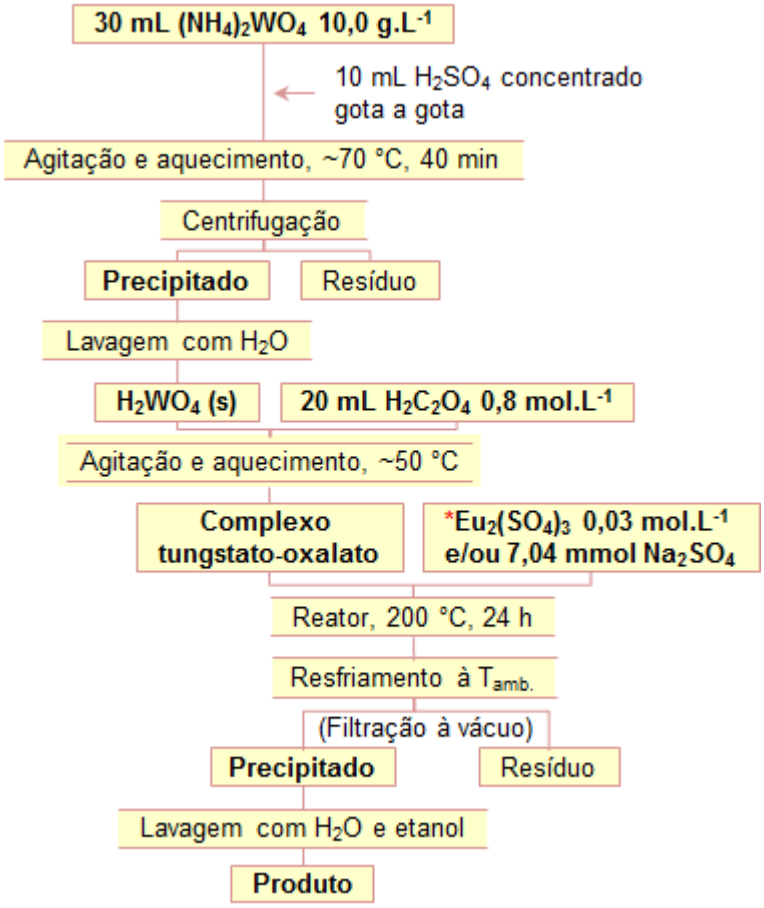
FONTE: Elaborada pela autora

3.3.2. Tentativas de preparação de bronzes de tungstênio e európio(III)

A seguir tem-se a descrição detalhada dos métodos empregados na tentativa de obtenção dos bronzes de tungstênio e európio(III), Eu_xWO_3.

Uma das tentativas de síntese baseou-se no método desenvolvido por Gao e Jelle (2013) para a síntese de bronzes de sódio. A seguir, Figura 15, tem-se o fluxograma representativo da síntese; a Tabela 4 traz os parâmetros de síntese destacados (*) no fluxograma:

Figura 15 – Fluxograma representativo da síntese segundo o método desenvolvido por Gao e Jelle (2013)



FONTE: Elaborada pela autora

Tabela 4 – Especificação dos parâmetros de síntese destacados no fluxograma da Figura 15

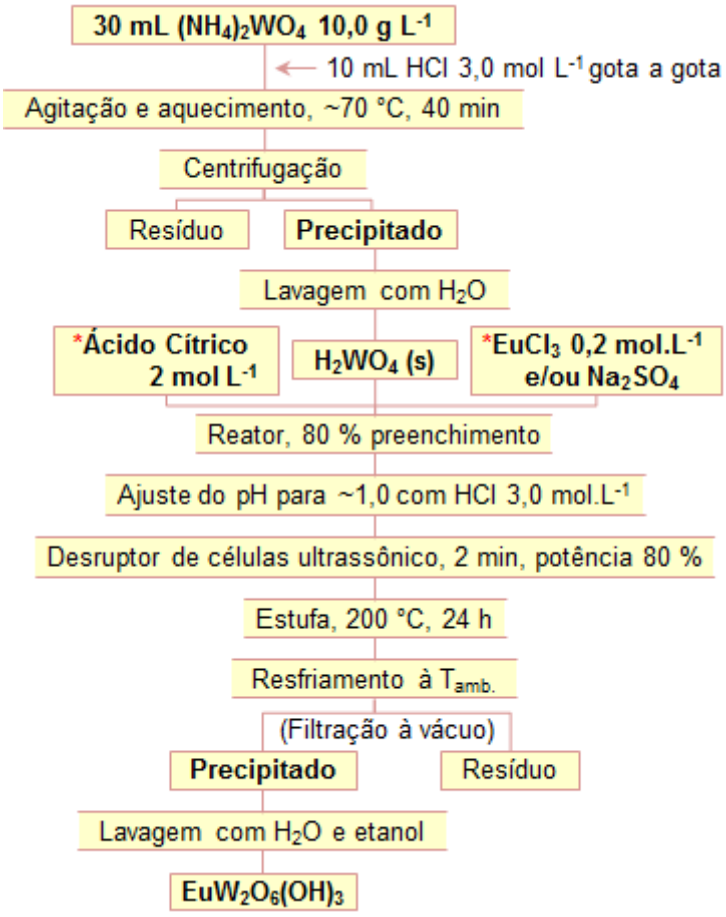
Amostra	RazãoEu/W (mol)	Na_2SO_4 (mol)
E2S	0,25	-
NE2S	0,35	$7{,}04.10^{-3}$
N1S	-	$7{,}04.10^{-3}$

Retirou-se uma alíquota da solução de $(NH_4)_2WO_4$ previamente preparada e adicionou-se H_2SO_4 concentrado gota a gota sob agitação e aquecimento de ~70 °C. Deixou-se a solução sob as referidas condições por aproximadamente quarenta minutos para envelhecimento das partículas. O precipitado foi então centrifugado e teve seu sobrenadante removido; adicionou-se água ao tubo de centrifugação e o procedimento foi repetido por mais duas vezes. O precipitado amarelo-limão – ácido tungstico, H_2WO_4 – foi transferido para um béquer contendo solução de ácido oxálico e a mistura foi deixada sob agitação e ligeiro aquecimento até completa

dissolução do sólido, atribuída pelos autores à formação de um complexo tungstato-oxalato. A solução foi transferida para o reator hidrotérmico e adicionaram-se as referidas quantidades de solução de $Eu_2(SO_4)_3$ e/ou sulfato de sódio sólido. O reator teve seu volume completado para 80 % da capacidade total e o pH foi medido. O sistema foi selado e levado à estufa por 24 h a 200 °C. Após o período de síntese, o reator foi retirado da estufa e resfriado naturalmente até temperatura ambiente. O produto foi centrifugado, filtrado a vácuo com filtro de membrana de acetato de celulose, lavado com água e etanol e seco em dessecador.

A segunda tentativa de síntese baseou-se no método desenvolvido por Gu e Colaboradores (2006), que prepararam bronzes de tungstênio e potássio. A Figura 16 a seguir traz o fluxograma representativo do método de síntese; a Tabela 5 traz os parâmetros de síntese destacados no fluxograma:

Figura 16 – Fluxograma representativo da síntese segundo o método desenvolvido por Gu e Colaboradores(2006)



FONTE: Elaborada pela autora

Tabela 5 – Especificação dos parâmetros de síntese destacados no fluxograma da Figura 16

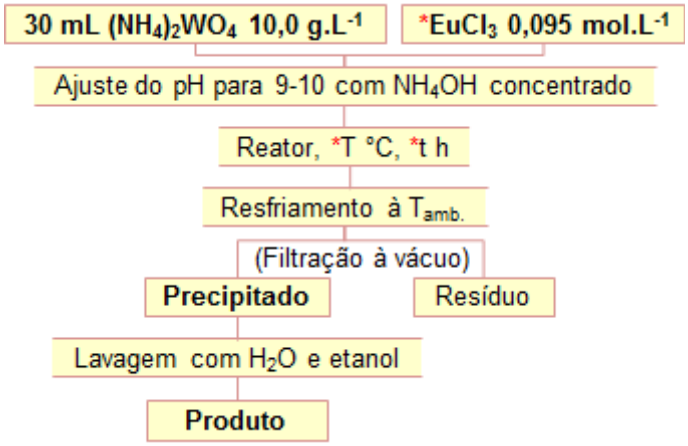
Amostra	RazãoEu/W (mol)	[HCitr] (mol L^{-1})*	Na_2SO_4 (mol)
E1C	0,5	0,1	-
NE1S	2,0	0,1	$7{,}04.10^{-3}$
N2S	2,0	0,1	$7{,}04.10^{-3}$

* concentração de ácido cítrico final no reator

Para a síntese das amostras, retirou-se alíquota da solução de $(NH_4)_2WO_4$ previamente preparada e adicionou-se gota a gota, sob agitação e aquecimento de ~70 ºC, solução de HCl 3 mol L^{-1}. Manteve-se a solução sob aquecimento e agitação para o envelhecimento das partículas. O precipitado foi então centrifugado e teve seu sobrenadante removido; adicionou-se água ao tubo de centrifugação e o procedimento foi repetido por mais duas vezes. Transferiu-se o precipitado amarelo-limão – ácido tungstico, H_2WO_4 – para o reator hidrotérmico e adicionou-se as quantidades de solução de ácido cítrico e $EuCl_3$ 0,215 mol L^{-1}. O volume foi completado para 80 % da capacidade total do reator, tendo sido o pH ajustado para aproximadamente 1,0 com a respectiva solução do ácido. O sistema foi selado e levado à estufa por 24 h a 200 ºC. Após o período de síntese, o reator foi retirado da estufa e resfriado naturalmente até temperatura ambiente. O produto foi centrifugado, filtrado a vácuo com filtro de membrana de acetato de celulose, lavado com água e etanol e seco em dessecador.

O terceiro método adotado foi desenvolvido no Laboratório de Materiais Luminescentes pelo então aluno de iniciação científica Luiz Carlos Valli Júnior. Na tentativa de obter tungstatos duplos de sódio e íons lantanídeos, ocasionalmente produziu-se bronzes mistos de sódio e gadolínio de alta orientação cristalográfica. A Figura 17 a seguir traz o fluxograma representativo da síntese; a Tabela 6 traz os parâmetros de síntese destacados (*) no fluxograma:

Figura 17 – Fluxograma representativo da síntese segundo o método desenvolvido no Laboratório de Materiais Luminescentes



FONTE: Elaborada pela autora

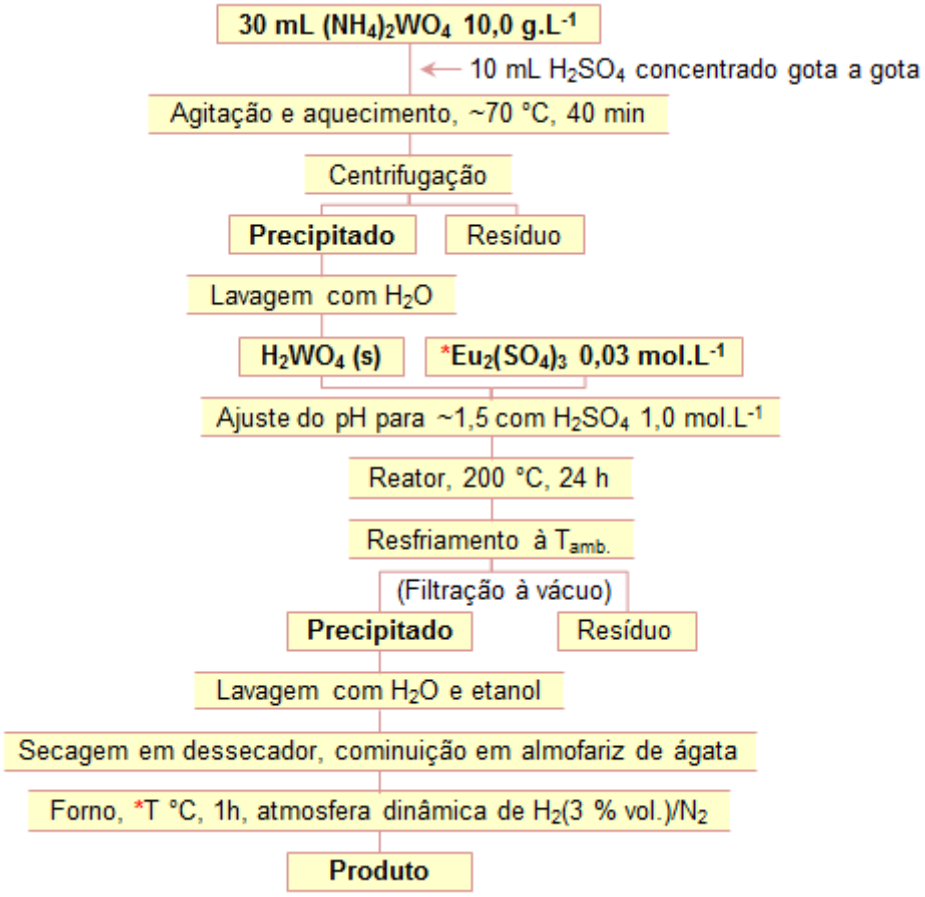
Tabela 6 – Especificação dos parâmetros de síntese destacados no fluxograma da Figura 17

Amostra	RazãoEu/W (mol)	Tempo (h)	Temperatura (°C)
E3C	0,2	24	200
E4C	1,0	15	120

No preparo das amostras utilizou-se uma alíquota da solução de $(NH_4)_2WO_4$ previamente preparada e adicionou-se determinada quantidade de solução de $EuCl_3$, conforme destacado na Tabela 6. A solução teve o pH ajustado com NH_4OH concentrado para o intervalo entre 9 e 10 e o reator foi então selado e levado à estufa em diferentes condições de tempo e temperatura, conforme especificado na Tabela 6. Após o período de síntese, o reator foi retirado da estufa e resfriado naturalmente até temperatura ambiente. O produto foi centrifugado, filtrado a vácuo com filtro de membrana de acetato de celulose, lavado com água e etanol e seco em dessecador.

O quarto método de síntese baseou-se naquele desenvolvido por Guo e Colaboradores (2011) para a obtenção de bronzes de potássio. Na Figura 18 a seguir, tem-se o fluxograma representativo da síntese; a Tabela 7 traz os parâmetros de síntese destacados (*) no fluxograma:

Figura 18 – Fluxograma representativo da síntese segundo o método desenvolvido por Guo e Colaboradores (2011)



FONTE: Elaborada pela autora

Tabela 7 – Especificação dos parâmetros de síntese destacados no fluxograma da Figura 18

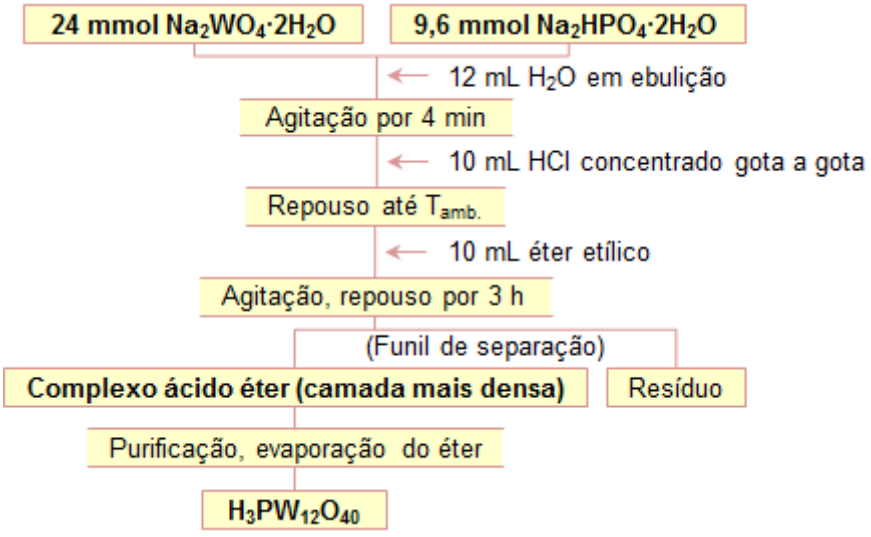
Amostra	RazãoEu/W (mol)	Temperatura (°C)
E3S	0,2	600
E4S	0,1	500
E7S	0,4	750

Para a síntese, retirou-se uma alíquota da solução de $(NH_4)_2WO_4$ previamente preparada e adicionou-se H_2SO_4 concentrado gota a gota sob agitação e aquecimento de ~70 °C. Deixou-se a solução sob as referidas condições por aproximadamente quarenta minutos para envelhecimento das partículas. O precipitado foi então centrifugado e teve seu sobrenadante removido; adicionou-se água ao tubo de centrifugação e o procedimento foi repetido por mais duas vezes. Transferiu-se o precipitado amarelo-limão – ácido tungstico, H_2WO_4 – para o reator hidrotérmico e adicionou-se quantidade de solução de $Eu_2(SO_4)_3$. O volume foi

completado para 80 % da capacidade total do reator, tendo sido o pH ajustado para 1,5 com solução de H_2SO_4. O sistema foi selado e levado à estufa por 24 h a 200 ºC. Após o período de síntese, a amostra foi retirada da estufa e resfriada naturalmente até temperatura ambiente. O produto foi centrifugado, filtrado à vácuo com filtro de membrana de acetato de celulose, lavado com água e etanol e seco em dessecador. O produto foi então cominuído em almofariz de ágata, transferido para navícula de alumina e levado ao forno por uma hora em diferentes temperaturas, sob atmosfera dinâmica de H_2(3 % vol.)/N_2.

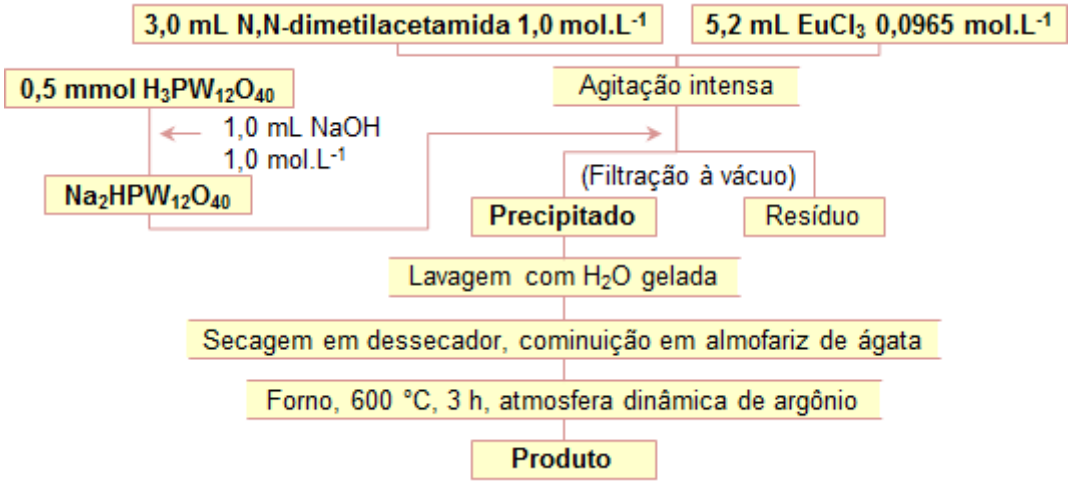
A quinta tentativa de síntese para obtenção do bronze de tungstênio e Eu^{3+} baseou-se no método desenvolvido por Bessonov e Colaboradores (2002), que produziram bronzes de Nd^{3+} e Eu^{3+} a partir da degradação térmica de complexo à base do lantanídeo, N,N-dimetilacetamida e o sal trissódico do ácido fosfotungstico, $Na_3PW_{12}O_{40}$, o qual foi preparado neste trabalho (STANZANI, 2009). As Figura 19 e Figura 20 trazem o fluxograma representativo da síntese do heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ e do complexo à base de Eu^{3+}, bem como seu posterior tratamento térmico, respectivamente.

Figura 19 – Fluxograma representativo da síntese do ácido fosfotungstico $H_3PW_{12}O_{40}$



FONTE: Elaborada pela autora

Figura 20 – Fluxograma representativo da síntese segundo o método desenvolvido por Bessonov e Colaboradores (2002)



FONTE: Elaborada pela autora

O método adotado partia do sal trissódico do heteropoliânion $PW_{12}O_{40}^{3-}$ comercial, no entanto, optou-se pela síntese do composto. Para tal, adicionou-se água em ebulição à mistura contendo os sais tungstato de sódio e hidrogenofosfato de sódio; à solução formada adicionou-se HCl concentrado gota a gota, resultando na formação de um precipitado branco, o heteropoliácido de interesse, segundo a equação a seguir:

$$12\ Na_2WO_4(s) + Na_2HPO_4(s) + 26\ HCl(aq) \rightarrow H_3PW_{12}O_{40}(s) + 26\ NaCl(s) + 12\ H_2O(l)$$

A mistura resultante foi transferida para um funil de separação, onde se adicionou pequena quantidade de éter etílico; o sistema foi vigorosamente agitado e deixado em repouso por três horas. Ao fim do período de descanso, observou-se a formação de três fases, sendo a mais densa um complexo ácido-éter, a intermediária a solução aquosa e a menos densa a solução de éter. O complexo ácido-éter foi extraído e purificado pela adição de éter e água (para a dissolução do NaCl formado) por duas vezes. O éter foi então evaporado, obtendo-se o ácido fosfotungstico. Durante o preparo, notou-se que o tungstênio(VI) era facilmente reduzido ao estado V, evidenciado pela mudança de coloração para azul da camada contendo o complexo ácido-éter. Para contornar este problema, após alguns testes, o HCl foi substituído por HNO_3 o que, no entanto, resultou em algumas diferenças com relação ao sistema inicial, uma vez que, com a adição de éter à mistura contendo o ácido fosfotungstico, observou-se a formação de apenas duas camadas,

sendo a menos densa aquela contendo o produto de interesse. O processo de extração e purificação foi mantido. Retirou-se uma porção do produto, à qual foi adicionada quantidade estequiométrica de solução de NaOH 1,0 mol L^{-1} para preparação do sal trissódico do ácido, conforme equação a seguir:

$$H_3PW_{12}O_{40}(s) + 3NaOH(aq) \rightarrow Na_3PW_{12}O_{40}(aq) + 3\ H_2O(l)$$

A solução foi posteriormente adicionada à mistura contendo solução de N,N-dimetilacetamida e $EuCl_3$ na proporção Eu:DMAA = 1:6, resultando em precipitado branco e volumoso, definido como o complexo $Eu(DMAA)_6PW_{12}O_{40}$ (BESSONOV et al., 2002). O precipitado foi filtrado, lavado com uma pequena porção de água gelada e seco em dessecador. O material foi então cominuído em almofariz de ágata, transferido para navícula de alumina e levado ao forno a 600 °C, com rampa de aquecimento de 5 °C min^{-1} em atmosfera dinâmica de argônio.

3.3.3. Síntese da fase $TRW_2O_6(OH)_3$

As amostras foram preparadas adaptando-se o método desenvolvido por Gu e Colaboradores (2006), Figura 16. Foram variados três parâmetros de síntese, a saber, íon terra rara, razão TR/W em mol e concentração de ácido cítrico em mol L^{-1}, conforme Tabela 8:

Tabela 8 – Parâmetros variados nas sínteses da fase $TRW_2O_6(OH)_3$

Terra rara (TR)	Razão TR/W (mol)	[Ác. Cítrico] (mol L^{-1})
Eu^{3+}	0,5	0,1
	1,0	0,1
	2,0	0,0
	2,0	0,1
	2,0	0,5
	2,0	1,0
Y^{3+}	2,0	0,0
	2,0	0,1

As amostras preparadas foram então caracterizadas pelas técnicas descritas a seguir. Os dados são apresentados na seção ‘Resultados e Discussão’.

3.4. Técnicas de caracterização

3.4.1. Difração de raios X (XRD)

Os difratogramas de raios X foram obtidos das amostras em pó em difratômetro de raios X SHIMADZU modelo XDR6000, com radiação Kα de Cu (1,5405 Å), monocromador de grafite e mecanismo de medida theta-2theta (varredura contínua). O intervalo de medida foi de 10º a 90º em 2θ, com passo de 0,02° e tempo de integração de 1,20 s, sob a temperatura de 20 ºC. O equipamento está disponível no Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais, sob responsabilidade da Profa. Dra. Silvania Lanfredi, no Departamento de Química, Física e Biologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia-UNESP, campus de Presidente Prudente.

3.4.2. Análise térmica (TG-DSC)

Medidas de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial foram feitas em termobalança horizontal TA Instruments, modelo SDT Q600, com balança de feixe duplo, forno tipo bifilar e termopares de platina/platina-ródio. Para as medidas, utilizou-se cadinho de platina, com razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} e fluxo de ar de arraste de 100 mL min^{-1}. O equipamento está disponível no Laboratório de Difração de Raios X e Análise Térmica, sob responsabilidade do Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira, no Departamento de Química, Física e Biologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP, campus de Presidente Prudente.

3.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura CarlsZeiss, modelo EVO LS15, com detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante. A preparação das amostras foi feita a partir de suspensão das partículas em álcool etílico com auxílio de ultrassom, durante cinco minutos; uma gota da suspensão foi depositada em *stub* (porta amostra), sendo então metalizada com uma fina camada de ouro utilizando Sputtering Quorum, modelo Q 150R ES. O equipamento está disponível no Departamento de Química, Física e Biologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP, campus de Presidente Prudente.

3.4.4. Espectroscopia de espalhamento Raman (RSS)

Medidas de espectroscopia de espalhamento Raman foram feitas em espectrômetro Raman Horiba Jobim Yvon LabRAM HR, equipado com laser de He-Ne em 632,81 nm com potência de 17 mW e detector CCD Horiba Jobim Yvon modelo DU420A-OE-325. Para as medidas, utilizou-se grade de difração de 1800 linhas mm^{-1} e fenda de 100 µm, no intervalo espectral de 50 a 2000 cm^{-1}. Foram feitas duas acumulações com tempo de integração variável entre 10 e 40 s, de acordo com a amostra. O equipamento encontra-se disponível no Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química – UNESP, Campus de Araraquara.

3.4.5. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FTIR)

Medidas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram feitas utilizando um espectrômetro PerkinElmer, FT-IR Spectrum 2000, com transformada de Fourier. As amostras foram diluídas em KBr e submetidas a uma pressão de aproximadamente 10 Kbar em prensa uniaxial para a formação de pastilhas transparentes. A região analisada foi de 400 a 4000 cm^{-1}. O equipamento encontra-se disponível no Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química – UNESP, Campus de Araraquara.

3.4.6. Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis (DRS)

Espectros de reflectância difusa foram obtidos em espectrofotômetro de feixe duplo UV-Vis-NIR PerkinElmer, modelo Lambda 1050, equipando com esfera de integração de 150 mm de diâmetro e detectores InGaAs (NIR) e PMT (UV-Vis). As medidas foram feitas no intervalo de 200 a 2000 nm, com resolução de 1 nm. O equipamento está disponível no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química – UNESP, Campus de Araraquara.

3.4.7. Espectroscopia de fotoluminescência (PLS)

Os espectros de emissão e de excitação foram obtidos a 77 K e 298 K, utilizando-se espectrofluorímetro Fluorolog-3 (Horiba FL3-22iHR320), com monocromador duplo na excitação (1200 gr/mm, 330 nm blaze) e duplo na emissão (1200 gr/mm, 500 nm blaze); como fonte de excitação foi utilizada lâmpada contínua

de Xenônio (ozone free) de 450 W. Os espectros de excitação foram corrigidos em tempo real de acordo com a intensidade da lâmpada e o sistema óptico do monocromador de excitação utilizando diodo de silício como referência. Os espectros de emissão foram obtidos utilizando modo de detecção frontal (22,5 º) e corrigidos de acordo com o sistema óptico do monocromador de emissão e a resposta da fotomultiplicadora (Hamamatsu R928P). Os tempos de vida de emissão foram obtidos utilizando como fonte de excitação lâmpada de xenônio pulsada de 150 W e um sistema TCSPC (time correlated single photon couting). O equipamento está disponível no Laboratório Multiusuários de Espectroscopia Óptica Avançada (LMEOA) do Instituto de Química – UNICAMP.

As medidas monitorando-se o tempo de exposição à radiação foram feitas utilizando como fonte de excitação uma lâmpada contínua de xenônio por fibra óptica. Os espectros foram coletados por fibra óptica e detectados em espectrômetro Andor, modelo Shamrock 303i, munido de grades de difração com diferentes resoluções e roda de filtros e câmera *CCD* Andor, modelo Newton, operando em modo de leitura FVB (*Full Vertical Binning*). O equipamento está disponível no Laboratório de Materiais Luminescentes do Instituto de Química – UNESP, Campus de Araraquara.

3.4.8. Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL)

Espectros de luminescência com excitação por raios X (X-Ray Excitation Optical Luminescence - XEOL) foram obtidos utilizando como fonte de excitação difratômetro de raios X Rigaku, contendo tubo de raios X com ânodo de cobre com ajuste de potência nominal do feixe primário entre 100 e 800 W. Os espectros de luminescência foram coletados por fibra óptica, no modo *front-face* e detectados em espectrômetro Andor, modelo Shamrock e câmera *CCD* Andor, modelo iDus, operando em modo de leitura FVB (*Full Vertical Bining*). O perfil espectral de emissão é analisado em função de tempo de exposição da amostra ao feixe de raios X. O equipamento está disponível no Laboratório de Materiais Luminescentes do Instituto de Química – UNESP, Campus de Araraquara.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

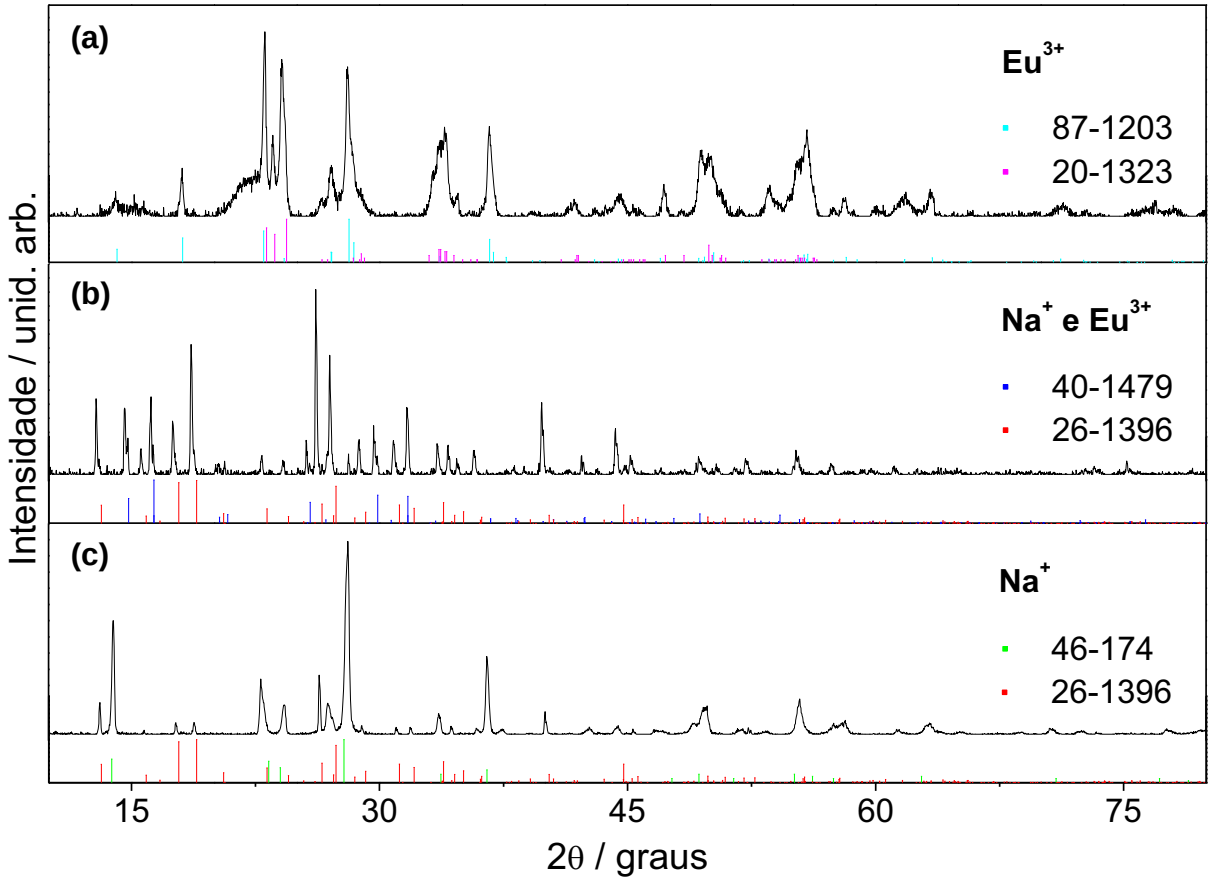
4.1. Estudo sobre a preparação de bronzes de tungstênio e íons terras raras(III)

Medidas de difração de raios X pelo método de pó foram realizadas para todas as amostras. A seguir têm-se os difratogramas representativos para algumas das amostras preparadas, separados segundo o método de síntese. Todos os dados foram tratados para a remoção da linha de base com o auxílio do *software Crystallographica Search Match*©, versão 2.1.1.1.

A Figura 21 a seguir representa os difratogramas para as amostras obtidas via o método desenvolvido por Gao e Jelle (2013). Em (a) tem-se a amostra contendo apenas Eu^{3+} como íon metálico, em (b) tem-se o difratograma representativo para amostra contendo Na^{+} e Eu^{3+} e por fim, em (c), para a amostra contendo apenas Na^{+} como íon metálico. Em todos os casos, os difratogramas são acompanhados das linhas de difração das respectivas fichas padrão utilizadas na indexação das fases, a saber, $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$ (PDF 87-1203), WO_3 triclínico (PDF 20-1323), $NaEu(SO_4) \cdot H_2O$ (PDF 40-1479), $YW_2O_6(OH)_3$ (PDF 26-1396) e $Na_{0,3}WO_3$ (46-174).

Na Figura 21(a), para a preparação contendo apenas Eu^{3+} como íon metálico, observa-se a formação de uma mistura de fases, trióxido de tungstênio monoclínico, WO_3, e trióxido de tungstênio hidratado, $WO_3 \cdot 0{,}33H_2O$, de estrutura ortorrômbica, ambos com baixa cristalinidade. Após uma série de tentativas, mudando parâmetros de síntese como pH e concentração de Eu^{3+} no reator, a fase esperada – bronze de tungstênio e európio – não foi formada.

Figura 21 – Difratogramas de raios X para as amostras obtidas via método desenvolvido por Gao e Jelle (2013), com a amostra contendo como íon(s) metálico(s) (a)Eu^{3+}, (b) Na^{+} e Eu^{3+} e(c) Na^{+}. Em todos os casos estão incluídas as linhas de difração das respectivas fichas padrão utilizadas na indexação das fases: WO_3•0,33H_2O (PDF 87-1203), WO_3 triclínico (PDF 20-1323), $NaEu(SO_4)$•H_2O (PDF 40-1479), $YW_2O_6(OH)_3$ (PDF 26-1396) e $Na_{0,3}WO_3$ (46-174)



FONTE: Elaborada pela autora

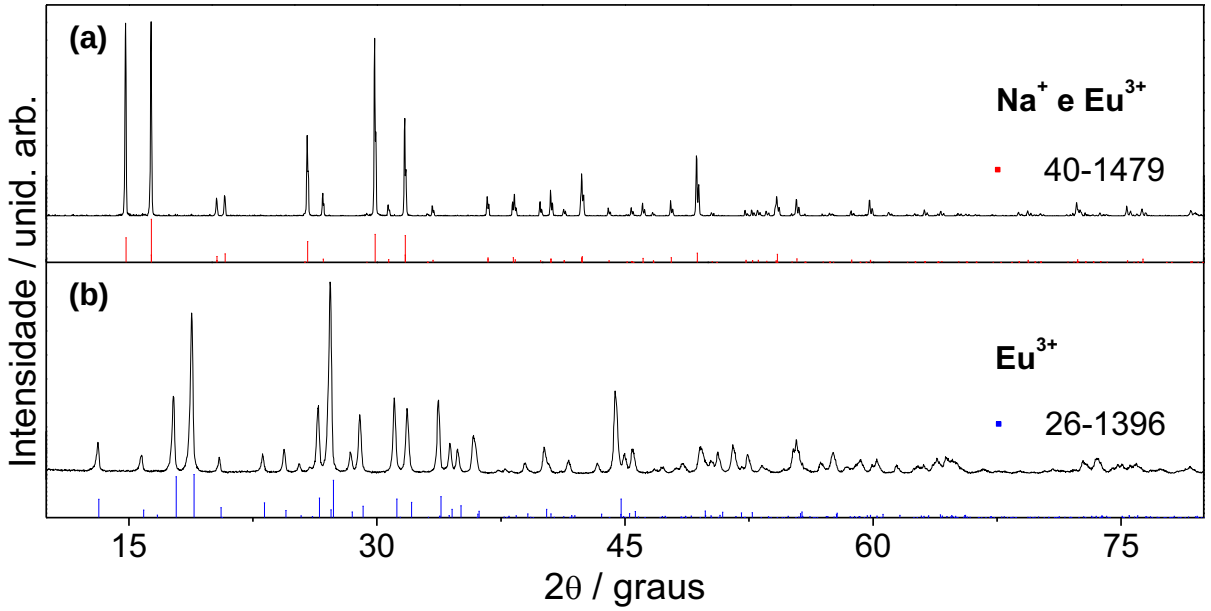
Optou-se, então, por realizar tentativas de preparação de bronzes mistos contendo sódio e európio, Figura 21(b), visto que a síntese de bronzes de sódio por via hidrotérmica já é conhecida na literatura; esperava-se que o íon do metal alcalino estruturasse a fase, enquanto o íon Eu^{3+} atuasse como dopante do bronze de sódio. No entanto, obteve-se, mais uma vez, uma mistura de fases distintas da fase bronze de interesse, as quais foram identificadas como sendo o oxi-hidróxido de európio(III) e tungstênio, $EuW_2O_6(OH)_3$, de estrutura monoclínica, e o sulfato duplo de sódio e potássio hidratado, $NaEu(SO_4)_2$•H_2O. Deve-se destacar que o padrão de difração utilizado na indexação do óxi-hidróxido obtido é de fase isomórfica, $YW_2O_6(OH)_3$, uma vez que o PDF para a fase $EuW_2O_6(OH)_3$ não encontra-se disponível na base de dados de difração de raios X, apesar de haver alguns poucos relatos na literatura para a síntese da referida fase (LI et al., 2011). Devido à diferença de raio iônico existente entre os cátions Eu^{3+} (1,01 Å, número de coordenação 7) e Y^{3+} (0,96 Å,

número de coordenação 7) (YAMANE et al., 2008), observa-se que as linhas de difração para a fase obtida estão deslocadas para menores valores de 2θ, o que é coerente com o fato de os íons Eu^{3+} possuírem maior raio iônico que o íon terra rara correspondente, o que leva à maiores distâncias de ligação e, por conseguinte, aos resultados observados. A escassez de estudos desta fase óxi-hidróxido em conjunto com outros fatores, que serão destacados ao longo deste trabalho, contribuiu para o interesse em estudos deste material em detrimento aos bronzes.

