

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
INSTITUTO DE QUIMICA

Douglas Philip Martinez Saraiva

Propriedades estruturais e
espectroscópicas de WO_3 e $\text{WO}_3:\text{Eu}^{3+}$

ARARAQUARA
2015

Douglas Philip Martinez Saraiva

Propriedades estruturais e
espectroscópicas de WO_3 e $\text{WO}_3:\text{Eu}^{3+}$

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

ARARAQUARA

2015

DEDICATORIA

Dedico este trabalho a minha mãe por ter me criado, me amado e me ajudado sempre que eu mais precisei. Ao meu irmão que sempre serviu de inspiração, a minha irmã Thais que sempre me apoiou e sempre me ajudou a medida do possível e a minha pequena irmã Anne que traz alegria sempre que a vejo.

Dedico também ao meu pai, que me criou durante a infância, me ajudou a me desenvolver como pessoa e me fez amar a ciência como um todo.

Dedico este trabalho a meus sobrinhos, Ingrid e João Pedro, duas lindas pestes que eu amo muito e espero que um dia façam suas próprias dedicatórias de seus trabalhos de conclusão de curso.

Dedico ao meu padrasto, que tem servido como um pai durante todos esses anos, e a minha madrasta que tem sido uma mãe, para mim e para meu irmão.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente ao meu pai e minha mãe, pois sem eles eu não estaria aqui.

Gostaria de agradecer, a todos os professores que me ajudaram nesta longa jornada da graduação. Em especial gostaria de agradecer as professoras Dr^a. Maria Helena Sebastiana Sahão Bizelli e Dr^a Hebe de las Mercedes Villullas e aos professores, Dr. José Anchieta Gomes Neto, Dr. Humberto Márcio Santos Milagre e Rodrigo Fernando Costa Marques pois sem estes eu não teria me apaixonado por todas as áreas da química.

Gostaria de agradecer a minha mãe e meu pai científicos Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim, e Prof^a. Dr^a. Marian Rosaly Davolos, que sempre me ajudaram, mesmo quando eu não sabia que precisava. Desde as difíceis aulas de simetria molecular e teoria de grupo, até a discussão de resultados ainda mais complexos.

Gostaria de agradecer a meus amigos, Samir Prioto Tayar, Rodrigo Cesar Costa, Renan Diego Zanetti, Weslei Bruno Botero, Naira Buzzo Anhessine, Luís Felipe Bricks Bim, dentre muitos outros que devo ter esquecido por terem me ajudado tanto durante a graduação, sem eles eu provavelmente não terminaria essa difícil tarefa.

Gostaria de agradecer ao Dr. Sergio Luis Scarpari por ter me ajudado com todas quase todas as medidas que realizei. Assim como gostaria de agradece-lo pelas medidas que este realizou por mim.

Gostaria de agradecer a Dr^a Danúbia Cristina Gava e ao Dr. Ricardo José Giagio pelas medidas que por mim realizaram, que me ajudaram a desvendar alguns dos muitos mistérios enfrentados.

“For my kind, the true question is: what is worth fighting for?”

-Chen Stormstout-

RESUMO

Utilizados como catalisadores, tanto na degradação de moléculas orgânicas quanto inorgânicas, como aditivos em catalisadores, como filmes eletrocromicos, em janelas e telas inteligentes, dentre outras muitas aplicações o trióxido de tungstênio tem sido estudado extensivamente nas últimas décadas, no entanto pouco foi estudado sobre a luminescência deste. Estudando-se as condições ótimas de preparo do óxido de tungstênio(VI) foram preparadas amostras por precipitação em meio ácido, tratando-as térmica e hidro termicamente utilizando como precursores ácido nítrico e tungstato de sódio. Variou-se a concentração de ácido nítrico, a metodologia, o tempo de tratamento térmico e as temperaturas dos tratamentos térmico e hidrotérmico. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR) e espectroscopia vibracional de espalhamento Raman (RSS), difração de raios X (XRD), reflectância difusa (DRS), espectroscopia de fotoluminescência com excitação na região do ultravioleta visível (PLS) e espectroscopia de fotoluminescência com excitação por raios X (XEOL). Pelo método hidrotérmico foi possível obter as fases mono e dihidratada do trióxido de tungstênio, enquanto com a utilização de tratamentos térmicos foi possível obter a forma anidra do trióxido e do dióxido de tungstênio, além de formas não estequiométricas. Dentre as variáveis experimentais exploradas, a concentração de ácido nítrico tem a capacidade de determinar a fase predominante, assim como a temperatura de tratamento tem efeito significativo na hidratação da fase formada, onde para temperaturas mais amenas de tratamento hidrotérmico tem-se a formação das fases dihidratada e com o aumento de temperatura essa segunda água é gradualmente perdida. Já para os tratamentos térmicos a variação de temperatura leva a transformação da fase 1/3 hidratada para a fase anidra, dependendo da atmosfera e da temperatura de tratamento. Tentativas de inserção de íons európio trivalentes na matriz e nos interstícios não foram bem sucedidas, assim a fotoluminescência por excitação na região do ultra violeta visível e por raios X foram, de baixa intensidade, ocorrendo devido a níveis localizados na região da banda proibida devido a vacâncias de oxigênio e a presença de tungstênio (V), quando com excitados na região no ultravioleta-visível e nulas quando excitados com raios X.

