

Luiz Ferreira de Lima Junior

SÍNTESE, PROCESSAMENTO EM HIDROTHERMAL
CONVENCIONAL/MICROONDAS E PROPRIEDADES
FOTOLUMINESCENTES DOS PÓS DE BAWO_4

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de mestre à Universidade Estadual Paulista “Julio Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, área de concentração materiais nanoestruturados sob a orientação do Prof. Dr. Elson Longo.

BAURU
2008

DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO
UNESP – BAURU

Lima Júnior, Luiz Ferreira de.

Síntese, processamento em hidrotermal convencional/microondas e propriedades fotoluminescentes dos pós de BaWo₄ / Luiz Ferreira de Lima Júnior, 2008.

71 f. il.

Orientador: Elson Longo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Esta – dual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2008.

1. Tungstato. 2. Co-precipitação. 3. Hidro-
termal. 4. Octaedros. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada por Maricy Fávaro Braga – CRB-8 1.622

Dedico este trabalho à minha Família e meus amigos por todo incentivo, apoio e carinho, requisitos fundamentais para a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Luiz e Olinda e aos meus irmãos Lucas e Lília por sempre apoiarem meus estudos.

Ao Prof. Dr. Elson Longo pelo apoio e confiança, sem os quais este trabalho não seria realizado.

Ao Profº José Arana Varela por co-orientar este trabalho.

Ao Laécio Santos Cavalcante e Julio César Sczancoski por participarem efetivamente deste trabalho.

Aos meus amigos André, Dani, Gu, Sussú, Ricas, Cauê, Daniela, Francini, C.Vila, Vivi, Ismael, Márcio, Bibi, Lúcia, Salgado, Renata, Grá, enfim, todos amigos que sempre me incentivaram.

Aos professores do Instituto e Departamento de Química da UNESP de Araraquara e Bauru.

Aos técnicos Mada e Rori.

"Não poríamos a mão no fogo pelas nossas opiniões: não temos assim tanta certeza delas. Mas talvez nos deixemos queimar para podermos ter e mudar as nossas opiniões".

Friedrich Nietzsche

LIMA JUNIOR, L. F. de. Síntese, processamento por hidrotermal convencional/microondas e propriedades fotoluminescentes do pó de BaWO₄. 2005. **Páginas**. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Araraquara, 2008.

Resumo

Os tungstatos em geral têm despertado um grande interesse tecnológico devido às suas propriedades eletro-ópticas, como material para as mais variadas aplicações dentro de faixa específica do espectro fotoluminescente. Neste trabalho, pós de tungstatos de bário (BaWO₄) foram preparados pela síntese química de coprecipitação na presença de hidróxido de amônio e processados nos sistemas de hidrotermal convencional e em hidrotermal assistido por irradiação de microondas.

Após síntese por co-precipitação, as amostras foram separadas em três grupos, onde no primeiro o material foi deixado em repouso ao resguardo da luz na temperatura de 28°C por 48 horas, para verificar se há formação da fase tetragonal. No segundo e terceiro grupo o material foi encaminhado para processamento em hidrotermal convencional e hidrotermal assistido por microondas na temperatura de 140°C em diferentes tempos. Cada material obtido nos três processos foi lavado com água destilada e seco com acetona. Posteriormente aos tratamentos técnicos os pós foram caracterizados utilizando as técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman com transformadas de Fourier, espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis), Fotoluminescência (FL) e microscopia eletrônica de varredura por canhão de emissão de campo de alta resolução (MEV-FEG).

Palavra-Chave: Tungstato; Co-Precipitação; Processo Hidrotermal.

LIMA JUNIOR, L. F. de. Síntese, processamento por hidrotermal convencional/microondas e propriedades fotoluminescentes do pó de BaWO₄. 2005. Páginas. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Araraquara, 2008.

Abstract

Tungstates, in a general way, have attracted a great technological interest due to their electro-optical properties, as materials for the most diversified applications within the specific range of the photoluminescent spectra. In this work, powders of barium tungstates were prepared by coprecipitation in the presence of ammonium hydroxide. The materials were processed by conventional hydrothermal and also by microwave-assisted hydrothermal technique. After the synthesis by coprecipitation, the samples were aged in a light sensitive storage device at 28°C and 48°C, in order to investigate the formation of a tetragonal phase. In the second and third groups, the samples were heat-treated in the conventional and the microwave-assisted hydrothermal systems at 140°C for different times. Each sample of the three processes was washed with distilled water and dried with acetone. Subsequently to the heat treatments, the powders were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Fourier-transform Raman spectroscopy, UV-Visible spectroscopy (UV-Vis), Photoluminescence (PL) and Field Emission Gun Scanning Electronic Microscopy (FEG.)

Palavra-Chave: Barium Tungstate; BWO; Hydrothermal Process.

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Espectro eletromagnético ilustrando as relações com frequência e energia.....	04
Figura 1.2 – Célula unitária do BaWO ₄ com destaque para o arranjo estrutural do em sítio tetraédrico do WO ₄ ²⁻	06
Figura 1.3 – Representação esquemática do processo de fosforescência em materiais (a) Transferência do elétron da banda de valência para banda de condução, (b) Preenchimento do buraco na banda de valência ou um dos níveis de energia de impureza superiores, (c) Passagem do elétron de um nível de energia de impureza superior para um nível de energia de impureza inferior vazio, (d) Passagem do elétron para o nível de energia chamado de armadilha.....	11
Figura 1.3 – Ilustração esquemática de uma lâmpada fluorescente de mercúrio	15
Figura 2.1 – Esquema para preparação e processamento dos pós de BaWO ₄ em hidrotermal de microondas.....	17
Figura 2.2 – Diagrama energético para o espalhamento Rayleigh e o espalhamento Raman (Stokes e Anti Stokes) [33,58]	22
Figura 3.1 - Difratoograma do pó de BaWO ₄ obtido a temperatura ambiente por 48 horas.....	28
Figura 3.2 – Difratoogramas dos pós de BaWO ₄ a 28°C/48 horas e processados em hidrotermal convencional à 140°C por diferentes tempos	29
Figura 3.3 – Difratoogramas dos pós de BaWO ₄ a 28°C/48 horas e processados em hidrotermal assistido por irradiações de microondas à 140°C por diferentes tempos	29

Figura 3.4 – Difratoograma dos pós de BaWO ₄ obtidos a 140°C/6 minutos por hidrotermal convencional e em hidrotermal de microondas e a 28°C/48 horas.	30
Figura 3.5 – Difratoograma dos pós de BaWO ₄ obtidos a 140°C/96 minutos em 28°C/48 horas, hidrotermal convencional e em hidrotermal microondas.....	31
Figura 3.6 – Difratoograma dos pós de BaWO ₄ obtidos a 140°C/768 minutos em hidrotermal convencional, hidrotermal microondas e em 28°C/48 horas.	31
Figura 3.7 – Espectro Raman do pó de BaWO ₄ obtido a temperatura ambiente por 48 horas.	33
Figura 3.8 – Espectros Raman de BaWO ₄ obtidos a 140°C por 6, 12, 24, 48, 96, 192, 384, 768 por processamento em hidrotermal	34
Figura 3.9 – Espectros Raman de BaWO ₄ obtidos a 140°C por 6, 12, 24, 48, 96, 192, 384, 768 por processamento em hidrotermal.....	34
Figura 3.10 – Espectros de infravermelho dos pós obtidos em temperatura ambiente (28°C/48h) e hidrotermal convencional nos tempos de 6, 96 e 768 minutos	35
Figura 3.11 – Espectros de infravermelho dos pós obtidos em temperatura ambiente (28°C/48h) e hidrotermal assistido por microondas nos tempos de 6, 96 e 768 minutos	36
Figura 3.12 – Espectros de Absorbância do pó de BaWO ₄ obtidos a 28°C/48 horas	37
Figura 3.13 – Espectros de Absorbância do pó de BaWO ₄ obtidos em hidrotermal convencional em diferentes tempos	38
Figura 3.14 – Espectros de Absorbância do pó de BaWO ₄ obtidos em hidrotermal assistido por microondas em diferentes tempos	39

Figura 3.15 – E. Gap dos pós de BaWO ₄ obtidos por processamento em hidrotermal microondas a 140°C por 6, 12, 24, 48, 96, 192, 384, 768 minutos...	40
Figura 3.16 – E. Gap dos pós de BaWO ₄ obtidos por processamento em hidrotermal convencional a 140°C por 6, 12, 24, 48, 96, 192, 384, 768 minutos.	40
Figura 3.17 – Espectro fotoluminescente os pós de BaWO ₄ obtidos por hidrotermal	42
Figura 3.18 – Espectros fotoluminescentes os pós de BaWO ₄ obtidos por hidrotermal assistido por microondas.....	42
Figura 3.19 – Micrografia dos octaedros do material obtido a 28°C por 48 horas (A) Aglomerado de octaedros com alguns em fase de formação (Ampliação de 28.000X); (B) Losango com as bordas no inicio da fase de sextavar (Ampliação de 33.000X)	45
Figura 3.20 – Micrografia dos octaedros do material obtido em hidrotermal convencional à 140°C por 6 minutos.(Ampliação de_35.000X)	45
Figura 3.21 – Micrografia dos losangos 3D do material obtido em hidrotermal convencional à 140°C por 96 minutos (A) e (B) Ampliação de_50.000X)	46
Figura 3.22 – Micrografia dos octaedros do material obtido em hidrotermal convencional à 140°C por 768 minutos (A) e (B) Ampliação de_50.000X), (C) 30.000X e (D) 92.000X	47
Figura 3.23 – Micrografia dos octaedros do material obtido em hidrotermal assistido por microondas à 140°C por 6 minutos. (Ampliação de 21.800X)	47
Figura 3.24 – Micrografia dos octaedros do material obtido em hidrotermal assistidom por microondas à 140°C por 96 minutos. (Ampliação de 18.000X)...	48
Figura 3.25 – Micrografia dos octaedros do material obtido em hidrotermal assistido por microondas à 140°C por 768 minutos.(Ampliação de 30.000X).....	48

Figura 3.26 – Micrografia dos octaedros do material obtido em hidrotermal assistido por microondas à 140°C por 768 minutos. (Ampliação de 30.000X)....

49

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.2 – Termos utilizados para as diversas formas de produção de luz	14
.....	
Tabela 2.1 – Elementos e Compostos Ativos às microondas.....	19

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	iii
AGRADECIMENTOS.....	iv
EPÍGRAFE.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES.....	viii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xii
SUMÁRIO.....	xiii
CAPÍTULO 1	
1 – INTRODUÇÃO.....	01
1.1 – Tungstatos.....	02
1.2 – Características Estruturais.....	04
1.3 – Luminescência.....	06
1.3.1 – histórico Sobre Luminescência.....	06
1.3.2 – Estudo da Luminescência.....	08
1.3.3 – Aplicações de Materiais Luminescentes.....	15
CAPITULO 2	
2 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
2.1 – Preparação dos Pós de BaWO ₄	16
2.2 – Processamento por Hidrotermal Convencional.....	17
2.3 – Processamento por Hidrotermal Assistido por Microondas	18
2.4 – Técnicas de Caracterização.....	20
2.4.1 – Difração de Raios X (Dr-X).....	20
2.4.2 – Espectroscopia Raman (FT-Raman).....	21

2.4.3 – Espectroscopia no Ultravioleta e no visível (U.V.vis).....	23
2.4.4 – Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	24
2.4.5 – Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)	24
2.4.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura	25
CAPÍTULO 3	
3.1 – Resultados e Discussões	27
3.1.1 – Difração de Raios X	27
3.1.2 – Espectroscopia Raman	32
3.1.3 – Espectroscopia no Infravermelho.....	35
3.1.4 – Espectroscopia Ultravioleta e Visível.....	37
3.1.5 – Espectroscopia de Fotoluminescência	41
3.1.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura	44
CAPÍTULO 4	
4.1 – Conclusões	50
CAPÍTULO 5	
5.1 – Referências Bibliográficas	51

Capítulo 1

1. Introdução

O desenvolvimento de novos materiais cerâmicos com propriedades ópticas de alta eficiência é de grande importância para a sociedade moderna. Alguns fatores tais como defeitos estruturais, cinética da reação e temperatura de processamento são determinantes nestas propriedades e no desempenho destes materiais para possíveis aplicações em dispositivo eletro-ópticos [1-4]. Sob o ponto de vista tecnológico as possíveis aplicações destes compostos são em lâmpadas fluorescentes econômicas, imagem médica de raios X, tubos de televisão a cores, tomógrafos computadorizados e lasers de estado sólido [2]. As radiações α e β podem ser detectadas por materiais luminescentes usualmente chamados de cintiladores que podem ser usados em diagnósticos médicos [2,3].

Na busca destes novos materiais várias metodologias e técnicas de preparação têm sido desenvolvidas com o objetivo de melhorar e otimizar suas propriedades. Conseqüentemente, métodos de síntese como mistura de óxido tem sido substituído, com sucesso, por métodos não convencionais como Pechini, sol-gel e co-precipitação [4].

O método de co-precipitação se destaca entre os vários métodos de síntese, por facilitar a obtenção de óxidos nanométricos à temperatura ambiente a partir de uma solução aquosa utilizando sais solúveis neste meio [5].

Neste trabalho foi estudada a obtenção do tungstato de bário $[\text{BaWO}_4]$ à temperatura ambiente ($28^\circ\text{C}/48$ horas) e após processamento à temperatura constante de 140°C por diferentes tempos (6, 12, 24, 48, 96, 192, 384, 768 minutos)

em hidrotermal convencional e em hidrotermal assistido por irradiação de microondas. Uma análise estrutural e óptica foi realizada no sentido de verificar a influência do tempo de processamento nas propriedades ópticas e luminescentes deste material.

1.1 Tungstatos

Os materiais cerâmicos pertencentes à família do tipo scheelita tais como os tungstatos, apresentam fórmula geral ABO_4 (onde $A = Ba$ e $B = W$), têm uma longa história de aplicações eletro-ópticas e fotoluminescentes [6]. Devido ao seu alto potencial de aplicações, eles se tornaram objeto de extensivas pesquisas. Entretanto, o grande interesse nestes materiais se deve às suas excelentes propriedades ópticas e estruturais, que formam a base do seu largo uso como fósforos, cintiladores e detectores de alta temperatura [7], fotoanodos, hospedeiros para laser do estado sólido e fibras ópticas [8].

A partir do trabalho realizado por Kröger, em 1948, que reportou as propriedades luminescentes de materiais com estrutura tetragonal do tipo scheelita e suas respectivas soluções como sólidos, uma quantidade considerável de dados tem sido apresentada na literatura [7,9], sobre as propriedades fotoluminescente das scheelitas, resultando, portanto num legado enorme de pesquisas nestes materiais.

Dentre estes materiais, destacamos o tungstato de bário ($BaWO_4$), importante material inorgânico, que ocorre naturalmente como mineral e também pode ser produzido sinteticamente. O nome scheelita é também utilizado para descrever a estrutura cristalina comum da classe desses materiais.

Atualmente a atrativa propriedade luminescente dos tungstatos desperta atenção principalmente pela possibilidade das várias aplicações. Nesse sentido, a resposta óptica tem sido investigada no visível, ultravioleta próximo e regiões do infravermelho [4,11].

As diversas pesquisas sobre esses materiais revelam que eles apresentam grande deslocamento de Stokes ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) [12,13]. Na forma cristalina, possuem bandas largas de espectro de emissão e de absorção e apresentam bandas intensas e largas no ultravioleta. O estado excitado é considerado um estado de transferência de carga, em que um elétron é excitado de um orbital não ligante do oxigênio para o orbital antiligante do íon metálico. A quantidade real de transferência de carga é usualmente pequena, mas uma reorganização ocorre. Barendswaards e Van Der Waals [14] mostraram que o estado excitado é fortemente distorcido devido ao efeito Jahn-Teller e o estado emissor é um estado tripleto.

As emissões no comprimento de onda curto desses compostos, ou seja, emissões nos comprimentos de onda de alta energia (alta frequência) como raios X e raios gama, foram atribuídas a transições dentro do grupo WO_4 e à natureza da emissão no comprimento de onda longo, em outras palavras, emissões nos comprimentos de onda de baixa energia (baixa frequência) foram atribuídas ao grupo WO_3 . A figura 1.1 ilustra um espectro eletromagnético.