Diante das tentativas falhas, testou-se a validade do método hidrotérmico descrito na literatura para a preparação de bronzes de metais alcalinos. Na Figura 21(c) tem-se o difratograma representativo para a amostra contendo o íon sódio Na^{+}. Verificou-se que a fase esperada, Na_xWO_3, de estrutura hexagonal, foi formada, comprovando a viabilidade do método e indicando, portanto, que o sistema hidrotérmico utilizado é adequado à preparação de tais compostos, não sendo este o fator determinante no insucesso da estabilização dos bronzes contendo Eu^{3+}. A análise do difratograma mostra que os picos de difração atribuídos ao bronze de sódio produzido estão ligeiramente deslocados em relação ao padrão indexado na literatura, o que deve estar associado à provável diferença no teor do íon sódio em ambos os casos, uma vez que há uma faixa de composições em que a estrutura é estabilizada; o padrão é atribuído à fase de estequiometria $Na_{0,3}WO_3$. Deve-se destacar que, juntamente com o bronze de sódio, foram observadas linhas de difração em menor intensidade relativas à fase $EuW_2O_6(OH)_3$, o que é devido à contaminação do reator que foi anteriormente utilizado em sínteses contendo o íon terra rara. A presença da fase demonstra a alta estabilidade da mesma se há condições apropriadas para sua formação.

Confirmada a viabilidade do método hidrotérmico na produção de bronzes, outro procedimento utilizando esta via, desenvolvido por Gu e Colaboradores (2006), foi testado na tentativa de obtenção dos bronzes de Eu^{3+}. Foram feitas sínteses contendo apenas Eu^{3+} como íon metálico, Na^{+} e Eu^{3+} e contendo apenas Na^{+}. A Figura 22, a seguir, traz os difratogramas representativos das amostras preparadas, acompanhados das linhas de difração das fichas padrão utilizadas na indexação das fases, a saber, $NaEu(SO_4)•H_2O$ (PDF 40-1479) e $YW_2O_6(OH)_3$ (PDF 26-1396).

Figura 22 – Difratogramas de raios X para as amostras obtidas via método desenvolvido por Gu e Colaboradores (2006), com a amostra contendo como íon(s) metálico(s) (a) Eu^{3+} e (b) Na^{+} e Eu^{3+}. Em todos os casos estão incluídas as linhas de difração das respectivas fichas padrão utilizadas na indexação das fases: $NaEu(SO_4)•H_2O$ (PDF 40-1479) e $YW_2O_6(OH)_3$ (PDF 26-1396)

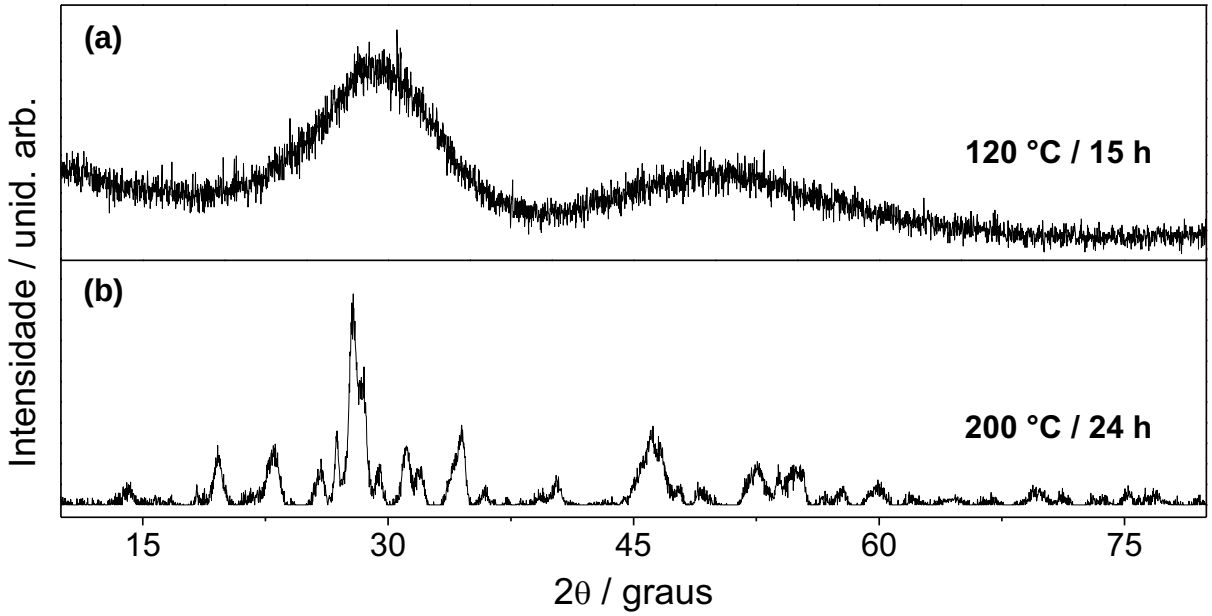


FONTE: Elaborada pela autora

Para a amostra contendo apenas Na^{+} não foram obtidos produtos sólidos. Na síntese contendo apenas Eu^{3+}, Figura 22(b), obteve-se a fase $EuW_2O_6(OH)_3$ pura, também produzida no método de síntese anterior. Estudos ópticos preliminares desta fase mostraram se tratar de um composto com propriedades luminescentes promissoras, visto que, além da intensidade de emissão relativamente alta, observou-se a diminuição dessa intensidade à medida que o material era continuamente irradiado com luz na região do ultravioleta. Dessa forma, estudou-se o composto paralelamente às tentativas de síntese dos bronzes, sendo os resultados aqui apresentados posteriormente. Não tendo sido obtido o bronze de Eu^{3+}, testou-se a preparação do bronze misto contendo os íons sódio e Eu^{3+}, Figura 22(a), e como no método anterior, obteve-se exclusivamente o sulfato duplo de sódio e európio(III).

Na Figura 23, a seguir, estão os difratogramas representativos das amostras preparadas segundo o método desenvolvido no Laboratório de Materiais Luminescentes. Na ocasião, foram obtidos bronzes mistos de sódio e gadolínio de elevada orientação cristalográfica. Para a síntese, ambos os metais foram substituídos estequiometricamente por Eu^{3+}.

Figura 23 – Difratogramas de raios X para as amostras preparadas segundo o método desenvolvido no Laboratório de Materiais Luminescentes sob as respectivas condições de tempo e temperatura (a) 15 h, 120 ºC e (b) 24 h, 200 °C

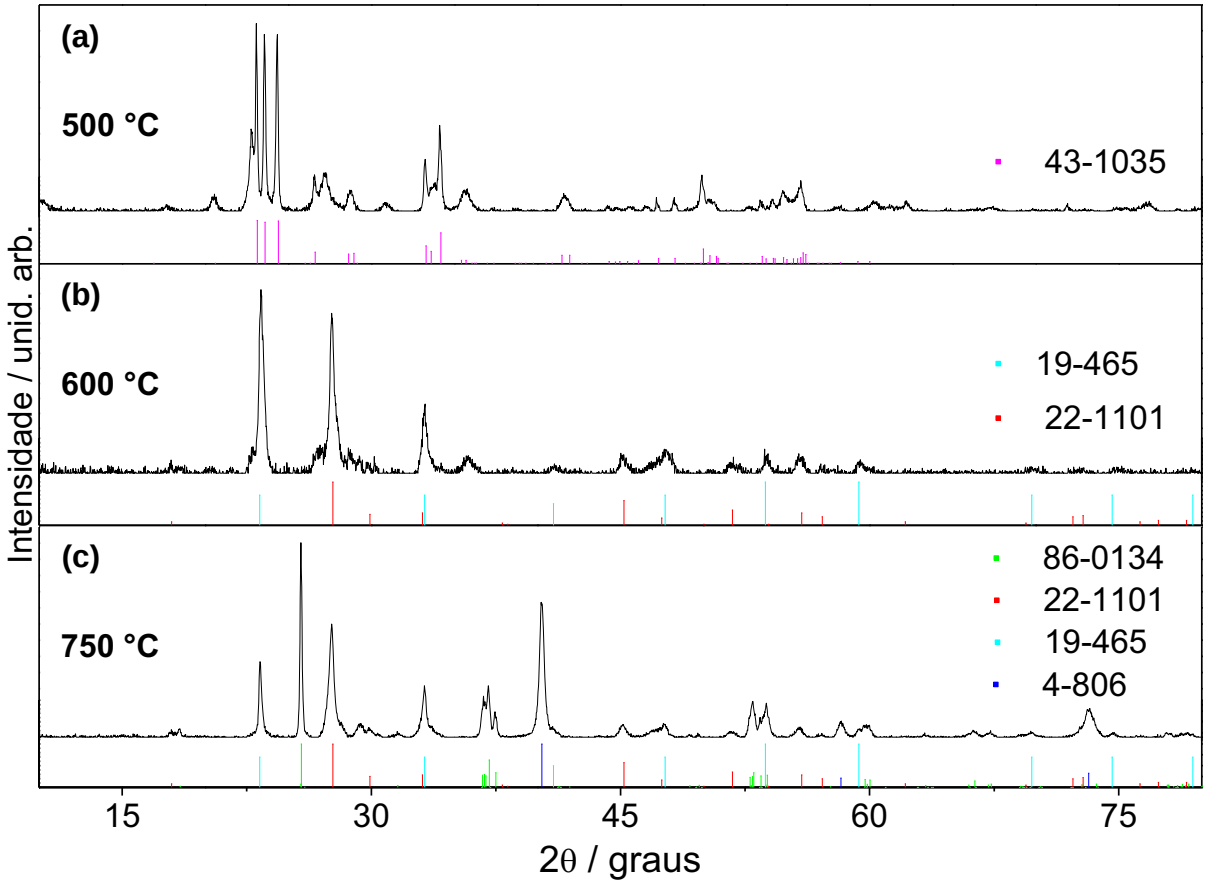


FONTE: Elaborada pela autora

Na Figura 23(a) verifica-se que a amostra preparada segundo as condições originais de síntese, com temperatura de 120 °C por período de 24 h, resultaram em material amorfo, sugerindo que, provavelmente, os parâmetros tempo e temperatura não foram suficientes para a formação da fase. Com base nisso, a síntese foi repetida aumentando-se tais parâmetros para 24 h e 200 °C, respectivamente. O produto obtido, representado pelo difratograma na Figura 23(b), mostra-se um material de baixa cristalinidade, cuja fase não foi até então identificada. Assegura-se, no entanto, que o material não se caracteriza como um bronze ou tungstatos simples de európio(III).

Não tendo sido obtidos bronzes diretamente por via hidrotérmica, objetivo inicial desse trabalho, a partir dos três métodos anteriores, foram testados métodos alternativos, um deles com base no trabalho desenvolvido por Guo e Colaboradores (2011). Como anteriormente descrito, a síntese consistiu na obtenção de um precursor via hidrotérmica, o qual foi posteriormente tratado termicamente em atmosfera redutora (mistura verde, $H_2(3\%)/N_2$). A Figura 24, a seguir, traz o difratograma representativo das amostras preparadas acompanhados das linhas de difração das fichas padrão utilizadas na indexação das fases, a saber, WO_3 monoclínico (PDF 43-1035), $Eu_{0,1}WO_3$ (PDF 19-465), $EuWO_4$ (PDF 22-1101), WO_2 (PDF 86-0134), W metálico (PDF 4-806).

Figura 24 – Difratogramas raios X para as amostras obtidas via método desenvolvido por Guo e Colaboradores (2011) à diferentes temperaturas (a) 500 º, (b) 600 ºC e (c) 750 ºC. Em todos os casos estão incluídas as linhas de difração das respectivas fichas padrão utilizadas na indexação das fases: WO_3 monoclínico (PDF 43-1035), $Eu_{0,1}WO_3$ (PDF 19-465), $EuWO_4$ (PDF 22-1101), WO_2 (PDF 86-0134), W metálico (PDF 4-806).



FONTE: Elaborada pela autora

Na síntese inicial, o precursor foi tratado termicamente a 500 °C, Figura 24(a), o que resultou na formação de WO_3 monoclínico além de outra fase cuja natureza não foi identificada mas que deve, no entanto, consistir em composto à base do íon európio, uma vez que as propriedades ópticas indicaram a presença do lantanídeo no precursor.

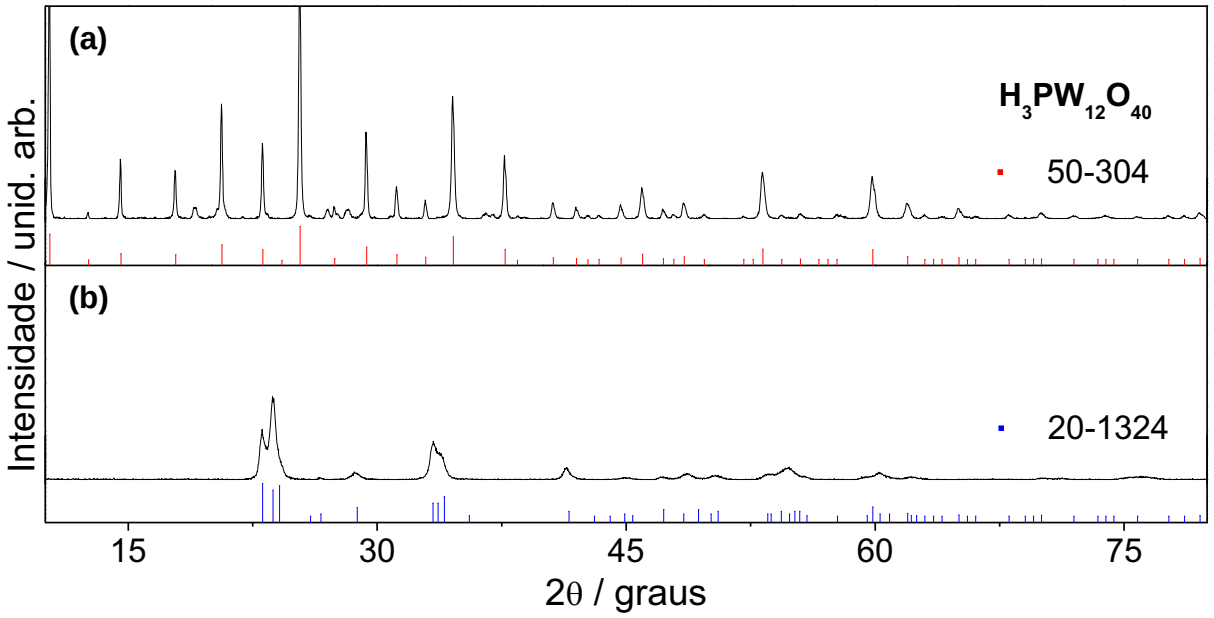
Diante deste resultado, supôs-se que a temperatura utilizada no tratamento térmico não foi suficiente para a formação da fase; dessa forma, duas novas sínteses foram feitas aumentando-se a temperatura de tratamento térmico do material. Aquela feita em 600 °C, Figura 24(b) resultou em uma mistura de fases contendo tungstato de európio(II), $EuWO_4$, e o bronze contendo o íon Eu, cujo estado de oxidação, divalente ou trivalente é incerto. As propriedades ópticas, que poderiam auxiliar nessa elucidação, não renderam os resultados esperados, uma vez que o material não apresentou luminescência e, por consequência, as emissões

características de um ou outro íon não puderam ser observadas. Aumentando-se ainda mais a temperatura, para 750 °C, Figura 24(c) além das duas fases anteriormente identificadas, pode-se observar a presença de óxido de tungstênio(IV) e tungstênio metálico.

Apesar de o método ter levado ao bronze de interesse, a fase não foi obtida isoladamente, o que dificulta o estudo de suas propriedades e praticamente elimina as possibilidades de possíveis aplicações. Dessa forma, o método foi considerado insatisfatório.

Diante da dificuldade de obtenção dos bronzes de terras raras por via hidrotérmica, testou-se o método desenvolvido por Bessonov e Colaboradores (2002), que prepararam bronzes de neodímio e európio a partir da decomposição térmica de complexo com N,N-dimetilacetamida (DMAA) e o íon trivalente do heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$, $Eu(DMAA)_6PW_{12}O_{40}$. A Figura 25, a seguir, traz os difratogramas representativos do heteropoliácido e amostra preparados, bem como as linhas de difração das fichas padrão utilizadas na indexação das fases, a saber, $H_3PW_{12}O_{40}$ (PDF 50-304) e WO_3 ortorrômbico (PDF 20-1324).

Figura 25 – Difratogramas de raios X para (a) o ácido fosfotungstico $H_3PW_{12}O_{40}$ preparado e para (b) o material obtido a partir do método desenvolvido por Bessonov e Colaboradores (2002)



FONTE: Elaborada pela autora

Pode-se observar, Figura 25(a), que o heteropoliácido foi obtido com sucesso contendo, todavia, a segregação de outra fase cuja natureza não foi identificada. Tendo sido caracterizado, ele foi utilizado na preparação do complexo, cujo tratamento térmico resultou na formação de WO_3 de estrutura ortorrômbica, Figura 25(b). Não se sabe dizer o motivo da não obtenção do bronze, uma vez que o método descrito é específico para a preparação de bronzes de lantanídeos; no entanto, pode-se atribuir a não formação ao uso do $H_3PW_{12}O_{40}$ e seu sal trissódico previamente preparados em contrapartida ao $Na_3PW_{12}O_{40}$ comercial utilizado na síntese descrita na referência.

Diante dos resultados observados até então, destaca-se a dificuldade em obter bronzes de tungstênio e lantanídeo trivalente pelo método hidrotérmico. Deve-se ressaltar que não foram encontrados relatos na literatura para a síntese do material por esta via; em contrapartida, vários trabalhos descrevem o uso de síntese do estado sólido para a preparação de bronzes de lantanídeos.

Comparando a síntese de bronzes contendo diferentes íons metálicos por essa rota, verifica-se que, à medida que a carga do íon metálico aumenta, a temperatura de síntese também aumenta, como pode ser verificado na Tabela 9:

Tabela 9 – Temperatura de síntese para reações do estado sólido em função da carga do íon metálico em bronzes de tungstênio

Íon	Temperatura de síntese (ºC)	Referência
Li^+	700	(DEY et al., 2007)
Ba^{2+}	1000	(ZOCCHI, 1985)
La^{3+}	1100	(KASL; HOCH, 2012)

Com o aumento do estado de oxidação do íon, são requeridas condições mais drásticas de síntese, como pode ser observado pela Tabela 9 e também a partir dos resultados obtidos. Conforme anteriormente discutido, obteve-se a fase apenas quando o material foi submetido a tratamento térmico em atmosfera redutora. Deve-se ressaltar que a carga do íon lantanídeo é desconhecida na fase obtida, visto que o meio redutor provocou a redução dos íons metálicos presentes no meio e a mistura de fases dificultou a análise do estado de oxidação do íon lantanídeo. A possível redução dos íons európio(III) ao estado divalente pode ter facilitado a formação do respectivo bronze, tendo em vista os resultados apresentados na Tabela 9.

Repensando a estrutura dos bronzes de forma simplificada, pode-se dizer que eles consistem na dopagem do trióxido de tungstênio com elementos eletropositivos, sendo a carga positiva, a qual é gerada pela inserção dos íons na rede, compensada pela redução dos íons W^{6+} a W^{5+}, gerando um óxido não estequiométrico. A inclusão dos íons na rede promove uma reorganização estrutural, resultando nas estruturas características dos bronzes. Assim, a carga do íon inserido na rede determina a quantidade de íons W^{6+} que devem se reduzir para garantir a neutralidade do sistema: cargas maiores requerem a redução de um maior número de íons W^{6+}, o que possivelmente ocasiona a dificuldade em estabilizar esses íons na estrutura e, por conseguinte, obter a fase.

A dificuldade de síntese da fase contendo íons trivalentes deve, portanto, estar associada aos mecanismos e cinética de formação da fase: cargas maiores devem impor barreiras de energia superiores, que necessitam de condições energéticas as quais não foram atingidas a partir das tentativas realizadas, que já estavam no limite para o reator hidrotérmico utilizado nas sínteses.

4.2. Estudo sobre a fase $TRW_2O_6(OH)_3$ (TR = Eu^{3+} ou Y^{3+})

Diante dos resultados apresentados anteriormente, as dúvidas surgidas durante a análise da fase $EuW_2O_6(OH)_3$, bem como as propriedades observadas, que serão aqui discutidas, delinearam o rumo desse trabalho, desde que não foram obtidos os bronzes de interesse.

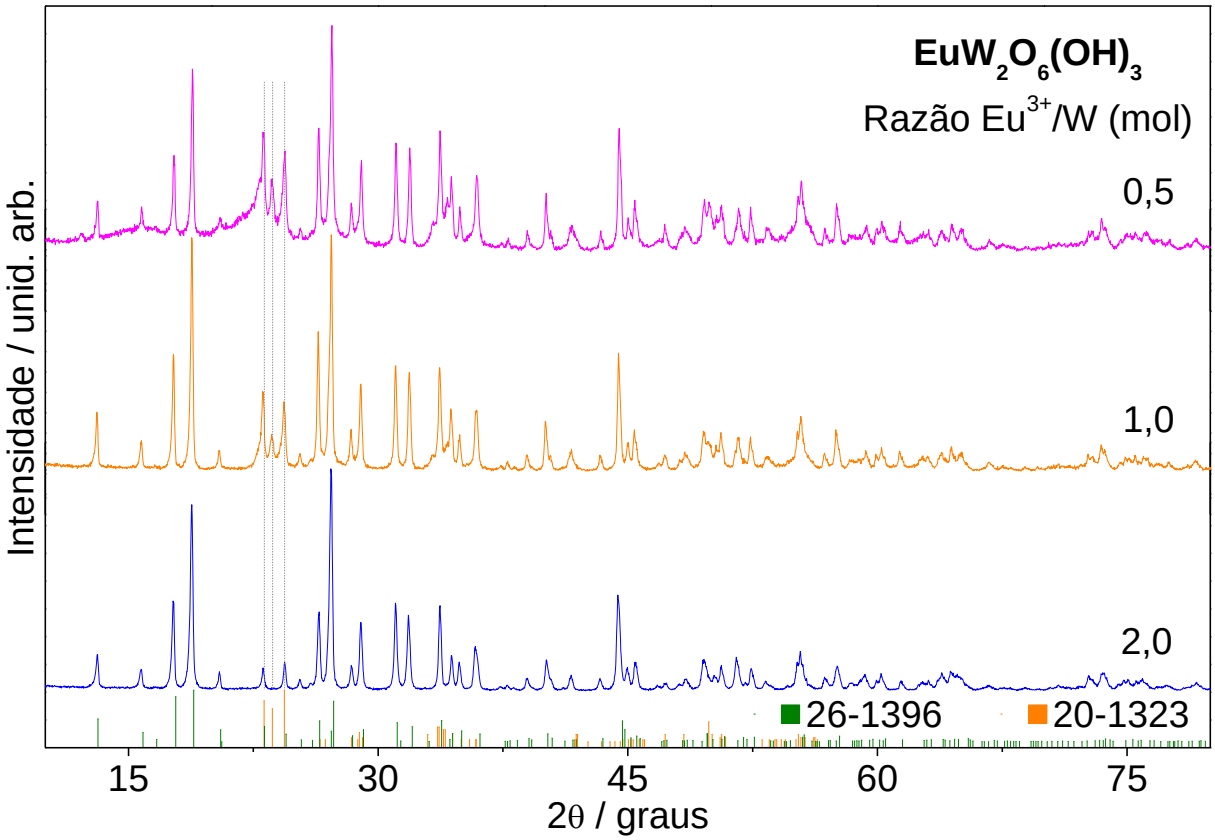
Dessa forma, para a compreensão dos resultados iniciais e obtenção de amostras com propriedades estruturais e ópticas melhoradas, foram feitas sínteses variando-se três parâmetros. O primeiro deles consistiu na variação da concentração de Eu^{3+} visando encontrar a razão Eu/W que garantisse a formação da fase pura e com melhor cristalinidade, visto que a síntese é realizada em meio aquoso e podem haver íons európio(III) remanescentes em solução. Tendo definido esse parâmetro, que foi fixado, variou-se a concentração de ácido cítrico no meio, aqui tomado como agente redutor; o objetivo dessa variação foi avaliar a influência da possível presença de W^{5+} sobre as propriedades ópticas observadas, uma vez que diferentes concentrações de ácido cítrico podem provocar maior ou menor redução dos íons W^{6+}. Por fim, ao definir as composições com propriedades de maior interesse, foram

feitas amostras variando-se o íon terra rara; utilizou-se ítrio trivalente (Y^{3+}) que, por não apresentar transições na região do visível, pode revelar maiores detalhes sobre os fenômenos associados à própria estrutura e aos íons W^{6+}/W^{5+}.

4.2.1. Difração de raios X

Medidas de difração de raios X pelo método do pó foram realizadas para as amostras preparadas. Na Figura 26 têm-se os difratogramas para as amostras obtidas contendo o íon Eu^{3+} e variando a razão Eu/W, em mol. A concentração de ácido cítrico foi mantida em 0,1 mol L^{-1}.

Figura 26 – Difratogramas de raios X para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas variando-se a razão Eu/W, acompanhados das linhas de difração das respectivas fichas padrão utilizadas na indexação das fases: $YW_2O_6(OH)_3$ (PDF 26-1396) e WO_3 triclínico (PDF 20-1323)



FONTE: Elaborada pela autora

A menor razão testada durante as sínteses foi de 0,5 em mol, equivalente à razão Eu/W considerando-se a estequiometria da fase $EuW_2O_6(OH)_3$. Observa-se que para esta razão houve, além da nova fase de interesse, a formação de WO_3 de simetria triclínica, o que indica que a quantidade de Eu^{3+} utilizada na síntese não foi

suficiente para assegurar a completa formação da fase; os íons W^{6+} em excesso, portanto, estabilizaram-se sob a forma do óxido. Destaca-se que a síntese é realizada em meio aquoso, o que provavelmente dificulta a inserção de todo o Eu^{3+} no composto.

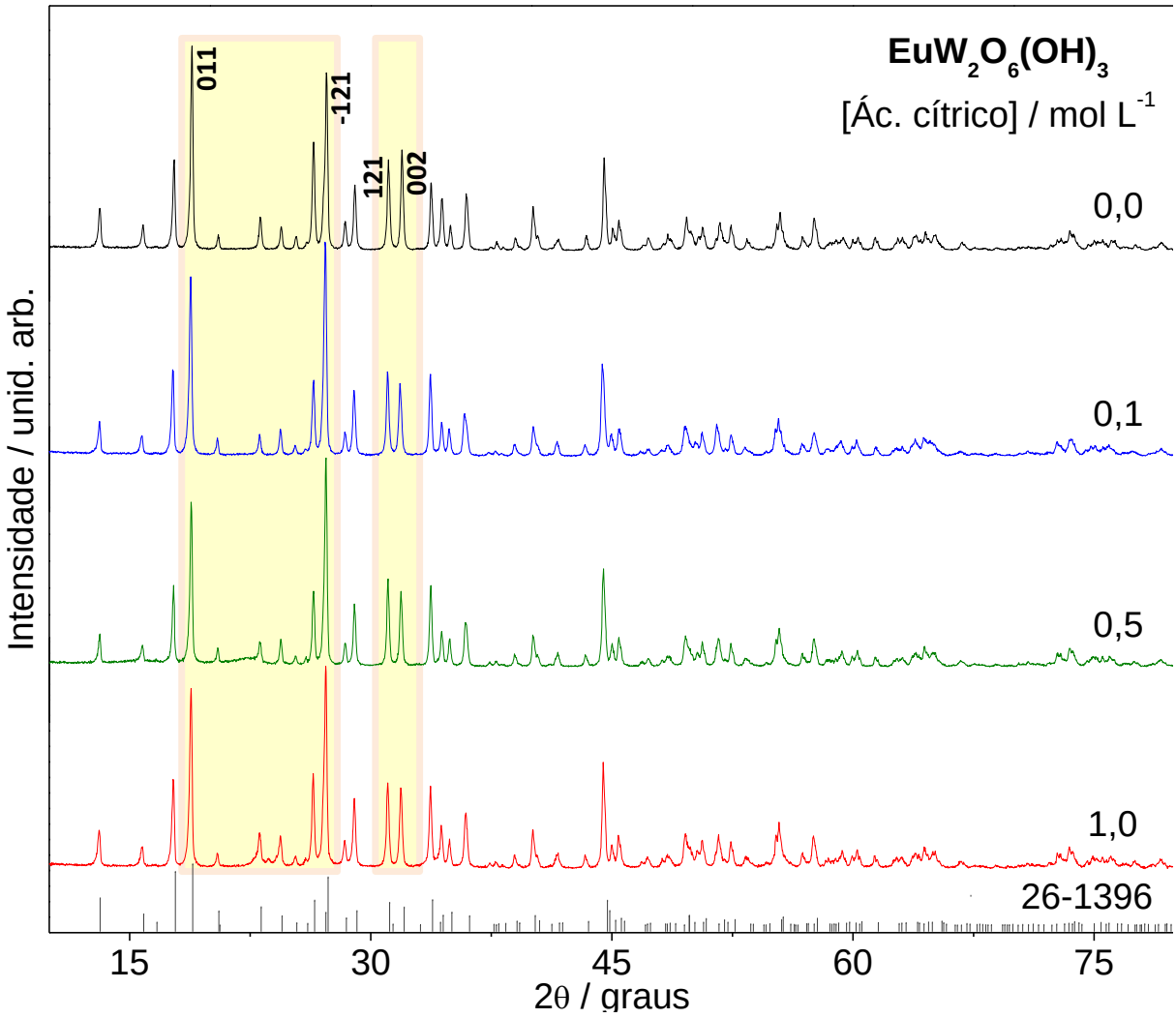
Em virtude da presença de íons W^{6+} em solução, não foi possível quantificar com precisão o lantanídeo presente no sobrenadante da síntese por meio de titulação complexométrica com solução de EDTA, visto que os íons do metal de transição mascararam a presença de Eu^{3+}.

Diante do resultado, a proporção entre os íons metálicos foi aumentada visando-se a obtenção da fase pura. Para a razão Eu/W igual a 1,0 ainda observa-se a presença de WO_3, porém em menor quantidade. Já para a proporção igual a 2,0 em mol entre Eu^{3+} e W^{6+}, os resultados indicam exclusivamente a formação da fase de interesse, $EuW_2O_6(OH)_3$, considerando o nível de detecção da técnica.

Encontrada a melhor proporção entre os íons metálicos, a qual foi mantida, estudou-se a influência da presença e concentração de ácido cítrico sobre a formação da fase. O intuito na utilização de ácido cítrico nas sínteses, conforme já citado anteriormente, recai sobre sua função no método desenvolvido por Gu e Colaboradores (2006) para a obtenção de bronzes de tungstênio e metais alcalinos. Utilizado como agente redutor, a variação de sua concentração durante o preparo das amostras foi realizada visando analisar a eventual diferença na taxa de redução dos íons W^{6+} ao estado de oxidação pentavalente. Variações no teor de W^{5+} podem ter influência direta sobre as propriedades ópticas do material estudado.

Na Figura 27, verifica-se que, com o aumento da concentração de ácido cítrico até 0,5 mol L^{-1}, não são observadas mudanças significativas nos perfis de difração. No entanto, para a concentração de 1,0 mol L^{-1} em ácido cítrico, nota-se pequena formação de WO_3 triclínico, indicado pelo (*).

Figura 27 – Difratogramas de raios X para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$, preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico, acompanhados das linhas de difração da respectiva ficha padrão utilizada na indexação da fase, $YW_2O_6(OH)_3$ (PDF 26-1396). O (*) refere-se ao WO_3



FONTE: Elaborada pela autora

Visto que a síntese é realizada em meio ácido, a formação do óxi-hidróxido deve ocorrer a partir da hidrólise da água. Desconsiderando os mecanismos de formação da fase, a reação de obtenção do composto pode ser descrita estequiometricamente da seguinte forma:

$$EuCl_3(aq) + 2\ WO_3(s) + 3\ H_2O(l) \rightarrow EuW_2O_6(OH)_3(s) + 3\ H^+(aq) + 3\ Cl^-(aq)$$

Considerando a hidrólise da água

$$H_2O(l) \leftrightharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$

Para as sínteses realizadas, o pH foi ajustado em aproximadamente 1,0 a partir da adição de solução do respectivo ácido, uma vez que a mistura inicial

normalmente apresentava pH acima deste valor. Para o caso da amostra de concentração 1,0 mol L^{-1} em ácido cítrico, no entanto, o pH inicial da preparação foi medido e mantido em 0,76, inferior ao das demais amostras, o que provavelmente pode ter dificultado a hidrólise da água e consequente formação da fase de interesse à partir de dado momento. Como indica a reação acima representada, à medida que o óxi-hidróxido é formado, o pH do meio deve diminuir; assim, uma parcela dos íons Eu^{3+} deve permanecer em solução, enquanto o W^{6+} estabiliza-se na forma de óxido.

Destaca-se que o ajuste do pH para o valor padrão adotado não foi feito pois, isso implicaria no acréscimo de uma nova variável, a adição de base, que precisa ser mais bem estudada. Dessa forma, a escolha da base ideal – NaOH ou NH_4OH – deve ser feita levando-se em consideração a eventual influência de seu contraíon sobre as propriedades do material obtido, o que requer estudos à parte.

Como já discutido anteriormente, a indexação da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ foi realizada com base no padrão para a fase isomórfica $YW_2O_6(OH)_3$, uma vez que o padrão de difração para a referida fase não encontra-se disponível na literatura. Dessa forma, a comparação entre os valores de distância interplanar do padrão e das amostras preparadas torna-se inviável, uma vez que existem diferenças significativas para este parâmetro entre ambas as fases, decorrentes da diferença de raio iônico entre os cátions Eu^{3+} e Y^{3+}.

No entanto, foram feitas análises para as amostras em que se variou a concentração de ácido cítrico, tomando como padrão a amostra na qual não houve adição do reagente. A Tabela 10 traz os valores de 2θ e intensidade relativa (I/I_0) para os sete picos mais intensos. Os dados de 2θ para a ficha padrão foram incluídos apenas para eventual comparação.