Palavras Chave: Trióxido de tungstênio. Síntese hidrotérmica. Tratamento térmico. Espectroscopia. Luminescência.

ABSTRACT

Used as catalysts even in organic and inorganic molecules, as additives on catalysts, electrochromic films on smart windows the tungsten trioxide have been largely studied on the last decades, but there is just a few about its luminescence. Using as precursors nitric acid and sodium tungstate the tungsten trioxide were been prepared thru wet process then treating on thermic and hydrothermal treatments. Where been evaluated the effects of methodology, nitric acid concentration, duration and temperature of treatments. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman scattering spectroscopy (RSS), Fourier transformed infrared spectroscopy, photoluminescence spectroscopy (PLS) and X-ray excited optical luminescence (XEOL). Hydrated phases of tungsten trioxide were obtained through hydrothermal treatments and the non-hydrated phases occur with thermic treatments. The acid concentration has the ability to determine the major phase formed as well the temperature determine the hydration of the product. With lower temperatures dihydrate phase were preferable formed and with the rise of temperature, the water molecules were lost up to the fractionary hydration and then the non-hydrated phase with higher temperatures depending on the atmosphere used on the thermal treatment. Doping the system with europium ions even substituting tungsten or in the interstices of the matrix were not been successful, as well the XEOL spectroscopy intensity were null and quite low for ultraviolet and visible excitation photoluminescence because of oxygen defect levels localized into the prohibited band.

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 9 |
| 1.1 | Cintiladores derivados de tungstênio | 10 |
| 2 | OBJETIVOS | 12 |
| 3.1 | Reagentes | 13 |
| 3.2 | Instrumentação | 13 |
| 3.2.1 | Difração de raios X (DRX) | 13 |
| 3.2.2 | Espectroscopias vibracionais de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman | 14 |
| 3.2.3 | Reflectância difusa na região do ultravioleta-visível | 14 |
| 3.2.4 | Espectroscopia de fotoluminescência com excitação na região do ultravioleta visível | 15 |
| 3.2.5 | Espectroscopia de fotoluminescência com excitação por raios X | 16 |
| 4 | MÉTODOS | 17 |
| 4.1 | Precipitação ácida e tratamento térmico | 17 |
| 4.1.1 | Método não escalonado | 17 |
| 4.1.2 | Método escalonado | 17 |
| 4.2 | Precipitação ácida e tratamento hidrotérmico | 18 |
| 4.3 | Teste indicativo para presença de nitrato | 18 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 20 |
| 5.1 | Testes qualitativos | 20 |
| 5.1.1 | Proporção ácido nítrico: tungstato de sódio | 20 |
| 5.1.2 | Efeito da diluição mútua de ácido nítrico e tungstato de sódio | 21 |
| 5.2 | Precipitação ácida e tratamento térmico | 21 |
| 5.2.1 | Estudo das variáveis de síntese | 22 |
| 5.2.3 | Efeito da proporção ácido: tungstato | 25 |
| 5.2.4 | Efeito da temperatura e tempo de tratamento térmico | 33 |

| | |
|---|-----------|
| 5.2.5 Efeito da atmosfera de tratamento térmico..... | 39 |
| 5.3 Método da síntese hidrotérmica | 47 |
| 5.3.1 Estudo das variáveis | 47 |
| 5.3.2 Metodologia..... | 48 |
| 5.3.3 Concentração de ácido..... | 56 |
| 5.3.4 Temperatura de tratamento hidrotérmico | 61 |
| 5.3.5 Efeito da utilização de aditivos | 69 |
| 5.4 Estudo dos óxidos não estequiométricos. | 72 |
| 6 CONCLUSÃO | 78 |
| REFERÊNCIAS..... | 79 |