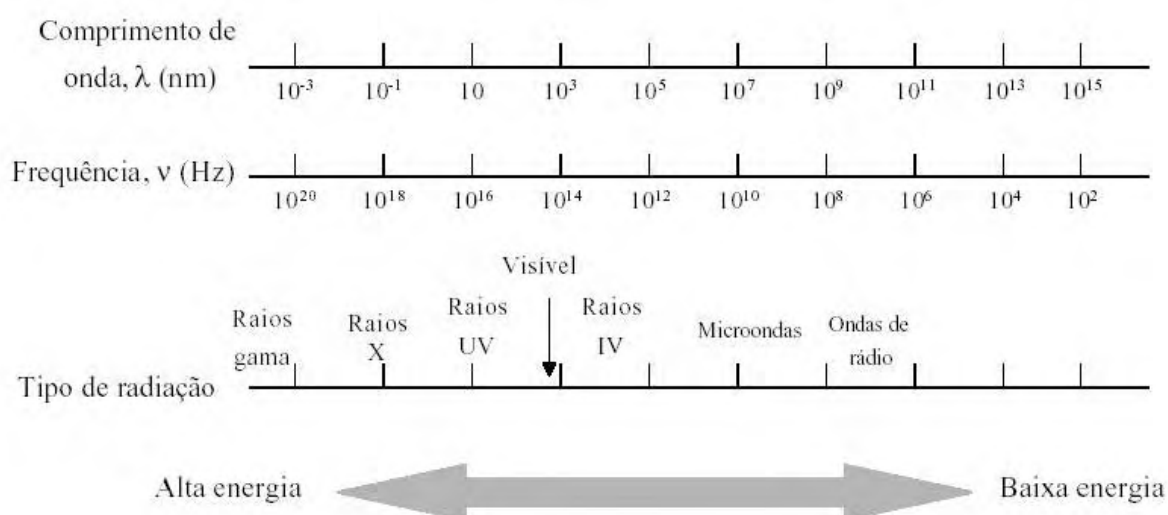


Figura 1.1 – Espectro eletromagnético ilustrando as relações com frequência e energia.

A estabilidade dos tungstatos juntamente com sua característica estrutural tem sido investigada sob influência da temperatura e da pressão [15], por meio de espectroscopia Raman, onde suas propriedades ópticas têm revelado vantagens essenciais para aplicação em laser Raman, tais como suas linhas intensas no espectro Raman, que correspondem às vibrações simétricas nos grupos iônicos moleculares, sendo esta uma das características desejadas para tal aplicação [16-20].

1.2 Características Estruturais

A estrutura dos tungstatos é fortemente dependente do raio iônico dos cátions, onde os cátions com raio iônico pequeno tais como o Mg^{2+} favorece a estrutura wolfamita e os cátions com raio iônico maiores, tais como Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} favorecem a estrutura scheelita.

O cristal BaWO_4 teve sua estrutura reportada pela primeira vez por Sleight [21] como sendo pertencente ao grupo das scheelitas. As scheelitas pode ser designadas por apresentar o grupo espacial $I4_1/a$ (n° 88), simetria ou grupo pontual (C_{4h}^6) e estrutural cristalina tetragonal dipiramidal centrossimétrico. Nesta classe de material os cátions maiores (Ca^{+2} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) têm número de coordenação 8 com o oxigênio na rede em uma aproximação dodecaédrica e os cátions menores (W^{6+}) com número de coordenação 4, têm uma aproximação tetraedral em relação aos oxigênios. São normalmente óxidos binários, sejam nas formas sintéticas ou naturais. A estrutura scheelita pode ser visualizada em termos de seus dois poliedros de cátions constituintes: o sítio do bário com coordenação oito, e o sítio tetraédrico do tungstênio. Cada vértice do sítio do bário, composto de um átomo de oxigênio, compartilha seus vértices com oito tetraedros de WO_4^{2-} adjacentes. Cada tetraedro é ligado a oito sítios de bário (dois para cada oxigênio) [21,22]. A Figura 1 ilustra a célula unitária do BaWO_4 (tipo scheelita) com arranjo estrutural do sítio tetraédrico do WO_4^{2-} em destaque.

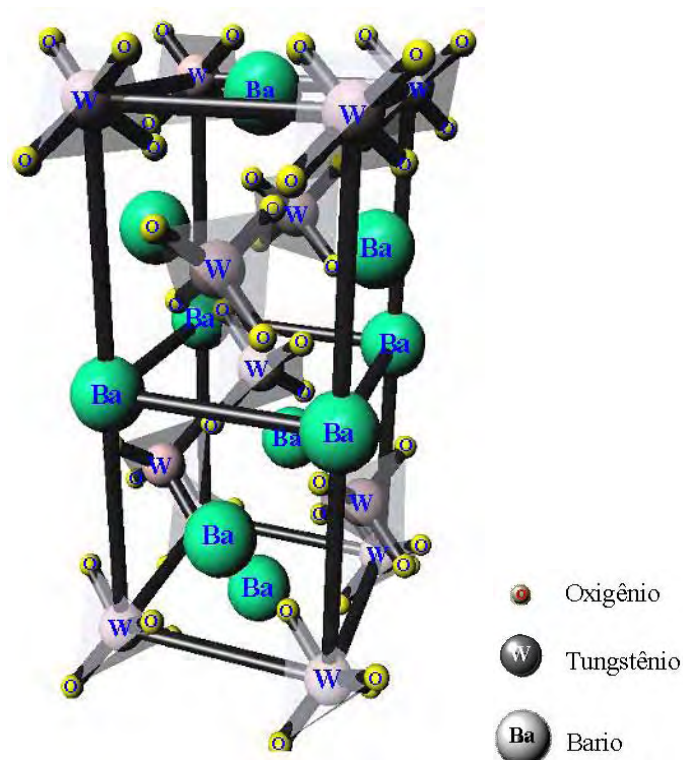


Figura 1.2 – Célula unitária do BaWO_4 com destaque para o arranjo estrutural do sítio tetraédrico do WO_4^{2-} .

A representação da célula unitária da Figura 1.2 foi obtida usando o programa Java Structure View (versão 1.81) e os dados cristalográficos do BaWO_4 obtidos na literatura [20].

1.3 Luminescência

1.3.1 Histórico Sobre Luminescência

Os fenômenos luminescentes têm sido observados desde a antiguidade, devido aos acontecimentos ocorridos na natureza, que podem ser observados a olho nu, como a aurora boreal, pedras preciosas que brilham no escuro, insetos como vaga-lume ou organismos residentes no mar, madeiras, etc. Seus primeiros registros

foram encontrados na literatura chinesa e são datados de 1500-1000 a.C., onde tratavam sobre a luminosidade dos vaga-lumes [25,26].

Na Grécia antiga, um fenômeno luminescente comum na natureza, a descarga atmosférica também chamada de relâmpago (eletroluminescência) foi considerada uma arma de Zeus, Deus mais imponente do Olimpo e foi lá que Aristóteles registrou observações de emissões luminescentes vindas de peixes deteriorados. Os chineses descobriram a pólvora por volta dos anos 1000 d.C. que foi utilizada pela primeira vez como poder bélico no século XIV, na guerra dos 100 anos. A termoluminescência fenômeno que ocorre após aquecimento de certos minerais ou fósforos, liberando energia armazenada em armadilhas foi relatada pela primeira vez por Alberto Magno no ano de 1280 e em Florença, fogos de artifício de cor laranja foram confeccionados no século XV. A luminescência de extratos vegetais em meio aquoso foi muito estudada no século XVI devido ao relato realizado por Nicolas Monardes, em 1565, que observou a fluorescência em líquidos, uma luz azulada emitida por de um certo tipo de extrato de madeira quando misturado a água [25,26].

Nos sólidos, a luminescência foi descoberta acidentalmente após aquecer pedras que depois seriam identificadas como sulfato de bário. Estas pedras emitiam luz de cor avermelhada por um período após serem confinadas no escuro. Já por volta de 1700 diversos tipos de luminescência tinham sido observadas, e suas origens reportadas a fenômenos distintos [25,26].

O termo fluorescência foi criado por George Gabriel Stokes em 1852. Ele foi o primeiro a estabelecer claramente que a fluorescência era um processo de emissão, e propôs o princípio que hoje conhecemos como “Lei de Stokes”. Sua lei propõe que a emissão fotoluminescente sempre ocorrerá em um comprimento de onda maior

(menor energia) do que o comprimento de onda absorvido (maior energia). Em casos como este, os materiais excitados absorvem o excesso de energia que aparece como energia vibracional da rede cristalina, calor. Outros termos ligados à luminescência como fotoluminescência, eletroluminescência, galvanoluminescência, sonoluminescência, triboluminescência, termoluminescência, catodoluminescência, anodoluminescência, cintilação (radioluminescência ou luminescência de radiação), estão descritos na tabela 1.1 [25,26].

O estudo da luminescência evoluiu de instrumentos simples como o espectrômetro de Fraunhofer's (1814) para instrumentos bastante sofisticados, ganhando um forte impulso a partir de 1950 com a realização prática de dispositivos de luminescência estimulada (lasers). Estes produzem feixes de ondas eletromagnética coerentes e altamente monocromáticas, com amplas aplicações tecnológicas [25,26].

1.3.2 Estudo da Luminescência

A luminescência é um termo utilizado para a emissão de radiação eletromagnética (fótons) ou radiação não térmica, pela absorção de energia proveniente de uma fonte de excitação e conseqüentemente gerando a emissão de luz. [25,26].

A fotoluminescência é o oposto da incandescência que é resultante da liberação de luz após absorção de energia térmica [26]. Geralmente, a luminescência ocorre na região visível do espectro eletromagnético, porém, existem materiais que emitem em outras regiões do espectro como ultravioleta e no infravermelho [27].

De modo geral, quando os elétrons de um sólido são excitados por absorção de radiação eletromagnética, eles não permanecem muito tempo nos respectivos níveis mais altos, decaem por vários processos competitivos. Se o processo de decaimento mais provável envolve a emissão de radiação eletromagnética na região visível do espectro, dizemos que existe luminescência. Nos sólidos semicondutores, a luminescência está ligada às impurezas e aos defeitos estruturais. Quando um elétron da banda de valência é transferido para a banda de condução, deixa naquela uma lacuna (buraco), ou seja, um nível incompleto como ilustra a Figura 1.3a.

Caso a estrutura cristalina do sólido em questão não contenha defeitos nem impurezas, o elétron volta à banda de valência com a emissão de radiação eletromagnética com uma energia muito alta para ficar na região visível do espectro.

Se a rede contiver defeitos que originem níveis de energia entre as bandas ("gap"), um elétron da banda de condução ou de um nível de energia inferior a esta pode preencher o buraco na banda de valência ou um dos níveis de energia de impureza superiores (Figura 1.3b), com a emissão, nos dois casos, de radiação eletromagnética com energia muito baixa para ficar na região visível do espectro [28,30,31].

Um elétron pode passar de um nível de energia de impureza superior para um nível de energia de impureza inferior que esteja vazio (Figura 1.3c), com a emissão de radiação eletromagnética com energia que a situe na região visível do espectro, e isso é o que constitui a luminescência. [28,30,31].

Em certos casos, em vez de passar pelo processo ilustrado na Figura 1.3b, o elétron da banda de condução pode passar para um nível de energia chamado de armadilha (Figura 1.3d), do qual ele não pode passar ao nível de energia de

impureza mais baixa por uma transição radioativa sem violar um ou outro princípio de conservação [28,30,31].

O elétron se encontra, então, num estado metaestável, e permanece nesse estado por um tempo que pode ser de muitos segundos (muito grande para a escala atômica), até que algum processo o faça regressar à banda de condução. Então, ele pode passar para a banda de valência pelas etapas descritas acima.

Esse processo como um todo é chamado de fosforescência porque o sólido permanece brilhando muitos segundos após o término da excitação. Um exemplo de substância onde ocorre fosforescência é o sulfato de zinco. Substâncias fosforescentes são usados em tubos de televisão e em detectores de partículas elementares [28,30,31].

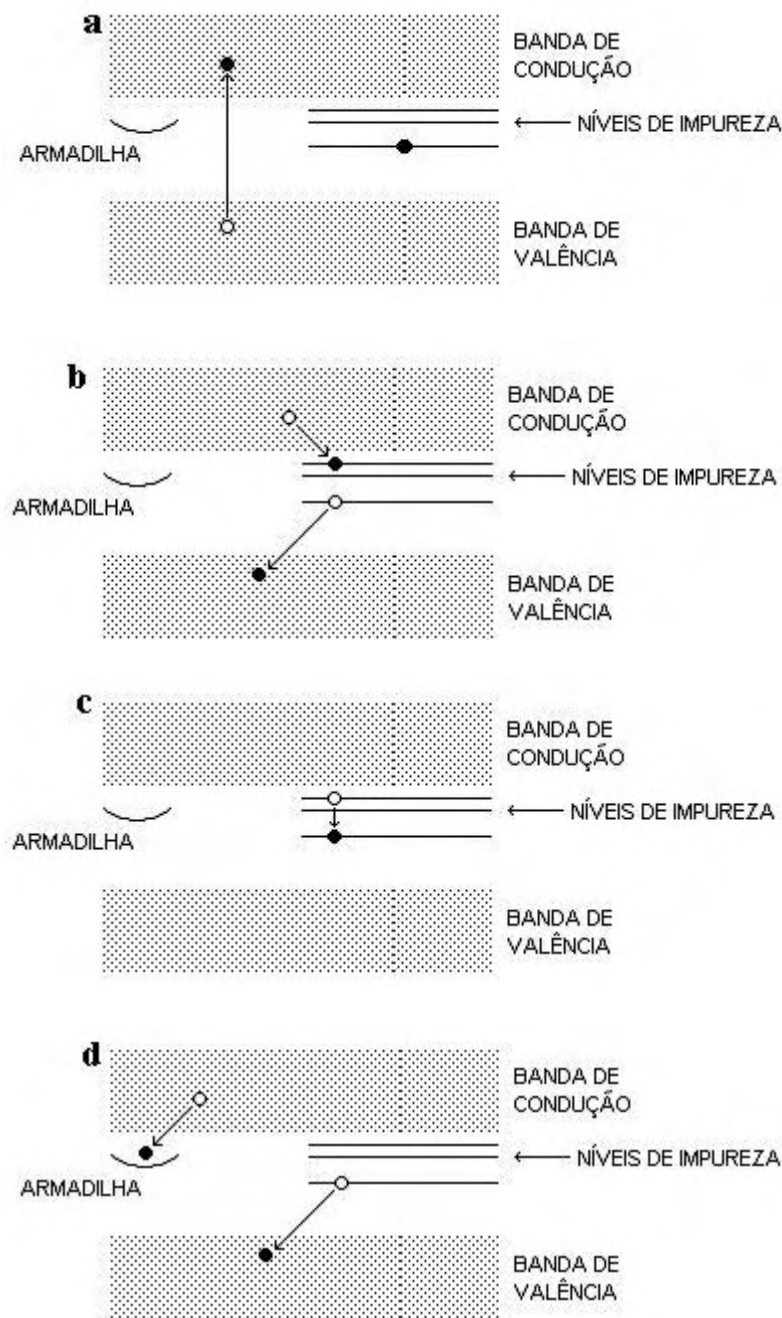


Figura 1.3 – Representação esquemática do processo de fosforescência em materiais (a) Transferência do elétron da banda de valência para banda de condução, (b) Preenchimento do buraco na banda de valência ou um dos níveis de energia de impureza superiores, (c) Passagem do elétron de um nível de energia de impureza superior para um nível de energia de impureza inferior vazio, (d) Passagem do elétron para o nível de energia chamado de armadilha

A luminescência é caracterizada pela fonte de energia em que se obtém o estado excitado. Se fótons da luz visível ou ultravioleta forem usados para excitação, emissão de luz será chamada fotoluminescência. Na fotoluminescência temos tanto a fluorescência, como a fosforescência. Na fluorescência, a energia responsável pela transição eletrônica não envolve uma mudança no spin do elétron (estado singleto) e conseqüentemente, apresenta um tempo de vida curto que leva a uma emissão imediata de luz ($<10^{-5}$ a 10^{-8} segundos). Ao contrário, uma mudança do spin (estado tripleto), acompanha as emissões fosforescentes, que por isso levam tempo maior para decair (10^{-4} a 10 segundos) [31,33].

A fotoluminescência tem sido utilizada como uma técnica eficaz de caracterização de materiais. Ela fornece informação simultânea de defeitos e da formação de novos estados na região do “gap” em níveis superficiais e profundos de muitos semicondutores. Sendo que estes podem também apresentar defeitos intrínsecos que influenciam as propriedades eletrônicas e ópticas [7].