Tabela 10 – Valores de 2θ, intensidades relativas e hkl para alguns dos picos difração mais intensos, obtidos a partir dos difratogramas das amostras $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico

Planos hkl			2θ (graus)					I/I_0			
			PDF 26-1396	Concentração de ácido cítrico							
				0	0,1	0,5	1	0	0,1	0,5	1
-1	**0**	**1**	17,849	17,75	17,68	17,72	17,71	43	41	37,2	46,6
0	**-1**	**1**	18,928	18,87	18,79	18,83	18,81	**100**	83,7	80,4	94,5
2	**0**	**0**	26,510	26,44	26,43	26,44	26,42	53,2	34,8	36,9	47,0
-1	**-2**	**1**	27,348	27,24	27,16	27,20	27,18	82,8	**100**	**100**	**100**
1	**-2**	**1**	31,174	31,11	31,05	31,07	31,06	42,4	38,5	42,1	43,4
0	**0**	**2**	32,007	31,95	31,83	31,89	31,88	48,4	32,6	36,1	41,6
-1	**3**	**2**	44,723	44,54	44,44	44,49	44,48	43,1	42,2	46,9	51,5

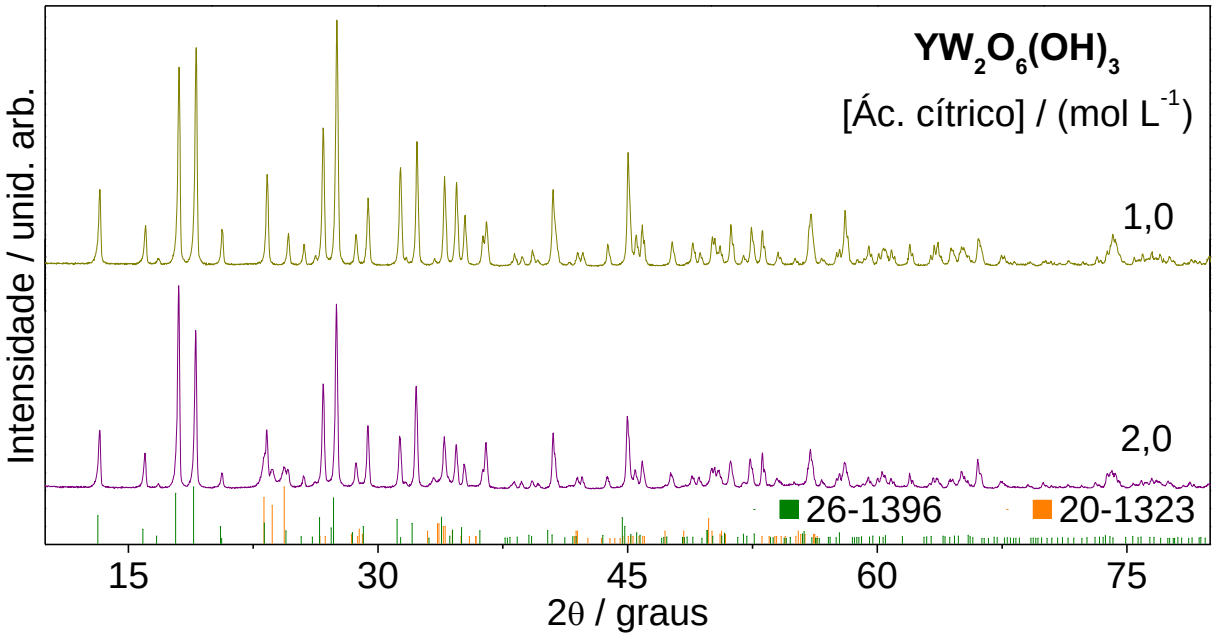
Para os valores de distância interplanar, verifica-se que a presença de ácido cítrico desloca as linhas de difração para regiões de mais baixo ângulo, em todos os planos analisados, se comparados com a amostra em que não há adição de ácido cítrico. Esses deslocamentos sugerem a existência de tensões na rede, em geral associadas à presença de defeitos na matriz, como os decorrentes de não estequiometria ou presença de vacâncias na estrutura, o que é condizente com a possível presença de íons W^{5+} no meio. Com relação ao teor de ácido cítrico, no entanto, não se observa uma variação linear para os valores de 2θ; cabe ressaltar que, dentre as três amostras contendo o aditivo, uma delas apresenta WO_3 segregado, o que pode influenciar os valores analisados e, por conseguinte, invalidar comparações.

De modo geral, a intensidade absoluta dos picos de difração diminui à medida que se aumenta a concentração de ácido cítrico, o que pode estar relacionado à diminuição de cristalinidade do material. No que diz respeito à intensidade relativa, verifica-se que, para as amostras contendo ácido cítrico, existe uma inversão em relação aos planos hkl de maior intensidade de difração, as quais tem o plano (-1 -2 1) como o mais intenso em contrapartida ao plano (0 1 1) na amostra que não contém o ácido; pode-se notar, também, uma inversão entre os planos (1 -2 1) e (0 0 2), sendo que o primeiro passa a ser o mais intenso para as amostras preparadas na presença de ácido cítrico. Essa inversão pode indicar possível crescimento preferencial promovido pela presença de ácido cítrico, visto que os

planos cuja intensidade relativa torna-se maior são de mesma multiplicidade, (h -2 1).

Igualmente, foram preparadas amostras substituindo-se os íons Eu^{3+} por Y^{3+}. Os difratogramas obtidos para a fase contendo Y^{3+} estão apresentados na Figura 28. Para as amostras, manteve-se a razão Y/W igual a 2,0 em mol, variando-se a concentração de ácido cítrico.

Figura 28 – Difratogramas de raios X para as amostras da fase $YW_2O_6(OH)_3$, preparadas mantendo-se a razão Y/W = 2,0 e variando-se a concentração de ácido cítrico, acompanhados das linhas de difração da respectiva ficha padrão utilizada na indexação da fase, $YW_2O_6(OH)_3$ (PDF 26-1396) e WO_3 triclínico (PDF 20-1323)



FONTE: Elaborada pela autora

Observa-se na Figura 28 que a fase de interesse, $YW_2O_6(OH)_3$, foi formada. Para a amostra preparada na ausência de ácido cítrico, verifica-se exclusivamente a formação da fase óxi-hidróxido. Quando adicionado ácido cítrico, no entanto, há também a formação de WO_3 triclínico, indicando que a fase contendo Y^{3+} é menos estável do que aquela contendo Eu^{3+}, pelo menos quando na presença de ácido cítrico, desde que WO_3 só foi detectado na fase com Eu^{3+} para concentração de 1,0 mol L^{-1} (vide Figura 27).

A Tabela 11 traz os valores de 2θ e intensidade relativa (I/I_0) para os sete picos de difração mais intensos das amostras da fase $YW_2O_6(OH)_3$. Os dados de 2θ para a ficha padrão foram incluídos para comparação.

Tabela 11 – Valores de 2θ, intensidades relativas e hkl para alguns dos picos de difração mais intensos, obtidos a partir dos difratogramas das amostras $YW_2O_6(OH)_3$ preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico

Planos h k l			2θ (graus)			I/I_0	
			PDF 26-1396	Concentração de ácido cítrico			
				0	0,1	0	0,1
-1	**0**	**1**	17,849	18,04	18,02	80,9	**100**
0	**-1**	**1**	18,928	19,07	19,04	88,8	78,2
2	**0**	**0**	26,510	26,71	26,71	56,4	52,1
-1	**-2**	**1**	27,348	27,53	27,5	**100**	91,1
1	**-2**	**1**	31,174	31,34	31,32	40,4	26,6
0	**0**	**2**	32,007	32,35	32,29	50,9	51,0
-1	**3**	**2**	44,723	45,03	44,98	46,5	36,3

Verifica-se que todos os planos são deslocados para maiores valores de 2θ, se comparados com os dados da ficha padrão, o que pode ser reflexo do método de síntese empregado na obtenção da fase em ambos os casos. Já com a adição do ácido cítrico, os planos são deslocados para menores valores de 2θ, se comparados com a amostra em que não há adição do reagente, o que pode estar associado à presença de defeitos, como anteriormente discutido para o caso da fase $EuW_2O_6(OH)_3$.

Da mesma forma, observa-se uma diminuição da intensidade absoluta dos picos de difração quando adicionado ácido cítrico, o que pode indicar a diminuição da cristalinidade do material preparado. Em contrapartida, ocorre uma inversão da intensidade relativa entre os planos, quando se compara as composições com Eu^{3+} e com Y^{3+}. Para a primeira, tem-se o plano (0 -1 1) mais intenso que o (-1 -2 1) na ausência de ácido cítrico, havendo um inversão de intensidade quando adiciona-se o reagente. Já no caso da fase contendo Y^{3+}, o plano (0 -1 1) torna-se mais intenso quando na presença de ácido cítrico.

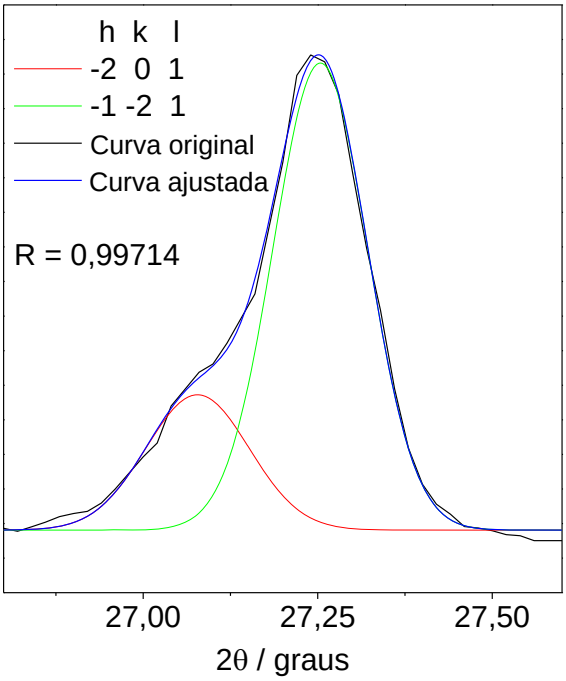
Analisando os difratogramas de todas as amostras preparadas, verifica-se uma variação no valor da largura a meia altura para o plano de reflexão mais intenso, (-1 -2 1), à medida que se variam as condições de síntese, o que, além de variações na cristalinidade, pode também estar associado à influência do tamanho de cristalito, *t*.

Dessa forma, a partir dos difratogramas obtidos, o valor médio desse parâmetro foi calculado utilizando a equação de Scherrer,

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_B} \qquad \text{com} \quad \beta^2 = \beta_a^2 - \beta_p^2$$

onde λ é o comprimento de onda do raio X, θ_B é o ângulo de Bragg para o pico de difração mais intenso, β_a é a largura à meia altura (FWHM), em radianos, do referido pico de difração para a amostra e β_p para o padrão de Si, o qual minimiza o alargamento dos picos por fatores instrumentais (ZHAO; ZHANG, 2008). Os valores de FWHM foram determinados a partir da deconvolução dos picos de difração utilizando função Gauss, como mostra a Figura 29, com o auxílio do *software OriginPro 9*, versão 9.0.0.

Figura 29 – Deconvolução dos picos de difração para a amostra com Eu/W = 2,0 na ausência de ácido cítrico, utilizando função Gauss



FONTE: Elaborada pela autora

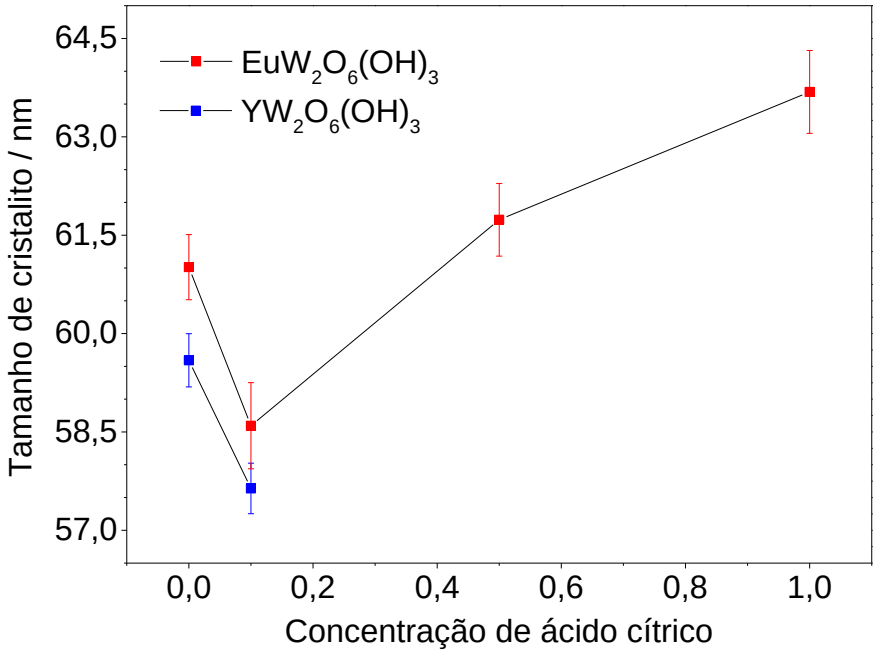
A Tabela 12 apresenta os valores de tamanho de cristalito para todas as amostras preparadas. O desvio foi calculado a partir da propagação do erro na equação de Scherrer, tendo em vista os desvios associados aos valores de 2θ e FWHM decorrentes da deconvolução dos picos de difração.

Tabela 12 – Tamanho de cristalito para as amostras preparadas, calculados segundo o método de Scherrer

TR	TR/W (mol)	[Ac. Cítr] (mol L^{-1})	t (nm)
Eu	2,0	0,0	61,01 ± 0,50
Eu	2,0	0,1	58,59 ± 0,66
Eu	2,0	0,5	61,74 ± 0,55
Eu	2,0	1,0	63,68 ± 0,63
Eu	0,5	0,1	61,36 ± 0,66
Eu	1,0	0,1	64,83 ± 0,67
Y	2,0	0,0	59,59 ± 0,41
Y	2,0	0,1	57,64 ± 0,39

A Figura 30 resume os valores para as amostras a base de Eu^{3+} e Y^{3+} preparadas mantendo-se a razão TR/W = 2,0 em mol e variando-se a concentração de ácido cítrico:

Figura 30 – Tamanho de cristalito para as amostras a base de Eu^{3+} e de Y^{3+} obtidas mantendo-se a razão TR/W = 2,0 e variando-se a concentração de ácido cítrico



FONTE: Elaborada pela autora

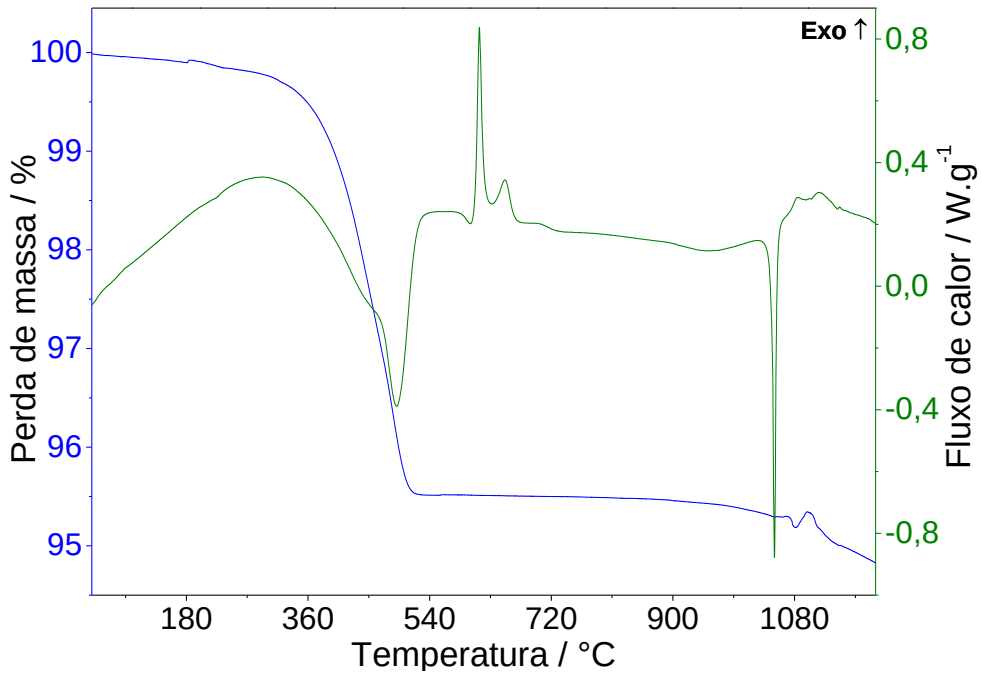
As duas amostras preparadas relativas à fase contendo Y^{3+} apresentam tamanho de cristalito menor se comparadas àquelas nas mesmas condições de síntese para a fase contendo Eu^{3+}. A presença de ácido cítrico, por sua vez, promove uma ligeira diminuição no tamanho de cristalito quando adicionado em

concentração de 0,1 mol L^{-1}, para as fases contendo tanto Eu^{3+} quanto Y^{3+}. No entanto, à medida que se aumenta a concentração de ácido cítrico, o tamanho de cristalito tende a aumentar. Pode-se observar, todavia, que praticamente não há variações no tamanho de cristalito com a concentração de ácido cítrico se for levada em consideração a margem de erro, indicando que a presença do reagente não tem grande influência sobre este parâmetro.

4.2.2. Análise Térmica

Na Figura 31 têm-se as curvas de TG (azul) e DSC (verde) para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$, preparada com razão Eu/W = 2,0 (mol), na ausência de ácido cítrico.

Figura 31 – Curvas de termogravimetria (TG – azul) e calorimetria exploratória diferencial (DSC – verde) para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ com razão Eu/W = 2,0, na ausência de ácido cítrico



FONTE: Elaborada pela autora

Observa-se ligeira perda de massa em temperatura inferior a 200 °C, atribuída à perda de moléculas de água de hidratação ou que estão adsorvidas na superfície das partículas. Na sequência, verifica-se uma única perda de massa de 4,39% no intervalo de temperatura entre 270 e 540 °C, aproximadamente, a partir de quando se observa um patamar de estabilidade. A variação de massa,

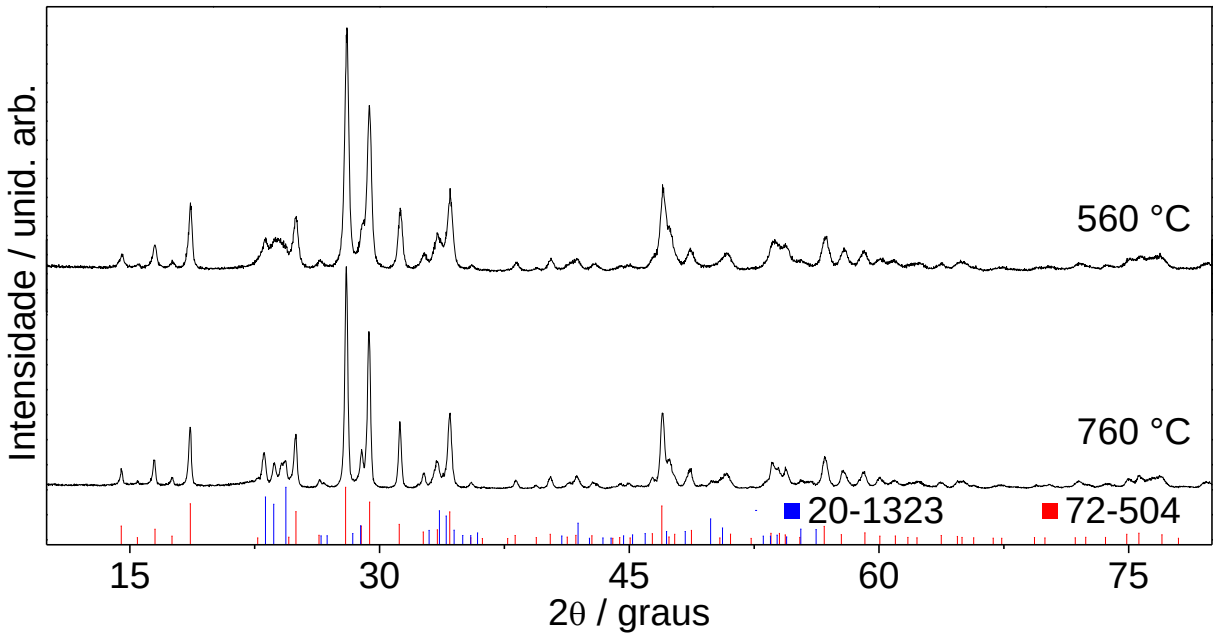
acompanhada de evento endotérmico, está associada à perda dos grupos OH sob a forma de água, conforme equação a seguir:

$$2\ EuW_2O_6(OH)_3(s) \xrightarrow{\Delta} Eu_2(WO_4)_3(s) + WO_3(s) + 3\ H_2O(g)$$

O valor calculado para a perda, de 4,05%, está coerente com a reação proposta. Há ainda, dois eventos térmicos sequenciais de natureza exotérmica em 615 e 650 °C aproximadamente, que, não acompanhados de variação de massa, podem estar associados ao processo de cristalização das novas fases obtidas.

Para confirmar a natureza do resíduo, uma porção da amostra foi submetida a tratamento térmico em temperaturas de 560 e 760 °C – antes e após o evento térmico que não envolve variação de massa. As amostras foram tratadas durante três horas, sob fluxo de ar e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}, mantendo as condições das medidas de análise térmica. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 32:

Figura 32 – Difratogramas de raios X para os resíduos da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ tratada termicamente em temperatura de 560 e 760 °C sob fluxo de ar e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}. A amostra utilizada foi aquela com razão Eu/W = 2,0, preparada na ausência de ácido cítrico. Os difratogramas são acompanhados das linhas de difração das respectivas fichas padrão utilizadas na indexação das fases, $Eu_2(WO_4)_3$ (PDF 72-504) e WO_3 triclínico (PDF 20-1323)



FONTE: Elaborada pela autora

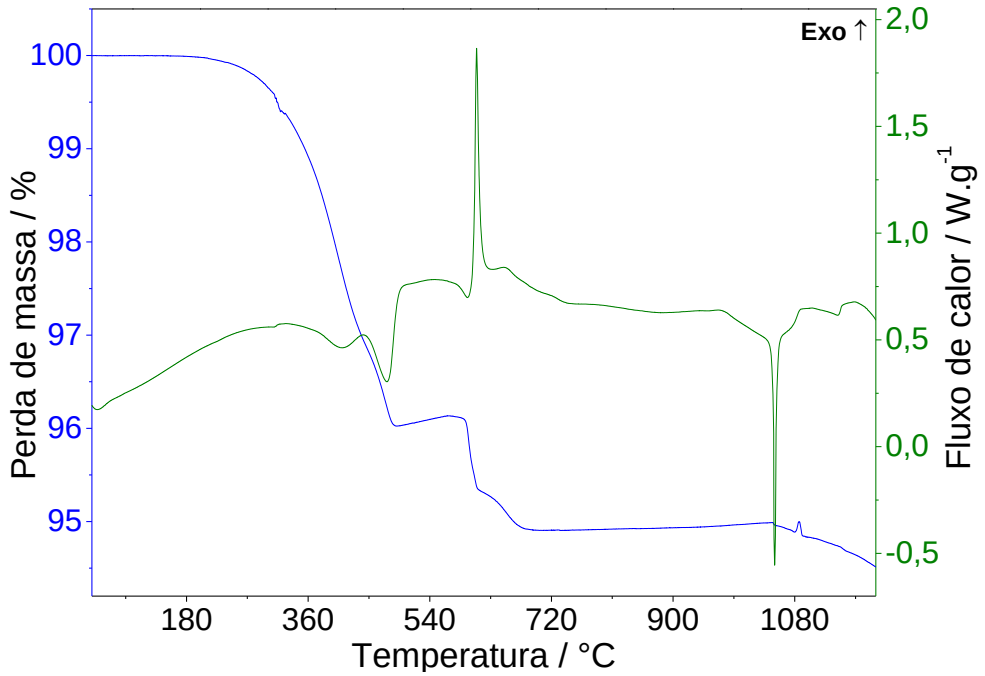
Conforme proposto na equação de decomposição térmica, os difratogramas indicam, em ambas as temperaturas de tratamento térmico, a formação de tungstato

de európio(III), $Eu_2(WO_4)_3$, de simetria monoclínica, e trióxido de tungstênio triclínico, WO_3. O aumento da temperatura promove uma melhor definição dos picos de difração, bem como a diminuição dos valores de largura à meia altura, o que indica que os eventos térmicos em 615 e 650 °C, aproximadamente, estão associados à cristalização das novas fases formadas.

Em 1050 °C, aproximadamente, observa-se um evento endotérmico para o qual também não há variação de massa e que pode estar associado à fusão do resíduo formado. Após essa temperatura, há uma perda de massa contínua, que pode estar associada à perda de material por vaporização.

As amostras contendo ácido cítrico, por sua vez, Figura 33, além dos eventos térmicos anteriormente discutidos, apresentam uma segunda perda de massa em duas etapas, entre 560 e 710 °C, que deve estar associada à oxidação da matéria orgânica, no caso, resíduos de ácido cítrico provenientes da síntese.

Figura 33 – Curvas de termogravimetria (TG – azul) e calorimetria exploratória diferencial (DSC – verde) para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ com razão Eu/W = 2,0 e concentração de ácido cítrico igual a 0,1



FONTE: Elaborada pela autora

Os dados de DSC mostram o mesmo evento endotérmico, em temperatura ligeiramente inferior para a amostra em que não há ácido cítrico, mas, no entanto, com maior fluxo de calor. Visto que a oxidação de matéria orgânica é um fenômeno

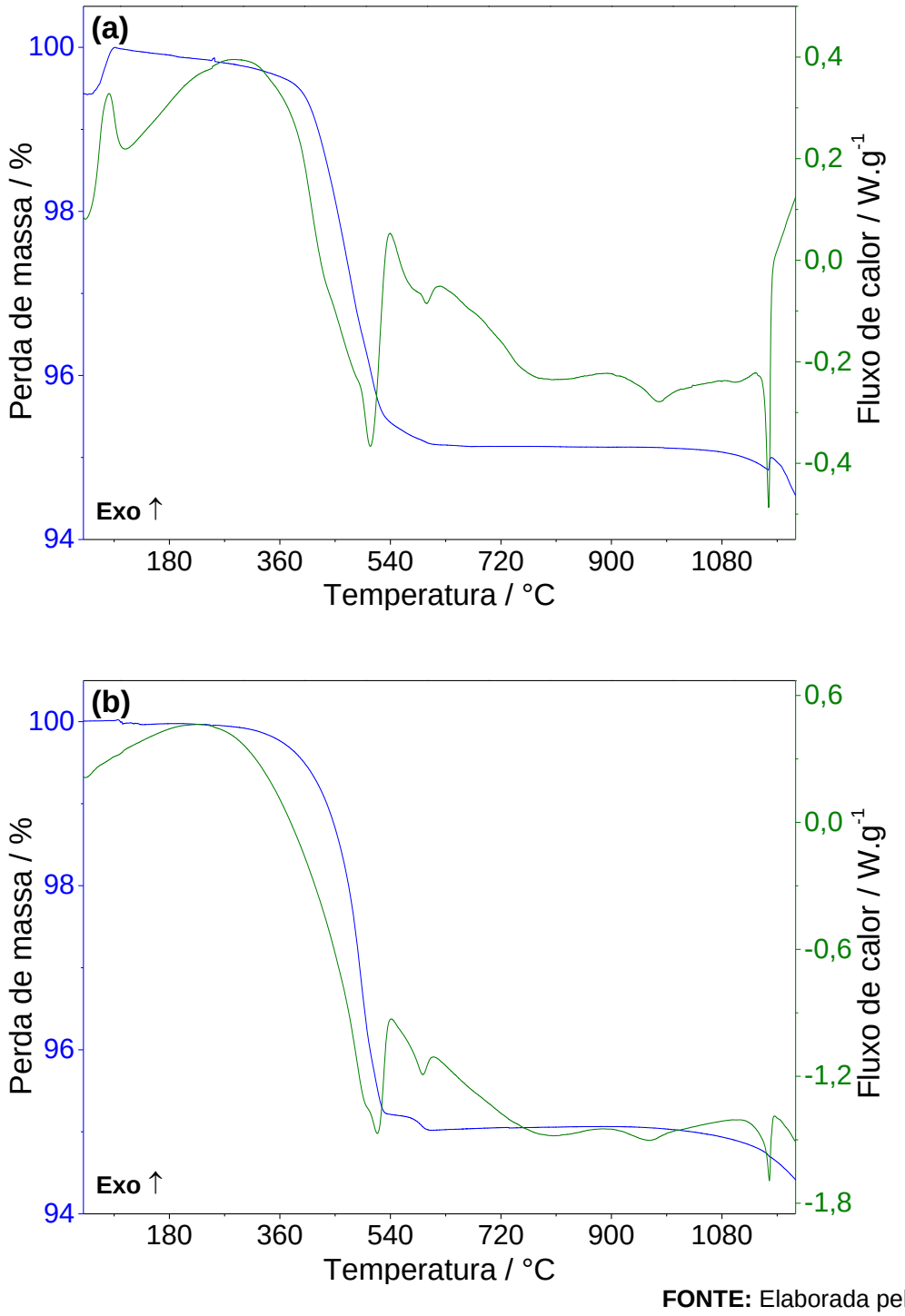
exotérmico e que deve acontecer, nesse caso, na mesma região que o possível processo de cristalização do resíduo formado, há uma soma da energia liberada em ambos os processos, resultando no perfil observado. Deve-se destacar que foram utilizados valores de massas bastante próximos para as medidas, o que permite fazer comparações quantitativas.

A segunda etapa da perda parece consistir em um processo de natureza endotérmica, pois como pode ser observado para a amostra em que não há ácido cítrico, ocorre um evento de natureza exotérmica em 650 °C, o qual praticamente não é detectado na Figura 33; mais uma vez, como na curva DSC o que se obtém é o saldo de calor, os eventos endotérmicos e exotérmicos devem acontecer na mesma temperatura, sendo que o fluxo de calor envolvido nos processos se cancela.

Não se sabe como o resíduo de ácido cítrico encontra-se na estrutura, se como a molécula ou apenas fragmentos dela, o que dificulta a proposição de mecanismos associados à sua decomposição para melhor compreensão dos eventos térmicos observados.

As Figura 34 (a) e (b) representam as curvas de TG (azul) e DSC (verde) para a amostra da fase $YW_2O_6(OH)_3$, preparadas na ausência de ácido cítrico e em concentração de 0,1, respectivamente, com razão Y/W = 2,0 (mol).

Figura 34 – Curvas de termogravimetria (TG – azul) e calorimetria exploratória diferencial (DSC – verde) para as amostras da fase $YW_2O_6(OH)_3$ com razão Y/W = 2,0 e concentração de ácido cítrico igual a (a) 0,0 e (b) 0,1



FONTE: Elaborada pela autora

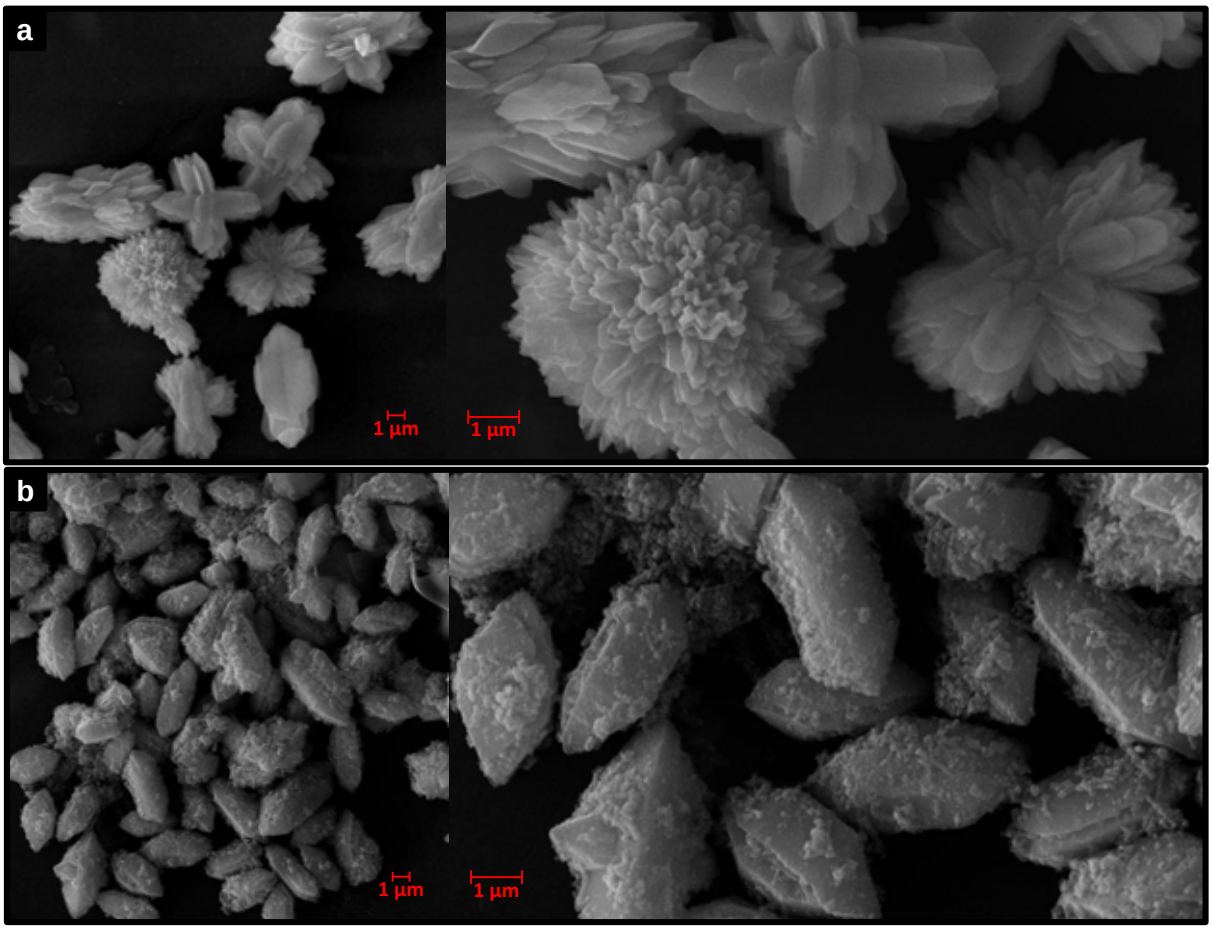
Pode-se observar, em intervalo de temperatura semelhante da fase $EuW_2O_6(OH)_3$, de aproximadamente 270 a 540 °C, evento de natureza endotérmica com a mesma perda inicial se comparada às amostras contendo Eu^{3+}, aqui associada à perda dos grupos OH sob a forma de água.

Os resultados indicam que, independente do íon terra rara utilizado, as fases apresentam basicamente a mesma estabilidade térmica.

4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 35 têm-se as fotomicrografias representativas das amostras da fase $YW_2O_6(OH)_3$, as quais foram preparadas em (a) ausência de ácido cítrico e (b) concentração de ácido cítrico igual a 0,1, mantendo-se a razão Y/W em 2,0 (mol).

Figura 35 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras da fase $YW_2O_6(OH)_3$,obtidas variando-se a concentração de ácido cítrico (a) 0,0 e (b) 0,1 (ampliações de 1 µm)

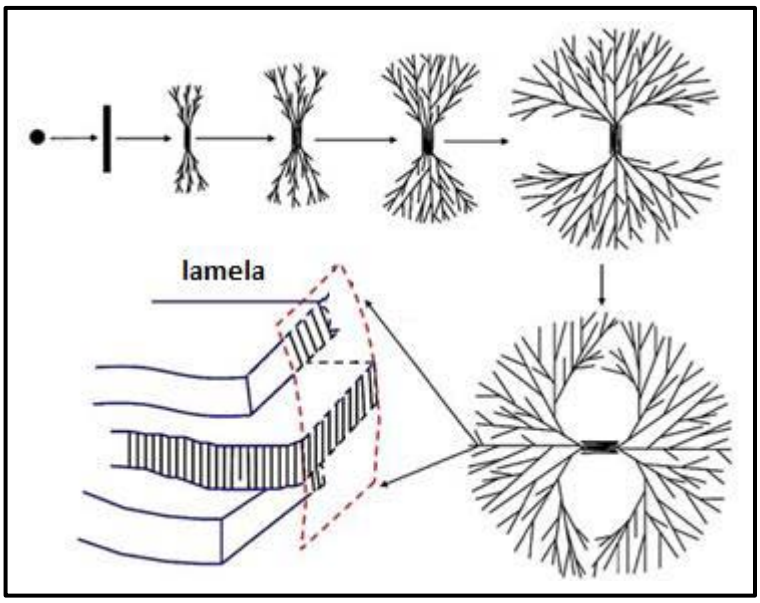


FONTE: Elaborada pela autora

Na Figura 35 (a) podem ser observadas partículas de ordem micrométrica e bastante irregulares, apresentando cristais de formato tabular e, em alguns casos, formando aglomerados tipo esferulita. A partir da análise das imagens, verifica-se

que alguns dos cristais ainda estão em fase de formação, tendo em vista o mecanismo de crescimento de cristais tipo esferulita, Figura 36.