1 INTRODUÇÃO

Desde a primeira observação descrita na China antiga datando a mais de 2000 anos, até o primeiro composto fosforescente sintetizado e descrito em 1603 pelo alquimista Vincenzo Cascariolo¹, a luminescência tem despertado a atenção dos humanos, encontrando sempre explicações em credices, mitos, superstições e outros eventos sobrenaturais.² O termo luminescência cunhado em 1888 pelo físico e historiador Eilhardt Wiedemann foi utilizado para descrever “todos os fenômenos de luz que não estão associados ao aumento de temperatura”, onde, por efeitos associados ao aumento da temperatura entende-se a radiação de corpo negro².

Materiais luminescentes, compostos capazes de liberar luz quando estes recebem energia, têm sido empregados cada vez mais no cotidiano, desde enfeites para festas, lâmpadas, televisores, imageamento médico, segurança de fronteiras e até mesmo a mais distante física de altas energias, a luminescência tem crescido em importância e utilidades desde o início da ciência moderna¹⁻⁴.

A luminescência pode ter algumas variações, uma delas, o modo de excitação do composto luminescente, que acaba levando a uma vasta gama de aplicações conhecidas, podendo ser por meio químico, como os glowsticks onde o efeito é chamado de quimiluminescência, caso essa luminescência ocorra dentro de um ser vivo, pode ser ainda chamado de bioluminescência, pode também ocorrer por meio de potencial elétrico, como nos LED's com a denominação de eletroluminescência, por energia mecânica chamada de triboluminescência que ocorre quando cristais de açúcar são rapidamente triturados, por radiação eletromagnética onde passa a ser chamada de fotoluminescência.^{3,4}

A fotoluminescência ocorre em três etapas, sendo a primeira a absorção, na qual a energia é absorvida pelo material, sendo que a radiação pode ser absorvida tanto pelo centro luminescente, pela matriz ou por um sensibilizador.

Na segunda etapa, a conversão, ocorrem processos de relaxação onde a energia absorvida passa por meios não radiativos de um nível energético mais elevado para um mais baixo até que só possa ocorrer a relaxação radiativa, a emissão.

Já o processo de emissão, a terceira etapa, engloba a transferência da energia dos pares e-h para centros luminescentes presentes no material cintilador, seguido da

emissão de luz. Neste ponto, materiais com emissões de banda larga associados a transições de transferência de carga³, transições interbandas⁴, transições excitônicas⁵, transições interconfiguracionais⁶ ou emissões estreitas provindas de transições intraconfiguracionais⁷ podem apresentar alta eficiência.

Um cintilador eficiente precisa de uma rede hospedeira que possa incorporar íons ativadores, tenha um valor ótimo energia de band-gap, tenha um transporte eficiente de energia para os centros luminescentes, possua alta densidade e seus átomos constituintes tenham alto número atômico(Z)⁸.

Finalmente, pode-se salientar que a busca por conformações alternativas para materiais cintiladores tende a introduzir novos parâmetros na discussão da eficiência de cintilação⁹. No caso de nanopartículas, filmes finos e compósitos, deve-se entender a influência do método de preparação na composição, tamanho e forma de partícula, além da presença de defeitos intrínsecos e sua influência em cada uma das etapas do mecanismo de cintilação.

1.1 Cintiladores derivados de tungstênio

Seguindo todas as premissas para a composição de materiais cintiladores, vários tungstatos de estrutura scheelita¹⁰ ou wolframita¹¹ de metais divalentes (MWO_4) são utilizados como materiais cintiladores, como por exemplo o $PbWO_4$, $CdWO_4$ e $CaWO_4$ que têm sido muito estudados na física de alta energia, na detecção do duplo decaimento beta e de partículas massivas pouco interativas (WIMP em inglês) respectivamente¹². Outra vertente são os tungstatos duplos de lantanídeos e metais alcalinos ($LiGdWO_4:Eu^{+3}$)¹³ que foram introduzidos como possíveis novos materiais cintiladores.

Recentemente tem sido proposta a utilização de bronzes de tungstênio e lantanídeos ($WO_3:Ln^{3+}$) na detecção de radiações ionizantes¹⁴. Uma alternativa aos materiais cintiladores convencionais e que está diretamente relacionado com os bronzes de tungstênio é o trióxido de tungstênio. WO_3 é um óxido de estrutura semelhante ao trióxido de rênio e que consiste de octaedros de $[WO_6]$ que compartilham todos os vértices¹⁵.