O fenômeno onde um fóton de maior energia é absorvido por um material e este emite um fóton de menor energia é usualmente chamado de fotoluminescência. Dependendo da resposta à excitação ou ao tempo de duração da emissão temos os processos de fluorescência ou fosforescência respectivamente [27].

A fluorescência tem rápida resposta à excitação e rápido decaimento, com taxa entre 10^{-9} e 10^{-3} segundos. Desta maneira, a luz é emitida por pouco tempo após o processo de excitação. Na fosforescência a resposta a excitação é bem mais lenta que a fluorescência, porém o tempo de decaimento está entre 10^{-3} e 10 segundos [26].

Estes fenômenos ocorrem, pois quando a energia é conservada o quantum de luz produzido devido à fluorescência ou fosforescência precisa ter uma energia

menor, ou seja, maior comprimento de onda em relação ao quantum da luz excitante [26].

A fosforescência e a fluorescência ocorrem de forma natural no planeta Terra. O fenômeno da fosforescência conhecido como aurora boreal ou austral, dependendo dos pólos onde ocorrem. Este fenômeno da natureza que ocorre nos pólos é causado por intermédio das partículas, que são formadas por prótons e elétrons, as quais foram lançadas por intermédio de tempestades solares, e vagam pelo universo nos chamados ventos solares. Ao passar perto da Terra, eles são sugados pelos pólos magnéticos, chocando-se com átomos e moléculas dos gases que constituem a atmosfera, emitindo luz fosforescente [33].

Ambos os fenômenos podem também ser observados na análise de certos minerais, como a fluorita, zircão, *scheelita* e autunita. Estes apresentam fluorescência quando exposto a raios excitantes, tais como raios U.V., raios-X, feixe eletrônico e radiação nuclear. Ao interromper a incidência desses raios, a luminescência do mineral desaparece completamente. Dessa forma, o comprimento de onda da fluorescência é em função de cada mineral e de seus elementos constituintes. Já minerais como o diamante, o rubi e a calcita apresentam brilhante fluorescência apenas quando expostos ao feixe eletrônico sob alto vácuo. Este fenômeno é denominado de catodoluminescência [33].

Tabela 1.2 – Termos utilizados para as diversas formas de produção de luz [25].

Tipo	Nome do Processo	Descrição
1.0	Incandescência	Produzida por um corpo negro ideal ou por um de comportamento próximo ao ideal
2.0	Luminescência	Produção de luz não térmica.
2.1	Fluorescência	Luminescência de rápida resposta
2.2	Fosforescência	Luminescência de resposta lenta, produzida a partir de um estado tripleto.
2.3	Fotoluminescência	Induzida por luz visível ou por ultravioleta.
2.4	Catodoluminescência	Luminescência induzida por raios catódicos.
2.5	Termoluminescência	Produzida pelo aumento da temperatura.
2.5.1	Candoluminescência	Radiação não térmica produzida por uma chama.
2.6	Eletroluminescência ou Galvanoluminescência	Luminescência induzida por um campo elétrico ou corrente elétrica.
2.7	Quimiluminescência	Derivada das energias ou reações químicas.
2.7.1	Bioluminescência	Quimiluminescência gerada por mecanismo biológico.

1.3.3 Aplicações de Materiais Luminescentes

As primeiras aplicações relatadas de materiais luminescentes foram os fogos de artifícios. Porém, após este início inúmeras utilizações foram desenvolvidas para materiais luminescentes, considerando as áreas de melhor desempenho de acordo com o tipo de energia de excitação. Minérios como urânio e tungstato de cálcio (CaWO_4), quando iluminados com luz ultravioleta emitem sua cor fluorescente de tons verde e azul/amarelo respectivamente [25].

Outros materiais fotoluminescentes são aplicados nas mais diversas áreas, tais como nas lâmpadas fluorescentes de mercúrio (Figura 1.3), de halofosfatos, de vapor de sódio, tubos de néon, telas intensificadoras de raios-X, nas telas dos televisores de tubo preto e branco, a cores, telas de televisores por projeção, nos monitores (TRC) de computador, nos pixels dos televisores/monitores com tela de plasma, LED e LCD, cristais cintiladores utilizados em tomógrafos e raios-X; indicadores digitais como telas de cristal liquido (LCD), LED, fluorescência a vácuo (VF); em equipamento de produção de luz monocromática por intermédio de Amplificação de Luz por Meio de Emissão Estimulada de Radiação (LASER) e na datação de amostras substituindo o método de radiocarbono [25, 33, 34].

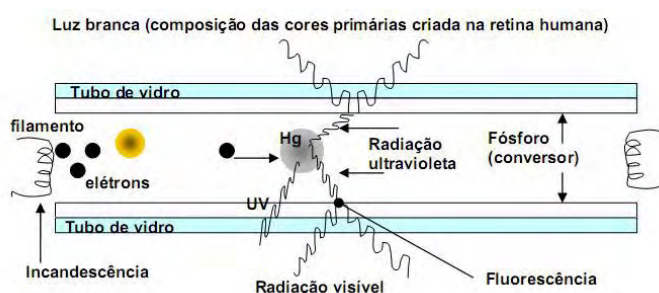


Figura 1.3 – Ilustração esquemática do funcionamento de uma lâmpada fluorescente de mercúrio..

Capítulo 2

2. Materiais e Métodos

2.1 Preparação do Pós de BaWO₄

Os pós de tungstato de bário (BaWO₄) foram sintetizados pelo método de co-precipitação [5], onde uma concentração de 5×10^{-3} mols de ácido tungstico [H₂WO₄]- (99% de pureza, Aldrich), 5×10^{-3} mols de nitrato de bário [Ba(NO₃)₂]- (99,5% de pureza, Sigma-Aldrich) foram dissolvidos em 80 mL de água deionizada sob constante agitação por 30 minutos a temperatura ambiente. Em seguida, 5mL de NH₄OH (30% de NH₃, Synth) foi adicionado lentamente à solução até que o pH alcançasse 11. A solução resultante foi dividida em alíquotas e transferida para processamento em hidrotermal convencional (Nanox Hidrocell) e hidrotermal assistido por irradiação de microondas (2,45 GHz com potência máxima de 800 W) a temperatura de 140°C nos tempos de 6, 12, 24, 48, 96, 192, 384, 768 minutos com taxa de aquecimento de 25°C por minuto. Uma alíquota de solução que foi previamente separada foi deixada em repouso à temperatura de 28°C por 48 horas.

A Figura 2.1 ilustra o fluxograma da obtenção dos pós de BaWO₄.

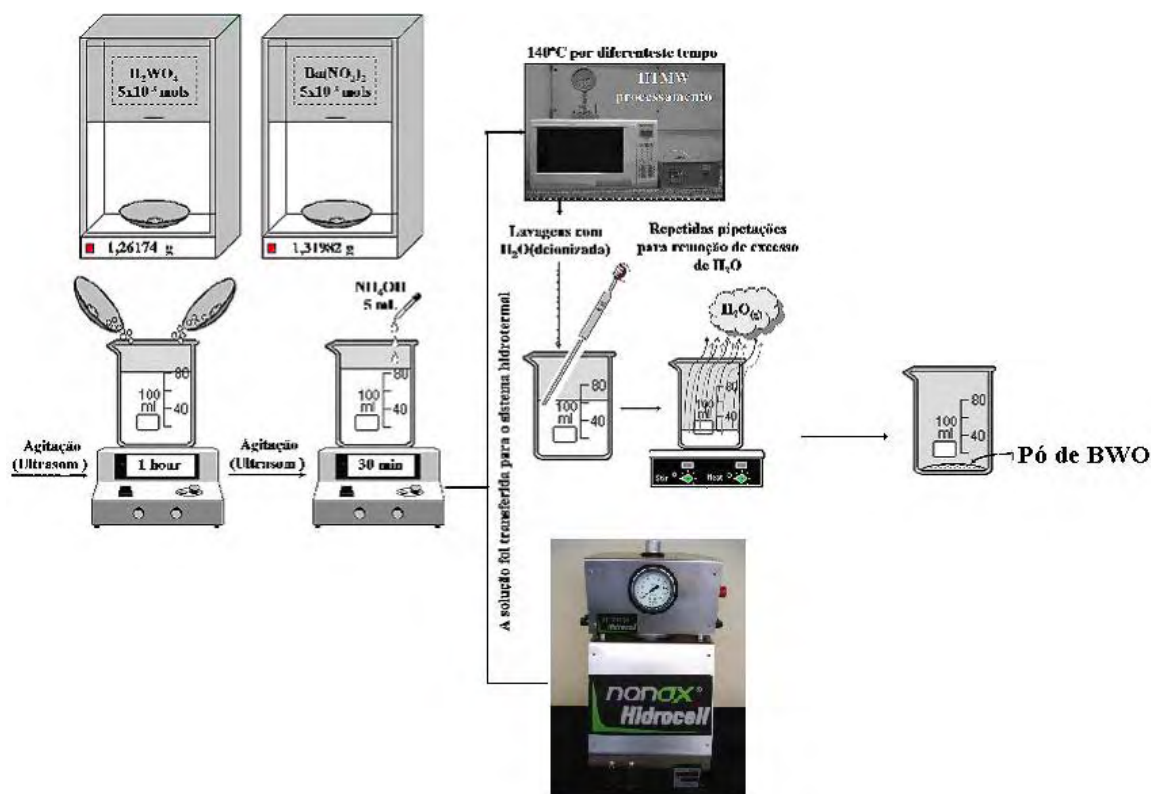


Figura 2.1 – Esquema para preparação e processamento dos pós de BaWO_4 em hidrotérmal de microondas.

Após os processamentos descritos acima, as soluções obtidas foram lavadas várias vezes com água deionizada em seguida lavadas com acetona. O precipitado foi retirado e seco em placa de aquecimento à 80°C.

2.2 Processamento por Hidrotérmal Convencional

A síntese de materiais cerâmicos normalmente envolve tratamentos térmicos em temperaturas elevadas. Algumas alternativas que vêm sendo muito exploradas são as sínteses em soluções que têm se mostrado um caminho adequado para a fabricação de materiais cerâmicos avançados com formas e tamanhos controlados [39].

Neste sentido a síntese hidrotérmal e hidrotérmal assistido por microondas tem se mostrado um método potencial para a produção de pós-cerâmicos [38]. Nos

últimos dez anos o processo hidrotermal de materiais tem chamado atenção principalmente pela sua versatilidade e baixo consumo de energia.

O tratamento hidrotérmico envolve o aquecimento dos reagentes, freqüentemente sais, óxidos, hidróxidos ou pós de metais em solução ou suspensão aquosa (no caso de outros solventes o processo é chamado solvotermal) [40]. A solução ou suspensão é submetida a temperaturas, que normalmente variam de 80 a 400°C e a pressões que variam desde aquelas geradas pela própria expansão dos fluidos (submetidos a temperaturas requeridas) até 100 MPa [22].

Diversos óxidos têm sido sintetizados, com sucesso, via tratamento hidrotermal tanto em tamanhos micrométricos quanto nanométricos. Podemos citar como exemplos o Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , NiO , ZnO , entre outros [38, 41-45]. A síntese hidrotermal mostrou-se adequada também para a obtenção de óxidos como PbTiO_3 , BaTiO_3 , PZT, CaWO_4 , BaWO_4 [22,46-48]. Nestes trabalhos parâmetros como: pH, mineralizador, reagentes, concentrações, temperatura e tempo são variáveis que têm mostrado grande influência nas características do pó formado.

No presente trabalho serão descritos os resultados obtidos do BaWO_4 a temperatura ambiente e também os resultados do material processado por hidrotermal convencional e assistido por microondas.

2.3 Processamento por Hidrotermal Assistido por Radiação Microondas

Apesar do forno de microondas ter sido empregado como instrumento militar (Radar) desde o início da década de 40 e em meados da década de setenta serem empregados na área alimentícia (Forno de Microondas), foi somente na década de 80 que começaram a ser usadas nos laboratórios científicos.

Nos últimos anos, muitos pesquisadores reportaram um fenômeno não térmico que em geral tem sido denominado “efeitos de microondas”. O aumento das taxas de reação em resinas durante a cura e as taxas mais rápidas de densificação em sinterizações de cerâmicas [51]. São alguns exemplos de efeitos de interações das microondas com materiais. Outro fato importante é a interação das microondas com alguns elementos da tabela periódica, óxidos, sulfetos, cloretos e brometos. A síntese de sólidos inorgânicos utilizando microondas foi estudada por RAO e colaboradores [53], onde ele verifica que além da síntese ser limpa, rápida e diminuir o custo de energia elétrica, é uma rota mais econômica perante as queimas em fornos convencionais. Após este estudo, foi criada uma tabela de elementos, compostos e minerais ativos a radiação de microondas. Partindo deste princípio, os tempos utilizados neste estudo tiveram como base o tempo mínimo definido para a atividade do W e WO₃ perante as microondas. [53]

Tabela 2.1 – Elementos e Compostos Ativos às microondas.

Elemento/Composto	Tempo mínimo (minutos) de Exposição às microondas	Temperatura °C
W	6,25	690
WO ₃	6,00	1270

Para efeito de comparação dos resultados, os mesmos tempos foram aplicados para o processamento em hidrotermal convencional.

2.4 Técnicas de Caracterização

2.4.1 Difração de Raios-X

Dentre as técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas à longa distância para determinar a periodicidade do sistema. Esta técnica permite o acompanhamento da evolução das fases e possibilita a determinação do tipo de estrutura cristalina do material.

Para que ocorra a difração dos raios X é necessário que a equação de Bragg [$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$] seja satisfeita. Admitindo-se que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) incide sobre um cristal a um ângulo θ , chamado de ângulo de Bragg, d é a distância entre os planos dos átomos e n a ordem da difração [24]. A difração de raios X em que o comprimento de onda dos raios espalhados é fixado e o ângulo de varredura do material varia, é classificada como difração de raios X pelo método do pó. Este método envolve a difração monocromática dos raios X por uma amostra na forma de pó sendo, portanto um método geral o que foi utilizado para a obtenção dos difratogramas dos compostos estudados [24-25].

Para verificar se houve diferença na formação de fase no estudo proposto, utilizou-se um difratômetro (Rigaku, DM Max 2500 PC) 40 KV, 150 mA, radiação de $K\alpha$ -Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$); com tempo de contagem de 1s e passo de 0,02, no intervalo de 2θ entre 10° e 75° .

2.3.1 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização de materiais que se baseia na observação do fenômeno do espalhamento inelástico de luz pela matéria ou efeito Raman.

O efeito Raman permite identificar as estruturas moleculares com base nos modos vibracionais. Esse efeito é observado quando um feixe de radiação monocromática passa através de uma amostra que contém moléculas suscetíveis a alterações em sua polarizabilidade à medida que vibram. Essa variação na polarizabilidade da molécula ocorre quando a densidade eletrônica da molécula se contrai e se alonga alternadamente. O resultado dessa variação na polaridade da molécula é a modulação da luz espalhada na frequência da vibração. Dessa forma, o dipolo oscilante induzido irradia na frequência da luz incidente e nas frequências correspondentes a soma e a diferença daquela frequência em relação às frequências vibracionais moleculares.

É importante destacar que a frequência de radiação excitante na espectroscopia Raman deve ser inferior às energias eletrônicas da molécula, para que não ocorra qualquer absorção da luz incidente. Quando a substância absorve na região de excitação, ocorre uma reabsorção dos sinais Raman tornando muito difícil a detecção dos mesmos. É de fundamental importância a escolha da frequência de excitação. Ela deve situar-se abaixo da maior parte das transições eletrônicas e acima da maior parte das frequências vibracionais fundamentais. Na espectroscopia Raman a amostra é irradiada por um feixe de laser na região do visível e a luz espalhada também é observada nesta região [5,32,42].

No espalhamento Raman um fóton ao incidir sobre a molécula e ser absorvido, pode excitá-la a um estado cuja energia é muito maior que a energia do modo de vibração. Porém, esses estados excitados são muito instáveis e a molécula rapidamente cai para estados de menor energia. A molécula pode, por exemplo, voltar ao estado fundamental, re-emitindo um fóton, com a mesma energia do fóton incidente, o que para todos os efeitos, o fóton incidente, foi simplesmente espalhado, sem perder nada de sua energia inicial; esse processo é chamado de espalhamento Rayleigh, Figura 2.2.