Figura 36 – Mecanismo de crescimento de cristais tipo esferulita



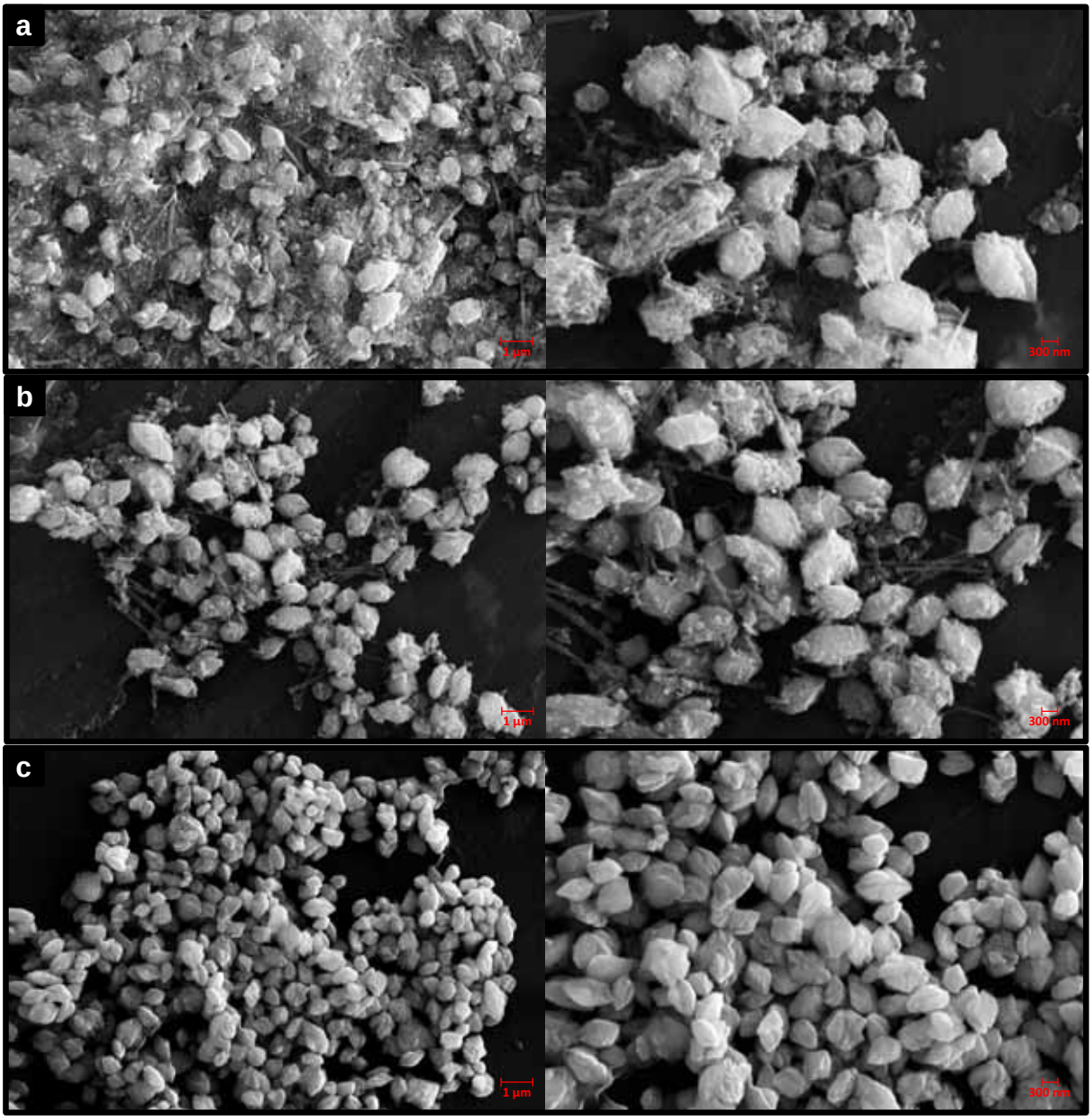
FONTE: Adaptada de (LIU et al., 2014)

Grande parte dos cristais ainda encontra-se na fase inicial de formação dos agregados, com formato tabular e desordenadamente dispostos, constituindo estruturas com características lamelares, cuja tendência é a formação de partículas com crescimento radial.

Já quando a amostra foi preparada na presença de ácido cítrico, Figura 35(b), observa-se uma modificação substancial na morfologia das partículas, as quais passam a ter formato prismático, sendo constituídas por lamelas que se organizam de maneira regular. As partículas têm, em geral, largura em torno de 1 a 2 μm e comprimento variado, entre 3 e 6 μm, em média. Aderidas à superfície dessas partículas, podem ser observadas partículas menores e de formato irregular, atribuídas à segregação de WO_3, cuja presença foi identificada através dos dados de difração de raios X.

A Figura 37, a seguir, traz as fotomicrografias para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$, preparadas variando-se a razão Eu/W quando a concentração de ácido cítrico é mantida em 0,1 mol L^{-1}.

Figura 37 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras obtidas variando-se a razão Eu/W (a) 0,5; (b) 1,0 e (c) 2,0



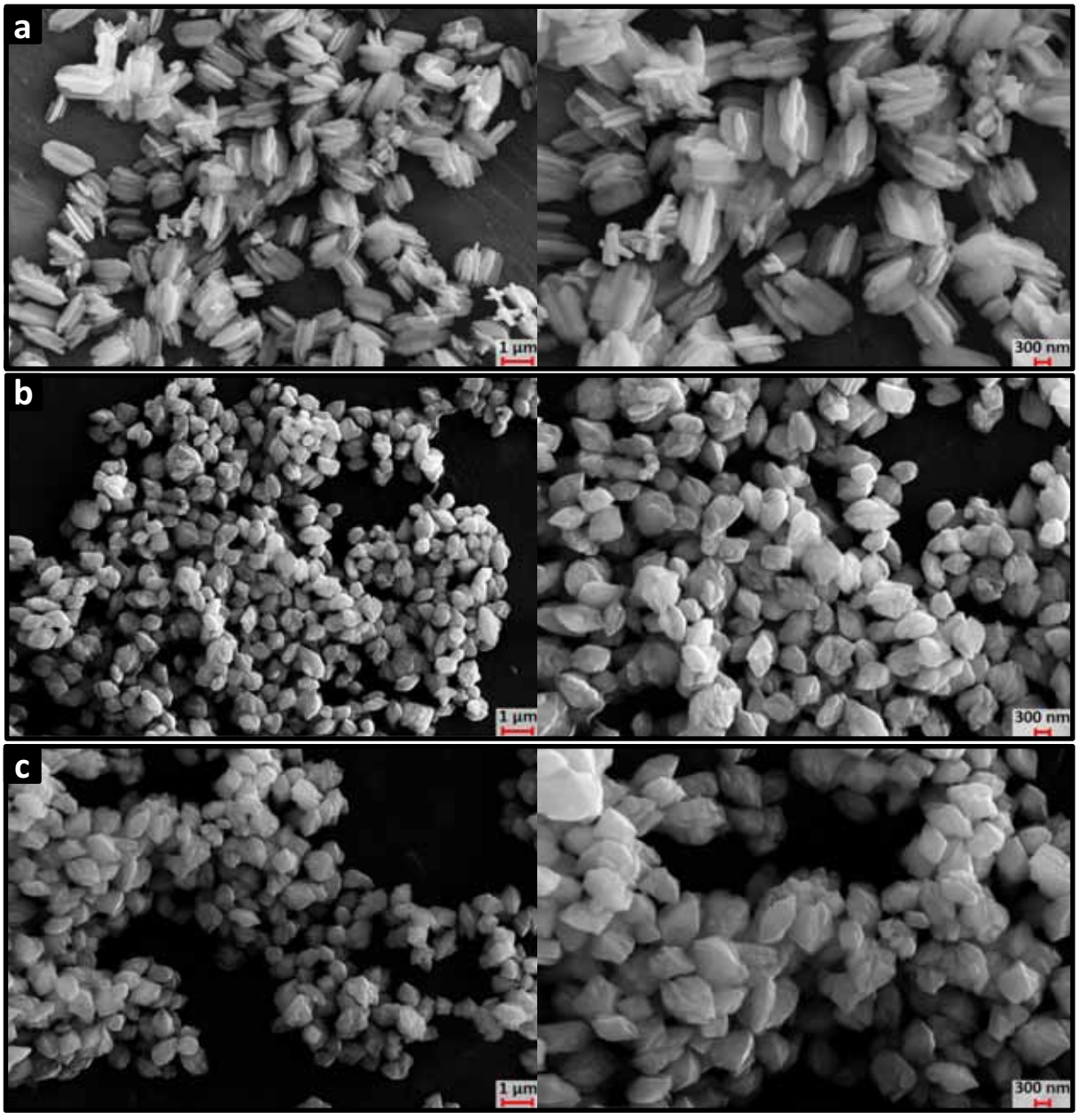
FONTE: Elaborada pela autora

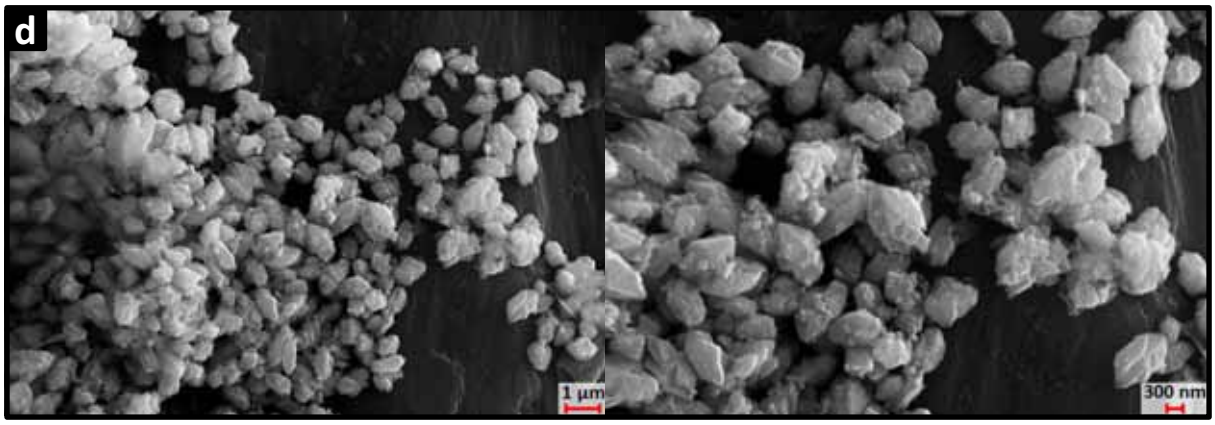
Nas imagens da Figura 37 (a) e (b), para as amostras de razão Eu/W 0,5 e 1,0, respectivamente, nota-se a presença de partículas maiores, com distribuição de tamanho relativamente grande e de formato prismático, com faces bem definidas em alguns casos, atribuídas à fase $EuW_2O_6(OH)_3$. Podem-se observar, também, fios com alguns poucos nanômetros de diâmetro e comprimento que pode chegar à ordem de micrometros, além de partículas menores e irregulares aderidas às faces das partículas maiores, ambos atribuídos à fase WO_3, cuja presença foi detectada a partir da difração de raios X. Já em (c), para a amostra de razão Eu/W = 2,0,

verificam-se partículas mais bem definidas, de ordem nanométrica, com distribuição de tamanho mais estreita e alto grau de desagregação.

Na Figura 38 têm-se as fotomicrografias representativas das amostras preparadas mantendo-se a razão Eu/W em 2,0, com concentração de ácido cítrico variando em (a) 0,0; (b) 0,1; (c) 0,5 e (d) 1,0.

Figura 38 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ obtidas variando-se a concentração de ácido cítrico (a) 0,0 (amplição de 1 μm) ; (b) 0,1; (c) 0,5 e (d) 1,0 (ampliação de 300 nm)





FONTE: Elaborada pela autora

Para a amostra que não contém ácido cítrico, verificam-se partículas com formato característico, compostas, em geral, por dois planos oblíquos entre si e com crescimento ao longo do eixo formado na intersecção dos mesmos. Os planos têm espessura e comprimento variados, constituindo-se por camadas.

Já quando adicionado ácido cítrico, há uma mudança no formato das partículas, o qual se mantém quando na presença do aditivo, que garante uma distribuição mais estreita de tamanho. O aumento da concentração de ácido cítrico, a princípio, promove o aumento médio do tamanho das partículas, que, no entanto, não deixam de ser de escala nanométrica. Para a amostra de maior concentração de ácido cítrico, verificam-se partículas mais irregulares, bem como partículas menores aderidas a sua superfície, atribuídas à segregação de WO_3, conforme verificado a partir dos dados de difração de raios X.

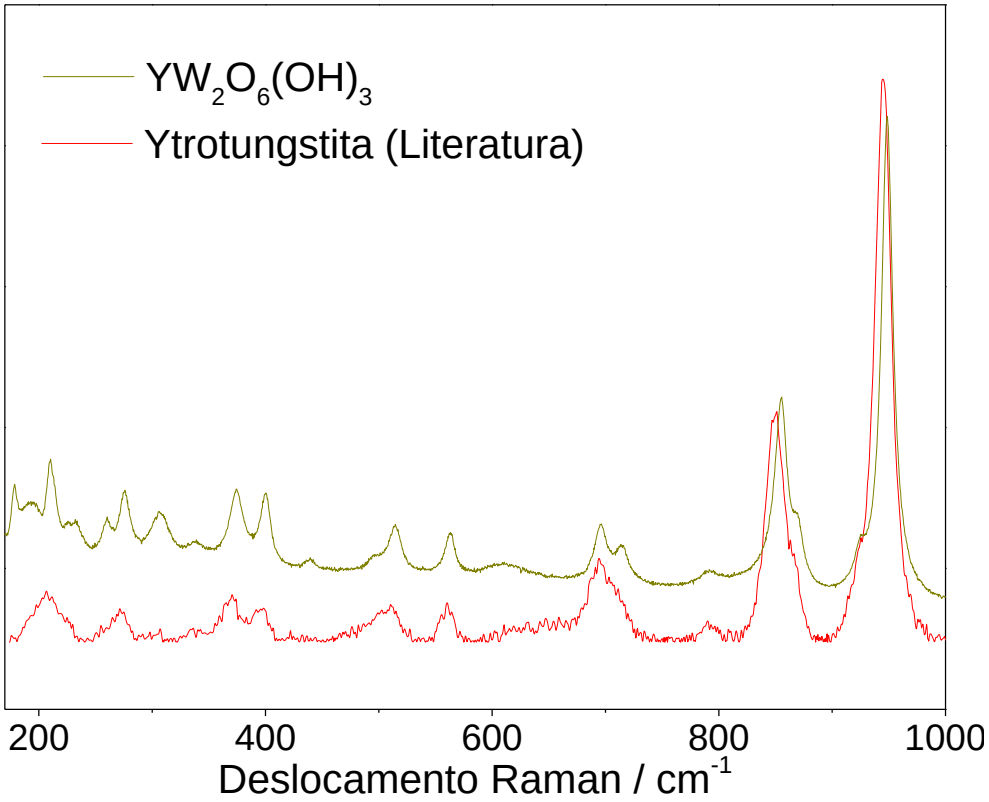
Embora a estrutura seja a mesma, a substituição dos íons Eu^{3+} por Y^{3+} leva a uma mudança substancial na morfologia das partículas quando se compara as amostras em que não houve a adição de ácido cítrico; modificações na rede cristalina, como pode ser observado pelo deslocamento dos planos de difração quando ocorre a substituição dos íons Y^{3+} por Eu^{3+}, levam à alterações na morfologia, o que explica as mudanças observadas.

No entanto, quando na presença de ácido cítrico, em ambos os casos observa-se partículas com formatos similares, de estrutura prismática lamelar. Nesse caso, o aditivo pode aderir-se a faces específicas dos cristais inicialmente formados, direcionando o crescimento das partículas (SUCHANEK; LENCKA; RIMAN, 2004).

4.2.4. Espectroscopia de espalhamento Raman

Na Figura 39 estão representados os espectros de espalhamento Raman para a amostra $YW_2O_6(OH)_3$ em comparação com os dados do mineral Ytrotungstita ($(Y_{0.70}Nd_{0.10}Ce_{0.07}Dy_{0.07}La_{0.04}Ca_{0.02})W_{2.00}(O_{6.00}(OH)_{2.98}(H_2O)_{0.02})$)

Figura 39 – Comparação entre os espectros de espalhamento Raman para a amostra da fase $YW_2O_6(OH)_3$ e os dados da literatura para o mineral Ytrotungstita. Dados disponíveis na base de dados *RRUFF*™



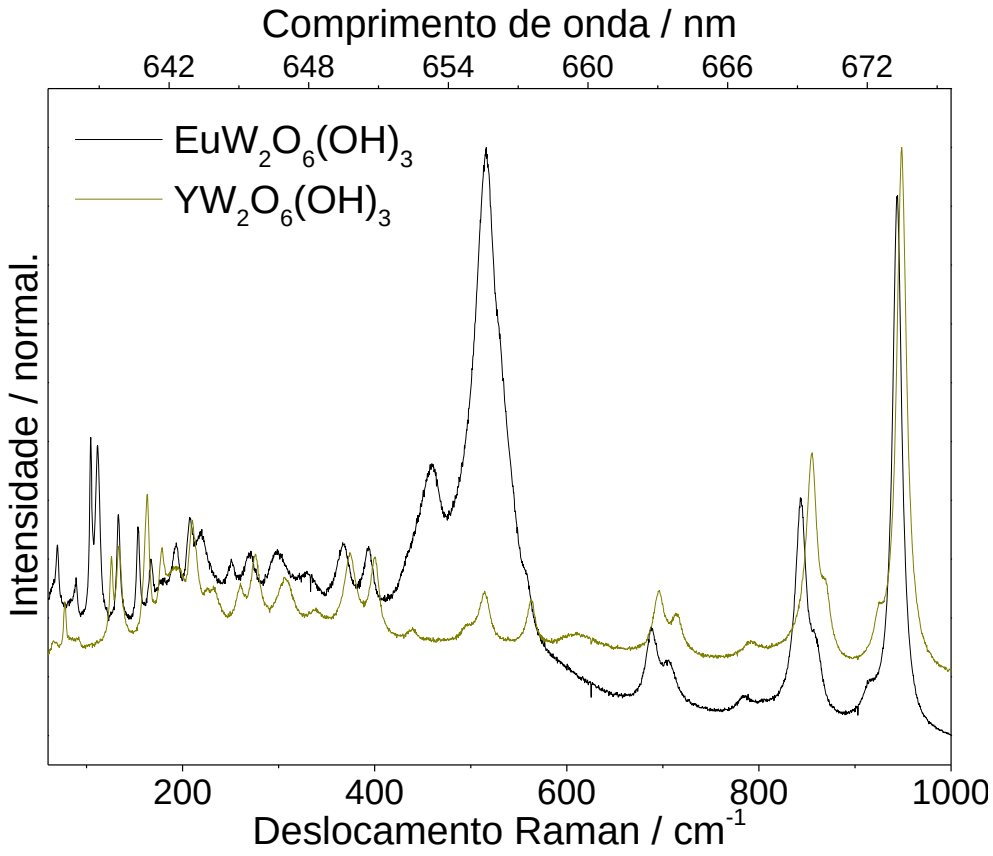
FONTE: Elaborada pela autora

Os valores foram retirados da base de dados *RRUFF*™, que traz dados cristalográficos e espectroscópicos de diversos minerais. Embora não apresente atribuições sobre os modos vibracionais observados, é possível verificar que a amostra preparada apresenta o mesmo perfil espectral dos dados disponíveis na literatura, confirmando, em conjunto com os dados de difração de raios X, a formação da fase desejada.

A Figura 40 traz uma comparação entre as fases $YW_2O_6(OH)_3$ e $EuW_2O_6(OH)_3$. Observam-se os mesmos modos vibracionais, no entanto, com deslocamentos, os quais se devem à diferença de polarizabilidade entre os íons Y^{3+} e Eu^{3+}. Como o primeiro é menor e, portanto, menos polarizável, tem as bandas

associadas a seus modos vibracionais em maior energia, se comparadas às do íon Eu^{3+}.

Figura 40 – Espectros de espalhamento Raman para as amostras da fase $YW_2O_6(OH)_3$ e $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas na ausência de ácido cítrico, obtido utilizando laser He/Ne ($\lambda_{ex.}$= 632,8 nm)

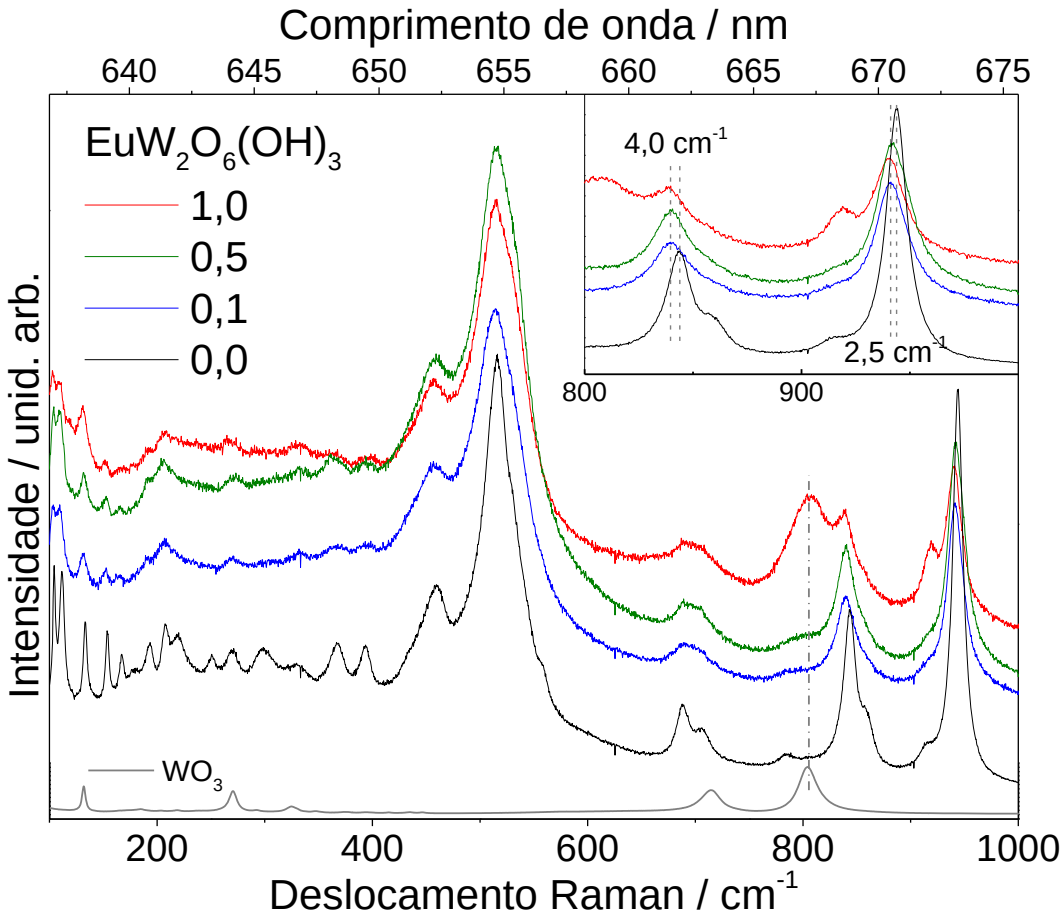


FONTE: Elaborada pela autora

Pode-se ainda observar uma intensa banda na região de 500 cm^{-1}, a qual está associada à fluorescência dos íons Eu^{3+}, mais especificamente a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, que tem componentes em 652 e 654 nm, aproximadamente.

Na Figura 41 estão os espectros de espalhamento Raman para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico, com razão Eu/W igual a 2,0 em mol.

Figura 41 – Espectros de espalhamento Raman para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico, com razão Eu/W = 2,0 (mol), acompanhados do espectro para o WO_3, obtidos utilizando laser He/Ne com $\lambda_{ex.}$= 632,8 nm



FONTE: Elaborada pela autora

Observa-se uma menor definição dos picos quando adicionado ácido cítrico, bem como um aumento da largura a meia altura dos mesmos, o que está associado a um ligeiro aumento da desordem do sistema quando na presença do aditivo, que deve permanecer de algum modo associado à estrutura, conforme evidenciado nos dados de análise térmica.

Além disso, podem ser observados pequenos deslocamentos das bandas, como verificado no detalhe da Figura 41, o que é devido a uma variação local da polarizabilidade. Visto que os deslocamentos ocorrem para menores energias, isso pode ser efeito da redução, pelo ácido cítrico, dos íons W^{6+} a W^{5+}, estes últimos que são maiores e, portanto, mais polarizáveis; não se pode descartar, também, a influência causada pela presença de ácido cítrico.

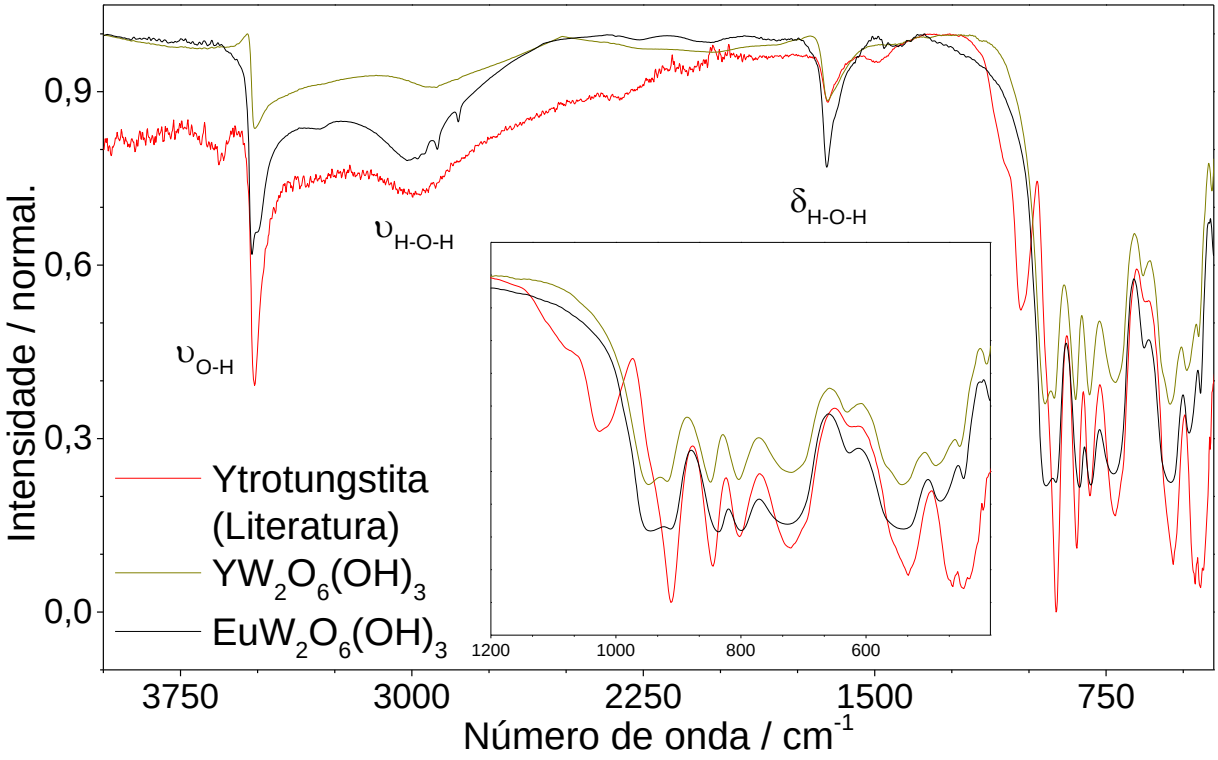
Para a amostra com concentração de ácido cítrico igual a 1,0 mol L^{-1} pode ser observado uma banda adicional, em torno de 810 cm^{-1}, a qual está associada ao

estiramento assimétrico da ligação W─O─W no WO_3 (NALIN et al., 2007); os dados de difração de raios X mostraram a presença de WO_3 na amostra em questão.

4.2.5. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

Na Figura 42 estão representados os espectros de absorção na região do infravermelho paras as amostras das fases $YW_2O_6(OH)_3$ e $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas na ausência de ácido cítrico, em comparação com os dados do mineral Ytrotungstita, disponíveis na literatura.

Figura 42 – Espectros vibracionais de absorção para as amostras das fases $YW_2O_6(OH)_3$ e $EuW_2O_6(OH)_3$ comparados aos dados disponíveis da literatura para o mineral Ytrotungstita. Dados disponíveis na base de dados *RRUFF*™



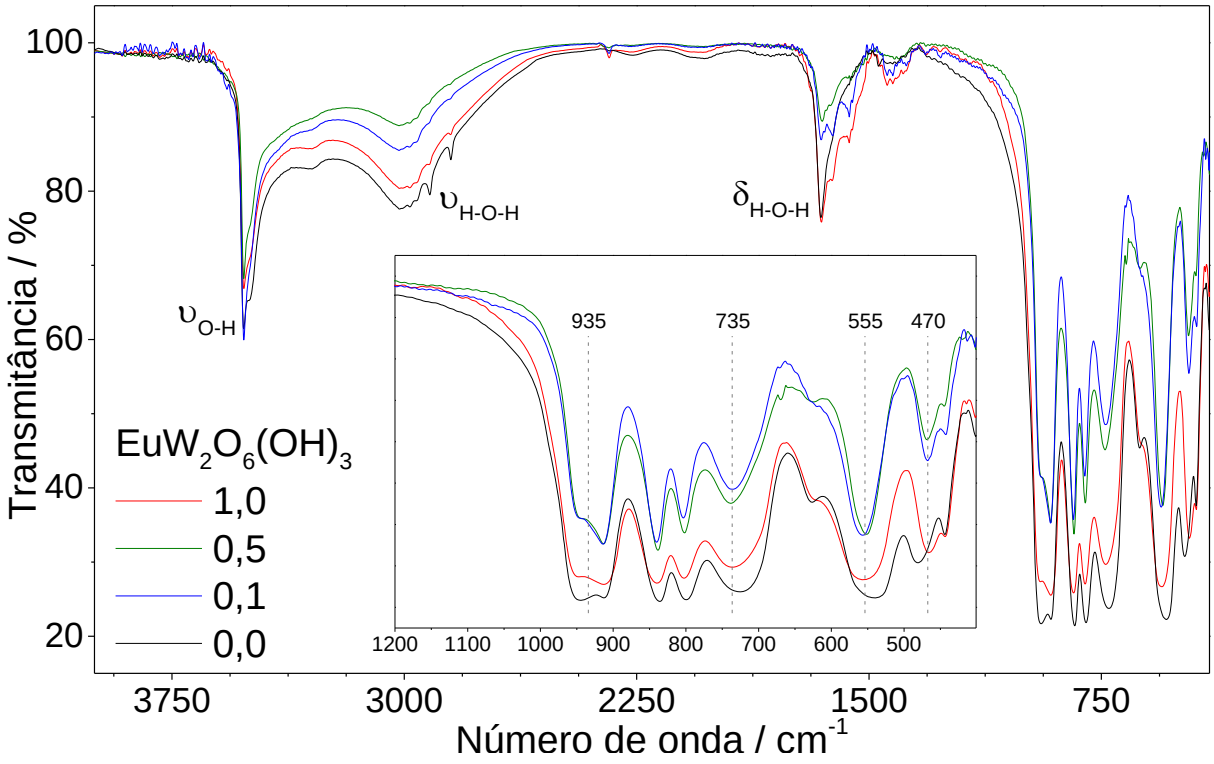
FONTE: Elaborada pela autora

Assim como para os dados de espectroscopia Raman, a base de dados *RRUFF*™ não apresenta atribuições específicas para os modos vibracionais observados. No entanto, comparando as amostras preparadas com os dados do mineral disponíveis na literatura, observa-se basicamente o mesmo perfil espectral. A banda fina e relativamente intensa, com máximo em aproximadamente 3500 cm^{-1}, bem como a banda larga em 3000 cm^{-1} são atribuídas à vibração por estiramento da

ligação O─H. Igualmente, em 1650 cm^{-1}aproximadamente, se observa outra banda menos intensa atribuída a vibrações por deformação angular da ligação O─H.

Na Figura 43 estão os espectros para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico, com razão Eu/W igual a 2,0 (mol)

Figura 43 – Espectros vibracionais de absorção para as amostras das fases $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico, com razão Eu/W = 2,0 (mol)



FONTE: Elaborada pela autora

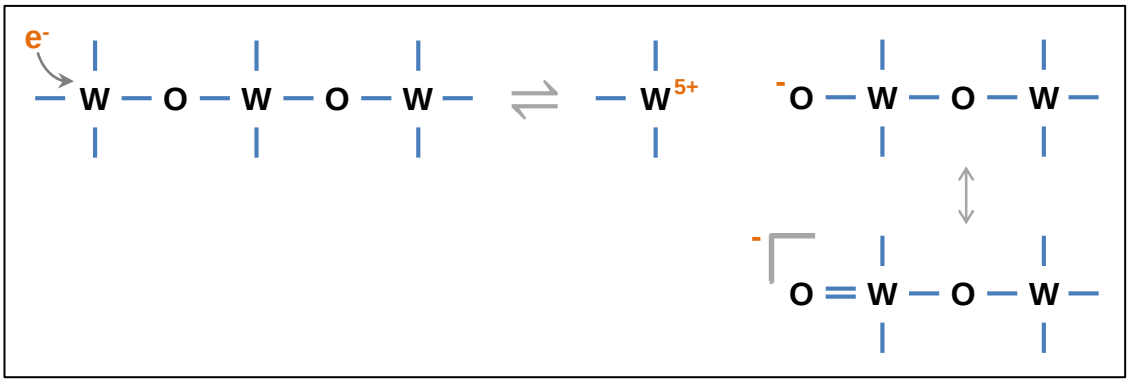
No detalhe da Figura 43 tem-se a ampliação da região de *fingerprint*, em que é possível observar a presença de diversas bandas, as quais devem estar associadas a modos vibracionais envolvendo os metais presentes na estrutura. No entanto, a ausência de estudos mais aprofundados sobre a fase na literatura dificultou a atribuição completa das mesmas.

Na tentativa de identificação, buscou-se pelos modos vibracionais associados a outros compostos à base de tungstênio, como tungstatos e politungstatos, sendo possível atribuir a banda na região de 935 cm^{-1} à vibração por estiramento de ligações W═O, muitas vezes descritas como terminais W─O curtas. As bandas em 735, 555 e 470 cm^{-1}, por sua vez, podem estar associadas à vibrações por

estiramento de ligações envolvidas na formação de pontes $W\overset{O}{\underset{O}{}}W$ (ALEKSEEV et al., 2013; MACALIK et al., 2008; NAKAMOTO, 1997; ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF; THOUVENOT; DABBABI, 1977). Como pode ser observado, essas bandas são as que apresentam maior variação, tanto em termos de contorno quanto posição, quando comparadas às amostras preparadas na ausência com aquelas na presença de ácido cítrico.

Como pode ser observado na Figura 12, a estrutura das fases obtidas é constituída por camadas de octaedros [WO_6], nas quais os átomos de W e O estão ligados tridimensionalmente. De maneira simplificada, tais ligações podem ser esquematizadas conforme Figura 44

Figura 44 – Esquema da redução dos íons W^{6+} a W^{5+}, com quebra das ligações W–O em ponte e formação de ligações W=O



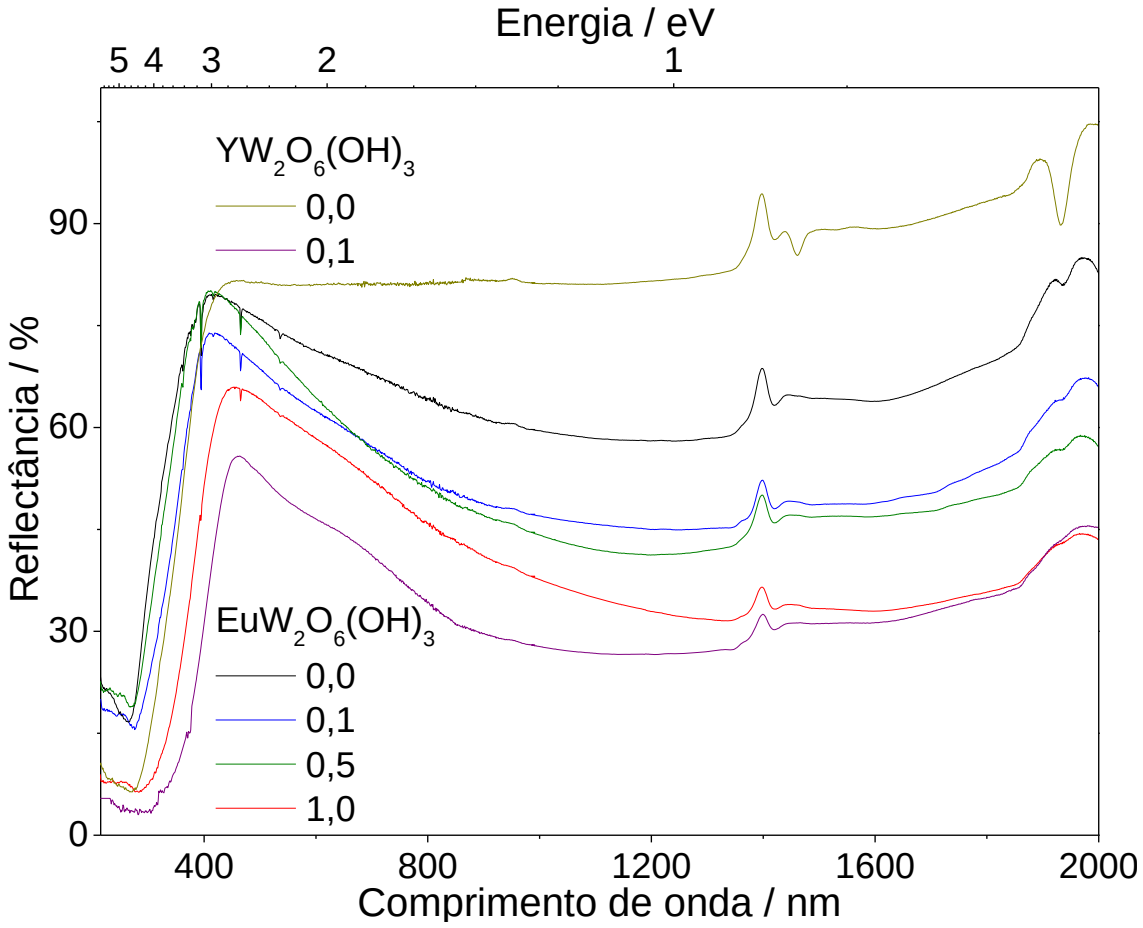
FONTE: Adaptada de (CHATZIKYRIAKOU et al., 2014)

Nesse caso, a redução dos íons W^{6+} a W^{5+} deve levar à quebra dessa cadeia de ligações, o que modifica os modos vibracionais associados à ligação em ponte W–O–W; em seguida ligações W=O podem ser formadas, resultando em modificações na banda centrada em 935 cm^{-1}, aproximadamente.