Apesar de ser muito estudado como fotocatalisador^{16,17}, material electrocrômico¹⁶, sensor de gases¹⁷, armazenamento de energia em baterias recarregáveis¹⁸ e até mesmo em painéis solares¹⁹, o próprio óxido de tungstênio não foi muito estudado como material luminescente²⁰. Sendo que a princípio não existem relatos de emissão por excitação de radiações ionizantes.

A baixa eficiência da emissão, do WO_3 está associada ao fato deste material ser um semicondutor de band-gap indireto, ter rápida recombinação de pares e-h⁹ após excitações ópticas e apresentar tendência de formação de subóxidos, isto é, compostos não estequiométricos com composição WO_x onde $2 \leq x \leq 3$, os quais possuem concentrações de defeitos intrínsecos capazes de suprimir a luminescência.

No entanto, parte da baixa eficiência na luminescência do WO_3 pode ser superada pela conformação deste óxido na forma de nanopartículas.²¹ Outra forma de se aprimorar a cristalinidade e por consequência a luminescência é por meio de tratamentos, térmico ou hidrotérmico, a fim de controlar a concentração e natureza dos defeitos intrínsecos. Sendo que o tipo de defeito intrínseco presente no WO_3 pode ser facilmente alterado pela utilização de diferentes atmosferas de tratamento térmico.

Sendo uma técnica desenvolvida inicialmente para simular as condições naturais de formação de minerais, envolvendo altas temperaturas e altas pressões, a síntese hidrotérmica tem sido muito explorada pela capacidade de formar partículas cada vez menores e com grande controle de forma.

2 OBJETIVOS

Determinação das propriedades espectroscópicas de luminescência com excitação por raios X de WO_3 e $\text{WO}_3:\text{Eu}^{3+}$ e sua correlação com as condições de preparação deste material.

Os objetivos específicos do projeto podem ser enumerados como:

Preparação dos precursores WO_3 , $\text{WO}_3:\text{Eu}^{3+}$ e H_2WO_4 obtidos por precipitação direta de soluções Na_2WO_4 e/ou $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$;

Preparação de WO_3 e $\text{WO}_3:\text{Eu}^{3+}$ utilizando-se diferentes temperaturas e atmosferas de tratamento térmico;

Estabelecer relações entre as condições de preparação dos materiais obtidos e os dados coletados por caracterizações estruturais;

Indicar as diferenças entre a luminescência com excitação UV e luminescência com excitação por raios X de WO_3 e $\text{WO}_3:\text{Eu}^{3+}$, além de estabelecer relações entre as condições de preparação utilizada na obtenção dos materiais WO_3 e $\text{WO}_3:\text{Eu}^{3+}$ e os dados espectroscópicos coletados;

3 MATERIAIS

Nesta seção estão dispostos todos os materiais utilizados, e como eles foram tratados para a sua utilização.

3.1 Reagentes

Para preparação da solução precursora de tungstênio, tungstato de sódio, foi utilizado o trióxido de tungstênio(VI) 99,9% (Sigma Aldrich) e hidróxido de sódio 97% (Synth), sendo que a preparação da solução de tungstato de sódio se deu pela adição do óxido a solução de hidróxido de sódio de forma praticamente estequiométrica, mantendo o sistema aquecido e sob agitação por aproximadamente duas horas, até a solução se tornar incolor. A solução então foi armazenada e protegida da luz.

O ácido utilizado para precipitação do ácido túngstico (H_2WO_4), precursor do trióxido de tungstênio, foi ácido nítrico 65% PA (Qhemis), A concentração do ácido foi determinada a partir da reação com hidróxido de sódio recém padronizado. O hidróxido de sódio por sua vez foi titulado a partir da reação com ácido oxálico dihidratado 99,9% PA MERCK.

Testes para presença de nitrato foram realizados utilizando solução de difenilamina preparada em ácido sulfúrico concentrado.

3.2 Instrumentação

Nesta seção estão descritos de forma sucinta os instrumentos utilizados para as medidas, e como foi utilizado os resultados obtidos dessas medidas.

3.2.1 Difração de raios X (DRX)

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Siemens com anodo de cobre rotatório utilizando radiação $K\alpha_1$ do cobre ($1,5418\text{\AA}$) e monocromador curvo de grafite. Estas medidas foram utilizadas para evidenciar a formação da fase de interesse ou identificar qualquer fase espúria.