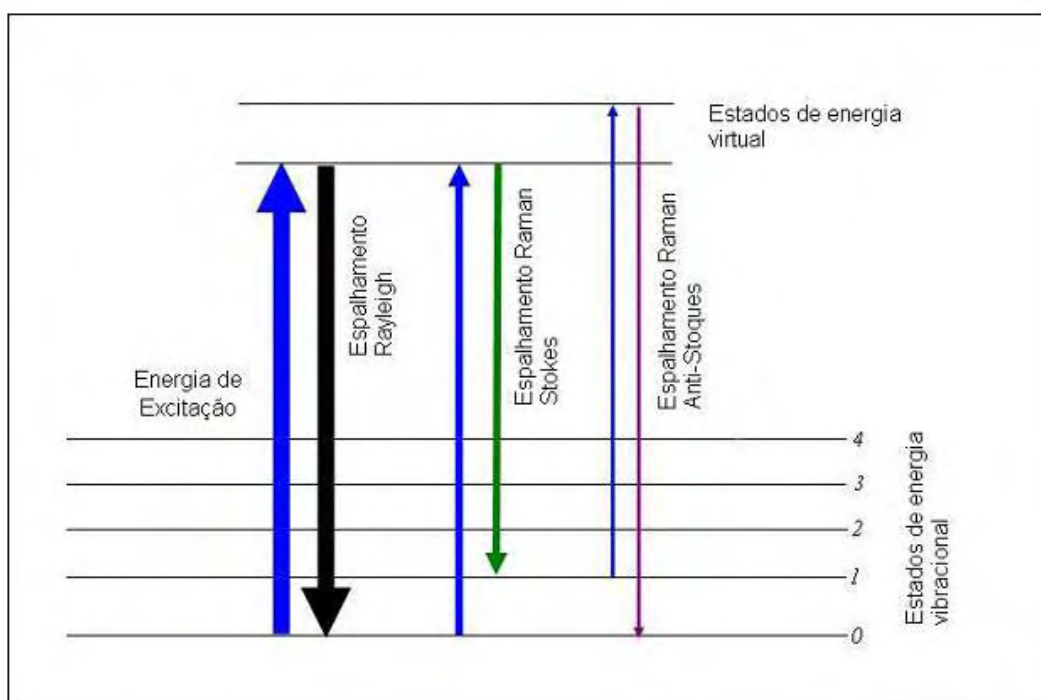


Figura 2.2 – Diagrama energético para o espalhamento Rayleigh e o espalhamento Raman (Stokes e Anti Stokes).

Entretanto, em alguns casos, a molécula não retorna ao estado fundamental. Depois de decair, ela fica no estado vibracional com parte da energia. Nesse caso, o fóton que é re-emitido em uma direção qualquer, terá sua energia diminuída. A molécula e sua vibração retiram energia do fóton. Esse é um tipo de espalhamento Raman. No entanto, existe outra possibilidade. A molécula pode já estar vibrando

com uma determinada energia e quando o fóton incide sobre ela, pode levá-la a uma energia bem mais alta e desse estado a molécula decai, só que agora para o estado fundamental. No processo, um fóton de energia é emitido com maior energia. Portanto, o processo Raman pode produzir fóton com energia maior ou menor que a energia do fóton incidente [34,55]

Quando a energia do fóton diminui, gerando uma vibração da molécula, o processo é chamado de Stokes. No caso em que a energia do fóton aumenta, retirando energia de vibração da molécula, o processo é chamado de anti-Stokes. (Figura 2.2). O espalhamento Raman é uma ferramenta efetiva que tem sido amplamente utilizada para investigar as propriedades estruturais dos materiais [17, 18, 20, 42, 44].

Experimentalmente, as amostras foram analisadas em um espectrômetro FT-Raman, BRUKER RFS100 Instrument, com laser Nd-YAG (1064nm) usando 80 mW de potência, 60 scans e 4 cm^{-1} de resolução.

2.4.3 Espectroscopia no Ultravioleta e no Visível (U.V.vis)

As medidas dos espectros de absorção, na região do visível e ultravioleta de soluções aquosas ou não, de compostos moleculares, complexos ou compostos contendo metais de transição d não oferecem dificuldade, sendo que o espectro é obtido por monitoramento da intensidade da radiação incidente (I_0) e da radiação transmitida (I).

Na sua grande maioria, os sólidos cerâmicos são policristalinos puros ou incorporados em diferentes matrizes sólidas, possuindo elevadas áreas superficiais o que ocasiona grandes perturbações nos espectros de absorção originados do

espalhamento da luz, abrindo perspectivas para a utilização da espectroscopia de refletância difusa.

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) dos pós foram realizadas em um equipamento da marca VARIAN CARY, modelo 5G, no modo refletância difusa com comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm.

Utilizou-se óxido de magnésio (MgO) como material de referência e um porta amostra especial para os pós foi adaptado ao sistema. A partir dos espectros de refletância determinados à temperatura ambiente foi possível estabelecer a energia do “gap” óptico desses materiais.

2.4.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A técnica de Absorção na Região do Infravermelho é utilizada para identificar as unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas. As bandas registradas são decorrentes da absorção da radiação eletromagnética resultante dos movimentos de torção, deformação, rotação e vibração dos átomos numa molécula [34,55].

As amostras foram analisadas no equipamento Equinox 55 Bruker com transformada de Fourier.

2.4.5 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

Entende-se por luminescência o processo pelo qual um material gera radiação não térmica (depende das características do tipo de material). Assim, a

luminescência é a emissão de luz por meios diferentes da combustão e por isso ocorre em temperaturas mais baixas do que as requeridas pela combustão [30].

A fotoluminescência tem sido utilizada como uma técnica eficaz de caracterização de materiais. Ela fornece informação simultânea de defeitos e da formação de novos estados na região do “gap” em níveis superficiais e profundos de muitos semicondutores. Sendo que estes podem também apresentar defeitos intrínsecos que influenciam as propriedades eletrônicas e ópticas [7].

Experimentalmente, os espectros de fotoluminescência foram obtidos a temperatura ambiente, no espectrofotômetro JOBIN-IVON U1000, com monocromador duplo, fotomultiplicadora de GaAs refrigerado, um sistema convencional de contagem de fótons e laser de argônio utilizando λ de 488 nm.

2.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite obter informações acerca da morfologia e tamanho dos grãos das amostras analisadas. Esta é uma técnica que fornece informações da textura, topografia e de superfície de pós ou de filmes. É baseada na interação de um feixe de elétrons de alta energia com a superfície da amostra, gerando novos elétrons que de maneira semelhante a um tubo de raios catódicos, resulta em uma imagem que pode ser tratada de diferentes maneiras. [35,36].

A resolução do equipamento depende, entre outros fatores, do número de elétrons que se consegue tirar do filamento, mantendo a área de emissão a menor possível. Neste sentido a fonte de emissão dos elétrons é uma variável de grande importância para este tipo de microscopia.

Neste trabalho as amostras foram caracterizadas utilizando um microscópio eletrônico com fonte de emissão eletrostática ("FIELD EMISSION ELECTRON GUNS - FE-MEV – LEO 1550 – Carl Zeiss). Neste equipamento a área do primeiro foco é de aproximadamente 10 nm e a redução do feixe de elétrons não precisa ser tão intensa podendo assim alcançar resoluções da ordem de 1 a 2 nm.

Capítulo 3

3. Resultados e Discussão

Inicialmente neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos por meio das técnicas de difração de raios-X (DRX), Espectroscopia Raman (FT-Raman), Espectroscopia na região do ultravioleta visível e Fotoluminescência (FL).

3.1.1 Difração de Raios-X

Analisando as variações estruturais em função do tempo de processamento para os diferentes sistemas na formação das fases do material, as soluções obtidas após síntese foram processadas a 140°C nos tempos de 6, 12, 24, 48, 96, 192, 384, 768 minutos, por meio dos métodos de hidrotermal e hidrotermal assistido por microondas. O mesmo volume utilizado em cada processamento citado acima foi deixado em repouso à temperatura ambiente por 48 horas.

Observando a Figura 3.1 nota-se que a solução deixada em repouso à temperatura ambiente por 48 horas já apresenta a fase desejada, sem a presença de fase adicional ou intermediária. O material apresenta todos os picos referentes aos planos cristalográficos do sistema tetragonal da estrutura scheelita.

As figuras 3.2 e 3.3 ilustram as comparações entre os tempos dos processamentos realizados por hidrotermal convencional e hidrotermal de microondas.

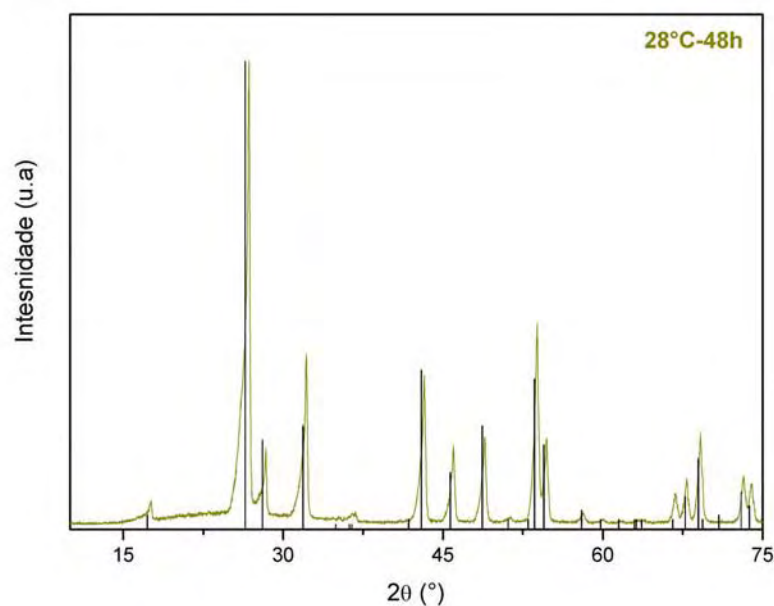


Figura 3.1 - Difratoograma do pó de BaWO_4 obtido a temperatura ambiente por 48 horas.

Os difratogramas dos pós obtidos em temperatura ambiente ($28^\circ\text{C}/48\text{h}$), hidrotermal convencional e hidrotermal de microondas sugerem uma evolução na cristalinidade do material em relação ao tempo de processamento, já que há um estreitamento do pico e aumento de sua definição. Porém as diferenças entre os difratogramas são praticamente insignificantes, o equipamento mesmo sendo de última geração não consegue identificar as pequenas variações estruturais a curta e média distância. Estas variações são produzidas pela deformação dos clusters WO_4 ou BaO_8 (curta distância) ou da interação entre os mesmos (média distância). No entanto, é extremamente importante saber o comportamento do material ao longo do tempo de processamento.

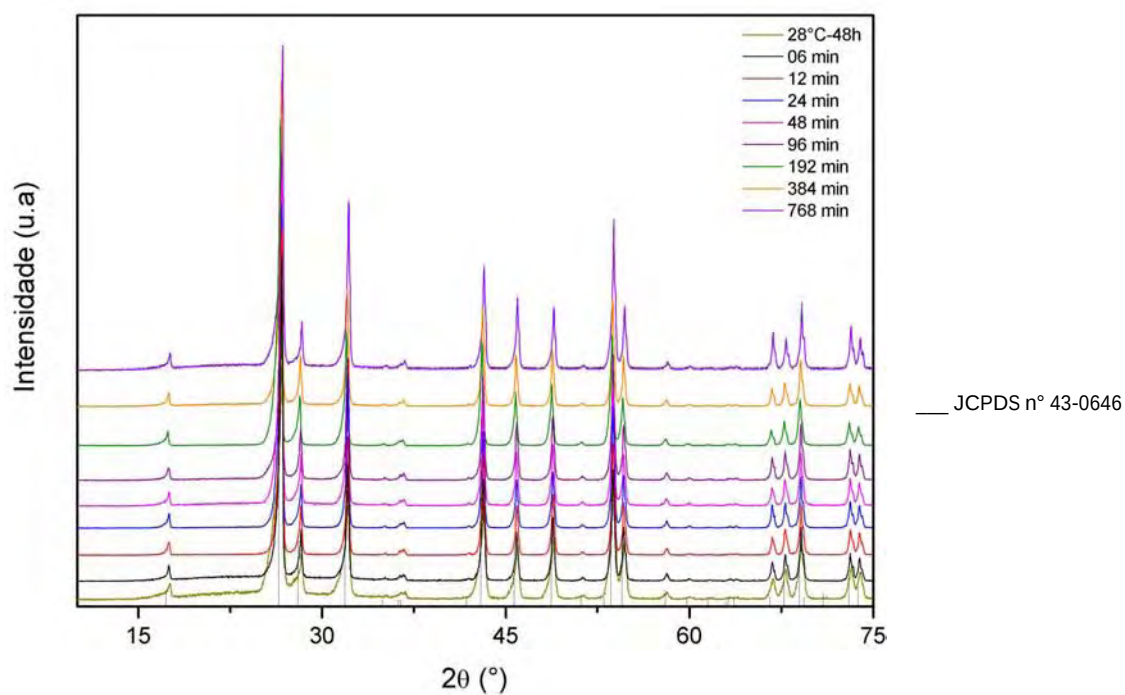


Figura 3.2 – Difratomogramas dos pós de BaWO₄ a 28°C/48 horas e processados em hidrotermal convencional à 140°C por diferentes tempos. (JCPDS n° 43-0646).

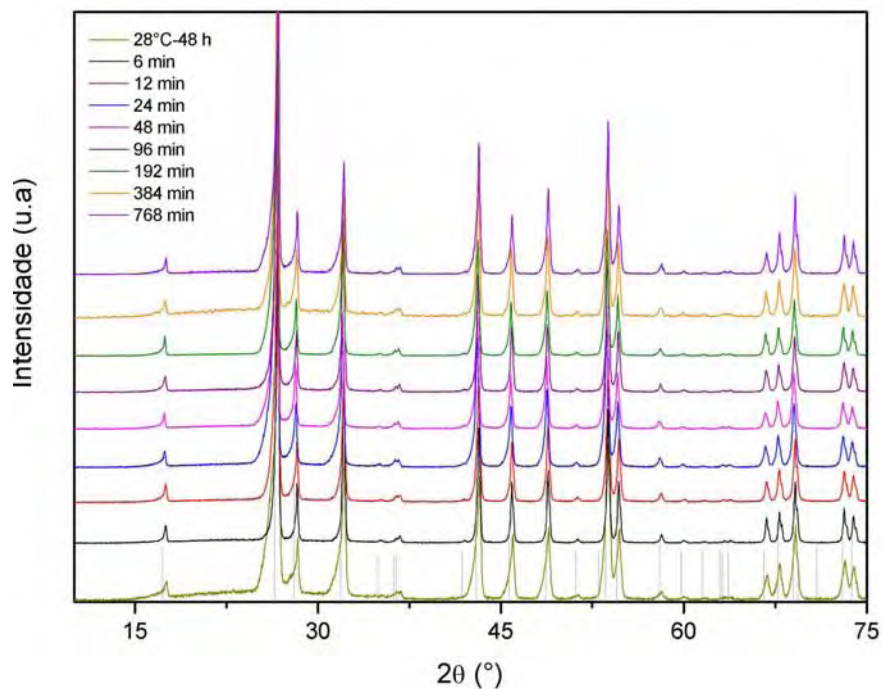


Figura 3.3 – Difratomogramas dos pós de BaWO₄ a 28°C/48 horas e processados em hidrotermal assistido por irradiações de microondas à 140°C por diferentes tempos. (JCPDS n° 43-0646).

Comparações em que as três formas de obtenção dos pós estão ilustradas nas figura 3.4, 3.5 e 3.6, onde foram escolhidos os tempos de processamentos de 6, 96 e 768 minutos por hidrotermalização e o obtido em temperatura ambiente.

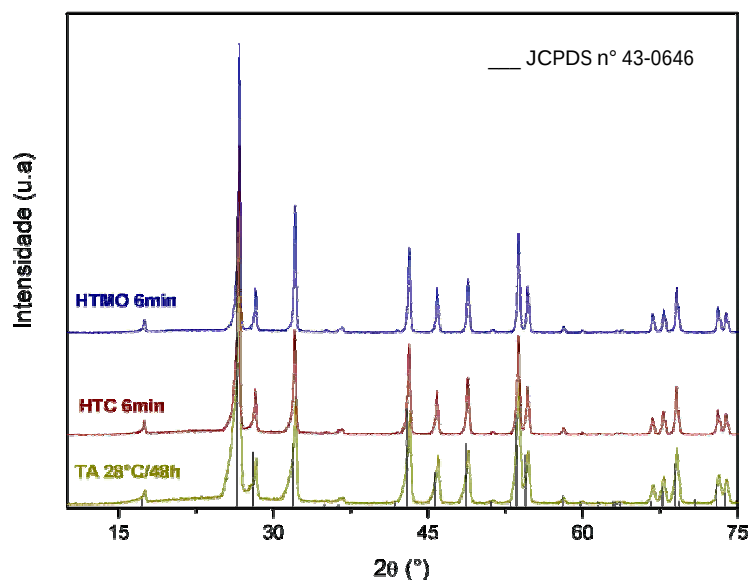


Figura 3.4 – Difratoograma dos pós de BaWO₄ obtidos a 140°C/6 minutos por hidrotermal convencional e em hidrotermal de microondas e a 28°C/48 hora.