4.2.6. Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis

Na Figura 45 estão os espectros de reflectância difusa no UV-Vis para as amostras da fase $TRW_2O_6(OH)_3$, com TR igual a Y^{3+} ou Eu^{3+}, preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico

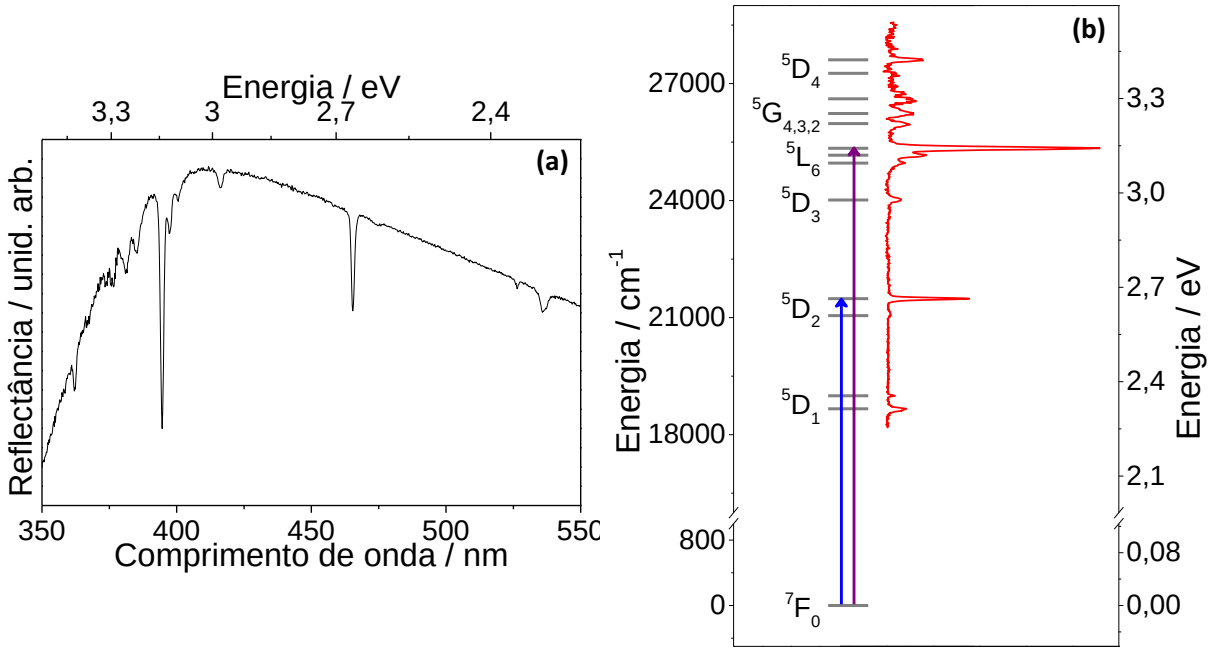
Figura 45 – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para as amostras da fase $TRW_2O_6(OH)_3$ preparadas com razão TR/W = 2,0 (mol L^{-1}) variando-se a concentração de ácido cítrico, conforme especificado



FONTE: Elaborada pela autora

Três regiões devem ser destacadas no gráfico acima apresentado. A primeira delas está relacionada às absorções características do íon Eu^{3+}, para o caso da fase $EuW_2O_6(OH)_3$. Na Figura 46 tem-se uma ampliação da região em que as mesmas estão contidas, acompanhada do diagrama de níveis de energia e suas atribuições, para a amostra com razão Eu/W = 2,0 em mol, na ausência de ácido cítrico.

Figura 46 – (a) Ampliação da região que compreende as absorções características dos íons Eu^{3+} para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparada na ausência de ácido cítrico; (b) Diagrama de níveis de energia e atribuições das transições observadas



FONTE: Elaborada pela autora

Observa-se, na região de 350 a 550 nm, algumas das absorções do íon Eu^{3+} a partir do estado fundamental $^7F_0$. O diagrama de níveis de energia apresentado na Figura 46(b) traz as atribuições dessas transições, bem como suas respectivas energias. Pode-se observar que as duas absorções mais intensas correspondem àquelas para os estados excitados $^5D_2$, em 465,5 nm, e $^5L_6$, em 394,5 nm, aproximadamente.

A segunda região de interesse nos espectros apresentados na Figura 45 diz respeito à acentuada absorção na região do ultravioleta, abaixo de 400 nm, associada à transições do tipo banda de valência (BV)→banda de condução (BC), ou seja, relativas ao *bandgap* do material.

Com relação a essas absorções, nota-se que as amostras podem ser divididas em dois conjuntos, num dos quais a borda de absorção encontra-se deslocada para o visível; caso das amostras da fase $YW_2O_6(OH)_3$ e $EuW_2O_6(OH)_3$ com concentração de ácido cítrico em 0,1 e 1,0 mol L^{-1}, respectivamente. Correlacionando com os dados de difração de raios X anteriormente apresentados, verifica-se que em ambos os casos ocorre a segregação de WO_3. A presença da fase espúria é diretamente proporcional ao deslocamento da banda para o visível, o que pode estar relacionado aos defeitos ocasionados no material pela presença da

fase contaminante, defeitos os quais podem gerar níveis na banda proibida que contribuem para a diminuição do *bandgap* do material.

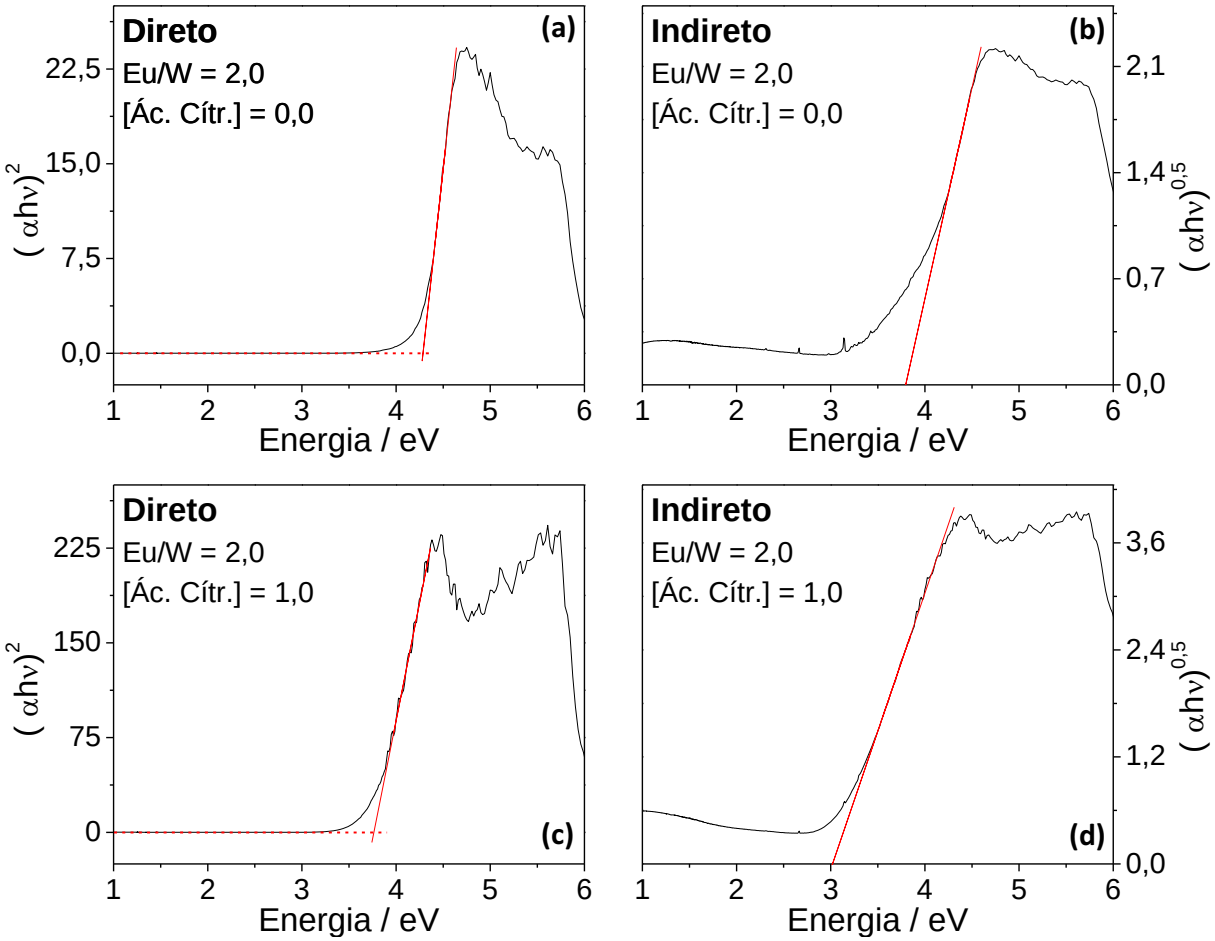
Tendo em vista que a energia do *bandgap*, E_g, é de grande interesse pra o entendimento de algumas das propriedades observadas neste trabalho, as quais serão aqui posteriormente discutidas, efetuou-se o cálculo deste parâmetro, a partir dos dados de reflectância difusa, para as amostras preparadas. Os cálculos são baseados na dependência de energia do coeficiente de absorção α na região próxima à borda de absorção, que pode ser expresso pela Equação (1) (GAO; JELLE, 2013):

$$\alpha \propto \frac{(h\upsilon - E_g)^{\eta}}{h\upsilon} \quad \textbf{(1)} \qquad\qquad \alpha = \frac{k}{s} = \frac{(1-R)^2}{4R} \quad \textbf{(2)}$$

com h sendo a constante de Planck e ν a energia do fóton incidente. O coeficiente α, por sua vez, pode ser determinado a partir da aproximação de Kubelka-Munk (equação 2), em que k e s representam os coeficientes de absorção e espalhamento da luz por unidade de comprimento, respectivamente, e R representa a reflectância de uma camada de material totalmente opaca. Assim, através de gráficos de $(\alpha h\nu)^{\eta}$ em função da energia do fóton incidente $(h\nu)$, em que η assume valor igual a 2 para transição direta e 0,5 para transição indireta (GONÇALVES; PETTER, 2007), a extrapolação da curva para o valor da ordenada igual a zero fornece uma estimativa da energia do *bandgap*.

A Figura 47 representa os gráficos obtidos para a amostra com razão Eu/W = 2,0 em mol na ausência de ácido cítrico considerando transições do tipo (a) direta e (b) e indireta e concentração de ácido cítrico igual a 0,1 mol L^{-1} para transição (c) direta e (d) indireta. A Tabela 13 resume os valores calculados para todas as amostras preparadas.

Figura 47 – Gráficos de $(\alpha h\nu)^{\eta}$ em função da energia do fóton incidente (hν) com η igual a 2 e 0,5 considerando transições do tipo direta e indireta, respectivamente, para a amostra com razão Eu/W = 2,0 na ausência de ácido cítrico e em concentração de 0,1 mol L^{-1}, conforme especificado



FONTE: Elaborada pela autora

Tabela 13 – Valores de *bandgap* direto e indireto para as amostras preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico, conforme especificado

Terra rara	[Ác. Cítr.]	*Bandgap*	
		Direto	Indireto
Eu	0,0	4,3	3,8
Eu	0,1	4,1	3,5
Eu	0,5	4,0	3,2
Eu	1,0	3,8	3,0
Y	0,0	4,2	3,6
Y	0,1	3,8	2,9

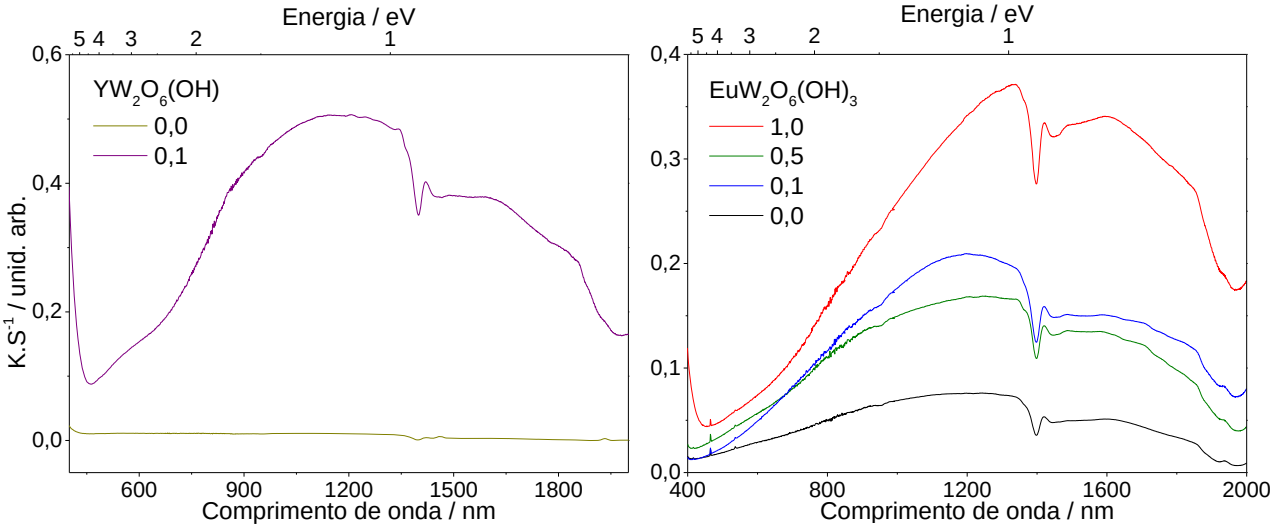
A distinção entre transições direta e indireta é feita a partir do gráfico que apresente a maior linearidade no intervalo de energia próximo à borda de absorção. Como pode ser observado na Figura 47, em todos os casos é observada certa

linearidade na região de interesse, a qual varia de amostra para amostra, não permitindo inferir a natureza da transição. No entanto, como pode ser analisado na Tabela 13, embora os valores difiram entre os dois tipos de transição, a tendência é a mesma: para as amostras em que é mantida a razão TR/W, o aumento da concentração de ácido cítrico resulta na diminuição do *bandgap*; já para as amostras em que há manutenção da concentração de ácido cítrico, a variação do íon terra rara praticamente não leva à alteração deste parâmetro. No caso das amostras em que há segregação de WO_3, por sua vez, praticamente não se observam alterações nos valores calculados, o que indica que a presença da fase espúria tem grande influência sobre o *bandgap* do material, o que está possivelmente associado à criação de defeitos na banda proibida em virtude da presença da fase contaminante.

Considerando as amostras em que há variação de ácido cítrico, a diminuição do *bandgap* pode estar associada ao aumento da concentração de íons W^{5+}, visto que o aditivo é utilizado como agente redutor nas sínteses. Dessa forma, a presença de íons W^{5+} deve levar à diminuição da razão entre ligações duplas W═O e simples W─O em virtude do balanceamento de cargas (CHATTEN et al., 2005) e, por conseguinte, ao aumento do número de ligações W^{5+}─O^{2-}, nas quais há menor covalência se comparadas às ligações W^{6+}─O^{2-} (COUÉ et al., 2006). Desde que a banda de valência deve ser composta predominantemente pelos orbitais *2p* do oxigênio e a banda de condução pelos orbitais *5d* do tungstênio (GAO; JELLE, 2013; KASL; HOCH, 2012), a transição deve ser facilitada na presença de íons W^{5+}, levando à diminuição do *bandgap*. A análise dos espectros de absorção na região do infravermelho, Figura 43, mostra uma variação na banda associada às ligações W═O com a concentração de ácido cítrico, corroborando a explanação.

Por fim, a última região de interesse nos espectros apresentados na Figura 45 compreende a larga banda de absorção que se inicia logo após a absorção BV-BC, passando por todo visível e que se estende até o infravermelho médio. Para melhor análise, os dados de reflectância foram convertidos à absorção a partir da aproximação de Kubelka-Munk (LOYALKA; RIGGS, 1995). Na Figura 48 têm-se os espectros para as amostras da fase $TRW_2O_6(OH)_3$ obtidas variando-se a concentração de ácido cítrico ($molL^{-1}$).

Figura 48 – Espectros de absorção para as amostras das fases $YW_2O_6(OH)_3$ e $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico, conforme especificado



FONTE: Elaborada pela autora

As características da transição – ou seja, sua energia, com $\lambda_{max.}$ na região do infravermelho, e valores de largura a meia altura que superam 1000 nm – permitem atribuí-la a transições de transferência de carga intervalência (IVCT) (KAIM; SARKAR, 2013; WENGER, 2012). As IVCT's consistem em transições *d-d* fotoativadas que ocorrem entre íons W^{5+} e W^{6+} adjacentes e que dão origem à cor do material (CHATTEN et al., 2005):

$$W_A^{5+} + W_B^{6+} \underset{\rightleftharpoons}{h\upsilon} W_A^{6+} + W_B^{5+}$$

A formação de íons W^{5+} pode ser decorrente de vários fatores. O primeiro deles é devido à presença de ácido cítrico, utilizado nas sínteses como agente redutor. Assim, sua oxidação durante a síntese injeta elétrons na estrutura que levam à redução dos íons W^{6+}.

Como pode ser verificado na Figura 48, independente do íon terra rara utilizado, o aumento da concentração de ácido cítrico leva, em geral, ao aumento da banda de transferência de carga intervalência. Pode-se, então, inferir que a intensidade da banda está diretamente relacionada ao teor de íons W^{5+}, visto que uma maior concentração do agente redutor deve levar a uma maior redução dos íons W^{6+} a W^{5+} no meio.

Além dos elétrons provenientes da oxidação do ácido cítrico, para o caso das amostras em que o mesmo é utilizado na síntese, a redução dos íons W^{6+} pode ser

decorrente de defeitos gerados no retículo cristalino durante o processo de síntese, mais especificamente vacâncias de oxigênio, que são uma maneira simples de induzir excesso de elétrons (CHATTEN et al., 2005).

A formação dessas vacâncias pode ser exemplificada utilizando a notação de Kröger-Vink, a qual é uma notação padrão empregada para descrever equações químicas de defeitos:

$$2\mathrm{W}_{\mathrm{W}}^{\mathrm{X}} + \mathrm{x}\mathrm{O}_{\mathrm{O}}^{\mathrm{X}} \rightarrow (2-2\mathrm{x})\mathrm{W}_{\mathrm{W}}^{\mathrm{X}} + (2\mathrm{x})\mathrm{W}_{\mathrm{W}}^{\prime} + \mathrm{x}\mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet} + \left(\frac{\mathrm{x}}{2}\right)\mathrm{O}_2(\mathrm{g})$$

em que W_W^X e O_O^X representam os sítios iniciais dos íons W^{6+} e O^{2-}, W_W' um sítio de W com carga residual negativa, associado à redução dos íons W^{6+} a W^{5+} e $V_O^{\bullet\bullet}$ as vacâncias de oxigênio carregadas positivamente (FIERRO, 2006). Esse fato pode auxiliar na explicação do porque se observa a banda de transferência de carga intervalência para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparada na ausência de ácido cítrico, a qual, a princípio, não deveria conter íons W^{5+}.

Por outro lado, cabe destacar a elevada transparência na região do visível e infravermelho para a amostra da fase $YW_2O_6(OH)_3$ preparada na ausência de ácido cítrico, indicando que essa estrutura é muito menos susceptível à formação de defeitos. Visto que as condições de síntese foram mantidas para as amostras em que se variou o íon terra rara, no caso da fase contendo Eu^{3+}, os defeitos podem ser decorrentes das distorções causadas na estrutura devido à diferença de raio iônico, quando comparado com o Y^{3+}. Os dados de difração de raios X mostram deslocamentos dos planos de difração, o que pode estar associado, dentre outros fatores, à formação de defeitos na estrutura.

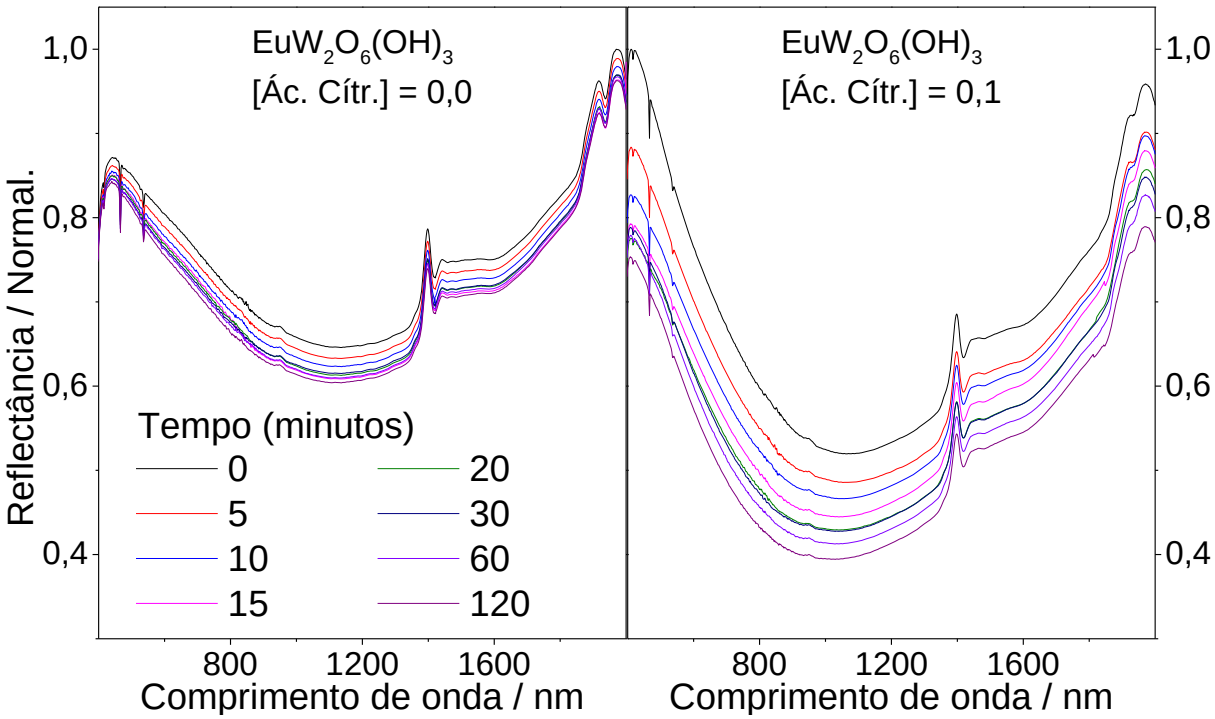
O processo de transferência de carga intervalência e teorias correlatas são um dos modelos mais utilizados para explicar propriedades crômicas como, por exemplo, o fotocromismo. Para as amostras preparadas, algumas observações experimentais dão indícios da ocorrência deste fenômeno. Ao abrir o reator, após as 24 h de síntese que se processa na ausência de luz, verificou-se que todas as amostras preparadas na presença de ácido cítrico apresentaram coloração azul, a qual se tornou mais intensa após alguns minutos.

As amostras preparadas na ausência de ácido cítrico, por sua vez, apresentaram inicialmente coloração branca, a qual se manteve para a fase $YW_2O_6(OH)_3$ e se tornou gradualmente azul clara ainda durante o processo de

centrifugação e lavagem para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$, em intervalo inferior a dez minutos; a coloração formada mostrou-se bastante estável.

De modo a constatar a ocorrência do fenômeno, duas amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ – preparada na ausência de ácido cítrico e em concentração de 0,1 mol L^{-1} – foram irradiadas em 270 nm durante duas horas; o comprimento de onda de irradiação foi escolhido com base em estudos prévios. Espectros de reflectância difusa foram coletados periodicamente, Figura 49, de modo a avaliar mudanças de reflectividade no material. Os dados apresentados são restritos à região de transferência de carga intervalência, para melhor análise.

Figura 49 – Variação da banda de transferência de carga intervalência em função do tempo de irradiação em 270 nm para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas na ausência de ácido cítrico e em concentração de 0,1 mol L^{-1}, conforme especificado

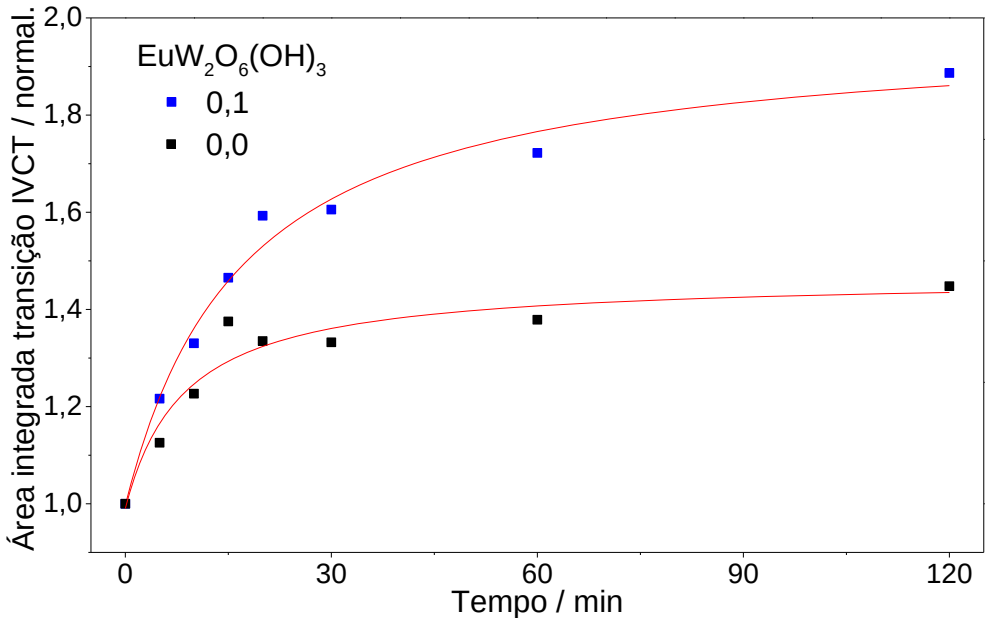


FONTE: Elaborada pela autora

Como pode ser observado, à medida que o material é irradiado, a banda associada a IVCT torna-se mais intensa; isso indica que o processo de irradiação leva à redução dos íons W^{6+} a W^{5+}, o que resulta na mudança de coloração da amostra.

Para melhor análise, foi determinada a área da banda associada à IVCT nos diferentes tempos de irradiação para as duas amostras analisadas. Os dados estão representados na Figura 50.

Figura 50 – Área integrada da banda associada à transição de transferência de carga intervalência em função do tempo de irradiação em 270 nm para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas na ausência de ácido cítrico e em concentração de 0,1 mol L^{-1}



FONTE: Elaborada pela autora

Verifica-se um aumento exponencial da área associada à banda de transferência de carga intervalência com o tempo de exposição; no entanto, o efeito é muito mais pronunciado para a amostra que contém ácido cítrico, cujos resíduos na amostra foram evidenciados nos dados de análise térmica.

Além dos elétrons injetados no meio pela presença de ácido cítrico e a formação de vacâncias de oxigênio como defeitos intrínsecos ou extrínsecos durante o processo de síntese, um terceiro mecanismo é bastante aceito para explicar a redução dos íons W^{6+} e, por conseguinte, a ocorrência de fotocromismo. Esse processo só acorre quando o material é excitado por fótons cuja energia exceda ao *bandgap* do material (GAVRILYUK; TRITTHART; GEY, 2011).

Nesse processo, elétrons da banda de valência, composta predominantemente pelos orbitais *2p* do O, são promovidos para a banda de condução, composta principalmente pelos orbitais *5d* do W, gerando pares elétron-buraco (e^-/h^+). Os elétrons promovidos para a banda de condução podem ser

capturados por sítios de W^{6+}, levando à redução dos íons ao estado de oxidação (V). Os buracos, por sua vez, podem decompor moléculas de água ou moléculas orgânicas doadoras de prótons, as quais estejam adsorvidas na superfície das partículas (CHEN et al., 2013b; GAVRILYUK; TRITTHART; GEY, 2011). O processo pode ser exemplificado segundo as equações a seguir, descritas a princípio para o WO_3, mas que, no entanto, podem ser estendidas para a fase em estudo, $TRW_2O_6(OH)_3$:

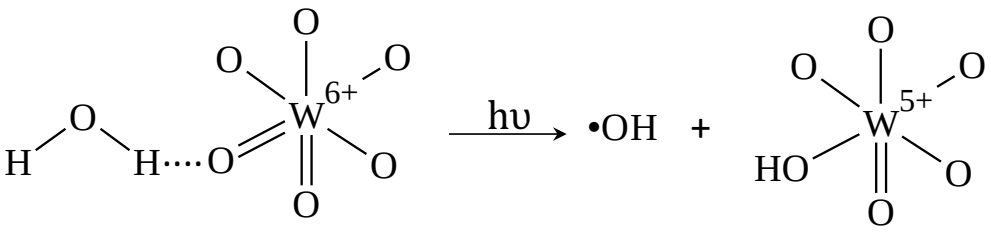
$$WO_3 \xrightarrow{h\upsilon} WO_3^* + e^- + h^+$$

$$W^{6+} + e^- \rightarrow W^{5+}$$

$$H_2O + h^+ \rightarrow H^+ + \cdot OH$$

em que WO_3^* representa a molécula excitada. Assim, uma vez que os buracos são parcialmente aniquilados pela fotodecomposição da água, a recombinação dos pares e^-/h^+ inicialmente gerados pelo processo de irradiação é suprimida, o que contribui para a melhora do processo de fotocromismo. Os íons H^+ gerados podem ocupar os interstícios ou canais na estrutura, ou ligar-se aos íons óxi que compõem o octaedro de tungstênio fotorreduzido, Figura 51. Os radicais •OH podem ser aprisionados em vacâncias de oxigênio, contribuindo ainda mais para a supressão (HE; YAO, 2007; ZHAO; MIYAUCHI, 2009).

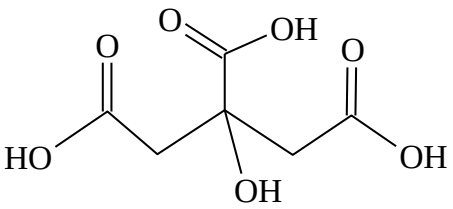
Figura 51 – Mecanismo de fotodecomposição da água com consequente redução do W^{6+} durante o processo de irradiação



FONTE: Adaptada de (FENG et al., 2002)

A presença de ácido cítrico, no entanto, potencializa o efeito fotocrômico. Estudos feitos por Kuboyama e colaboradores (1997) indicaram que aditivos orgânicos contendo grupos OH terminais desempenham papel fundamental nos mecanismos associados ao fotocromismo, o que é o caso do aditivo utilizado nas sínteses, Figura 52.

Figura 52 – Fórmula estrutural condensada da molécula de ácido cítrico



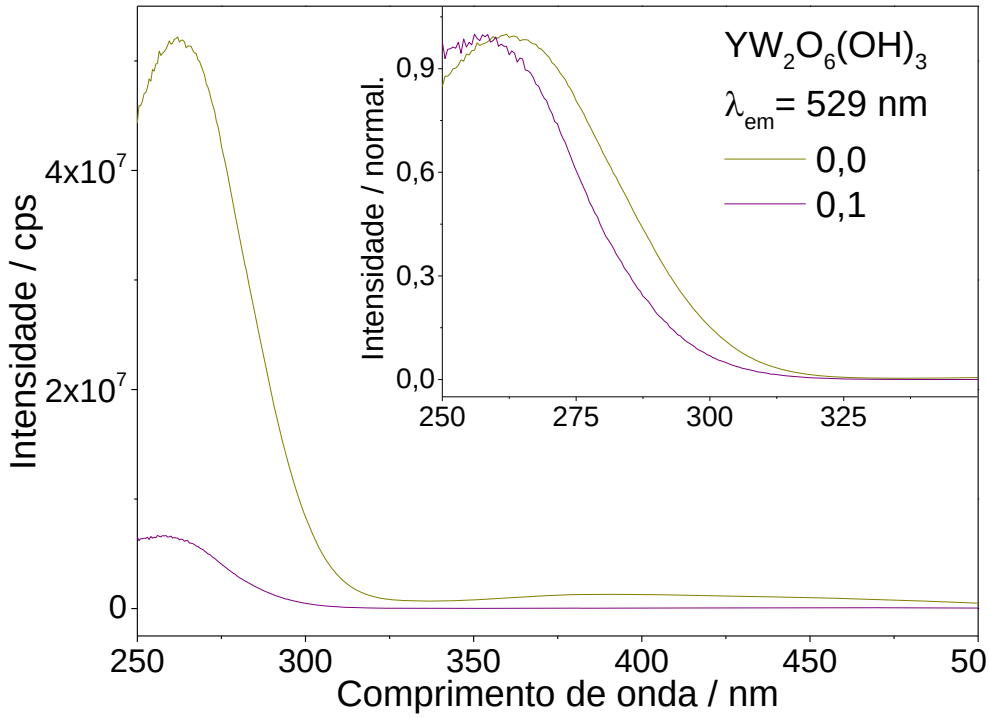
FONTE: Elaborada pela autora

A molécula está sujeita ao mesmo efeito de fotodecomposição a que se submetem as moléculas de água, no mecanismo anteriormente apresentado. No entanto, a decomposição do ácido cítrico, com formação de uma espécie radicalar e liberação de H, que é em seguida oxidado pelo buraco h^+ fotogerado, é facilitada pela diferença de eletronegatividade entre os átomos na estrutura O─C─H, o que enfraquece a ligação C─H.

4.2.7. Espectroscopia de fotoluminescência

Na Figura 53 são apresentados os espectros de excitação com emissão fixada em 529 nm para as amostras da fase $YW_2O_6(OH)_3$.

Figura 53 – Espectros de excitação com emissão fixa em 529 nm, obtidos à temperatura ambiente, para as amostras da fase $YW_2O_6(OH)_3$ em diferentes concentrações de ácido cítrico



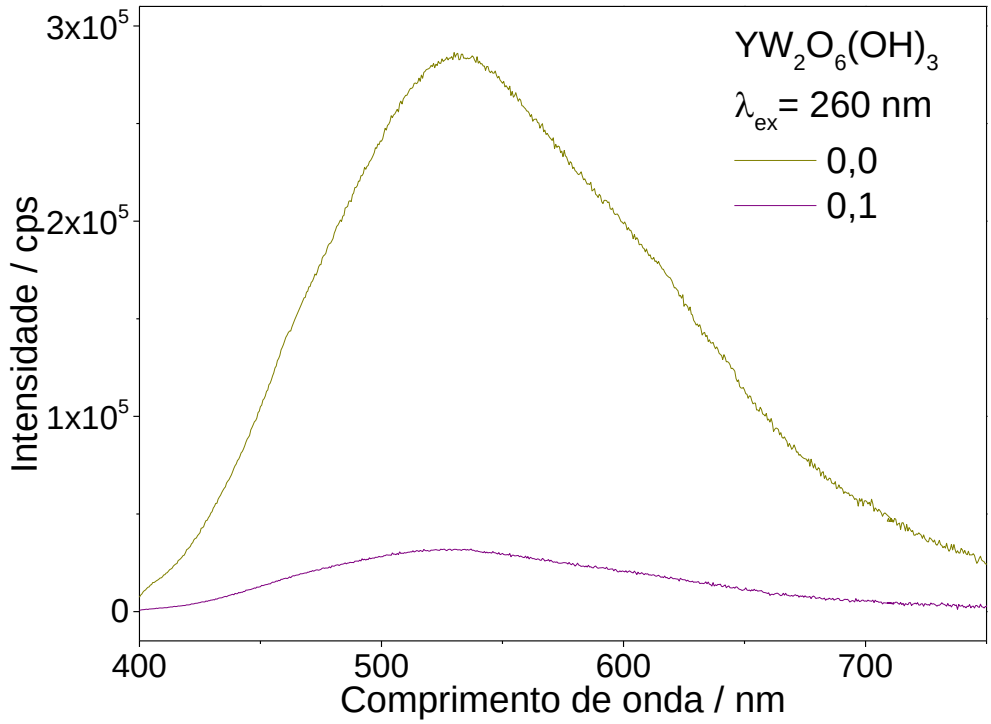
FONTE: Elaborada pela autora

Pode-se observar, para a amostra preparada na ausência de ácido cítrico, uma banda larga e intensa, centrada em 262 nm, aproximadamente, atribuída à transferência de carga ligante-metal (LMCT) entre os íons O^{2-} e W^{6+}. Quando adicionado ácido cítrico, no entanto, verifica-se uma redução substancial da intensidade da banda LMCT.

O detalhe na Figura 53 apresenta as curvas normalizadas. É possível verificar um deslocamento da banda para menores comprimentos de onda quando é adicionado ácido cítrico. Deve-se considerar que a transferência de carga ocorre dos orbitais *2p* do oxigênio para os *5d* do tungstênio, os quais constituem predominantemente a banda de valência e a banda de condução, respectivamente. A adição de ácido cítrico leva à redução dos íons W^{6+} a W^{5+}, cujos elétrons adicionados passam, então, a preencher a banda de condução. Dessa forma, com a redução, a energia dos níveis livres na banda de condução deve aumentar e os elétrons excitados durante a transferência de carga devem ocupar níveis cada vez mais energéticos, o que explica os deslocamentos observados.