A partir desta medidas foi possível calcular tamanho de cristalito utilizando para isso a equação de Scherrer (Equação 1).

$$T = \frac{0,9\lambda}{\sqrt{\beta_0^2 - \beta^2} \cos\theta} \quad \text{Equação 1}$$

Foram calculados também os parâmetros de cela para evidenciar as alterações ou falta de alterações no sistema cristalino, para tal calculo foram utilizados os planos indexados e a equação de correlação entre os parâmetros de cela e os planos cristalográficos para o sistema cristalino monoclinico.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hlc\cos\beta}{ac} \right) \quad \text{Equação 2}$$

3.2.2 Espectroscopias vibracionais de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman.

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho foram obtidos com um espectrômetro FT-IR da PERKN ELMER modelo Spectrum 2000 utilizando o modo de transmitância com pastilhas de brometo de potássio. Já os espectros vibracionais de espalhamento Raman foram obtidos a partir de um espectrômetro de espalhamento Raman LabRAM HR da HORIBAJOBINYVON. Estas medidas foram utilizadas para auxiliar na identificação de fase do material formado, correlacionando com os valores expressos na literatura

3.2.3 Reflectância difusa na região do ultravioleta-visível

As medidas de reflectância difusa foram realizadas em espectrofotômetro CARY, modelo 500 Scan, UV-VIS-NIR, da VARIAN, com acessório para reflectância difusa PRAYING MANTIS da HARRICK. Como padrão de reflectância foi utilizado brometo de potássio, utilizando-se sempre o menor porta amostras devido a pequena quantidade de material produzido durante algumas sínteses.

A partir destas medidas foram calculados o band-gap pelo método de Tauc para linearização da energia próxima a região do band-gap (Equação 3) utilizando também

a aproximação de Kubelka-Munk desenvolvendo os espectros para se obter a razão k/s que representa a absorção/espalhamento (Equação 4).