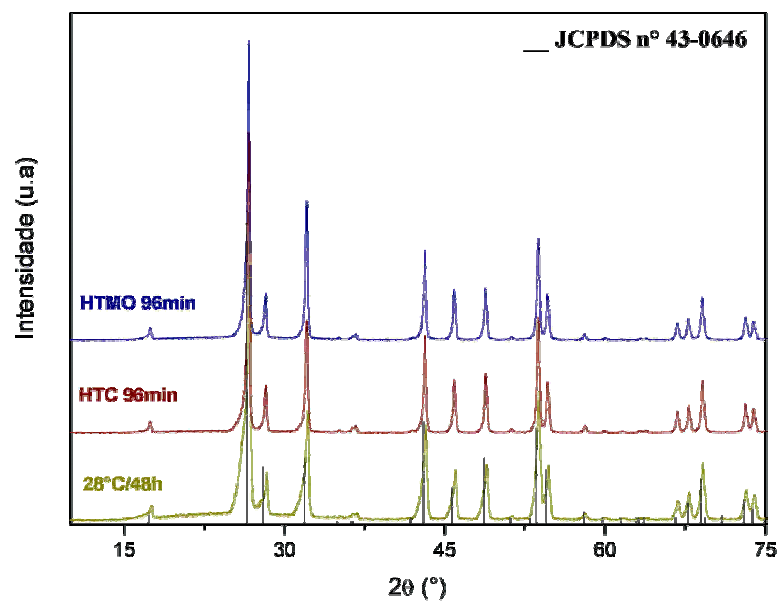


Figura 3.5 – Difratoograma dos pós de BaWO₄ obtidos a 140°C/96 minutos em 28°C/48 horas, hidrotermal convencional e em hidrotermal microondas.

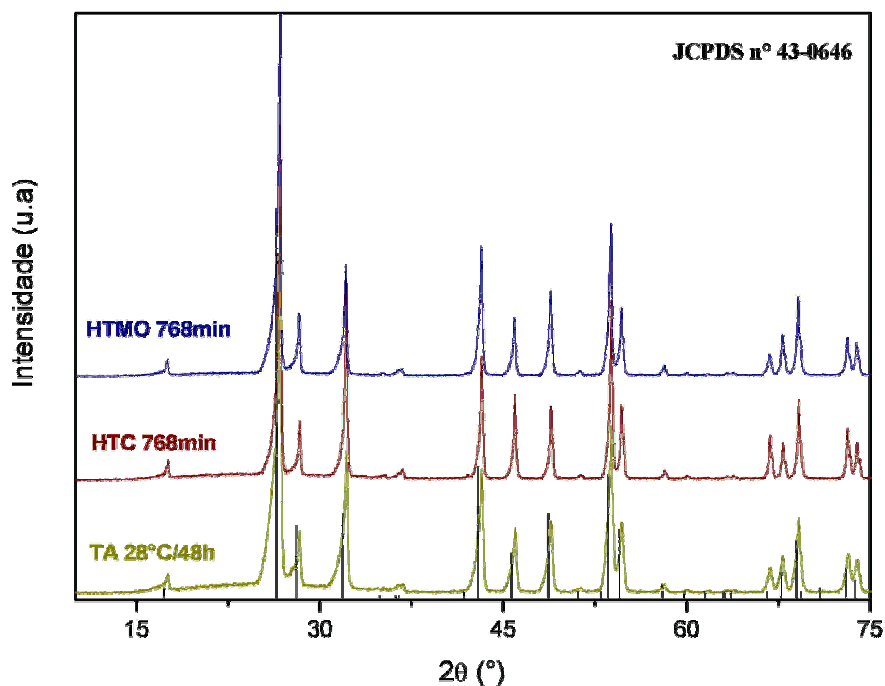


Figura 3.6 – Difratoograma dos pós de BaWO₄ obtidos a 140°C/768 minutos em hidrotermal convencional, hidrotermal microondas e em 28°C/48 horas.

Nessas três comparações é importante ressaltar novamente que não foi possível obter informações sobre as diferenças existentes nesses pós, pois as diferenças entre os difratogramas são praticamente imperceptíveis. Desta forma

pode-se concluir que há variações estruturais, analisando os difratogramas de raios-x que caracterizam as estruturas quanto sua periodicidade.

3.1.2 Espectroscopia Raman

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

De acordo com BASIEV et. Al. [16] a célula primitiva do cristal scheelita tem simetria C_{4h}^6 a temperatura ambiente e inclui duas unidades da fórmula AWO_4 . Uma peculiaridade da estrutura scheelita é o grupo iônico molecular $(WO_4)^{2-}$ com fortes ligações covalentes W-O. Devido à fraca interação entre o grupo iônico e o cátion A^{2+} os modos vibracionais no espectro Raman da estrutura scheelita podem ser divididos em grupos externos e internos. As vibrações internas ($\hat{\nu}_{int}$) correspondem as oscilações dentro do grupo molecular do $(WO_4)^{2-}$ com centro de massa imóvel enquanto as vibrações externas ($\hat{\nu}_{ext}$) ou fônons da rede, correspondem ao movimento do cátion e da rígida unidade molecular. Da análise do fator de grupo pode-se dividir em quatro modos internos denotados por $\hat{\nu}_1(A_1)$, $\hat{\nu}_2(E)$, $\hat{\nu}_3(F_2)$ e $\hat{\nu}_4(F_2)$, mais um modo de rotação livre $\hat{\nu}_{t.r}(F_1)$ e um modo de translação (F_2)

Cálculos da teoria de grupo, equação 1, mostram 26 diferentes vibrações:

$$\tilde{A} = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 3B_u + 5E_g + 5E_u \quad (3.1)$$

,onde as vibrações A_g , B_g e E_g são ativas no Raman, enquanto os modos excedentes $4A_u$ e $4E_u$ podem ser registradas somente no espectro de infravermelho. As três vibrações B_u são *modos silenciosos*. A equação 1 inclui as vibrações acústicas, uma A_u e outra E_u .

As figuras 3.7, 3.8 e 3.9 ilustram os espectros Raman obtidos para as amostras de BaWO₄ a temperatura ambiente, hidrotermal e hidrotermal assistido por microondas.

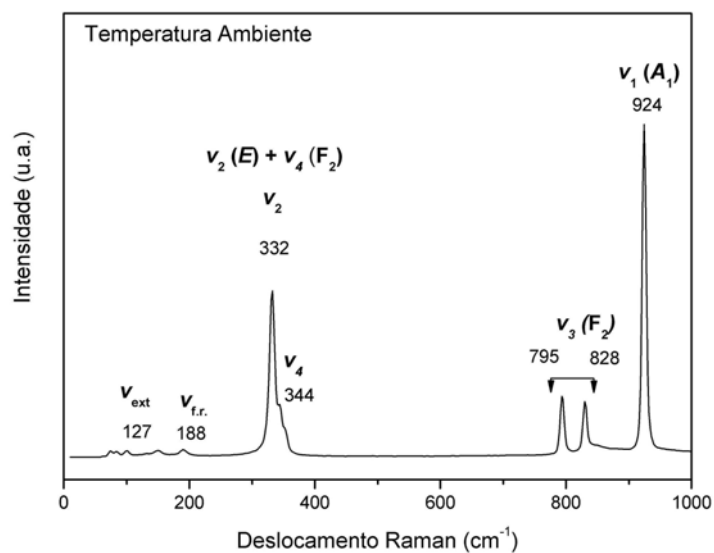


Figura 3.7 – Espectro Raman do pó de BaWO₄ obtido a temperatura ambiente por 48 horas.

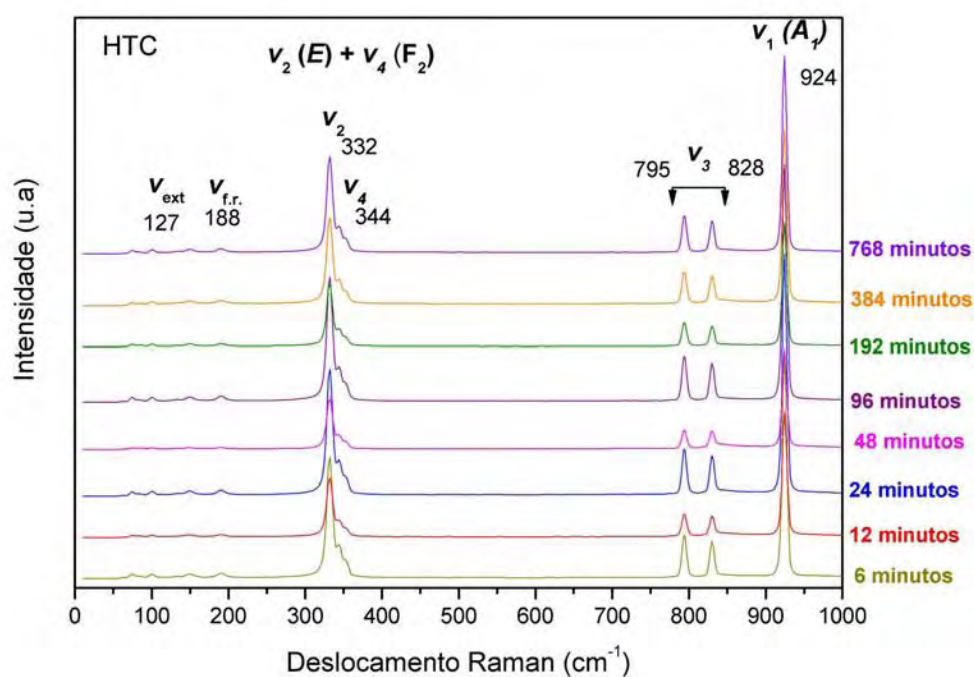


Figura 3.8 – Espectros Raman de BaWO₄ obtidos a 140°C por 6, 12, 24, 48, 96, 192, 384, 768 por processamento em hidrotermal convencional.

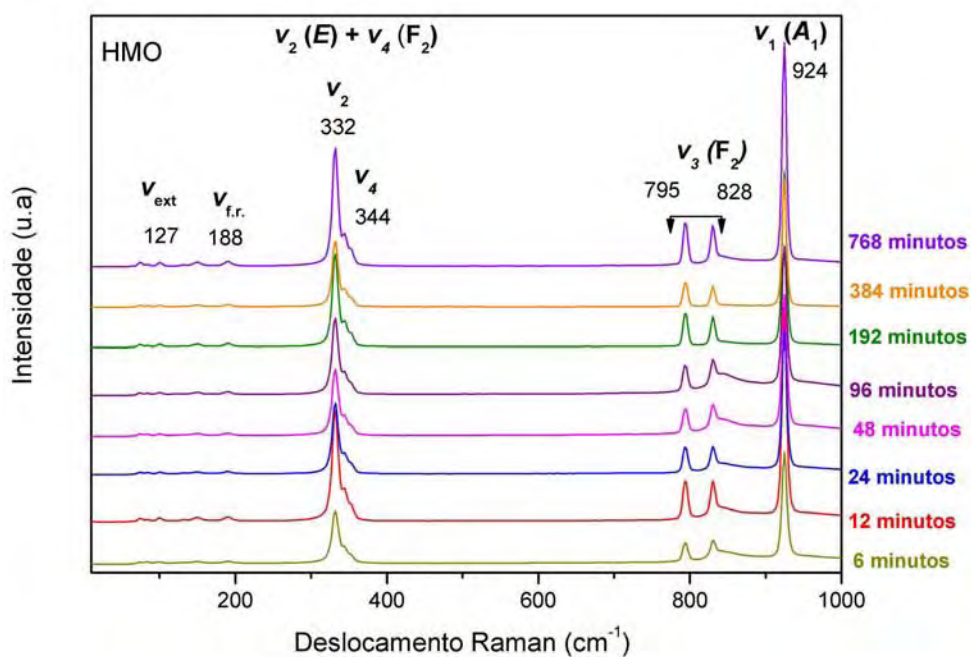


Figura 3.9 – Espectros Raman de BaWO₄ obtidos a 140°C por 6, 12, 24, 48, 96, 192, 384, 768 por processamento em hidrotermal assistido por microondas.

De acordo com estudos realizados por Pontes *et.al* [53], os modos vibracionais internos ativos no Raman para a simetria tetraédrica são $\tilde{A}_{Td}=A_1(\Gamma_1)+E(\Gamma_2)+F_2(\Gamma_3)+F_2(\Gamma_4)$, porém somente o modo vibracional $F_2(\Gamma_3, \Gamma_4)$ são ativos no infravermelho. Os resultados de Raman obtidos neste trabalho, para os modos vibracionais $F_2(\Gamma_3)$ estão localizados em 795 cm^{-1} e 828 cm^{-1} .

Comparando os dados obtidos com os da literatura [16], os espectros acima são semelhantes aos obtidos a $T = 330\text{K}$.

3.1.3 Espectroscopia no Infravermelho

As análises espectroscópicas na região do infravermelho, realizadas nos pós obtidos a temperatura ambiente, hidrotermal convencional e assistido por microondas para os tempos 6, 96, 768 minutos; revelou uma semelhança entre os espectros vibracionais, assim como as técnicas utilizadas anteriormente. A figura 3.15 ilustra a comparação entre os pós do sistema hidrotermal convencional nos tempos acima citados com o pó obtido a temperatura ambiente.

Segundo Pontes *et.al* [53] os modos vibracionais internos ativos no Raman para a simetria tetraédrica são $\tilde{A}_{Td} = A_1(\Gamma_1)+E(\Gamma_2)+F_2(\Gamma_3)+F_2(\Gamma_4)$, porém somente o modo vibracional $F_2(\Gamma_3, \Gamma_4)$ são ativos no infravermelho. De acordo com os resultados de Raman obtidos neste trabalho, os modos vibracionais $F_2(\Gamma_3)$ estão localizados em 790 cm^{-1} e 830 cm^{-1} . Nos resultados obtidos por infravermelho, estes modos vibracionais estão localizados em $806,79\text{ cm}^{-1}$ e $889,81\text{ cm}^{-1}$. De acordo com estudo realizado por Pontes *et.al* [53] estas faixas são os estiramentos vibracionais assimétricos para o modo $F_2(\Gamma_3)$ do BaWO_4 .

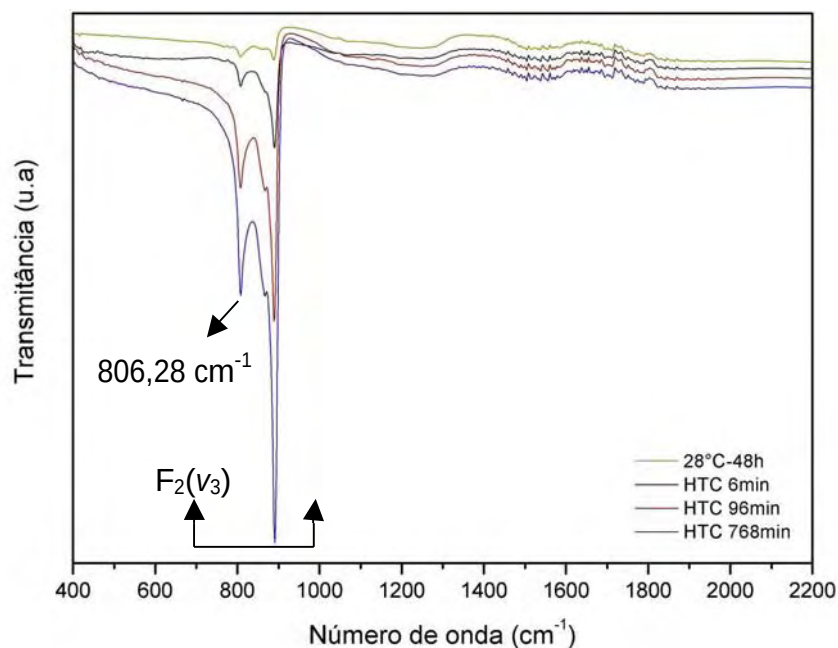


Figura 3.10 – Espectros de infravermelho dos pós obtidos em temperatura ambiente (28°C/48h) e hidrotermal convencional nos tempos de 6, 96 e 768 minutos.