Na Figura 54 são apresentados os espectros de emissão com excitação em 260 nm para as amostras da fase $YW_2O_6(OH)_3$

Figura 54 – Espectros de emissão com excitação em 260 nm, obtidos a temperatura ambiente, para as amostras da fase $YW_2O_6(OH)_3$ em diferentes concentrações de ácido cítrico



FONTE: Elaborada pela autora

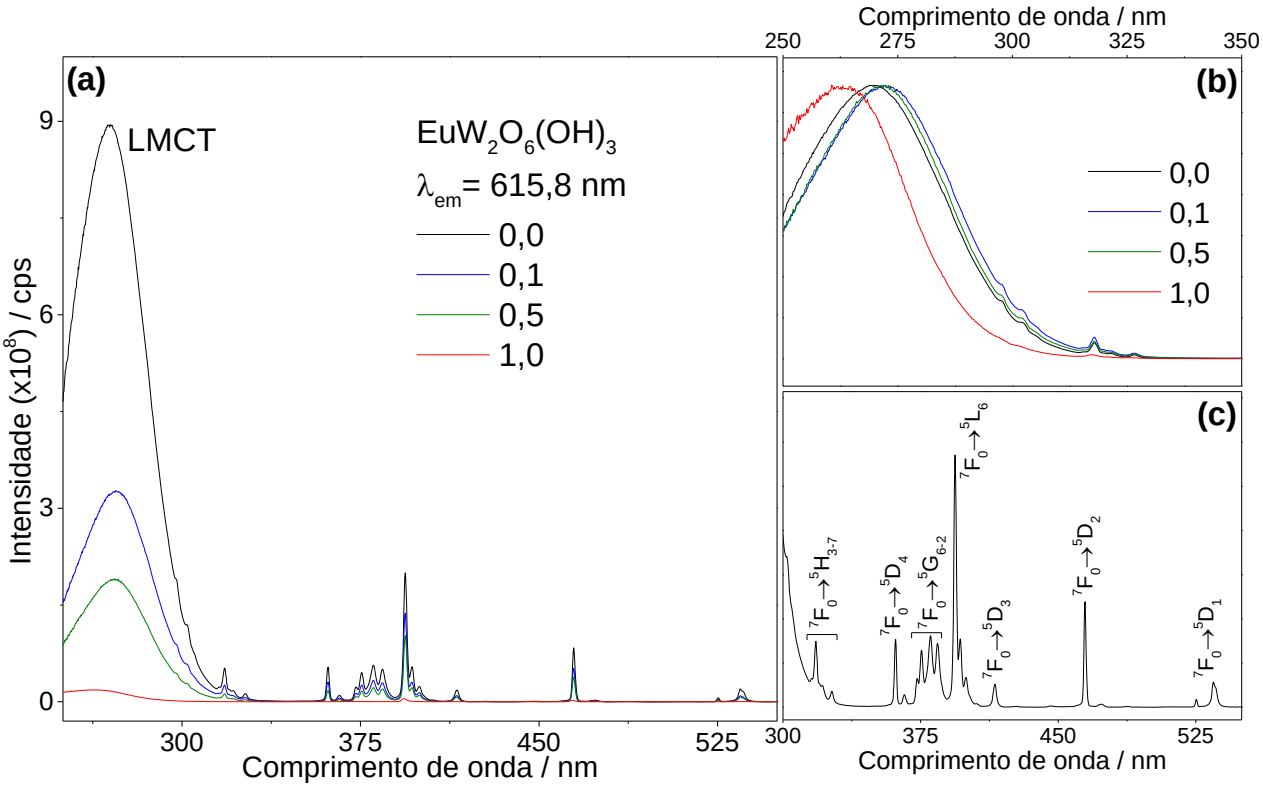
Pode-se observar uma larga banda de emissão centrada em 530 nm, aproximadamente, a qual tem sua intensidade diminuída para a amostra preparada na presença de ácido cítrico. Como se sabe, os íons Y^{3+} não contém orbitais *f*, bem como tem seus orbitais *4d* vazios; dessa forma, transições eletrônicas não são possíveis. Por outro lado, a emissão de tungstatos é amplamente conhecida, e acredita-se que elas estejam associadas a transferências de carga no grupo $[WO_6]^{6-}$ (DONG et al., 2014).

Como pode ser observado, no entanto, a adição de ácido cítrico leva à diminuição da intensidade da banda, possivelmente devido à transferência de energia para a transferência de carga intervalência. Como anteriormente discutido nos dados de reflectância difusa, Figura 45, a ampla banda de absorção que se estende por todo o visível e infravermelho deve servir como um canal eficiente de desativação do estado excitado do grupo $[WO_6]^{6-}$, levando à supressão observada.

Na Figura 55 são apresentados os espectros de excitação à temperatura ambiente para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico. O comprimento de onda de emissão foi fixado na transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon Eu^{3+}, em 615,8 nm.

Pode-se observar uma intensa banda abaixo de 325 nm, atribuída a transições de transferência de carga oxigênio-metal, que nesse caso pode conter contribuições tanto dos íons W^{6+} quanto Eu^{3+}. Este último pode explicar o deslocamento da banda para o vermelho quando comparada com a LMCT atribuída à fase $YW_2O_6(OH)_3$. Sua intensidade elevada em comparação às transições características do íon Eu^{3+} indicam uma transferência eficiente de energia para o íon emissor.

Figura 55 – (a) Espectros de excitação com λ_{em} = 615,8 nm, obtidos em temperatura ambiente para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ com razão Eu/W = 2,0, variando-se a concentração de ácido cítrico; (b) normalização da região de transferência de carga; (c) ampliação da região contendo as absorções características do Eu^{3+} para a amostra preparada na ausência de ácido cítrico



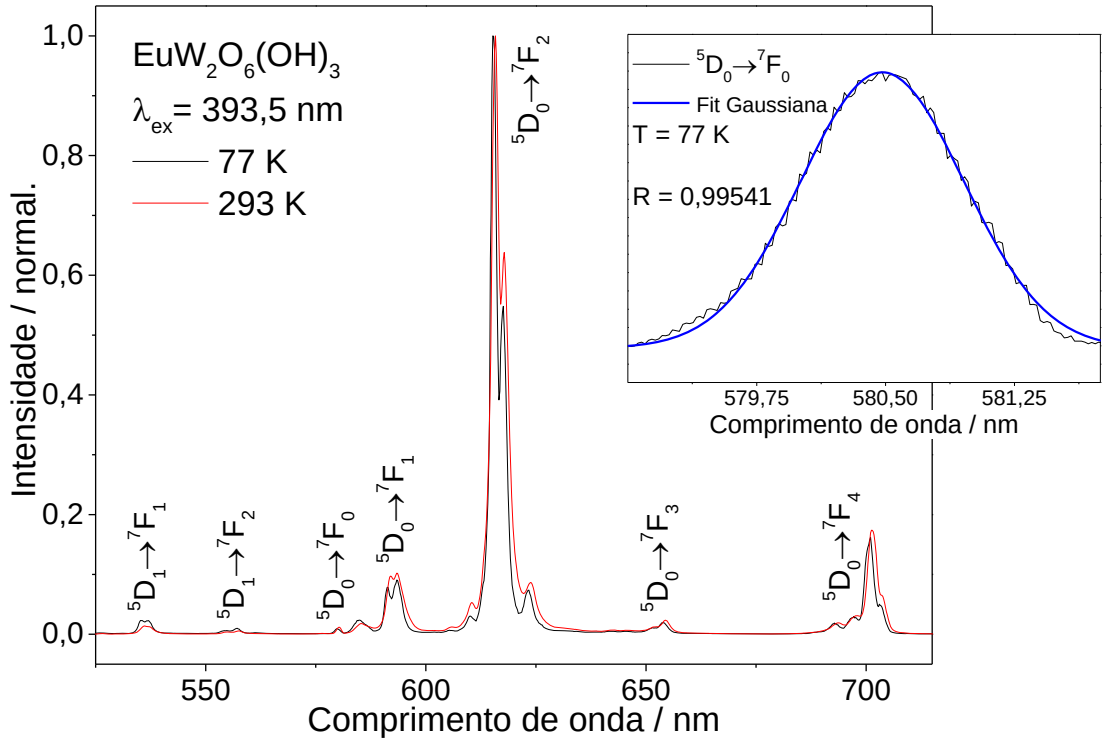
FONTE: Elaborada pela autora

O detalhe na parte superior direita da Figura 55 apresenta as bandas normalizadas, para melhor comparação. Assim como verificado para as amostras da fase contendo Y^{3+}, o aumento da concentração de ácido cítrico leva ao deslocamento da banda para valores de maior energia, o que está associado, como anteriormente discutido, ao aumento da energia dos níveis livres na banda de condução, fazendo com que os elétrons promovidos pela transição ocupem níveis de energia cada vez mais elevados.

Ainda na mesma Figura, no canto inferior direito, tem-se a ampliação da região em que estão contidas as transições características dos íons Eu^{3+}. Pode-se observar que as duas transições mais intensas correspondem àquelas para os estados excitados $^5D_2$, em 465,5 nm, e $^5L_6$, em 394,5 nm, aproximadamente.

Na Figura 56 são apresentados os espectros de emissão com excitação em 394,5 nm na temperatura do nitrogênio líquido, 77K, em comparação com o espectro obtido à temperatura ambiente, para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparada na ausência de ácido cítrico. O detalhe mostra a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ mais bem resolvida.

Figura 56 – Espectros de emissão com excitação na transição $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ do íon Eu^{3+} à temperatura ambiente e de nitrogênio líquido (77 K) para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparada na ausência de ácido cítrico. No detalhe tem-se a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ mais bem resolvida



FONTE: Elaborada pela autora

Independente da temperatura, o perfil espectral permanece praticamente inalterado. Verifica-se que a intensa banda de emissão associada à LMCT no grupo $[WO_6]^{6-}$, presente nos espectros da fase $YW_2O_6(OH)_3$, Figura 54, não é detectada no presente caso, indicando a eficiência do processo de transferência de energia do grupo para os níveis emissores do íon Eu^{3+}.

Já as emissões características do íon Eu^{3+} estão presentes na forma de transições relativamente finas e bem definidas, indicando que os íons Eu^{3+} encontram-se em um ambiente químico bem definido e bastante organizado, o que está de acordo com o fato de o íon atuar como um elemento formador de estrutura. A transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ – que ocorre por mecanismos de dipolo elétrico – mais intensa que a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ – permitida por dipolo magnético e independente do campo elétrico – bem como a presença da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ indicam que os íons se encontram em ambiente químico de baixa simetria e sem centro de inversão. O número de desdobramentos Stark para as transições – cinco, o máximo esperado para a $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, por exemplo – também indica a ocupação de sítios de baixa simetria pontual, o que está de acordo com a estrutura cristalográfica apresentada

na Figura 12. O mesmo comportamento foi observado para as demais amostras preparadas.

A análise da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ resolvida à temperatura de 77 K, no detalhe da Figura 56, revela a presença de uma única componente; no entanto, os valores de largura à meia altura para a transição, Tabela 14, são superiores ao esperado considerando os íons európio(III) em um único ambiente químico. Neste caso, os íons Eu(III) devem estar localizados em sítios de simetria levemente distorcida um em relação ao outro, com energias muito próximas, o que leva ao alargamento homogêneo da banda associada à transição em questão.

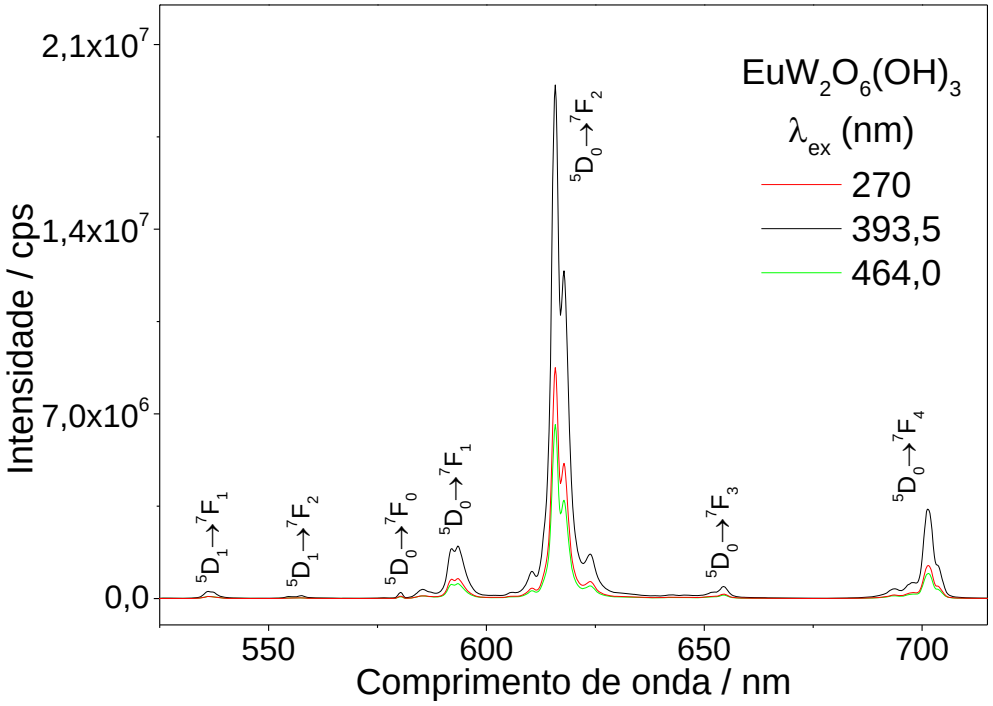
Tabela 14 – Valores de largura a meia altura (FWHM/cm^{-1}) associados à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico. Valores obtidos utilizando ajuste gaussiano dos espectros obtidos a 77 K

Concentração de ácido cítrico (mol L^{-1})	**FWHM (cm^{-1})**
0,0	33,1±0,3
0,1	43,4±0,4
0,5	41,9±0,5
1,0	40,7±1,2

Como pode ser verificado nos dados da Tabela 14, o alargamento é mais pronunciado para o caso das amostras que contém ácido cítrico. Neste caso, a presença de íons W^{5+}, que estão interligados com os íons Eu(III) por meio de um íon óxi, W—O—Eu, devem ocasionar uma ligeira modificação do sítio no qual encontram-se os íons európio(III), gerando diversos ambientes químicos com energias bem próximas, porém não idênticas, o que leva ao alargamento observado. Não se pode desconsiderar, igualmente, a presença de resíduos de ácido cítrico nas amostras e sua influência sobre a estrutura cristalina.

Na Figura 57 são apresentados os espectros de emissão à temperatura ambiente para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparada com razão Eu/W = 2,0 (mol) na ausência de ácido cítrico. São comparados os espectros obtidos a partir da excitação na banda de transferência de carga (270 nm) e nas transições características do íon Eu^{3+}, $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (393,5 nm) e $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (464 nm)

Figura 57 – Espectros de emissão à temperatura ambiente para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparada com razão Eu/W = 2,0 (mol) na ausência de ácido cítrico, comparando as excitações na banda de transferência de carga (270 nm) e nas transições características do íon Eu^{3+}, $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (393,5 nm) e $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (464 nm)



FONTE: Elaborada pela autora

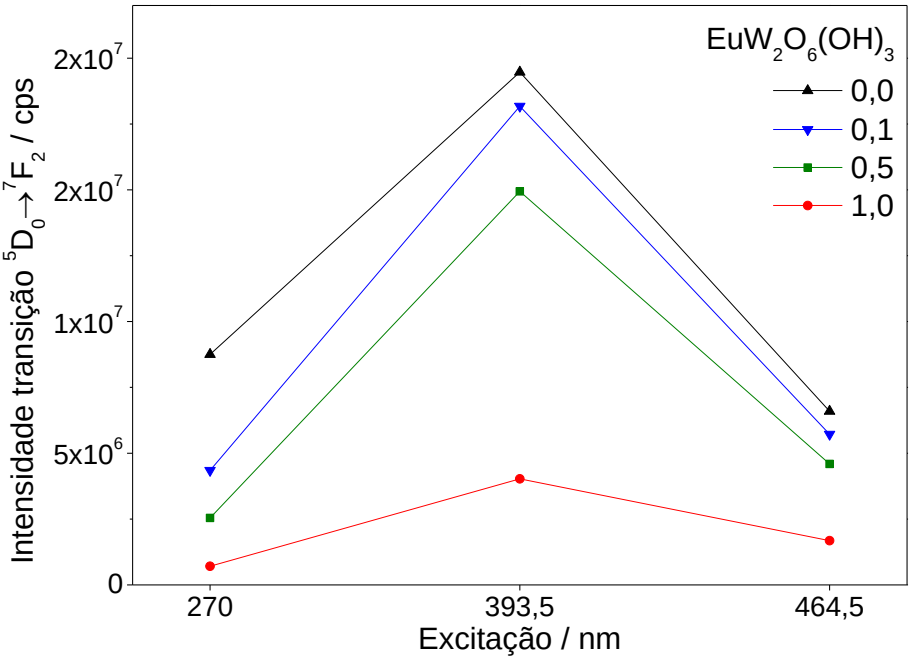
Analisando a Figura 57, observa-se que a variação da energia de excitação não leva a alterações no perfil espectral, exceto no que diz respeito à intensidade de emissão. Verifica-se que a emissão mais intensa resulta da excitação em 393,5 nm; já excitando na transição $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (464,5 nm), a intensidade é diminuída em mais de 60 %, o que era esperado, visto que a absorção nesse comprimento de onda é menor se comparada àquela da transição $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (393,5 nm). Por outro lado, a excitação na banda de transferência de carga, bastante intensa se comparada às absorções características do íon Eu^{3+}, resulta em intensidade de emissão inferior ao esperado. Esse fato deve estar associado ao comportamento da amostra, que apresenta drástica diminuição da intensidade de emissão à medida que o material é continuamente irradiado, o que será posteriormente discutido.

Destaca-se que, independente da concentração de ácido cítrico, não são observadas alterações significativas nos perfis de excitação e de emissão das amostras preparadas, tanto em termos de posição quanto intensidade relativa em diferentes excitações para as transições observadas. Tal fato indica que, desconsiderando a presença de fase espúria para a amostra de maior concentração

de ácido cítrico, não existem alterações estruturais significativas na fase $EuW_2O_6(OH)_3$ em função da variação desse parâmetro.

No entanto, apesar de, em geral, terem a mesma composição, ou seja, o mesmo número de centros luminescentes, observam-se variações na intensidade de emissão entre as diferentes amostras, como pode ser evidenciado na Figura 58, que representa os valores de intensidade de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, em função do comprimento de onda de excitação para todas as amostras preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico.

Figura 58 – Variação da intensidade de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, em função do comprimento de onda de excitação, para as amostras preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico

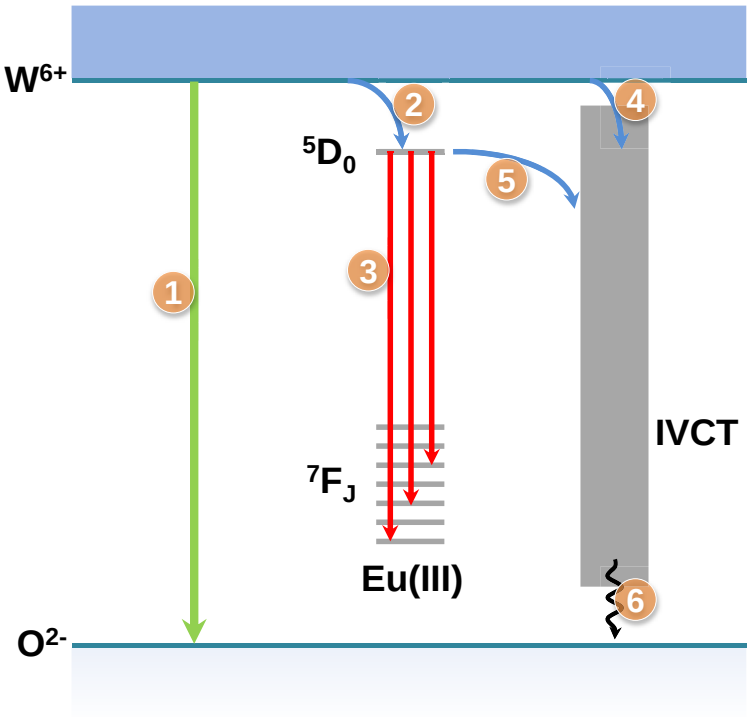


FONTE: Elaborada pela autora

A análise da Figura 58 mostra que a intensidade de emissão é inversamente proporcional à intensidade da banda de transferência de carga intervalência (IVCT) observada nos espectros de reflectância difusa, conforme pode ser verificado na Figura 48; o mesmo comportamento foi observado para a emissão do grupo $[WO_6]^{6-}$, no caso da fase $YW_2O_6(OH)_3$. Isso sugere uma possível desativação parcial do estado excitado tanto do grupo $[WO_6]^{6-}$ quanto do nível emissor $^5D_0$ do íon Eu^{3+} por meio de transições de transferência de carga intervalência. A desativação do primeiro também leva a uma menor transferência de energia do grupo $[WO_6]^{6-}$ para os níveis emissores do Eu^{3+}, resultando ainda mais na supressão da emissão.

A Figura 59 ilustra um possível mecanismo qualitativo de desativação parcial do estado excitado, em que se pode observar a emissão do grupo $[WO_6]^{6-}$ (1) e dos íons Eu^{3+} (3), a transferência de energia do grupo $[WO_6]^{6-}$ para os níveis emissores do íon Eu^{3+} (3) e a transferência de energia dos níveis emissores para a IVCT (4 e 5), que pode fornecer um caminho efetivo para a desativação (6).

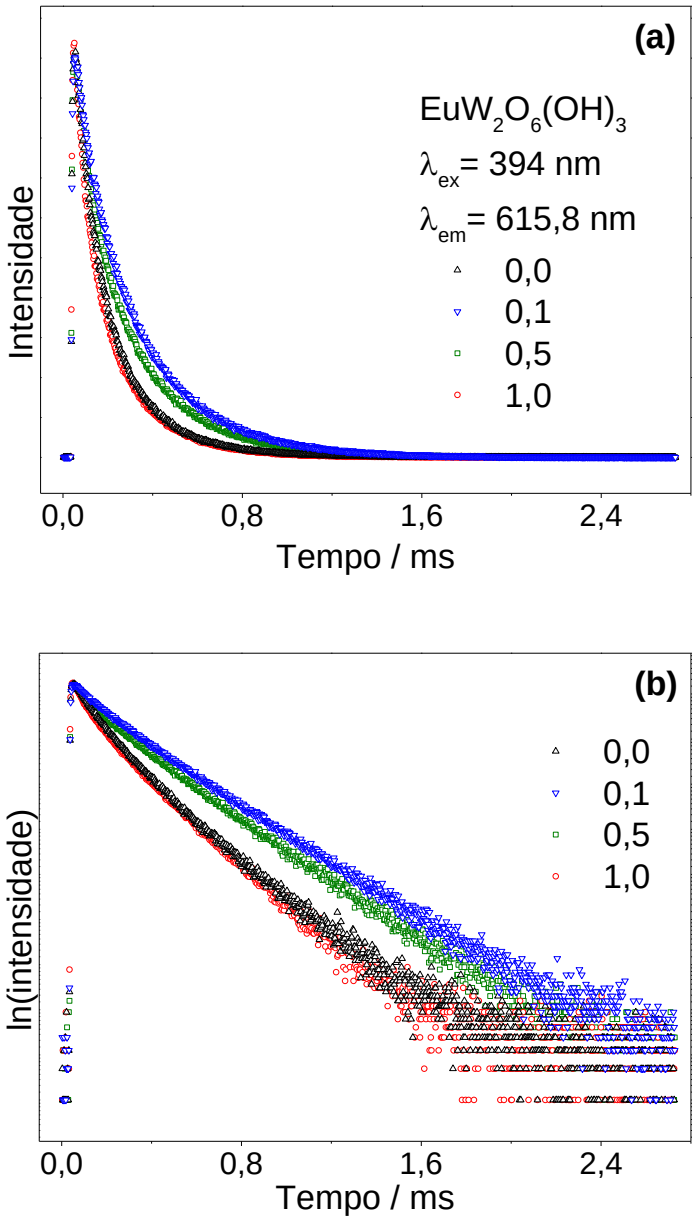
Figura 59 – Mecanismo de desativação dos estados excitados do grupo $[WO_6]^{6-}$ e níveis emissores do íon Eu^{3+}. (1) emissão a partir do grupo $[WO_6]^{6-}$; (2) emissão dos íons Eu^{3+}; (3) transferência de energia do grupo $[WO_6]^{6-}$ para os íons Eu^{3+}; (4) transferência de energia do grupo $[WO_6]^{6-}$ para a IVCT; (5) transferência de energia do Eu^{3+} para a IVCT; (6) desativação não radiativa



FONTE: Elaborada pela autora

Uma análise sobre a presença de rotas não radiativas de desativação do estado excitado podem ser feitas a partir da determinação do tempo de vida de decaimento do nível emissor. Na Figura 60 são apresentadas as curvas de decaimento do nível $^5D_0$ fixando-se a excitação em 394 nm e a emissão em 616 nm. A Tabela 15 resume os tempos de vida calculados quando a excitação foi fixada na banda de transferência de carga (270 nm) e na transição $^5L_6$ do íon Eu^{3+} (394 nm).

Figura 60 – (a) Curvas de decaimento de emissão do nível emissor $^5D_0$ do íon Eu^{3+} para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico (b) Linearização das curvas de decaimento



FONTE: Elaborada pela autora

Tabela 15 – Valores de tempo de vida de emissão no nível $^5D_0$ do íon Eu^{3+}, a 298 K, com excitação na banda de transferência de carga (270 nm) e na transição $^5L_6$ (394 nm), para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico

[Ác. Cítr.]	Tempo de vida / ms	
	270 nm	394 nm
0,0	0,202	0,201
0,1	0,290	0,291
0,5	0,265	0,269
1,0	0,204	0,203

Os valores de tempo de vida foram determinados a partir do ajuste exponencial da curva de decaimento de emissão. Os baixos valores encontrados estão possivelmente associados a dois fatores:

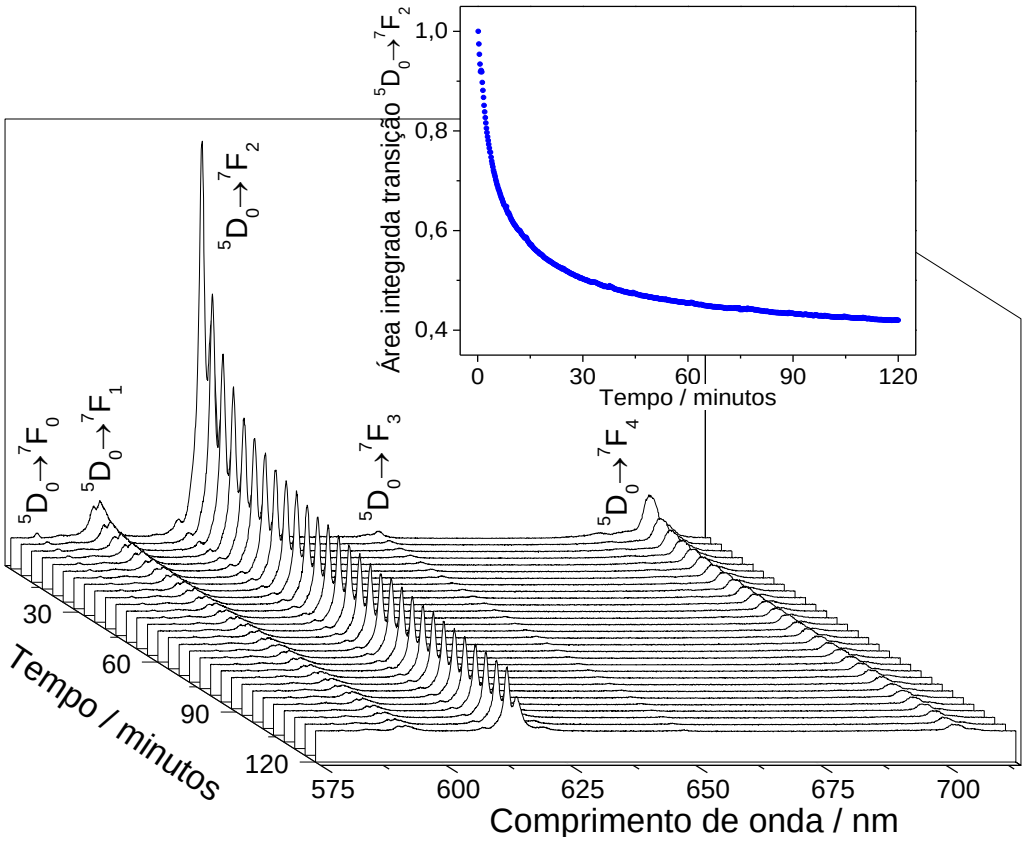
1) Baixa simetria ao redor do íon lantanídeo: menores simetrias promovem uma maior mistura de funções de onda de paridade oposta, o que relaxa as regras de seleção e torna as transições mais permitidas, diminuindo o tempo de decaimento;
2) Presença de rotas não radiativas: a existência de canais de desativação do estado excitado, como no caso da transferência de carga intervalência nesse trabalho, fornece um caminho alternativo para a desativação, reduzindo, igualmente, o tempo de vida.

Excetuando-se a amostra preparada na ausência de ácido cítrico, no caso das demais, o aumento da concentração do agente redutor leva à diminuição do tempo de decaimento, provavelmente devido ao aumento da transferência de carga intervalência, como evidenciado nos dados de reflectância difusa, que atua como um canal de desativação do nível emissor $^5D_0$. A excitação nos diferentes comprimentos de onda não mostra diferença nos valores obtidos, indicando a presença de apenas um tipo de decaimento do estado excitado.

A linearização das curvas mostra, para o caso das amostras com concentração de ácido cítrico igual a 0,1 e 0,5 mol L^{-1}, uma única reta. Nesse caso, o tempo de vida médio para os diferentes sítios é suficiente próximo a ponto de não permitir distinções entre os mesmos. Para as amostras na ausência de ácido cítrico e em concentração igual a 1,0 mol L^{-1} do aditivo, no entanto, pode-se observar que a linearização da curva não resulta em uma única reta. Fazendo um ajuste biexponencial, verifica-se que um dos tempos de vida está na faixa de 60 µs, o que indica que a curvatura inicial observada é provavelmente proveniente do decaimento da lâmpada utilizada na excitação, que tem contribuições, ainda que pequenas, até o tempo de aproximadamente 50 µs.

Como anteriormente citado, as amostras apresentam um comportamento bastante peculiar de diminuição da intensidade de emissão à medida que são continuamente irradiadas com luz UV. A Figura 61 representa a variação da intensidade de emissão em função do tempo de irradiação em 270 nm para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ com concentração de ácido cítrico igual a 0,1 mol L^{-1}.

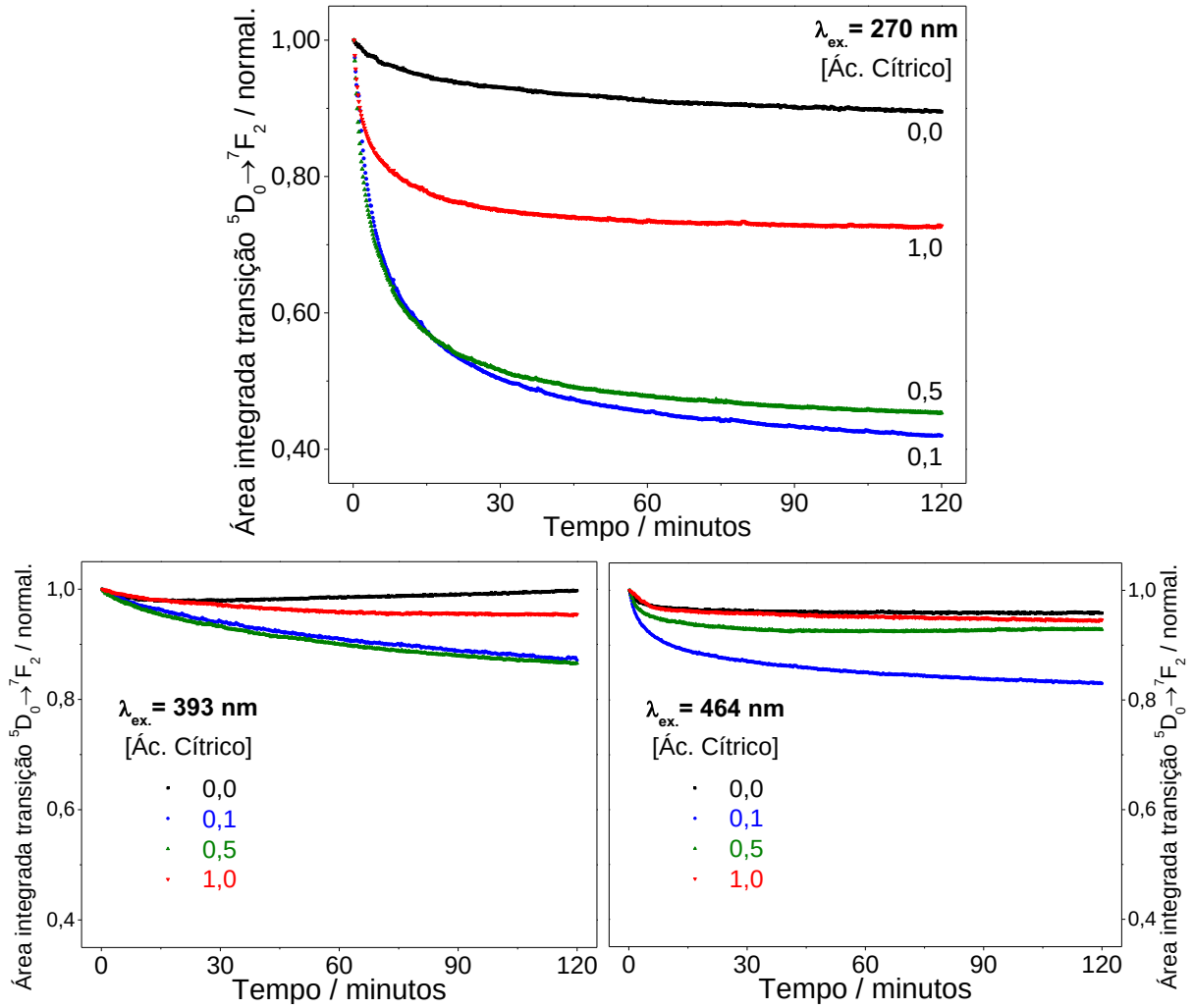
Figura 61 – Variação da intensidade de emissão em função do tempo de irradiação em 270 nm para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ com concentração de ácido cítrico igual a 0,1 mol L^{-1}. No detalhe, a área integrada da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função do tempo de irradiação



FONTE: Elaborada pela autora

De modo a melhor avaliar esse fenômeno, medidas monitorando-se o tempo de excitação foram realizadas. A análise foi feita coletando-se um espectro a cada 10 s, durante duas horas de irradiação. Para cada um, calculou-se a área integrada da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ cujo valor, em função do tempo, resultou nos gráficos observados na Figura 62. As excitações foram feitas na banda de transferência de carga (270 nm) e nas transições características dos íons Eu^{3+}, $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (393,5 nm) e $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (464,5 nm) para as amostras com razão Eu/W = 2,0 variando-se a concentração de ácido cítrico.

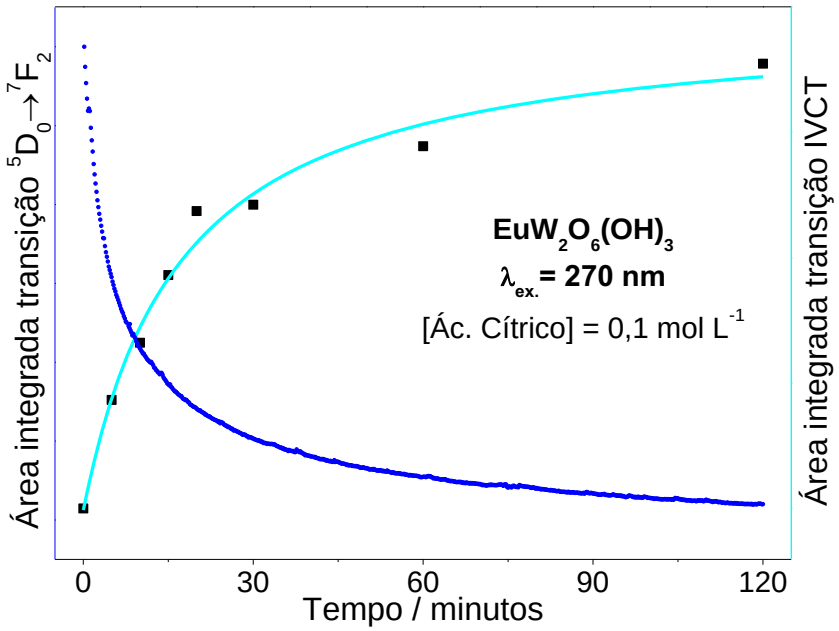
Figura 62 – Intensidade integrada de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função do tempo de exposição à radiação UV de comprimento de onda (a) 270, (b) 393 e (c) 464 nm para as amostras com razão Eu/W = 2,0, variando-se a concentração de ácido cítrico



FONTE: Elaborada pela autora

Com exceção da excitação em 393 nm, cuja perda não se estabiliza mesmo após duas horas de irradiação, nos demais casos observa-se um decaimento exponencial da intensidade de emissão, com a perda ocorrendo praticamente toda nos trinta minutos iniciais de exposição, a partir de quando se torna menos brusca, até atingir um patamar de estabilidade. A intensidade da banda de transferência de carga intervalência, por sua vez, aumenta exponencialmente com o tempo de irradiação, como observado a partir dos dados de reflectância difusa, Figura 49, com o ganho ocorrendo praticamente todo, igualmente, nos trinta minutos iniciais. A Figura 63 compara a intensidade integrada da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ com aquela da IVCT, em função do tempo de irradiação.

Figura 63 – Comparação entre a área integrada das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e IVCT em função do tempo de irradiação em 270 nm para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ com concentração de ácido cítrico igual a 0,1 mol L^{-1}

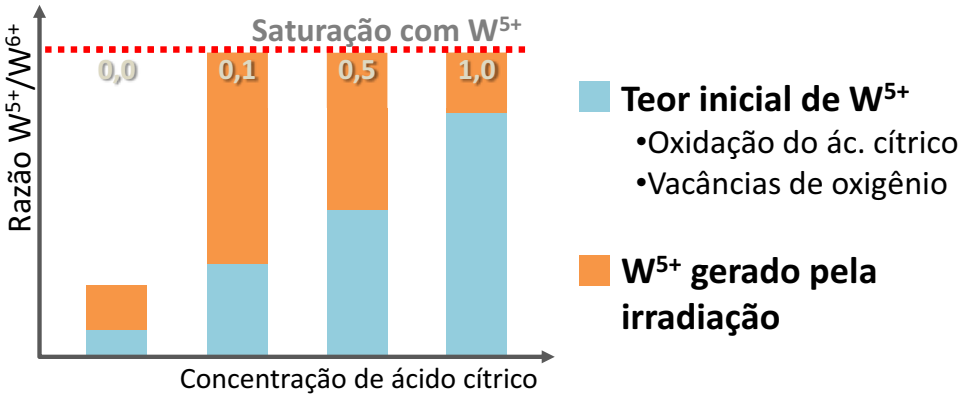


FONTE: Elaborada pela autora

Assim, a irradiação deve levar à redução dos íons W^{6+} a W^{5+} através dos mecanismos já anteriormente discutidos e a fotoativação da transferência de carga intervalência deve levar à supressão da emissão. No entanto, acredita-se que haja um limite para a redução de íons W^{6+} de modo a manter a estabilidade da fase $EuW_2O_6(OH)_3$, e esse ponto de saturação deve ser atingido quando o patamar é observado na intensidade de emissão.

Comparando a variação da intensidade de emissão para as diferentes amostras sob uma mesma excitação, verifica-se que, com exceção da amostra preparada na ausência de ácido cítrico, a porcentagem de perda é inversamente proporcional à intensidade da banda IVCT observada nos espectros de reflectância difusa, Figura 48. Acredita-se que o aumento da concentração do agente redutor deva aumentar a quantidade de íons reduzidos ainda durante o processo de síntese; a saturação com íons W^{5+} é então alcançada quando o material é irradiado, a partir da fotodecomposição dos resíduos de ácido cítrico presente nas amostras, conforme exemplifica o diagrama apresentado na Figura 64.

Figura 64 – Diagrama qualitativo representando as proporções relativas de íons W^{5+} gerados através dos diferentes processos, para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas variando-se a concentração de ácido cítrico



FONTE: Elaborada pela autora

Assim, quanto menor a concentração de ácido cítrico, menor o teor inicial de W^{5+} nas amostras preparadas, o que leva ao aumento do processo de fotodecomposição dessas moléculas durante a irradiação. Como consequência, há ativação mais eficiente da IVCT, levando à maior supressão da emissão.

Para a amostra que não contém ácido cítrico, no entanto, o único processo a ser considerado é a fotodecomposição das moléculas de água adsorvidas na superfície das partículas. Presentes em pequena quantidade, elas contribuem em menor extensão para o processo fotocrômico, como pode ser observado nos dados de reflectância difusa, Figura 49. Por isso, se observa a menor porcentagem de perda da emissão para essa amostra, em torno de 10 %, se comparada às amostras preparadas na presença de ácido cítrico, que chegam a perdas da ordem de 60%.

Já comparando as diferentes excitações, verifica-se que a maior porcentagem de perda é observada quando o material é excitado na banda de transferência de carga LMCT; para a amostra com concentração de ácido cítrico de 0,1 mol L^{-1}, observa-se uma perda de aproximadamente 60 %, enquanto que, para a mesma amostra, a perda não ultrapassa 17 % excitando em 464 nm, após as duas horas de irradiação.

Considerando o mecanismo de fotodecomposição das moléculas de ácido cítrico e água adsorvidas na superfície das partículas, o mesmo só ocorre quando a energia de excitação é superior ao *bandgap* do material. Retomando a Tabela 13, que traz os valores calculados considerando transições direta e indireta, e a Tabela 16, que apresenta a energia em eV das diferentes excitações, verifica-se que

apenas a transição de transferência de carga, em 270 nm, tem energia superior ao *bandgap* das amostras em que há variação de ácido cítrico. Dessa forma, essa excitação é a única capaz de promover a fotodecomposição das moléculas de água e ácido cítrico de maneira eficiente, com consequente redução de um maior número de íons W^{6+}, o que resulta em porcentagens de perda superiores se comparada às demais excitações.

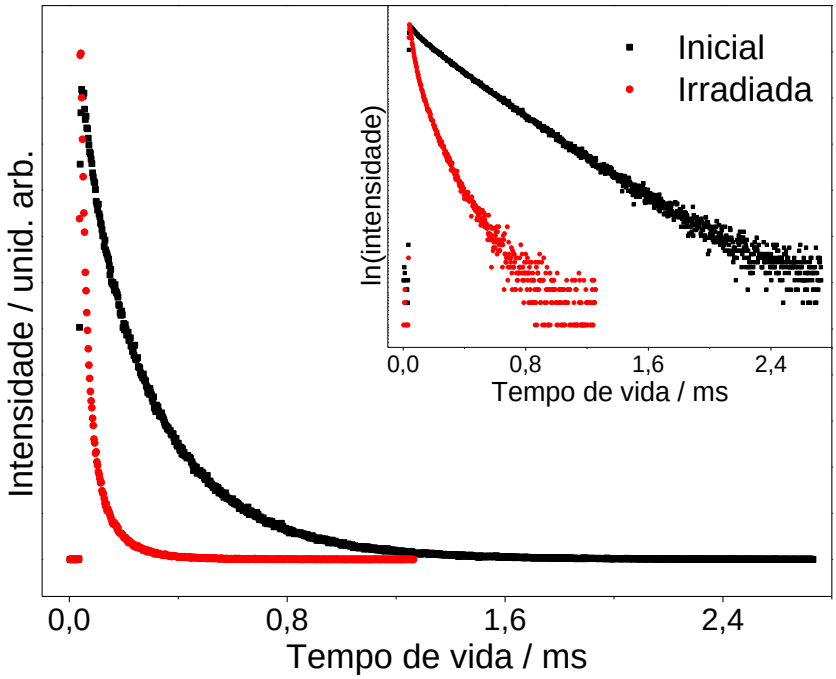
Tabela 16 – Comprimento de onda (nm) e energia (eV) para as diferentes excitações utilizadas na obtenção dos espectros de emissão

Transição	Comprimento de onda (nm)	Energia (eV)
TC	270	4,6
$^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	393	3,2
$^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	464	2,7

Embora se assuma um comprimento de onda específico para a excitação, verificou-se que a radiação que chega à amostra constitui-se de um conjunto de comprimentos de onda, os quais formam uma banda cuja largura a meia altura chega a 10 nm e a base varia em 10 nm para mais ou para menos em relação ao máximo de excitação, o que não pôde ser melhorado em virtude de limitações instrumentais. Esse pode ser um dos motivos para a perda de emissão observada, ainda que em menor porcentagem, quando excitado nas transições do Eu^{3+}, que possuem energia inferior a do *bandgap*.

Para corroborar a proposição da desativação do estado excitado por meio da IVCT, medidas de tempo de vida do estado excitado foram feitas para a amostra de maior perda de emissão depois de irradiada durante 30 minutos a 270 nm, Figura 65. A Tabela 16 resume os valores encontrados.

Figura 65 – Curvas de decaimento de emissão do nível emissor $^5D_0$ do íon Eu^{3+}, a 298 K, com excitação na banda de transferência de carga (270 nm) para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ em concentração de ácido cítrico de 0,1 mol L^{-1} antes e após irradiação em 270 nm durante 30 minutos. No detalhe tem-se a linearização das curvas de decaimento



FONTE: Elaborada pela autora

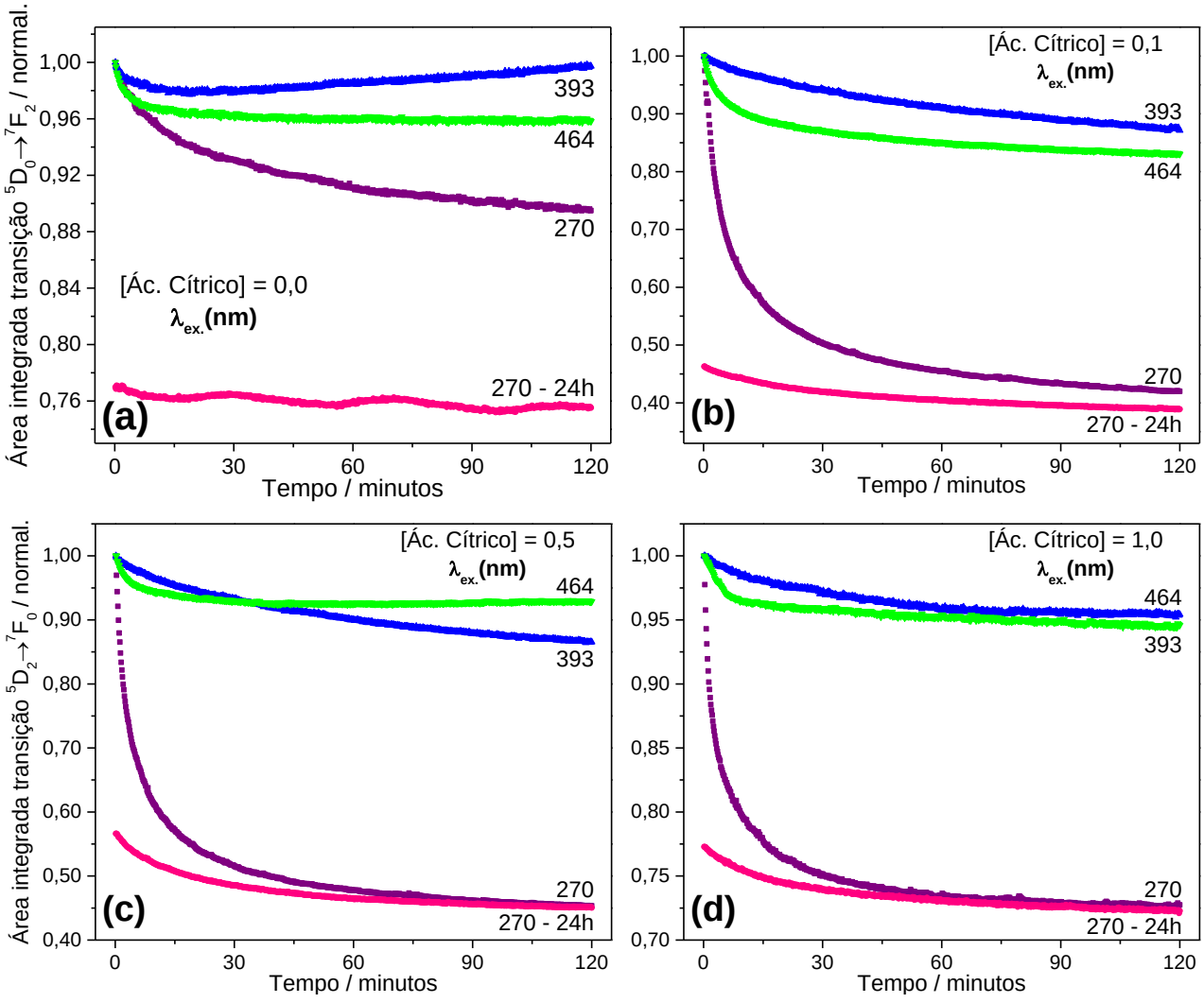
Tabela 17 – Valores de tempo de vida de emissão no nível $^5D_0$ do íon Eu^{3+}, a 298 K, com excitação na banda de transferência de carga (270 nm) para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ em concentração de ácido cítrico de 0,1 mol L^{-1} antes e após irradiação em 270 nm durante 30 minutos

Amostra	Tempo de vida / ms
Inicial	0,290
Irradiada	0,133

Como pode ser observado, há uma diminuição significativa dos valores de tempo de vida quando a amostra é irradiada, o que indica que os processos de desativação do estado excitado tornam-se mais efetivos. Como já anteriormente discutido, o processo de irradiação leva ao aumento da banda associada à IVCT, o que deve atuar como um mecanismo de desativação do nível emissor $^5D_0$. A linearização da curva, no detalhe da Figura 65, mostra inicialmente uma reta e, após a irradiação, verifica-se a presença de mais de uma componente, o que pode estar associado à redução dos íons W^{6+} a W^{5+}. A presença deste reflete no ambiente químico no qual os íons Eu(III) estão inseridos, levando a sua distorção e consequente variação de energia de um sítio para outro em função da proximidade com os íons W^{5+}.

Na Figura 66, as curvas de intensidade de emissão para as diferentes excitações foram reunidas por amostra, as quais são ainda acompanhadas da curva com excitação a 270 nm, 24 h depois de cessada a excitação inicial.

Figura 66 – Intensidade integrada de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função do tempo de exposição à radiação UV variando-se o comprimento de onda para as amostras com razão Eu/W = 2,0 e concentração de ácido cítrico igual a (a) 0,0; (b) 0,1; (c) 0,5 e (d)1,0



FONTE: Elaborada pela autora

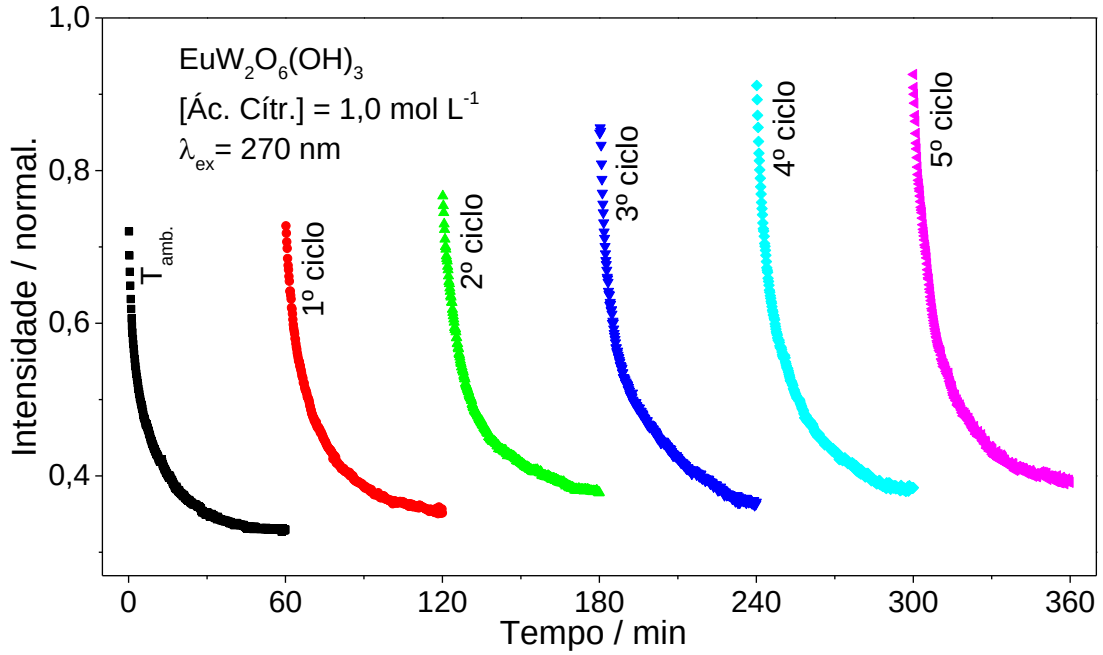
Com exceção da amostra preparada na ausência de ácido cítrico, cujo perfil precisa ser mais bem analisado, é possível observar mais uma vez a grande diferença na perda de emissão em função da excitação, como já anteriormente mencionado. Destaca-se, no entanto, a relativa baixa reversibilidade do processo na ausência de estímulo externo. A maior restituição da intensidade de emissão é verificada para a amostra com concentração de ácido cítrico de 0,5, Figura 66(c),

que retoma 20 % da intensidade inicial. Tal fator deve estar associado à estabilidade do processo fotocrômico.

Pode-se observar ainda que, após as 24 h de descanso, o novo período de excitação converge para o mesmo patamar de intensidade observado inicialmente, o que corrobora a proposição de que há um limite de redução dos íons W^{6+} a W^{5+}. Exceção à amostra com concentração de ácido cítrico igual a 0,1, para a qual ainda não se havia atingido a saturação, que foi completada após a segunda etapa de irradiação.

De modo a avaliar a reversibilidade do processo, a amostra que apresentou maior perda de emissão foi, depois de irradiada, tratada termicamente a 180 ºC durante 25 minutos. Foram feitos cinco ciclos de aquecimento alternados com uma hora de irradiação a 270 nm. Os resultados são apresentados na Figura 67.

Figura 67 – Intensidade integrada de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função do tempo de irradiação em 270 nm para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ com concentração de ácido cítrico de 0,1 mol L^{-1}. Cada uma das curvas representa um novo ciclo de irradiação após aquecimento a 180 °C durante 25 minutos



FONTE: Elaborada pela autora

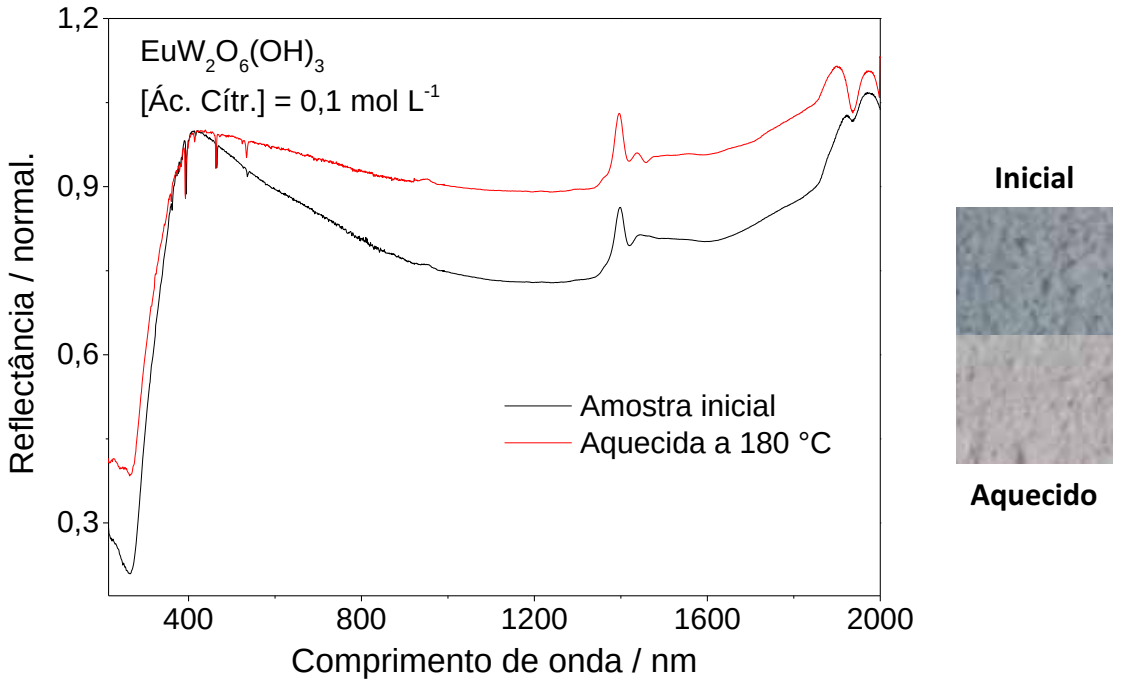
A primeira curva representa a irradiação inicial, feita a temperatura ambiente; observa-se a perda exponencial já anteriormente discutida. Ao término da irradiação, a amostra foi aquecida e, após resfriada, um novo ciclo de irradiação foi feito. Pode-se observar a restituição integral da intensidade inicial de emissão, quando

comparada com a primeira curva. Dessa forma, o aquecimento deve levar à oxidação dos íons W^{5+} gerados durante o processo de irradiação, com consequente desativação da transferência de carga intervalência, a qual contribui para a desativação do nível emissor $^5D_0$, como anteriormente discutido.

Verifica-se que, mesmo após cinco ciclos de irradiação e aquecimento, o mesmo perfil exponencial de perda da intensidade de emissão pode ser observado, sempre com a regeneração da emissão. No entanto, a cada ciclo nota-se que a intensidade inicial passa a ser maior, havendo, igualmente, uma maior porcentagem de perda ao final da uma hora de irradiação. Acredita-se que o processo de aquecimento deva levar progressivamente à oxidação dos íons W^{5+} presentes na amostra desde a síntese, além daqueles gerados durante o processo de irradiação.

Medidas de reflectância difusa da amostra não irradiada e depois de aquecida a 180 °C, Figura 68, mostram a diminuição da banda associada à IVCT, indicando a oxidação dos íons W^{5+} inicialmente presentes na amostra. O detalhe à direita na Figura 68 evidencia a mudança de coloração da amostra, inicialmente azul, mas que passa a ser branca após o aquecimento, indicando igualmente a oxidação dos íons W^{5+}, responsáveis pela coloração.

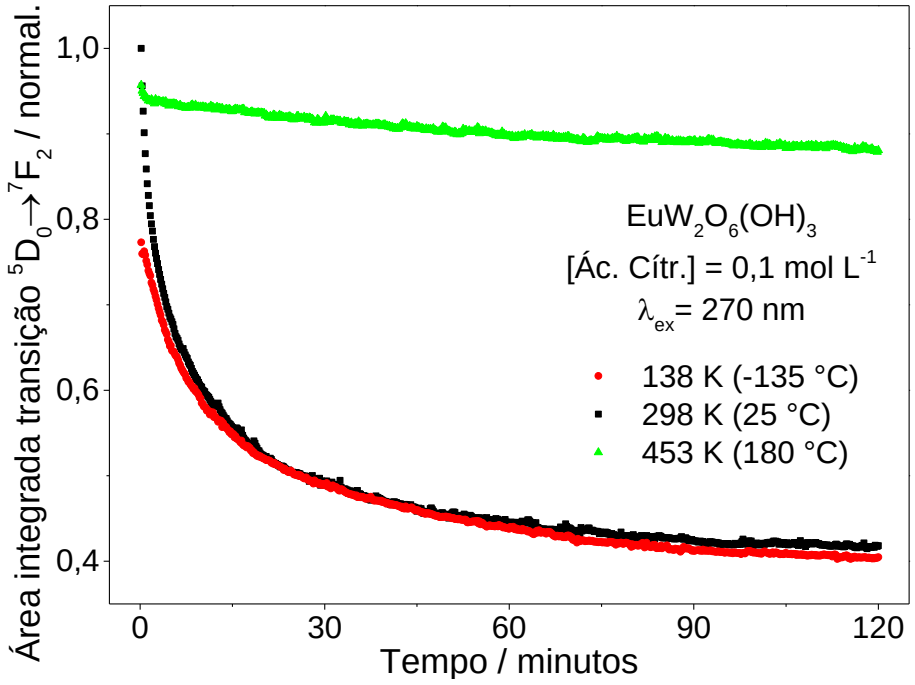
Figura 68 – Espectros de reflectância difusa inicial e depois de aquecido a 180 °C durante 15 minutos, para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ com concentração de ácido cítrico de 0,1 mol L^{-1}. No detalhe à direita, uma imagem da amostra antes e após aquecida, evidenciando a mudança de coloração



FONTE: Elaborada pela autora

Medidas monitorando o tempo de irradiação também foram feitas sob diferentes temperaturas, de modo a avaliar a influência desse parâmetro sobre a intensidade de emissão, Figura 69. Escolheu-se a amostra com maior perda de emissão, a qual teve a intensidade de emissão monitorada quando aquecida a 180 °C e também resfriada a -135 °C, além da medida à temperatura ambiente. Convém ressaltar que a temperatura foi mantida durante todo o período de irradiação.

Figura 69 – Intensidade integrada de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função do tempo de irradiação a 270 nm, sob diferentes temperaturas, para a amostra com concentração de ácido cítrico igual a 0,1 mol L^{-1}



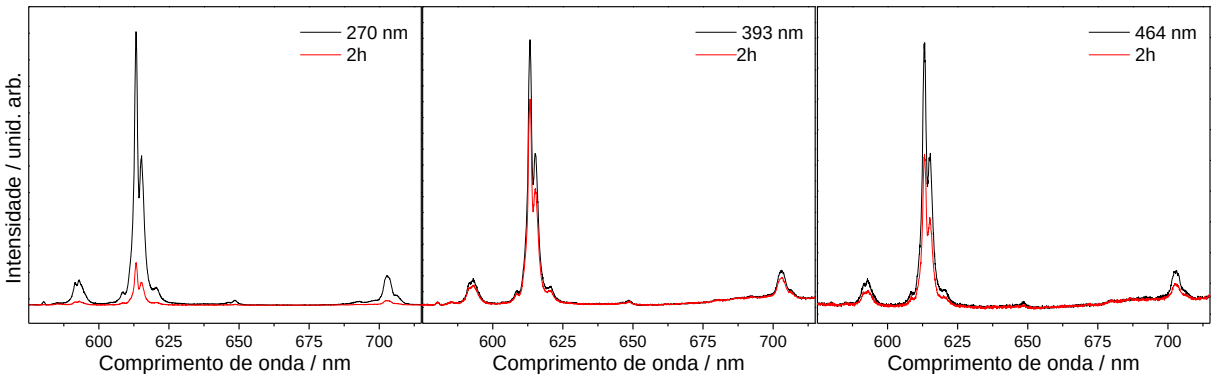
FONTE: Elaborada pela autora

Como pode ser observado, quando a irradiação é feita sob a temperatura de -135 ºC, o mesmo perfil exponencial de diminuição da intensidade de emissão é obtido, com perda final similar àquela feita à temperatura ambiente. No entanto, a intensidade inicial de emissão é cerca de 20 % menor. Nesse caso, o abaixamento da temperatura reduz os processos vibracionais (acoplamento vibrônico) que levam ao aumento da assimetria ao redor do íon Eu^{3+}; dessa forma, a mistura de funções de onda de paridade oposta, o que leva à relaxação da regra de seleção de Laporte, torna-se menos efetiva e as transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+}, por conseguinte, menos permitidas, o que leva à redução da intensidade de emissão.

Por outro lado, quando a irradiação é feita sob a temperatura de 180 ºC, observa-se que a intensidade inicial de emissão é ligeiramente menor que aquela a temperatura ambiente, o que pode estar relacionado à supressão por temperatura, ou seja, à desativação parcial do estado excitado por meio de vibrações da rede. No entanto, após duas horas de irradiação, observa-se uma perda linear da intensidade e inferior a 8 %, que pode ser considerada pequena quando comparada a perda de aproximadamente 60 % quando a amostra é irradiada a temperatura ambiente. Nesse caso, acredita-se que a temperatura elevada resulte na oxidação quase que completa e imediata dos íons W^{5+} gerados durante o processo de irradiação, ou mesmo que impeça parcialmente a redução.

De modo a avaliar a influência do processo de irradiação sobre o perfil espectral, compararam-se os espectros de emissão inicial e após as 2 h de irradiação com excitação nos três comprimentos de onda anteriormente utilizados, Figura 70, para a amostra com concentração de ácido cítrico de 0,1, a qual apresenta a maior porcentagem de perda de emissão durante a irradiação.

Figura 70 – Espectros de emissão inicial e após duas horas de exposição à radiação de comprimento de onda de (a) 270, (b) 393 e (c) 464 nm para a amostra $EuW_2O_6(OH)_3$ com razão Eu/W = 2,0 e concentração de ácido cítrico = 0,1



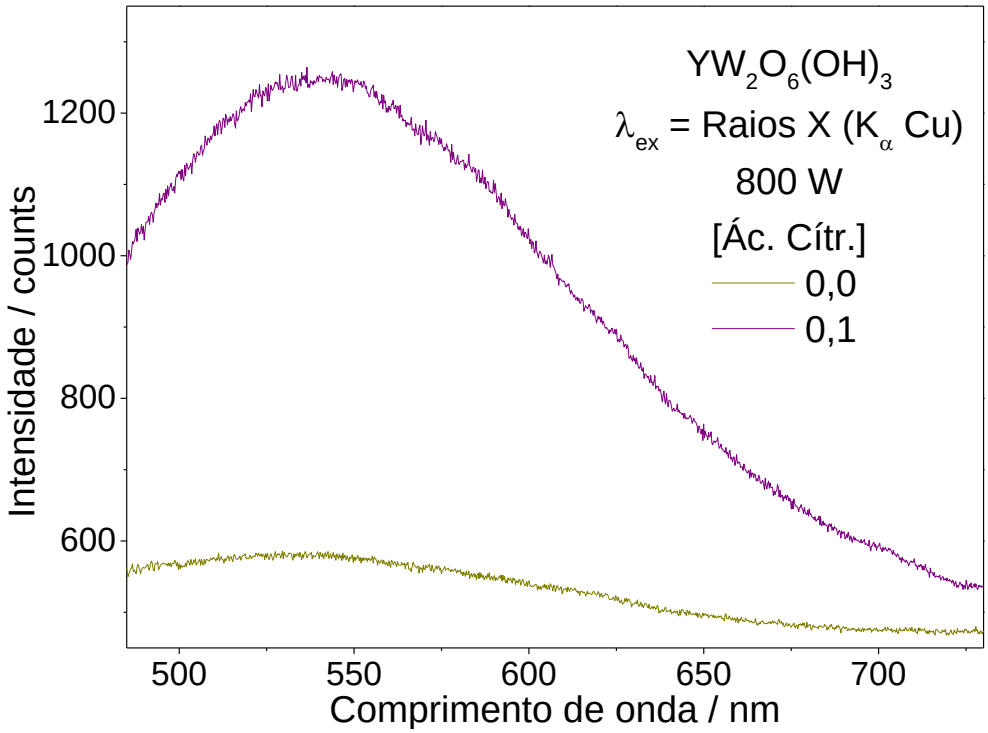
FONTE: Elaborada pela autora

É importante destacar que, desconsiderando a intensidade de emissão, o perfil espectral, em geral, não se altera após duas horas de irradiação, independente do comprimento de onda utilizado. Uma vez que a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é hipersensível ao campo cristalino, a manutenção do perfil de emissão indica que não ocorrem modificações estruturais significativas durante o processo.

4.2.8. Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X

Na Figura 71 tem-se o espectro de emissão com excitação por raios X (Kα Cu, potência nominal de 800 W) para as amostras da fase $YW_2O_6(OH)_3$. O fato de a banda não ser observada por completo, como nos espectros com excitação por UV-Vis, está relacionado ao tamanho da grade de difração disponível no sistema de detecção.

Figura 71 – Espectro de emissão com excitação por raios X para a amostra da fase $YW_2O_6(OH)_3$ variando a concentração de ácido cítrico

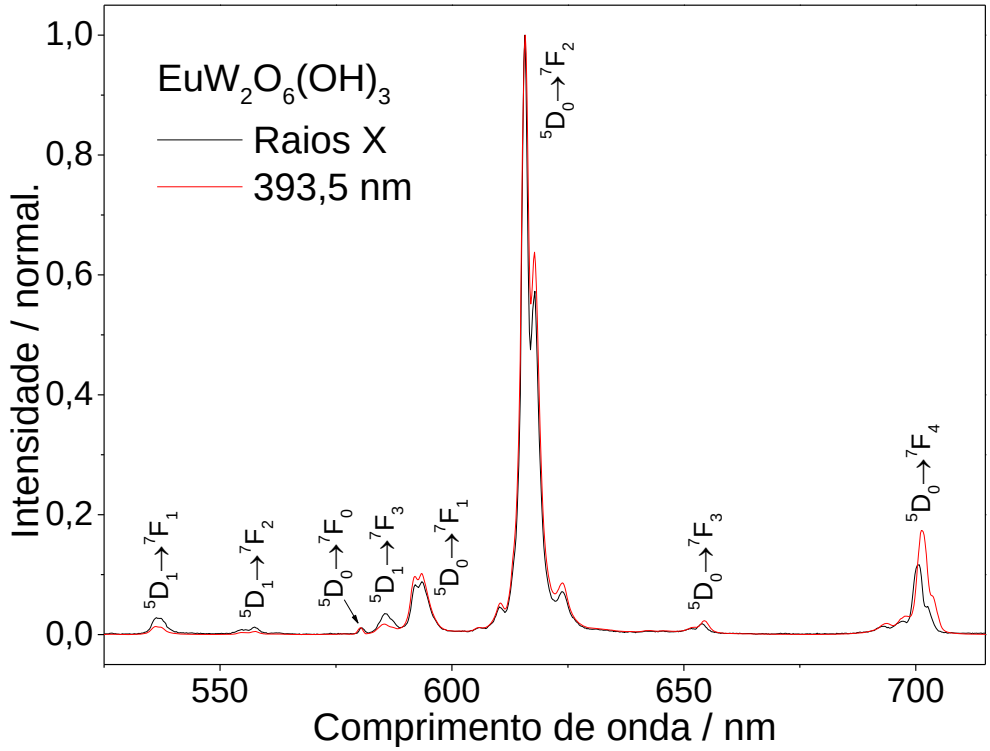


FONTE: Elaborada pela autora

Verifica-se o mesmo comportamento espectral de quando as amostras são excitadas com UV, Figura 54, tanto no que diz respeito ao perfil de emissão quanto à intensidade relativa entre as duas amostras. No entanto, a intensidade de emissão excitando com raios X é consideravelmente inferior. Embora a comparação de intensidades seja dificultada pelo fato de as medidas terem sido realizadas em equipamentos distintos, o uso da fenda de emissão dez vezes maior se comparada à fenda utilizada nas medidas para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$, apresentadas na sequência, justificam a afirmação.

A Figura 72 apresenta a comparação entre os espectros de emissão com excitação por raios X e UV (393,5 nm) para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparada na ausência de ácido cítrico. Mais uma vez, verifica-se que não há modificações significativas no perfil de emissão, em função do tipo de excitação. Pequenos deslocamentos são atribuídos à calibração da câmera CCD.

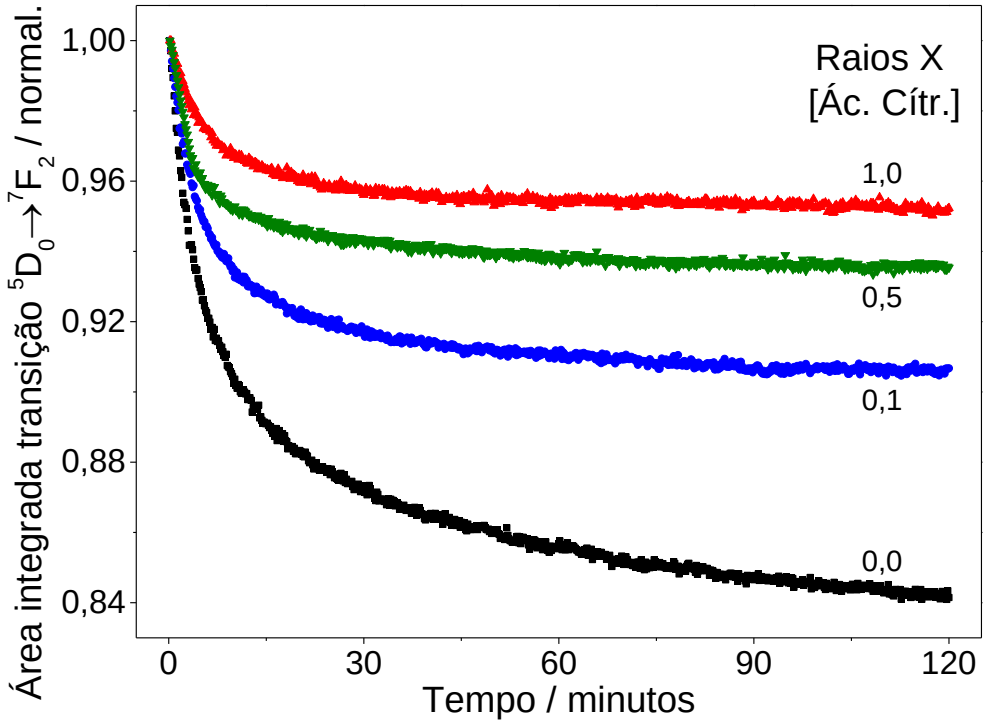
Figura 72 – Comparação entre os espectros de emissão com excitação no UV (393,5 nm) e por raios X para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ com razão Eu/W = 2,0 na ausência de ácido cítrico



FONTE: Elaborada pela autora

No entanto, quando se avalia as curvas de intensidade integrada de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função do tempo de exposição aos raios X, Figura 73, duas modificações podem ser observadas se comparadas às curvas obtidas com excitação no ultravioleta.