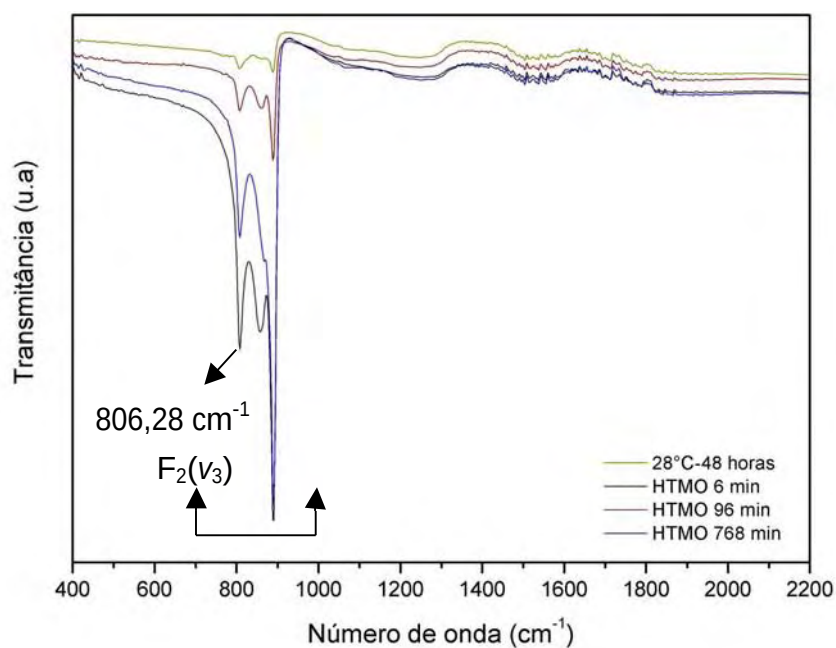


Figura 3.11 – Espectros de infravermelho dos pós obtidos em temperatura ambiente (28°C/48h) e hidrotermal assistido por microondas nos tempos de 6, 96 e 768 minutos.

Os resultados de espectrometria Raman e Infravermelho mostram que os dois métodos hidrotermal e hidrotermal assistido por microondas, que caracterizam a

organização dos clusters a curta distância, não mostram grandes variações estruturais. Desta forma, a Difração de Raios-x, Infravermelho e Raman não mostraram variações estruturais dos compostos obtidos em função do tempo de processamento.

3.1.4 Espectroscopia Ultravioleta e Visível

Os valores do “gap” ótico foram calculados experimentalmente extrapolando a região linear da curva, segundo o método de Wood e Tauc. De acordo com a literatura [55], o band gap teórico para o BaWO_4 é de 3,8 eV. Experimentalmente os valores obtidos estão acima dos valores encontrados na literatura, porém, as amostras processadas em hidrotérmal convencional e assistido por microondas têm comportamentos semelhantes.

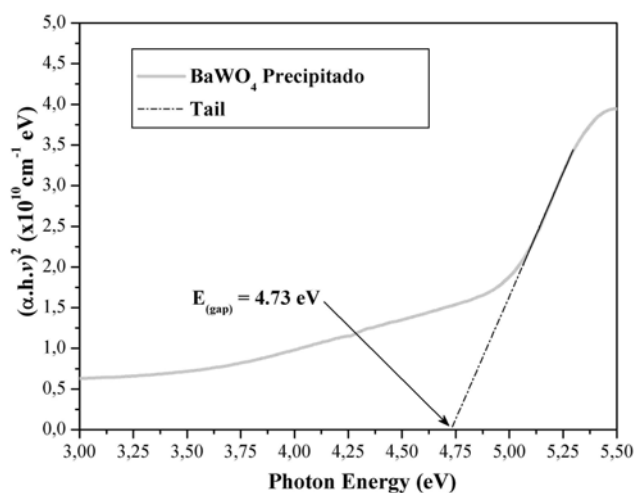


Figura 3.12 – Espectros de Absorbância do pó de BaWO_4 obtidos a 28°C/48 horas.

As figuras 3.12, 3.13 e 3.15 representam as amostras individualmente, indicando cada E_{gap} obtido para cada tipo de processamento. Porém, para cada tipo de processamento foram preparados os gráficos (figuras 3.15 e 3.16) com todos os E_{gap} obtidos.

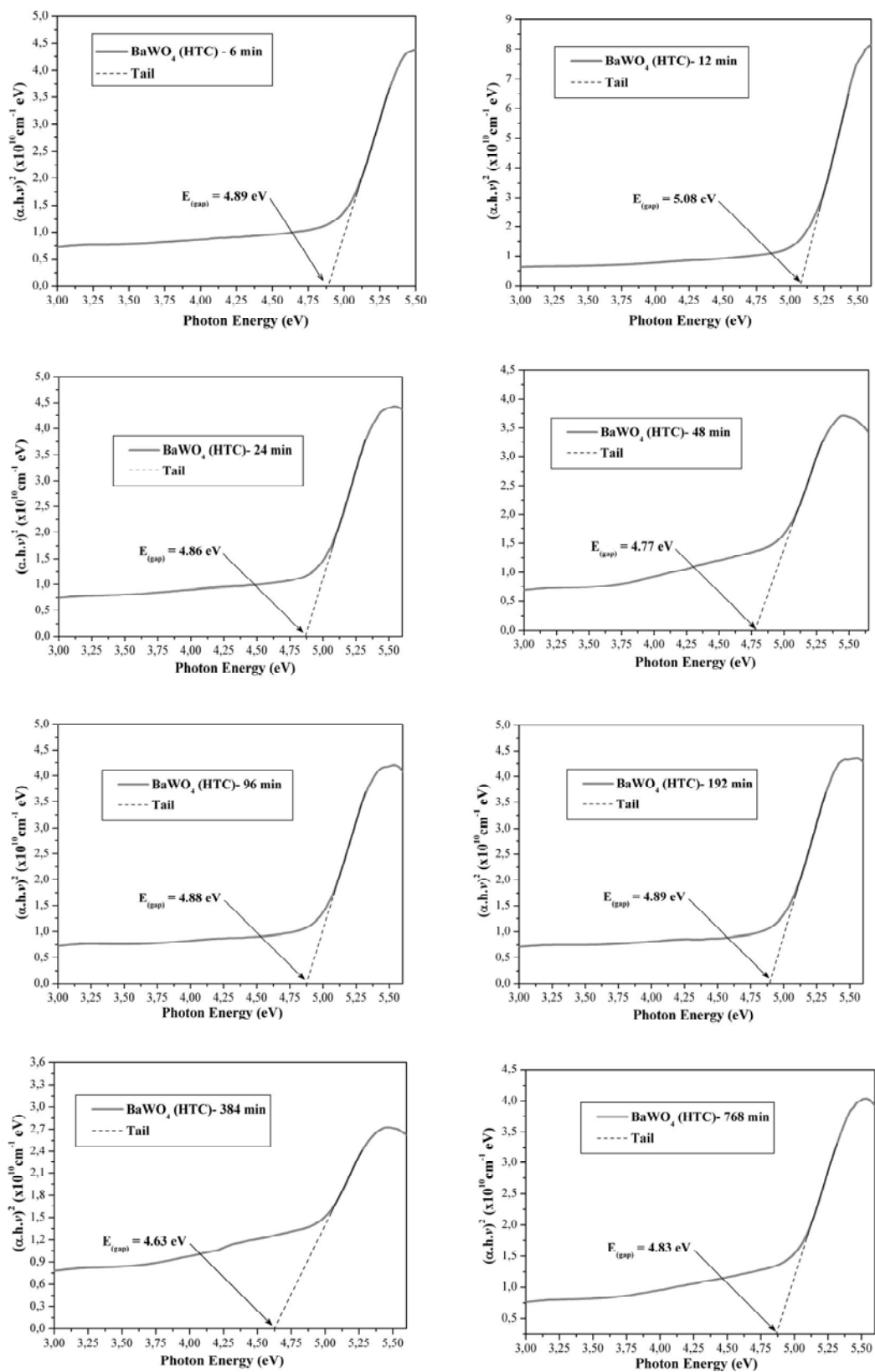


Figura 3.13 – Espectros de Absorção do pó de BaWO₄ obtidos em hidrotermal convencional em diferentes tempos.

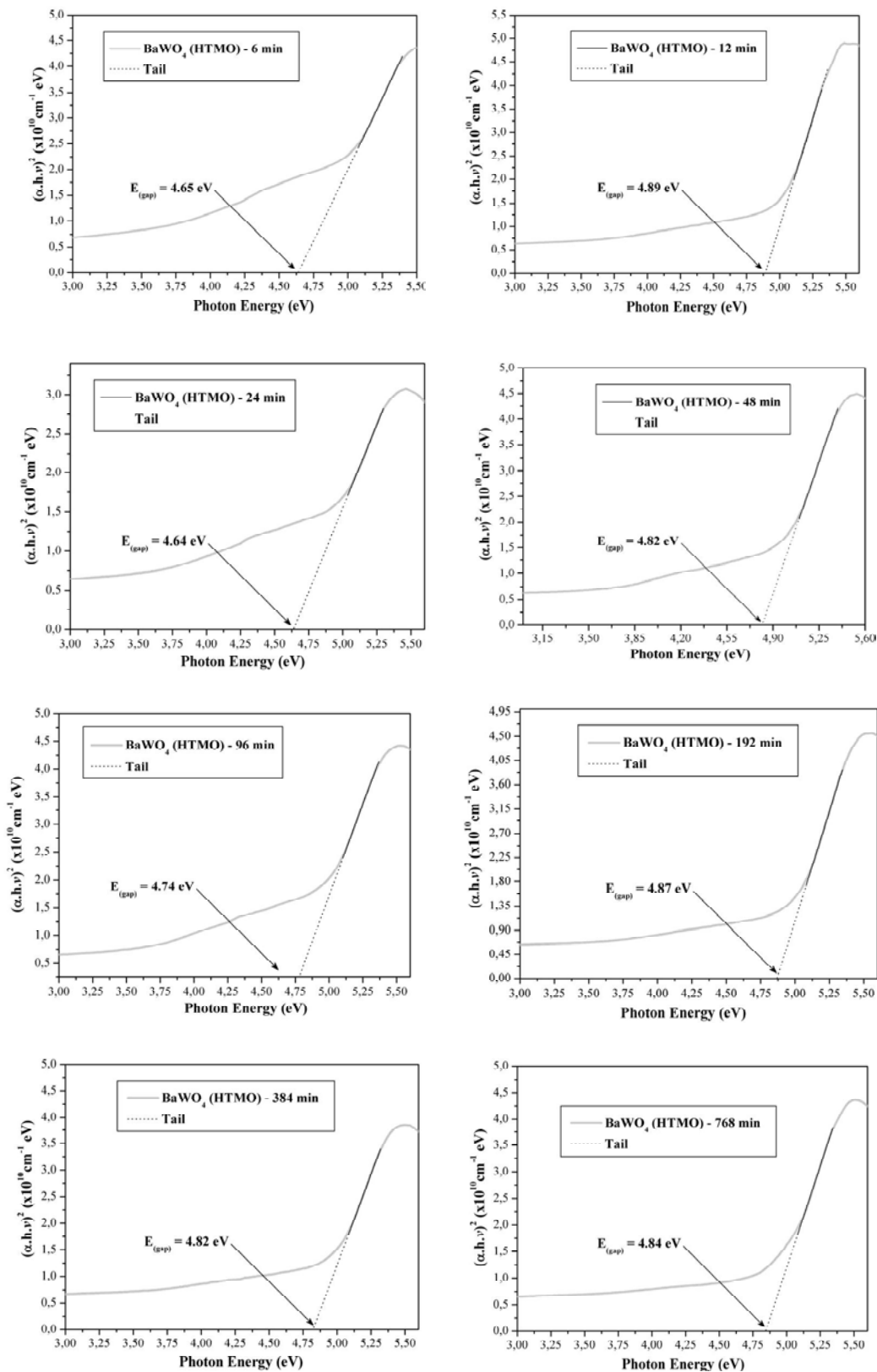


Figura 3.14 – Espectros de Absorbância do pó de BaWO₄ obtidos em hidrotermal assistido por microondas em diferentes tempos.

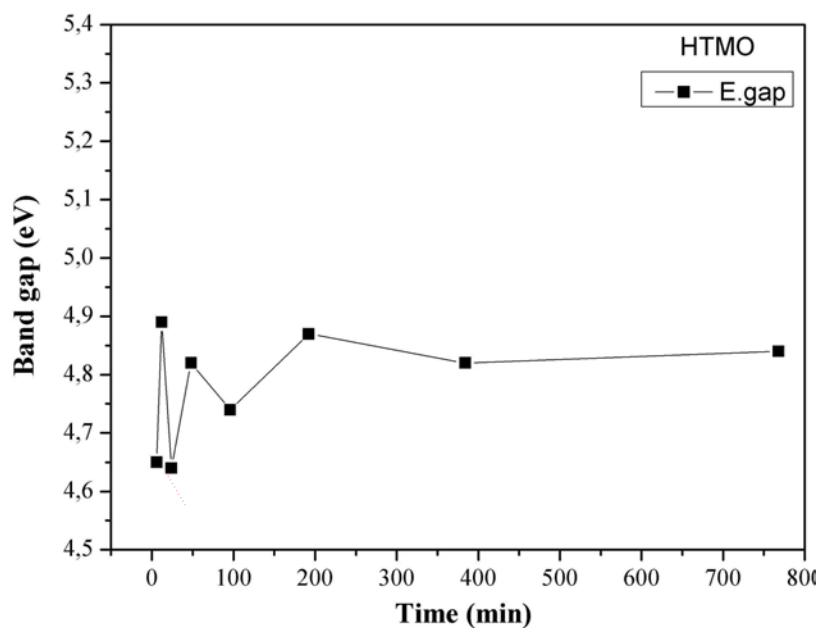


Figura 3.15 – E. Gap dos pós de BaWO_4 obtidos por processamento em hidrotermal microondas a 140°C por 6, 12, 24, 48, 96, 192, 384, 768 minutos.

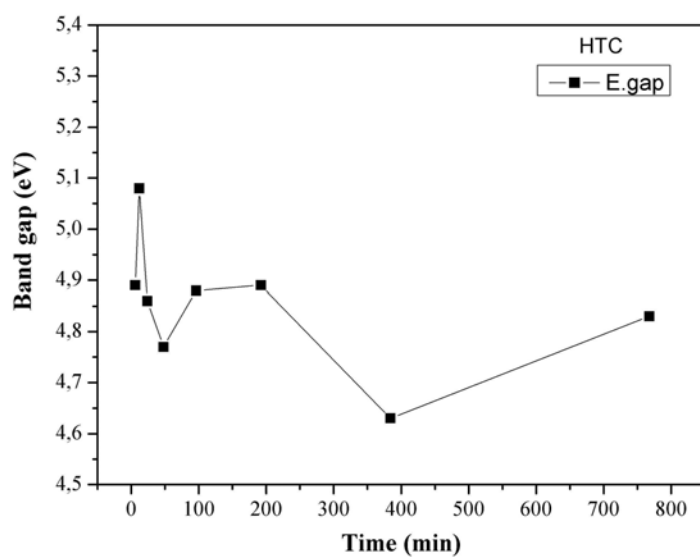


Figura 3.16 – E. Gap dos pós de BaWO_4 obtidos por processamento em hidrotermal convencional a 140°C por 6, 12, 24, 48, 96, 192, 384, 768 minutos.

Tanto para o material processado por hidrotermal convencional como para o material assistido por microondas (figura 3.15 e 3.16) observou-se que há uma diminuição de defeitos a partir do início do aquecimento (6 minutos). De acordo com o aumento do tempo de processamento o material que estava totalmente

desordenado passa a ter uma diminuição desses defeitos e o E_{gap} volta a diminuir. Em seguida, o E_{gap} aumenta novamente, o que indica que está havendo uma organização maior no material. Para essa relação de “defeitos - não defeitos” existe uma proporção ideal.

Analisando os espectros de U.V.vis. obtidos para todos os materiais não conseguimos identificar este ponto somente verificando seu E_{gap} , pois os valores estão muito próximos um dos outros, podendo estar na faixa de erro do equipamento.

3.1.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

As propriedades fotoluminescentes do material foram estudadas com o objetivo de identificar as diferenças estruturais existentes entre estes materiais. Estes estudos foram realizados utilizando o comprimento de onda de excitação de 488nm (2,54 eV) de um laser de argônio. Todas as amostras foram submetidas às análises, onde o principal interesse foi verificar a influência dos processamentos com seus respectivos tempos na estrutura do material e conseqüentemente nas suas propriedades fotoluminescentes.

Os espectros de emissão dos pós de BaWO_4 obtidos por hidrotermal e hidrotermal assistido por microondas a 140°C nos tempos de 6, 12, 24, 48, 96, 192, 384 e 768 minutos estão ilustrados na figura 3.17 e 3.18.

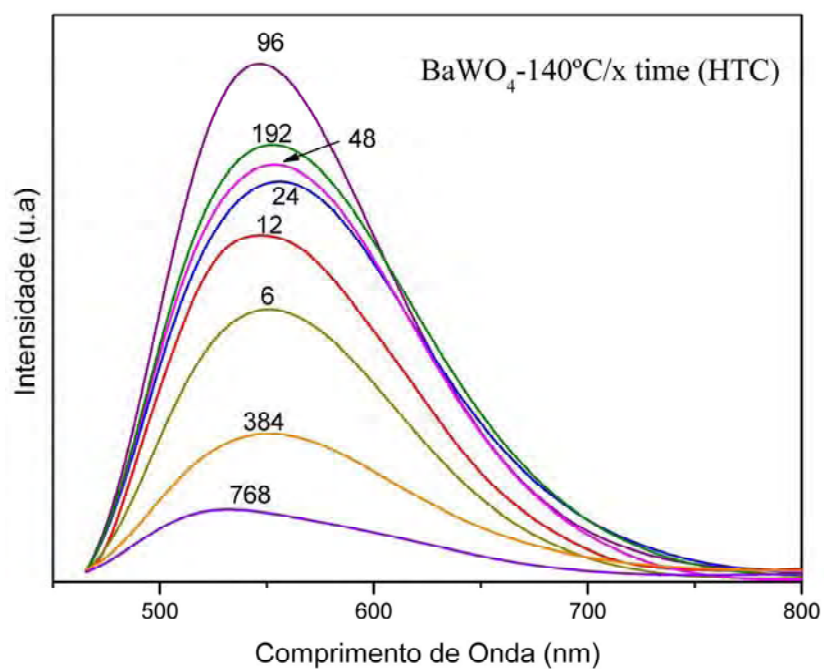


Figura 3.17 – Espectro de emissão fotoluminescentes ($\lambda = 488 \text{ nm}$) os pós de BaWO_4 obtidos por hidrotermal.

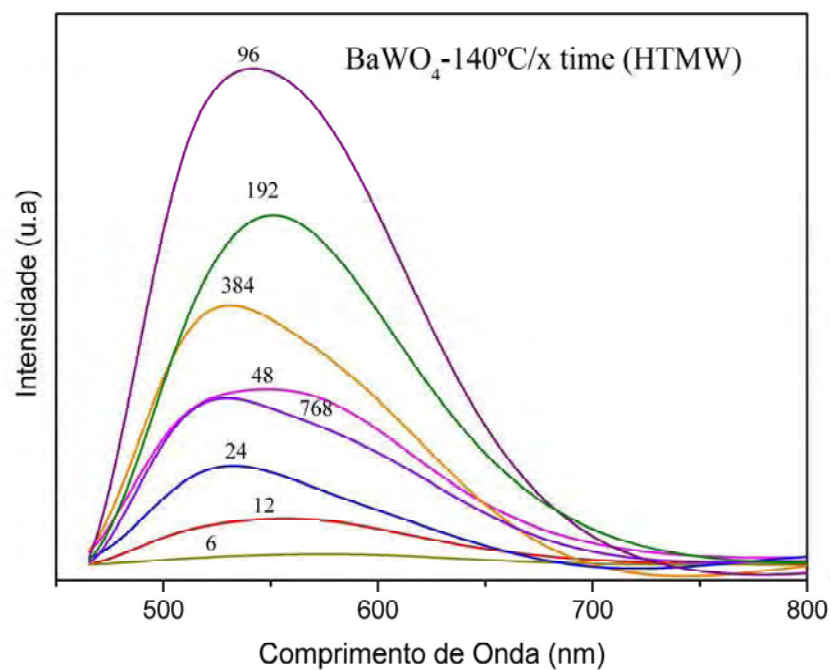


Figura 3.18 – Espectros de emissão fotoluminescentes ($\lambda = 488 \text{ nm}$) os pós de BaWO_4 obtidos por hidrotermal assistido por microondas.

Observando as figuras acima, verificou-se que a fotoluminescência em hidrotermal tem um crescimento quase que homogêneo enquanto a intensidade da emissão após o processamento de 96 minutos é abrupto. Em hidrotermal assistido por microondas percebe-se o contrário, enquanto o crescimento é abrupto de 48 minutos para 96 minutos de tratamento, a intensidade diminui mais homogeneamente.

Estas diferenças estão relacionadas aos defeitos existentes no material e com a técnica de fotoluminescência é possível identificar estas pequenas variações estruturais a curta e média distância.

Observando as figuras 3.17 e 3.18, verificou-se que a partir de 6 minutos de processamento o material tende a aumentar sua fotoluminescência até o máximo que está no tempo de 96 minutos de processamento. Em seguida, esta começa a diminuir, na mesma proporção de subida, sendo o tempo de 768 minutos o de mais baixa intensidade.

Uma explicação para estas ocorrências é o fato de que a fotoluminescência nos tungstatos é dada pela relação entre WO_3 - WO_4 . Se a proporção de WO_3 for muito maior que WO_4 ou vice-versa não existe o defeito de fotoluminescência, ou a sua intensidade é muito baixa. Uma analogia que pode ser feita é que quando o material se encontra com maior número de defeitos, este está na forma de $WO_3 \gg WO_4$. Quando o material se encontra com menor número de defeitos este tende a estar $WO_3 \ll WO_4$. Os valores intermediários a esta relação produzem medidas de melhor qualidade (intensidade). Desta forma é possível explicar o aumento da fotoluminescência até 96 minutos de processamento e em seguida sua diminuição. A relação passa de um estado desordenado até o ponto ótimo da

relação WO_3/WO_4 . Em seguida temos novamente um novo deslocamento nesta relação, o que diminui a fotoluminescência.

Fatores como intensidade muito superior dos materiais processados em 6 minutos por hidrotermal em relação aos processados por hidrotermal assistido por microondas, ou mesmo a não apresentação de fotoluminescência do material obtido a temperatura ambiente são estudos que serão realizados no decorrer do trabalho.

3.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura de alta definição (MEV-AR) foi realizada com o intuito de observar as variações morfológicas do material de acordo com a técnica de processamento e tempo. De acordo com Afanasiev [57], os cristais gerados na síntese de molibdatos e tungstatos têm a forma de octaedros, com suas bordas sextavadas.

Com as análises de MEV-AR realizadas nos pós de BaWO_4 foi possível verificar com perfeição a formação das estruturas citadas, tanto no material obtido a 28°C por 48 horas (figura 3.19 a e b) como nos processados por hidrotermal convencional e assistido por microondas nos tempos de 6, 96 e 768 minutos (figuras 3.20 - 3.25).

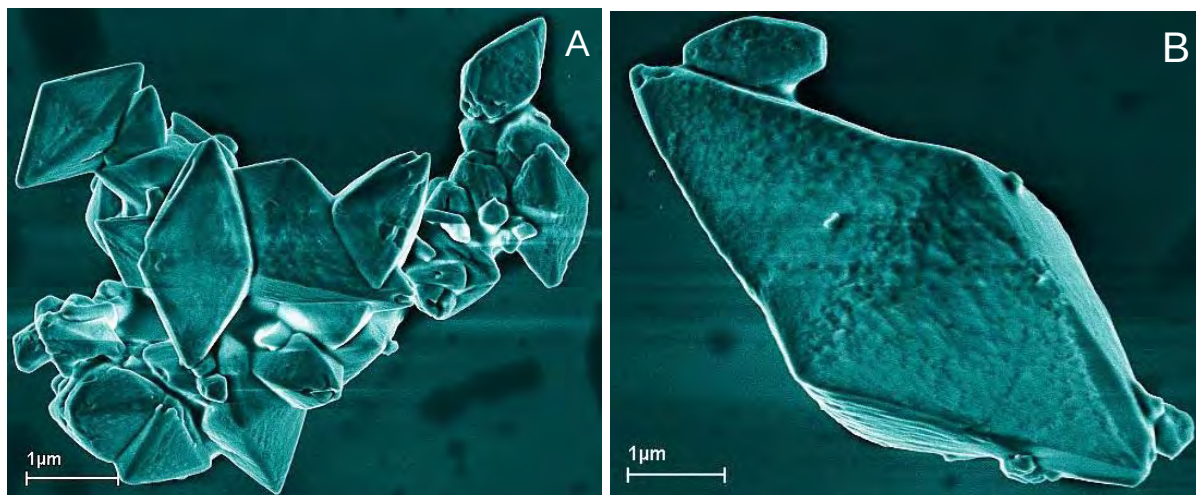


Figura 3.19 – Micrografia dos octaedros do material obtido a 28°C por 48 horas (A) Aglomerado de losangos com alguns em fase de formação (Ampliação de 28.000X); (B) Losango com as bordas no início da fase de sextavar (Ampliação de 33.000X).

Pela figura 3.19 pode-se observar que os octaedros não estão completamente formados, porém já existe indício da formação das mesmas estruturas sextavado encontradas na literatura [55].

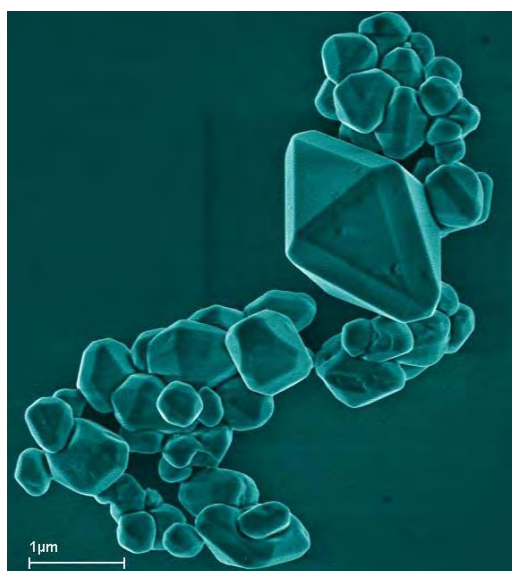


Figura 3.20 – Micrografia dos octaedros do material obtido em hidrotermal convencional à 140°C por 6 minutos.(Ampliação de 35.000X).

A partir do início dos processamentos (figura 3.20, 3.21 e 3.22) pode-se verificar que os octaedros formados estão com morfologias melhores e já

apresentam suas quinas sextavadas. Na figura 3.22 A, foi observado que dois octaedros estão em fase de coalescência na direção 001.

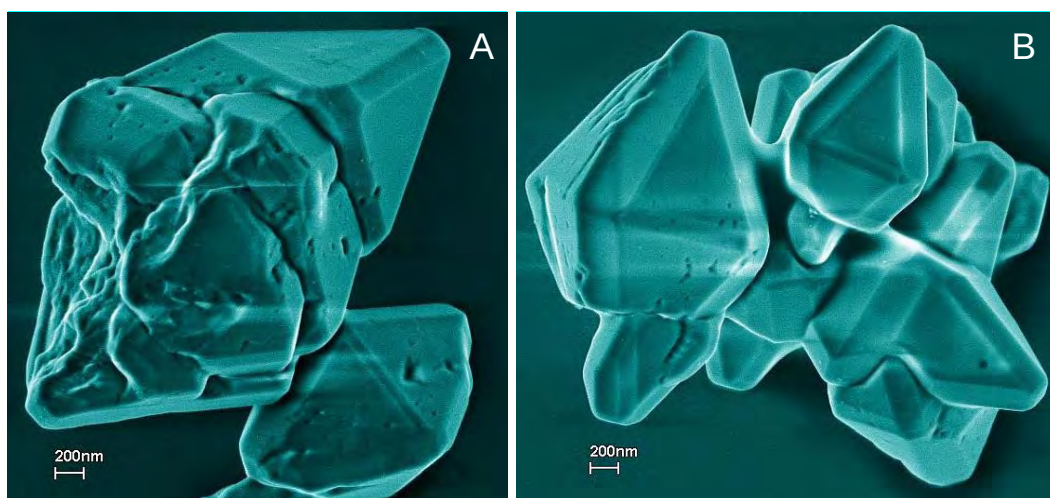


Figura 3.21 – Micrografia dos octaedros do material obtido em hidrotermal convencional à 140°C por 96 minutos (A) e (B) Ampliação de 50.000X).

A partir desta coalescências há indícios de que o produto final formado será um octaedro de proporção maior ou uma forma de agulha, como observado em outras micrografias como a 3.21, 3.22a, 3,23. Nestas observam-se que há formação de um octaedro de proporção maior devido às interações das partículas maiores com as partículas menores.

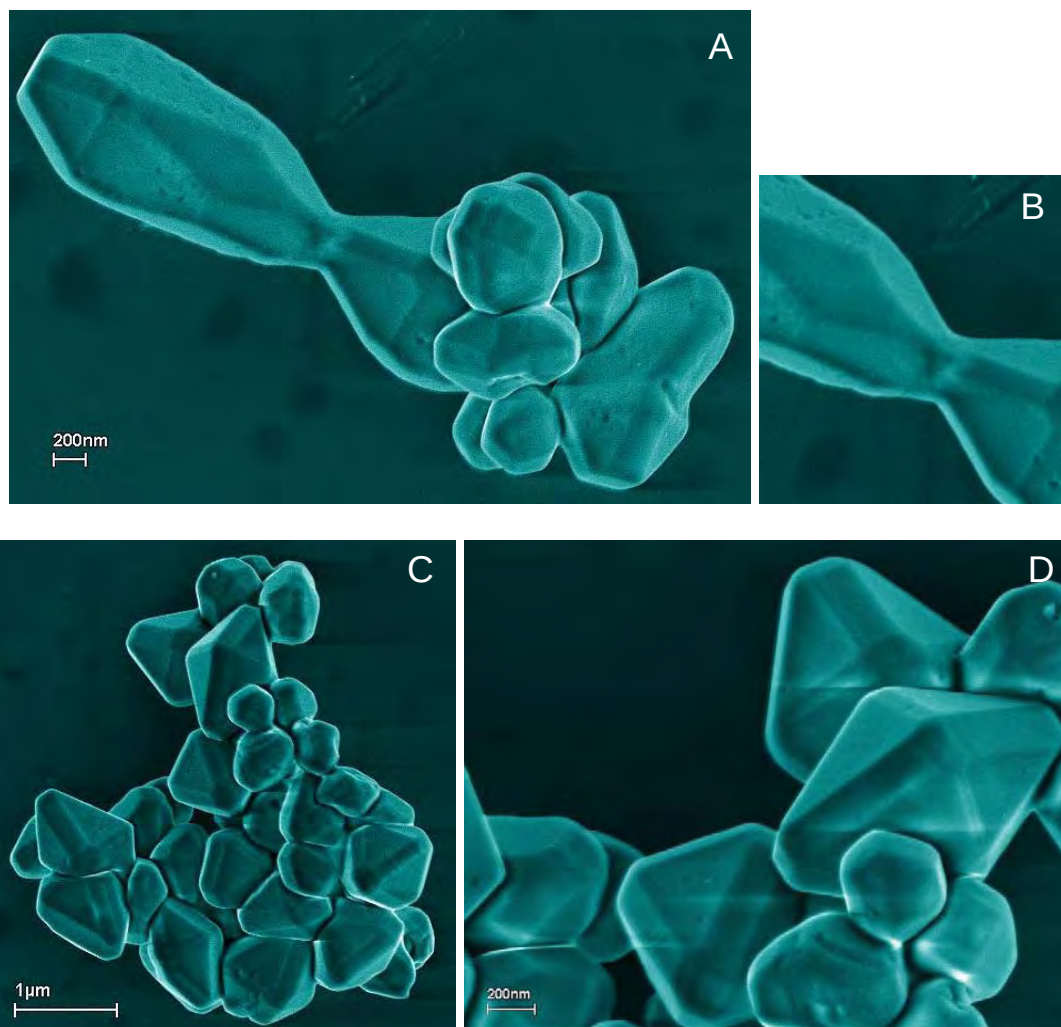


Figura 3.22 – Micrografia dos octaedros do material obtido em hidrotermal convencional à 140°C por 768 minutos (A) e (B) Ampliação de 50.000X, (C) 30.000X e (D) 92.000X.