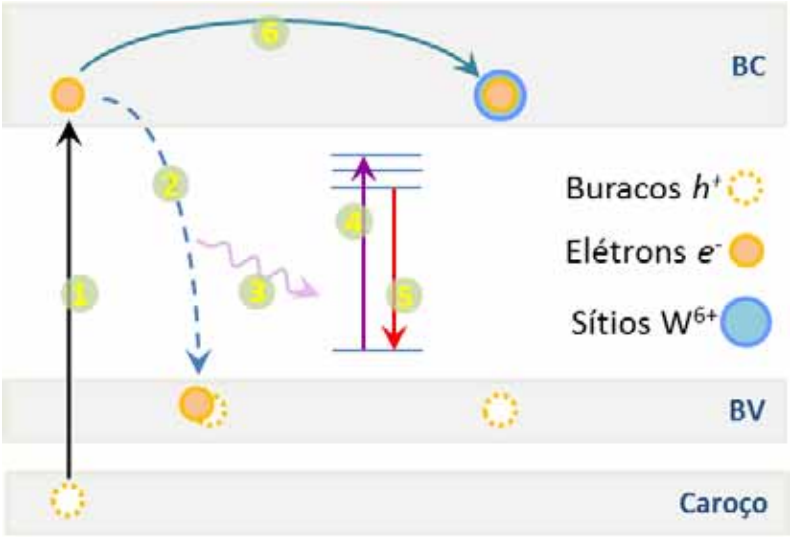
Figura 73 – Intensidade integrada de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função do tempo de exposição aos raios X para as amostras com razão Eu/W igual a 2,0, variando-se a concentração de ácido cítrico



FONTE: Elaborada pela autora

A primeira delas está relacionada com a diminuição relativa da intensidade de emissão entre as amostras: se na excitação com UV, a amostra preparada na ausência de ácido cítrico apresenta a menor porcentagem de perda de emissão, para a excitação com raios X observa-se o oposto. Isso é reflexo da provável diferença existente entre os mecanismos de excitação e fotocromismo sob as duas formas. Na Figura 74 propõe-se um mecanismo hipotético e bastante simplificado do processo de excitação com raios X e de como o mesmo pode afetar ou induzir ao fotocromismo.

Figura 74 – Mecanismo simplificado de excitação por raios X e sua influência sobre o processo de redução de íons W^{5+}

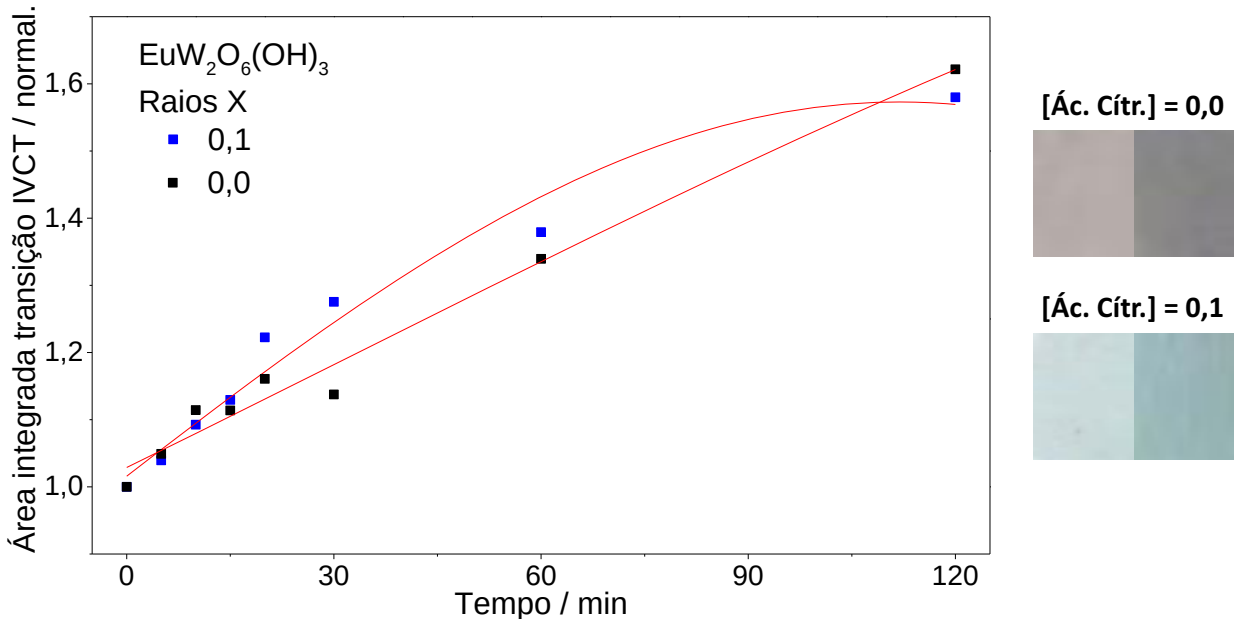


FONTE: Figura elaborada pela autora

Em (1), a excitação com raios X tem energia suficiente para remover elétrons das camadas mais internas dos átomos, a nível de caroço, e promovê-los para a banda de condução, gerando assim pares elétron-buraco (e^-/h^+). Através de uma série de processos, esses buracos e elétrons migram para a borda da banda de valência e condução, respectivamente, a partir de onde pode haver a recombinação dos pares e^-/h^+ (2). A energia liberada durante essa recombinação (3) pode ser absorvida pelos centros luminescentes (4) e então emitida (5), resultando em emissão de luz na região do visível. No caso das amostras preparadas, no entanto, acredita-se que parte dos elétrons que são promovidos para a banda de condução é capturada por sítios de W^{6+} (6); o que leva à sua redução, gerando sítios W^{5+} metaestáveis que são responsáveis pela intensificação da coloração azul observada para as amostras após o processo de irradiação.

De modo a validar o mecanismo proposto, espectros de reflectância difusa foram coletados periodicamente, durante o período de irradiação com raios X, assim como feito anteriormente para a excitação com UV, para as duas amostras com maior perda da intensidade de emissão. Para melhor análise, foi determinada a área integrada da banda associada à IVCT nos diferentes tempos de irradiação. Os dados estão representados na Figura 75.

Figura 75 – Área integrada da banda associada à transição de transferência de carga intervalência em função do tempo de irradiação com raios X para as amostras da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparadas na ausência de ácido cítrico e em concentração de 0,1 mol L^{-1}. No detalhe à direta tem-se imagens das amostras antes e após a irradiação, evidenciando a mudança de coloração.



FONTE: Figura elaborada pela autora

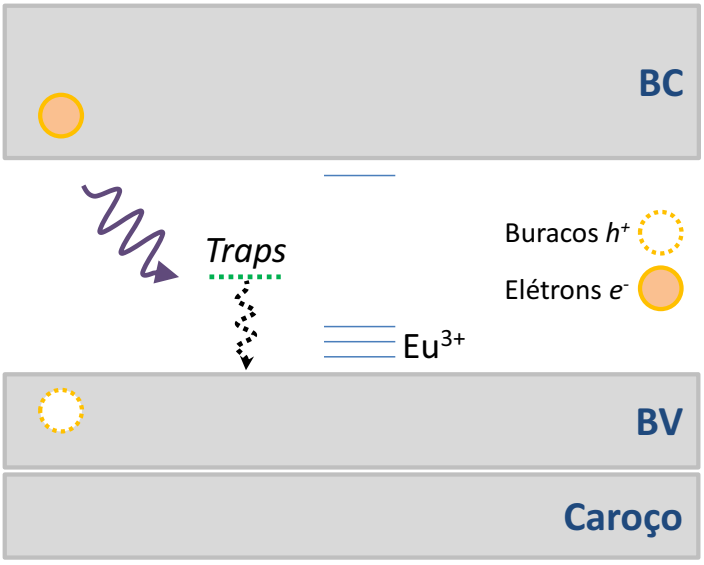
Diferentemente da excitação com UV, cujo processo fotocrômico está associado à presença de resíduos de ácido cítrico e sua consequente fotodecomposição, como anteriormente discutido, nesse caso verifica-se que, mesmo para a amostra que não contém ácido cítrico, há uma variação de reflectividade do material equivalente àquela para a amostra que o contém. Infere-se, portanto, que o processo de redução dos íons W^{6+} e consequente aumento da banda associada à IVCT está diretamente relacionado com o processo de formação de pares e^-/h^+. O detalhe à direita na Figura 75 evidencia a mudança de coloração para as amostras antes e após as duas horas de irradiação

Nesse caso, também é considerada a saturação do material com íons W^{5+}, o que é responsável pelo patamar de estabilidade igualmente observado. Assim, como a redução dos íons tungstênio está majoritariamente relacionada com o mecanismo de excitação, a intensidade da perda está associada ao conteúdo inicial do íon de menor valência no sistema: quanto menor o teor de íons W^{5+}, mais elétrons podem ser capturados por sítios de W^{6+}, o que contribui para a maior ativação da transferência de carga intervalência e consequente supressão da emissão.

A segunda diferença a se destacar em relação à excitação no UV é a intensidade de perda de emissão com o tempo de excitação. Para a amostra com

concentração de ácido cítrico igual a 0,1 mol L^{-1}, por exemplo, a excitação com UV leva a uma perda de aproximadamente 60 %, em comparação aos menos de 10 % observados com a excitação por raios X. Retomando o mecanismo proposto na Figura 74, ao ser incidido no material, os raios X levam à formação de pares e^-/h^+ que podem se recombinar no centro luminescente (processo 3), levando à sua excitação, seguida de emissão dos íons Eu^{3+}. No entanto, esses pares podem, igualmente, recombinar-se em defeitos da estrutura (*traps*), levando a sua desativação por processos não radiativos, Figura 76. Quando isso acontece, menos energia chega ao centro luminescente, o que explica as menores intensidades de emissão se comparado com a excitação no UV, como inicialmente destacado, e pode também estar associado às menores perdas observadas.

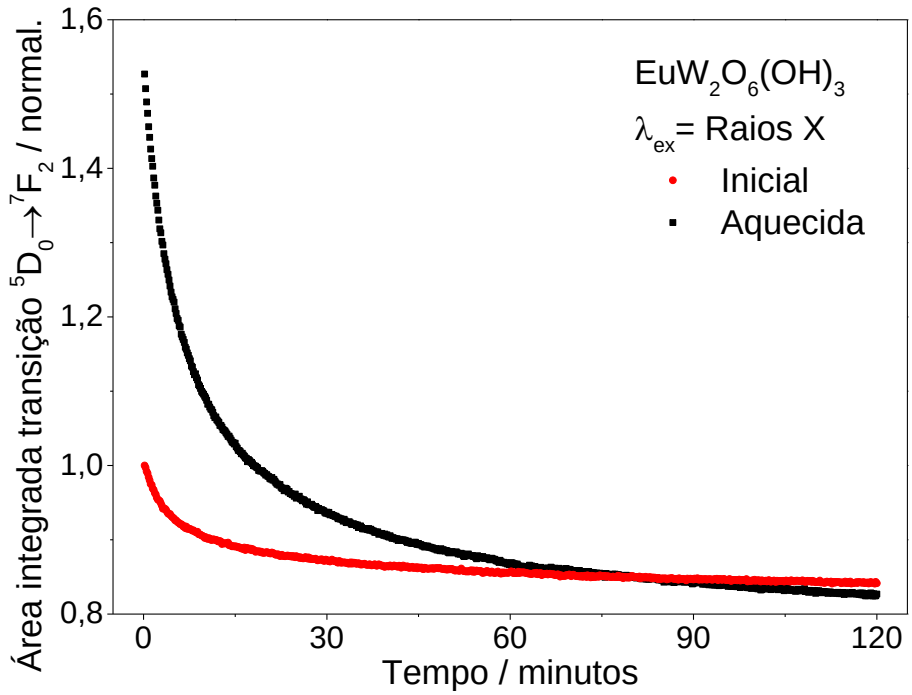
Figura 76 – Mecanismo qualitativo exemplificando a recombinação dos pares e^-/h^+ em defeitos (*traps*) na estrutura quando o material é irradiado com raios X



FONTE: Figura elaborada pela autora

Esses defeitos como, por exemplo, vacâncias de oxigênio, podem ser eliminados quando o material é submetido a aquecimento. Dessa forma, uma porção da amostra foi submetida a aquecimento de 180 °C durante quinze minutos e então, exposta aos raios X. Os dados são apresentados na Figura 77, que compara a área integrada de emissão em função de tempo de irradiação para a mesma amostra sem aquecimento.

Figura 77 – Intensidade integrada de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função do tempo de irradiação com raios X para a amostra da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ preparada na ausência de ácido cítrico. As curvas foram obtidas antes e após aquecimento a 180 °C durante 15 minutos



FONTE: Figura elaborada pela autora

Diferente da excitação com UV, cujo aquecimento leva à mesma intensidade inicial de emissão, Figura 67, quando o material é irradiado com raios X o aquecimento leva ao aumento de mais de 50 % da intensidade inicial de emissão, se comparada à amostra não aquecida. Nesse caso, o aquecimento deve eliminar, ainda que parcialmente, os defeitos originados na síntese, fazendo com que os pares e^-/h^+ recombinem-se predominantemente no centro emissor.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados analisados, constatou-se a dificuldade na obtenção de bronzes de tungstênio e íons terras raras trivalentes pelo método hidrotérmico. O fato deve estar, provavelmente, associado à carga do íon metálico e ao não favorecimento pela matriz, em estabilizar cátions de carga elevada. Levantamentos feitos mostraram que íons com maior número de oxidação, mesmo utilizando outras rotas sintéticas, requerem condições mais severas de síntese para a obtenção dos bronzes, o que remete à provável elevada energia de ativação envolvida na formação da fase, a ponto de a barreira energética não ser superada sob as condições de síntese impostas no método hidrotérmico.

A estabilidade da fase $EuW_2O_6(OH)_3$, por sua vez, obtida durante as tentativas de síntese dos bronzes, bem como a facilidade e reprodutibilidade em sua preparação, conduziram ao estudo mais aprofundado do composto em detrimento aos bronzes, que não foram obtidos nas diversas tentativas. O estudo da variação de alguns parâmetros de síntese, como a razão Eu/W, mostrou a melhor composição para a obtenção da fase pura e com boa cristalinidade, além de melhores propriedades ópticas. Os resultados variando a concentração de ácido cítrico mostraram a grande influência de sua presença sobre a morfologia das partículas, garantindo distribuição de tamanho mais estreita até certa concentração, a partir de quando leva à formação de fase espúria, muito provavelmente devido à diminuição do pH do meio e consequente deslocamento no sentido da reação de hidrólise da água para a sua não dissociação. A presença de fases espúrias mostrou grande influência sobre o *bandgap* do material, o que deve estar associado à criação de níveis na banda proibida que diminuem a energia envolvida na transição do tipo banda de valência–banda de condução; em contrapartida, para as amostras em que não há fases espúrias, a diminuição do *bandgap* com o aumento da concentração de ácido cítrico deve estar associada ao aumento do número de íons W^{5+} no meio, que diminuem a covalência da ligação W^{5+}–O^{2-}, diminuindo igualmente o *bandgap*, visto este se tratar predominantemente de transições entre os orbitais *2p* do oxigênio e *5d* do tungstênio. Alterações nas bandas dos modos vibracionais associados a essa ligação nos dados de FTIR suportam a afirmação. Por sua vez, a presença de amplas bandas de absorção na região do UV-NIR, associada a transições de

transferência de carga intervalência $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$ (IVCT), corrobora a presença do íon de menor valência. A intensidade dessas bandas está diretamente ligada à intensidade de emissão das matrizes obtidas; no caso da fase $YW_2O_6(OH)_3$, a intensa banda de emissão na região do verde está associada à transições de transferência de carga no grupo $[WO_6]^{6-}$, a qual não é verificada na fase $EuW_2O_6(OH)_3$, indicando que há transferência de energia efetiva destes grupos para os níveis emissores do Eu^{3+}, a partir do qual podem ser observadas suas transições características nos espectros de luminescência. Em ambos os casos, apesar de, em geral, apresentarem a mesma composição, a variação na intensidade de emissão deve estar associada à desativação parcial do estado excitado por meio da transferência de energia para a IVCT; os baixos tempos de decaimento do nível emissor $^5D_0$ indicam a presença de rotas não radiativas de desativação. Os resultados de luminescência com excitação no UV-Vis mostram, para a fase $EuW_2O_6(OH)_3$, um perfil de emissão com linhas relativamente finas e bem definidas, que indicam alto grau de organização dos íons Eu^{3+} na estrutura, coerente com o fato de ele ser um íon formador de rede. A análise das transições características do íon mostrou que os mesmos se encontram em um único sítio de baixa simetria e sem centro de inversão. A propriedade de diminuição da intensidade de emissão em função do tempo e comprimento de onda de excitação deve estar associada a uma competição entre os processos de luminescência e fotocromismo; assim, à medida que o material é irradiado com luz UV, os processos associados ao fotocromismo tornam-se mais efetivos, ocasionando a supressão da luminescência. O aumento da banda IVCT observado após a irradiação, bem como o realce da coloração azul – que mostrou-se bastante estável – indicam a ocorrência do fotocromismo, o qual, no entanto, pode ser revertido pelo simples aquecimento das amostras, o que leva à restituição da intensidade de emissão dos íons Eu^{3+}. A presença do fenômeno em conjunto com a relação de perda entre as diferentes amostras e excitações, corroboram os mecanismos propostos. Os dados de luminescência com excitação por raios X mostram um perfil de emissão similar ao obtido excitando-se no ultravioleta. No entanto, dados relativos à intensidade de emissão em função do tempo de exposição aos raios X apresentam diferenças se comparados à exposição no UV, o que reflete mecanismos de fotocromismo distintos entre ambos os casos. No primeiro, o processo está principalmente associado à criação de pares e^-/h^+ e sua recombinação não radiativa em defeitos na estrutura cristalina, provenientes do

processo de síntese; o último está diretamente relacionado com a fotodecomposição de moléculas de água adsorvidas e resíduos de ácido cítrico presentes nas amostras preparadas. Dessa forma, as propriedades fotocrômicas aliadas às propriedades luminescentes da fase $EuW_2O_6(OH)_3$ via rota hidrotérmica, discutidas neste trabalho, sugerem se tratar de um material promissor para aplicação em dispositivos sensores de radiação X e UV.

6. PERSPECTIVAS

Para aprimoramento e melhor avaliação do sistema estudado, $TRW_2O_6(OH)_3$, tem-se como perspectiva:

- Variação dos parâmetros de síntese, como pH, temperatura e tempo de reação, de modo a avaliar a influência dos mesmos sobre a morfologia das partículas e propriedades ópticas do material;
- Análise do efeito de outros aditivos sobre as propriedades fotocrômicas do sistema;
- Estudos mais aprofundados sobre os parâmetros associados ao fotocromismo, como energia de fotorresposta, reversibilidade e eficiência de coloração, para excitação com ultravioleta e raios X;
- Determinação do rendimento quântico e parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt para compreensão mais completa e aprofundada das propriedades luminescentes do material;
- Preparo de filmes compósitos ou filmes suportados em substratos, de modo a avaliar a potencialidade do material como sensor de radiação X e UV;
- Estabelecer curvas-padrão para a calibração dos sensores, de modo a quantificar a radiação incidida em função da resposta luminescente do material.

REFERÊNCIAS

AKIYAMA, M. Blue-green light photochromism in europium doped $BaMgSiO_4$. **Applied Physics Letters**, v. 97, n. 18, p. 181905/1-181905/3, 2010.

ALEKSEEV, E. V. et al. $K[AsW_2O_9]$, the first member of the arsenate-tungsten bronze family: synthesis, structure, spectroscopic and non-linear optical properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 204, p. 59-63, Aug. 2013.

AMIMOTO, K.; KAWATO, T. Photochromism of organic compounds in the crystal state. **Journal of Photochemistry and Photobiology C**: Photochemistry Reviews, v. 6, n. 4, p. 207-226, Dec. 2005.

BAILAR, J. C. et al. **Comprehensive inorganic chemistry**. Oxford: Pergamon Press, 1973. v. 3

BEARD, E. H. (Ed.). **Colonial geology and mineral resources**: the quarterly bulletin of the Colonial Geological Surveys. London: H. M. Stationery Office, 1950. v. 1

BECHINGER, C.; WIRTH, E.; LEIDERER, P. Photochromic coloration of WO_3 with visible light. **Applied Physics Letters**, v. 68, n. 20, p. 2834-2836, 1996.

BERNOFF, R. A.; CONROY, L. E. Lead tungsten bronzes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 82, n. 24, p. 6261-6263, 1960.

BESSONOV, A. et al. Rare earth tungsten bronzes: a new method of synthesis. Perspectives for their application as inert matrices for transmutation of long-life actinide elements. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 169, n. 2, p. 182-188, Dec. 2002.

BLASSE, G. The physics of new luminescent materials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 16, n. 1987, p. 201-236, 1987.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. New York: Springer, 1994. 232 p.

BROWN, W.; BANKS, E. The sodium tungsten bronzes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 76, n. 4, p. 963-966, 1954.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. Hydrothermal technology: principles and applications. In: _____. **Handbook of hydrothermal technology**: a technology for crystal growth and materials processing. Norwich: William Andrew, 2001. Chap. 1, p. 1-52.

CHATTEN, R. et al. The oxygen vacancy in crystal phases of WO_3. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 8, p. 3146-3156, Mar. 2005.

CHATZIKYRIAKOU, D. et al. Mesoporous amorphous tungsten oxide electrochromic films : a Raman analysis of their good switching behavior. **Electrochimica Acta**, v. 137, p. 75-82, 2014.

CHEN, J. et al. The influence of Fe^{2+} doping on the microstructure and photochromic behavior of polyoxometalates acid/polyacrylamide hybrid films. **Optical Materials**, v. 35, p. 973-977, 2013a.

CHEN, Y. et al. Synthesis and visible-light photochromism of a new composite based on magadiite containing polytungstate. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 24, p. 3842-3850, 2013b.

COTTON, F. A. et al. **Advanced inorganic chemistry**. 6th ed. New York: Wiley-Interscience, 1999. 1355 p.

COTTON, S. **Lanthanide and actinide chemistry**. Chichester: John Wiley, 2006. 236 p.

COUÉ, V. et al. Synthesis and characterization of two new photochromic organic-inorganic hybrid materials based on isopolyoxomolybdate: $(HDBU)_3(NH_4)[\beta\text{-}Mo_8O_{26}]H_2O$ and $(HDBU)_4[\delta\text{-}Mo_8O_{26}]$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, p. 3615-3627, Dec. 2006.

DAVIS, R. J.; SMITH, G. W. Yttrotungstite. **Mineralogical Magazine**, v. 38, n. 295, p. 261–285, 1971.

DELUCA, J. A. An introduction to luminescence in inorganic solids. **Journal of Chemical Education**, v. 57, n. 8, p. 541-545, Aug. 1980.

DEY, K. R. et al. Phase transformation of lithium tungsten bronzes, Li_xWO_3, at room temperature ambient conditions. **Materials Research Bulletin**, v. 42, n. 4, p. 591-599, Apr. 2007.

DONEGA, C. D. M. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 165-195, 2000.

DONG, S. et al. $Gd_3B(W,Mo)O_9:Eu^{3+}$ red phosphor: from structure design to photoluminescence behavior and near-UV white-LEDs performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 610, p. 402-408, 2014.

DUAN, C.-J. et al. Synthesis, crystal structure and X-ray excited luminescent properties of $LuBa_3B_9O_{18}$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 458, p. 536-541, 2008.

EKSTRÖM, T.; PARMENTIER, M.; TILLEY, R. J. D. Structural intergrowth phenomena in the Sb_xWO_3 system. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 34, p. 397-404, 1980.

ELISEEVA, S. V; BÜNZLI, J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 189-227, Jan. 2010.

FENG, W. et al. Evaluation of photochromic properties in heteropolyoxometallate-based inorganic polymeric thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, p. 294-298, 2002.

FIERRO, J. L. G. **Metal oxides**: chemistry and applications. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006. 783 p.

GAO, T.; JELLE, B. P. Visible-light-driven photochromism of hexagonal sodium tungsten bronze nanorods. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 26, p. 13753-13761, July 2013.

GAVRILYUK, A.; TRITTHART, U.; GEY, W. The nature of the photochromism arising in the nanosized MoO_3 films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 7, p. 1846-1851, July 2011.

GONÇALVES, Í. G.; PETTER, C. O. Teoria de Kubelka-Munk aplicada na indústria de minerais industriais: predição do teor de contaminantes em caolim. **Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 3, p. 491-496, 2007.

GRANADEIRO, C. M. et al. Lanthanopolyoxometalates: from the structure of polyanions to the design of functional materials. **Polyhedron**, v. 52, p. 10-24, Mar. 2013.

GU, Z. et al. A simple hydrothermal method for the large-scale synthesis of single-crystal potassium tungsten bronze nanowires. **Chemistry**: A European Journal, v. 12, n. 29, p. 7717-7723, Oct. 2006.

GUO, C.; YIN, S.; SATO, T. Effects of crystallization atmospheres on the near-infrared absorbtion and electroconductive properties of tungsten bronze type M_xWO_3 (M = Na, K). **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 5, p. 1634-1639, May 2012.

GUO, C. et al. Synthesis of one-dimensional potassium tungsten bronze with excellent near-infrared absorption property. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, n. 7, p. 2794-2799, July 2011.

GUO, J. et al. Crystal structure and electrical properties of Ca_xWO_3 ($0.01 \leq x \leq 0.15$) prepared by hybrid microwave synthesis. **Materials Research Bulletin**, v. 41, n. 3, p. 655-661, Mar. 2006.

GUO, J.-D.; WHITTINGHAM, S. Tungsten oxides and bronzes: synthesis, diffusion and reactivity. **International Journal of Modern Physics B**, v. 7, n. 23/24, p. 4145-4164, 1993.

HADJOUDIS, E.; MAVRIDIS, I. M. Photochromism and thermochromism of Schiff bases in the solid state: structural aspects. **Chemical Society Reviews**, v. 33, n. 9, p. 579-588, Nov. 2004.

HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. **Lanthanide luminescence**: photophysical, analytical and biological aspects. Heidelberg: Springer, 2011. 398 p. (Springer series on fluorecence, v. 7).

HASEGAWA, Y.; NAKAGAWA, T.; KAWAI, T. Recent progress of luminescent metal complexes with photochromic units. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 21/22, p. 2643-2651, Nov. 2010.

HE, T.; YAO, J. Photochromic materials based on tungsten oxide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 43, p. 4547-4557, 2007.

HUBBELL, J. H. Review of photon interaction cross section data in the medical and biological context. **Physics in Medicine and Biology**, v. 44, p. R1-R22, 1999.

HUHEEY, J. **Inorganic chemistry**: principles of structure and reactivity. 4th ed. New York: HarperCollins, 1993. 964 p.

ISMAIL, A. H.; DICKMAN, M. H.; KORTZ, U. 22-Isopolytungstate fragment $[H_2W_{22}O_{74}]^{14-}$ coordinated to lanthanide ions. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 4, p. 1559-1565, 2009.

JU, G. et al. Photochromism of europium and gadolinium co-doped barium haloapatite. **ECS Solid State Letters**, v. 1, n. 1, p. R1-R3, Jan. 2012.

KACZMAREK, A. M. et al. Tuning the architecture and properties of microstructured yttrium tungstate oxide hydroxide and lanthanum tungstate. **Dalton Transactions**, v. 42, p. 5471-5479, 2013.

KAIM, W.; SARKAR, B. Mixed valency of a 5d element: the osmium example. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 9/10, p. 1650-1659, May 2013.

KASL, C.; HOCH, M. J. R. Preparation and properties of the trivalent-ion doped tungsten bronze La_xWO_3. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 6, p. 063711/1-063711/6, 2006.

KASL, C.; HOCH, M. J. R. Properties of trivalent-ion doped tungsten bronzes. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 7, p. 3003-3012, Dec. 2012.

KUBOYAMA, K. et al. Correlation between the photochromic enhancement in tungstic acid and the O-C-H bond in additives. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 36, n. 4A, p. L443-L445, 1997.

LEBEDEVA, N. P.; ROSCA, V.; JANSSEN, G. J. M. CO oxidation and CO_2 reduction on carbon supported $PtWO_3$ catalyst. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 26, p. 7659-7668, Nov. 2010.

LECOQ, P. et al. **Inorganic scintillators for detector systems**: physical principles and crystal engineering. New York: Springer, 2006. 251 p.

LEE, J. D. **Concise inorganic chemistry**. 4th ed. London: Chapman & Hall, 1991. 1032 p.

LEIGH, G. J. **IUPAC nomenclature of inorganic chemistry, recommendations 1990**. Oxford: Blackewell Scientific, 1990. 289 p.

LI, L. et al. Hydrothermal synthesis and luminescent properties of $EuW_2O_6(OH)_3$ red micro-phosphors. **Advanced Powder Technology**, v. 22, n. 4, p. 553-556, July 2011.

LIU, R. et al. Free poly(L-lactic acid) spherulites grown from thermally induced phase separation and crystallization kinetics. **Journal of Polymer Science Part B**: Polymer Physics, v. 52, p. 1476-1489, 2014.

LOYALKA, S. K.; RIGGS, C. A. Inverse problem in diffuse reflectance spectroscopy: accuracy of the Kubelka-Munk equations. **Applied Spectroscopy**, v. 49, n. 8, p. 1107-1110, 1995.

LUCA, V. et al. Tungsten bronze-based nuclear waste form ceramics. Part 3: the system $Cs_{0.3}M_xW_{1-x}O_3$ for the immobilization of radio cesium. **Journal of Nuclear Materials**, v. 358, n. 2/3, p. 164-175, Nov. 2006.

LYNCH, D. W. et al. The optical properties of some alkali metal tungsten bronzes from 0.1 to 38 eV. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 8, n. 3, p. 242-252, 1973.

MACALIK, L. et al. The crystal structure, vibrational and luminescence properties of the nanocrystalline $KEu(WO_4)_2$ and $KGd(WO_4)_2$:Eu^{3+} obtained by the Pechini method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 10, p. 2591-2600, Oct. 2008.

MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Quimica Nova**, v. 26, n. 6, p. 889-895, 2003.

MARTINS, T. S. et al. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

McCOLM, I. J.; STEADMAN, R.; HOWE, A. Preparation, structure and Mössbauer spectra of tin tungsten bronzes. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 2, p. 555-562, 1970.

NAKAI, H.; ISOBE, K. Photochromism of organometallic compounds with structural rearrangement. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 21/22, p. 2652-2662, Nov. 2010.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 5th ed. New York: John Wiley, 1997. 484 p.

NALIN, M. et al. Glasses in the $SbPO_4$-WO_3 system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, p. 1592-1597, 2007.

NIKL, M.; LAGUTA, V. V.; VEDDA, A. Complex oxide scintillators: material defects and scintillation performance. **Physica Status Solidi B**, v. 245, n. 9, p. 1701-1722, Sept. 2008.

OLIVEIRA, H. H. S. et al. Structural and optical properties of $GdAlO_3$:RE^{3+} (RE = Eu or Tb) prepared by the Pechini method for application as X-ray phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, p. 619-623, 2009.

OLIVEIRA, H. H. S. et al. Structural and spectroscopic studies of Pr^{3+}-doped $GdAlO_3$. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, v. 57, p. 1260-1263, 2010.

OSTERTAG, W. Rare earth tungsten bronzes. **Inorganic Chemistry**, v. 5, n. 5, p. 758-760, 1966.

OSTERTAG, W.; COLLINS, C. V. Electrical resistivity of cubic rare earth, thorium and uranium tungsten bronzes. **Materials Research Bulletin**, v. 2, n. 2, p. 217-221, 1967.

PAUL, S. et al. Temperature dependent photoemission spectroscopy on lightly-doped sodium tungsten bronze. **Solid State Communications**, v. 152, n. 6, p. 493-496, Mar. 2012.

POIRIER, G. et al. Photochromic properties of tungstate-based glasses. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 11/12, p. 871-875, May 2007.

POPE, M. T. **Heteropoly and isopoly oxomelatates**. Berlin: Springer, 1983. 180 p. (Inorganic chemistry concepts, v. 8).

PROUST, A. et al. Functionalization and post-functionalization: a step towards polyoxometalate-based materials. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 22, p. 7605-7622, Nov. 2012.

PU, X.-P. et al. Hydrothermal synthesis and luminescence properties of novel red $Y_{1-x}Eu_xW_2O_6(OH)_3$ phosphors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 9, p. 2480-2483, Apr. 2010.

ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, C.; THOUVENOT, R.; DABBABI, M. Etude de la structure des niobotungstates NbnW6-nO19-2-n au moyen des spectres de vibration. **Spectrochimica Acta**, v. 33A, p. 143-154, 1977.

RONDA, C. (Ed.). **Luminescence**: from theory to applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. 260 p.

ROPP, R. C. **Luminescence and the solid state**. 2nd ed. Boston: Elsevier, 2004. 711 p.

ROUHANI, M. et al. Photochromism of amorphous molybdenum oxide films with different initial Mo^{5+} relative concentrations. **Applied Surface Science**, v. 273, p. 150-158, May 2013.

ROUHANI, M. et al. The influence of initial stoichiometry on the mechanism of photochromism of molybdenum oxide amorphous films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 126, p. 26-35, 2014.

SASTRI, V. S. et al. **Modern aspects of rare earths and their complexes**. Amsterdam: Elsevier, 2003. 995 p.

SILVA, A. A.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Excitation mechanisms and effects of dopant concentration in $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ phosphor. **Journal of Luminescence**, v. 128, p. 1165-1168, 2008.

SMITH, D. J. et al. Intergrowth tungsten bronzes of bismuth. **Materials Research Bulletin**, v. 19, p. 535-537, 1984.

STANZANI, B. M. **Síntese e estudo estrutural de polioxometalatos**: propriedades e aplicações. 2009. 105 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

SUCHANEK, W. L.; LENCKA, M. M.; RIMAN, R. E. Hydrothermal synthesis of ceramic materials. In: PALMER, D. A. et al. (Ed.). **Aqueous systems at elevated temperatures and pressures**: physical chemistry in water, steam and hydrothermal solutions. Waltham: Academic Press, 2004. Chap. 18, p. 717-744

SUPOTHINA, S. et al. Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method. **Ceramics International**, v. 33, n. 6, p. 931-936, Aug. 2007.

TURNER, J. E. **Atoms, radiation, and radiation protection**. 3rd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 585 p.

URRETAVIZCAYA, G. et al. Formation of tetragonal hydrogen tungsten bronze by reactive mechanical alloying. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 10, p. 2785-2789, Oct. 2007.

VOGLER, A.; KUNKELY, H. Excited state properties of lanthanide complexes: beyond ff states. **Inorganica Chimica Acta**, v. 359, n. 12, p. 4130-4138, Sept. 2006.

WENGER, O. S. Photoswitchable mixed valence. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 10, p. 3772-3779, May 2012.

XU, L. et al. New red phosphor with a high color purity: controlled synthesis of 3D architectures of $YW_2O_6(OH)_3:Eu$. **CrystEngComm**, v. 11, n. 7, p. 1323-1330, 2009.

YAMANE, H. et al. Preparation, crystal structure, and photoluminescence of $Ca_2SnO_4:Eu^{3+}$, Y^{3+}. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p. 2559-2564, 2008.

YAMASE, T. Photo- and electrochromism of polyoxometalates and related materials. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 1, p. 307-326, May 1998.

YANG, X. et al. Growth of $K_{0.4}WO_3$ whiskers via a pressure-relief-assisted hydrothermal process. **Journal of Crystal Growth**, v. 249, n. 3/4, p. 594-599, Mar. 2003.

YOSHIMURA, M.; BYRAPPA, K. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 2085-2103, 2008.

YU, R. et al. Characterizations and optical properties of orange-red emitting Sm^{3+}-doped Y_6WO_{12} phosphors. **Journal of Luminescence**, v. 155, p. 317-321, 2014.

YUE, S.; ZHANG, Y. Electronic transport properties of sodium tungsten bronzes $Na_{0.54}WO_3$ single crystals. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 28, n. 6, p. 569-571, June 2012.

ZHAO, Y.; ZHANG, J. Microstrain and grain-size analysis from diffraction peak width and graphical derivation of high-pressure thermomechanics. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, p. 1095-1108, 2008.

ZHAO, Z.-G.; MIYAUCHI, M. A novel visible-light-driven photochromic material with high-reversibility: tungsten oxide-based organic-inorganic hybrid microflowers. **Chemical Communications**, n. 16, p. 2204-2206, Apr. 2009.

ZHURAVLEV, V. D. et al. Analysis of solid solutions stability in scheelite-type molybdates and tungstates. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 10, p. 2785-2789, Oct. 2011.

ZOCCHI, F. Thermionic electron emission of the barium tungsten bronzes $Ba_{0.15}WO_3$ and $Ba_{0.21}WO_3$. **Applied Physics Letters**, v. 47, n. 12, p. 1276-1277, 1985.