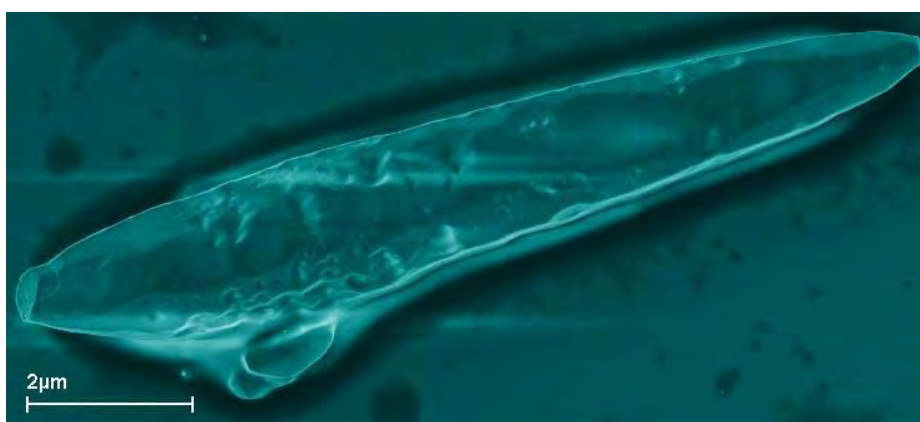


Figura 3.23 – Micrografia dos octaedros do material obtido em hidrotermal assistido por microondas à 140°C por 6 minutos. (Ampliação de 21.800X),

Para os processamentos realizados em hidrotermal de microondas, pode-se verificar um crescimento orientado no sentido 001 (figura 3,23 e 3.24). As micrografias indicam que o produto a ser formado por estas reações serão bastões ou agulhas. A figura 3.25 ilustra um modelo de octaedro com seus planos cristalográficos identificados e ao lado um dos octaedros obtidos neste trabalho.

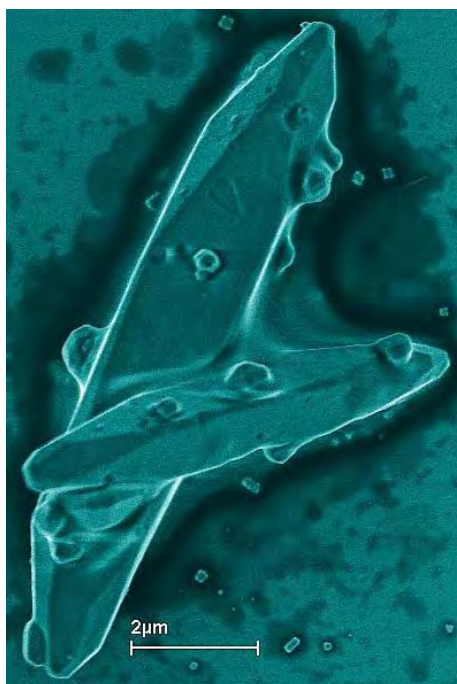


Figura 3.24 – Micrografia dos octaedros do material obtido em hidrotermal assistido por microondas à 140°C por 96 minutos. (Ampliação de 18.000X),

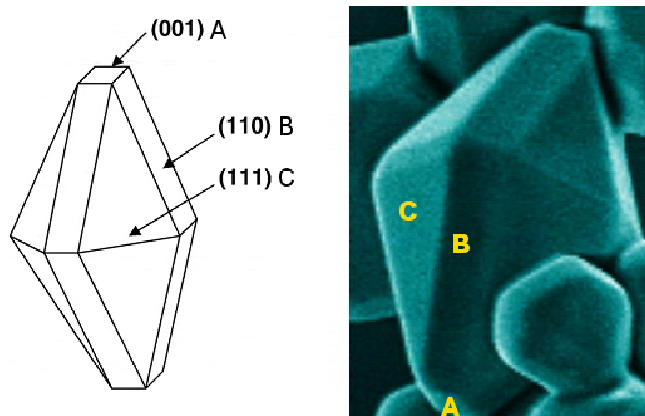


Figura 3.25 – Micrografia dos octaedros do material obtido em hidrotermal assistido por microondas à 140°C por 768 minutos. (Ampliação de 30.000X),

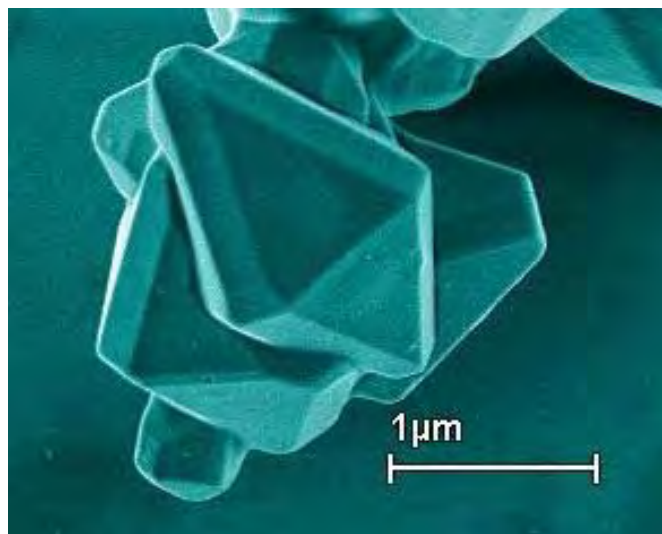


Figura 3.26 – Micrografia dos octaedros do material obtido em hidrotermal assistido por microondas à 140°C por 768 minutos. (Ampliação de 30.000X),

Capítulo 4

4. Conclusões

Neste trabalho obteve-se resultados inéditos na síntese e processamento de BaWO_4 , por intermédio dos métodos hidrotermal e hidrotermal assistido por microondas.

Os resultados de difração de raios-X mostram que o BaWO_4 é organizado a longa distância, isto é, um sistema periódico cristalino. Por outro lado, a espectroscopia Raman e infravermelho também mostram que os clusters de WO_4 e BaO_8 são organizados, ou seja, existe uma forte organização a curta distância.

Os dados de fotoluminescência para os pós obtidos pelos dois métodos mostram que existe uma desordem intrínseca que varia em função do tempo. Desta forma, a técnica de fotoluminescência pode ser utilizada para mostrar o crescimento e organização de pós cerâmicos obtidos por intermédio de processos hidrotermais. Além do mais, a fotoluminescência mostra que existe, principalmente à média distância, diferentes interações entre os clusters que constituem a estrutura do material.

Capítulo 5

5. Referências Bibliográficas

- 1- Avallaneda, C.O.; Bulhões, L.O.S. Solid State Ionics. Amsterdam, v.165, n.1-4, p.117-121, Dec, 2003.
- 2- Blasse, G. Journal of Luminescence, Amsterdam. V.72 -74, p.129-134, Jun, 1997.
- 3- Blasse, G.; Grabmaier, B.C. Luminescent Materials. New York: Springer-Verlag Telos, p 232, Set, 1994.
- 4- Maurera, M.A.M.A.; Souza, G.; Soledade, L.E.B.; Pontes, F.M.; Longo, E.; Leite, E.R.; Varela, J.A. Materials Letters, Amsterdam, v.58, n.5, p.727-732, Fev, 2004.
- 5- Godinho, M.J.; Gonçalves, R.F., Santos, L.P.S.; Varela, J.A.; Longo. E.; Leite, E.R. Materials Letters, Amsterdam, v.31, p.1904-1907, Abr, 2007.
- 6- Jong Won, Y.; Ryu, J.H.; Shim, K.B. Materials Science and Engineering: B, Lauzanne, v.127, n.2-3, p. 154-158, Fev, 2006.
- 7- Mikhaïlik, V.B.; Kraus, H.; Miller, G.; Mykhaylyk, M.S.; Wahl, D. Journal of Applied Physics, New York, v.97, n.8, p.537-539, Abr, 2005.
- 8- Kuzmin, A.; Purans, J. Radiation Measurements, Oxford, v.33,n. 5, p.583-586, Out, 2001.
- 9- Pazzi, G.P.; Fabeni, P.; Nikl, M.; Bohacek, P.; Mihokova, E. Journal of Luminescence, Amsterdam, v.102-103, p.791-796, Mai, 2003.
- 10- Zhang, Y.; Holzwarth, N.A.W.; Williams, R.T. Physical Review B, College Park, v.57, n.20, p.12738-12750, Mai, 1998
- 11- Grasser, R.; Pitt, E.; Scharmann, A.; Zimmerer, G. Physics Status Solid B, Berlim, v.69, p.359-368, Mai, 1975.
- 12- Blasse, G.; Wiegel, M. Journal of Alloys and Compounds, Lausanne, v.244, n.2, p.342-344, Jul, 1995.

- 13- Gumbs, G.; Glasser, M.L. Physical Review B, College Park, v.37, n.2, p.1391-1394, Jan, 1988.
- 14- Barendswaard, W.; van der Waals, J. H. Molecular Physics, Abingdon, v.59, n.2-10, p. 337- 353, Out 1986.
- 15 - Sarantopoulou, E.; Raptis, C.; Ves, S.; Chistofilos, D.; Kourouklis, G.A. Journal of Physics Condensed Materials. Bristol, v.14, n.39, p 8925-8938, Out, 2002.
- 16 - Christofilos, D.; Kourouklis, G.A.; Ves, S. Journal Physics Chemical Solid, Kidlington, v.56, n.8, p.1125-1129, Ago, 1995.
- 17- Basiev, T.T.; Sobol, A.A.; Vokorongo, Y.K.; Zvere, P.G. Optical Materials, Amsterdam, v.15, n.3, p.205-216, Dec, 2000.
- 18 - Basiev, T.T.; Sobol, A.A.; Zverev, P.G.; Ivleva, L.I.; Osiko, V.V.; Powell, R.C. Optical Materials, Amsterdam, v.11, n.4, p.307-314, Mar, 1999.
- 19- Hazen, R.M.; Finger, L.W.; Mariathasan, J.W.E. J. Journal Physics Chemistry Solids, Kidlington, v.46, n.2, p.253-263, Jul1985.
- 20 - Young, A.P.; Schwartz, C.M. Science. New York, v.141, n.3578, p.348-349, Jul, 1963.
- 21 - Sleight, A.W. Acta Crystallography, Copenhagen, v.28, n.10, p.2899-2892, Out 1972.
- 22- Ribeiro, C.T.M. Propriedades Ópticas e Estruturais de Fibras Óxidas Cristalinas dopadas com Eu^{+3} . 2000. 134f. Tese (Doutorado em Física)– Departamento de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- 23- Paiva, C.S., Aplicações do Método Rietveld. 1994. 45f. Universidade Estadual Paulista, Araraquara, São Paulo, 1994.
- 24- RIETVELD, H.M. Journal of Applied Crystallography, v.2, p.65-71, 1969.
- 25- Silva, I. F. Espectroscopia de Fotoluminescência. Campinas. Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/Pl.pdf>>. Acesso em 10/12/2007.

- 26- Soledade, L.E.B., Fotoluminescência de SrTiO_3 , Dopado com Al, Y, Cr, V e Nb. 2003. 140f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
- 27- Picon, F.C. Preparação de pós Cerâmicos com Propriedades Luminescentes. 2005, 57f. Dissertação (Mestrado em química)- Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
- 28- Fotoluminescência e Fosforescência. Physicsact, São Paulo. Disponível em: <<http://physicsact.wordpress.com/2008/01/02/luminescencia-e-fosforescencia/>>. Acesso em 10/12/2007.
- 29- Sen, A.; Pramanik, P. Journal European Ceramic Society A. Kidlington. v.21, n.6, p.745-750, Jun, 2001.
- 30- Groerer, T.H. In: MEYERS, R.A. (Ed.). Encyclopedia of analytical chemistry. Chichester. New York, John Wiley & Sons, 2000. v.1, cap.2, p.9209-9231.
- 31- Skoog, D.A.; Leary, J.J. Principles of Instrumental Analysis. Saunders College Publishing, 1992. 836 p. 4th ed. Orlando:
- 32- Sala, O. Fundamentos da Espectroscopia Raman. 1996, 223f. Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 1996.
- 33- Luminescência. Intra Vila, São Paulo. Disponível em: http://intra.vila.com.br/revista2003/dani_paty/luminescencia.html. Acesso em 11/12/2007.
- 34- Nome do Artigo. Directlight, Campinas. Disponível em <http://www.directlight.com.br>. Acesso em 11/12/2007.
- 35- Campos, A.B. Preparação e Caracterização de Pós Cerâmicos de $\text{Ca}(\text{Mo,W})\text{O}_4$ Obtidos Pelo Método dos Precursores Poliméricos. 2007. 122f. Tese (Doutorado em Química)- Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
- 36- Albarici, V. C. Síntese e Caracterização de Nanoilhas Ferroelétricas. 2007, 104f. Tese (Doutorado em Química)- Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- 37- West, A.R. Solid State Chemistry and its Applications. New York: John Wiley & Sons, 1989.

- 38- Moura, M.R.; Guedes, I.; Grimsditch, M.; Loong, C.K. *Journal of Applied Physics*, New York. v.95, n.3, p.1148-1151, Fev, 2004.
- 39- Tsaryuk, V.I.; Zolin, V.F. *Spectrochimica Acta Part A*, Kidlington. v.57, n.2, p.355-359, Fev, 2001.
- 40- Liegeois-Duyckaerts, M.; Tarte, P. *Spectrochimica Acta Part A*, Kidlington. v.28A, n.11., p.2037-2051, Fev, 1972.
- 41- Hardcastle, F.D.; Wachs, I.E. *Journal of Ramans Spectroscopy*. England. v.26, n.6, p.397-405, Jun, 1995.
- 42- Kanamori, H.; Hayashi, S.; Ikeda, Y. *Journal of the Physical Society of Japan*, Tóquio. v.36, n.2, p.512-515, 1994.
- 43- Nakamura, K.; Fujitsuka, M.; Kitajima, M. *Physical Review B*, College Park. v.42, n.17, p.12260-12263, Jun. 1990.
- 44- Nakamiri, H.; Havashi, S.; Ikeda, Y. *Journal of the Physical Society of Japan*, Japão, v.36, n.2, p.512-513, 1974.
- 46- Urbac, F. *Physical Review*, v.92, p.1324-1330, 1953.
- 47- Lucena, P.R.; Pontes, F.M.; Pinheiro, C.D *Cerâmica*. São Paulo. v.50, n.314, p.138-144, Jul, 2004.
- 48- Rangappa, D.; Fujiwara, T.; Yoshimura, M. *Solid States Science*, Amsterdam. v.8, p.1074-1078, Set, 2006.
- 49- Liu, Y.; Chu, Y. *Materials Chemistry and Physics*. Lausanne. v.92, p.59-63, Jul, 2005.
- 50- Xie, B.; Wu, Y.; Jiang, Y.; Li, F.; Wu, J.; Yuan, S.; Yu, W.; Qian, Y. *Jornal of Crystal Growth*. Amsterdam. v.235. p.283-286, Fev, 2002.
- 51- Marand, E. Baker, K. R.; Garybeal, J. D. *Macromolecules*. Balcksburg v.25, p.2243, Abr, 1992
- 52- Janney, M. A.; Calhon, C. L.; Kimrey, H. D., *Journal of American Ceramic Society*, Westerville, p.311, 1991.

53- Rao, K.J.; Vaidhyanathan, B.; Ganguli, M.; Ramakrishnan, A. Chemistry of Materials. Washington, v.11. p.882-895, Abr, 1999.

54- Wood, D.L.; Tauc, J. Physical Review B, v.5, n.8, p.3144-3151, 1972

55- Pontes, F.M.; Maurera, M.A.M.A.; Souza, A.G.; Longo, E.; Leite, E.R.; Magnani, R.; Machado, M.A.C.; Pizani, P.S.; Varela, J.A. Journal of the European Ceramic Society. Kidlington. v.23, p.3001-3007, Dez, 2003.

56- Maurera, M.A.M.A. Preparação de tungstatos cerâmicos do tipo scheelita com propriedades luminescentes. 2002, 123f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais)- Departamento de Engenharia de Materiais e Metalurgia, Universidade Federal do rio Grande do Norte, Natal, 2002.

57- Afanasiev, P. Materials Letters. Amsterdam, v 61. p 4622-4626, Set, 2007.