$$r = \left(\frac{k}{s} * E \right)^n$$

Equação 3

Band-gap óptico indireto: $n=2$

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - R)^2}{4 R}$$

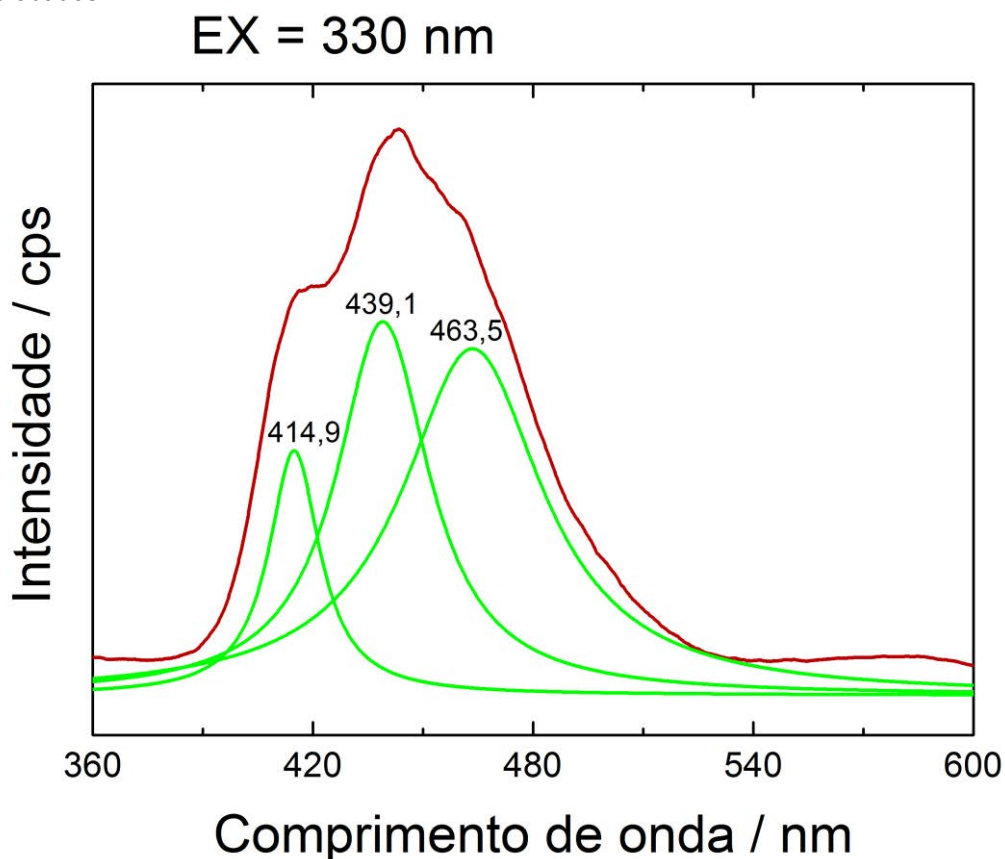
Equação 4

3.2.4 Espectroscopia de fotoluminescência com excitação na região do ultravioleta visível

Já as medidas de fotoluminescência foram adquiridas a partir de um espectrofluorímetro da HORIBAJOBINYVON modelo Fluorolog-3 FL3 122 utilizado no modo front face e em temperatura ambiente mantida próxima aos 20°C. Por questões de comparabilidade de intensidade de luminescência foi utilizado o mesmo porta amostras para todas as amostras.

Os espectros de emissão foram realizados excitando em 330 nm monitorando-se a emissão desde 360 nm, para evitar o espalhamento de luz próximo a excitação, até 600 nm, devido a presença de harmônicos em comprimentos de onda superiores. Estes espectros foram deconvoluídos utilizando o software Origin 8.0[®] utilizando-se aproximações para curvas lorentzianas como mostra a Figura 1

Figura 1 - Exemplo de deconvolução das bandas sobrepostas no espectro de emissão de um dos materiais obtidos



Fonte: Todas as figuras foram elaboradas pelo autor.

Já os espectros de excitação foram realizados monitorando o comprimento de onda de 440 nm, excitando-se de 250 até 410 nm para evitar o espalhamento de luz. No entanto os espectros foram cortados em 260 nm, devido à baixa intensidade de luminescência das amostras e da lâmpada as correções aplicadas criam anomalias em regiões abaixo deste limiar.

3.2.5 Espectroscopia de fotoluminescência com excitação por raios X

As medidas de luminescência com excitação por raios X espectrógrafo Shamrock 303 acoplado a uma câmara CCD iDUS de 2048x512 pixels e fonte de raios X com anodo de cobre operando em 700W (20mA x 35kV).

As condições de medidas foram variadas para tentar obter algum sinal, no entanto o material não demonstrou nenhuma luminescência para este tipo de excitação.

4 MÉTODOS

Nesta seção são apresentados todos os métodos de preparo de amostras utilizados durante este trabalho

4.1 Precipitação acida e tratamento térmico

O primeiro método utilizado foi a da precipitação acida e tratamentos hidrotérmicos, onde o material é preparado por precipitação acida com ácido nítrico e é posteriormente tratado em um forno tubular.

4.1.1 Método não escalonado.

A obtenção do precursor foi feita por meio da precipitação a partir da adição de uma solução de ácido nítrico sobre uma solução de tungstato de sódio sob agitação vigorosa por 30 min. Após a completa homogeneização, a solução resultante é armazenada e protegida da luz, onde permanece aproximadamente por 72 horas para maturação. Após o período de maturação, o precipitado é transferido para tubos de centrifuga e este é centrifugado. O sobrenadante, água mãe, então é descartado e o precipitado é lavado com água deionizada, repetindo o processo de centrifugação a cada adição de água, até que o teste para nitrato seja negativo (teste descrito na seção 4.3 Teste indicativo para presença de nitrato) a obtenção do precursor, este era levado ao forno tubular, utilizando uma navícula cerâmica, passando por um tratamento térmico.

4.1.2 Método escalonado.

A obtenção do precursor por este método se dá pelo escalonamento do método anterior onde as proporções são ampliadas em cinco vezes. Tendo variações no

momento de lavagem do precipitado, onde o precipitado é movido para tubos de centrifuga e sedimentado, transferido novamente a um béquer e então homogeneizado com água destilada utilizando agitação magnética. O processo é repetido até teste negativo para presença de nitrato e então a o material é armazenados resguardado da luz em um béquer fechado com filmes plásticos dentro de um armário até o momento do tratamento térmicos.

4.2 Precipitação ácida e tratamento hidrotérmico

O método hidrotérmico foi empregado utilizando três vertentes, sendo que o precursor é precipitado pela adição de ácido nítrico sobre a solução de tungstato de sódio assim como no método escalonado da precipitação acida (seção 4.1.2), no entanto o precipitado não é lavado a princípio. Sendo então armazenado ao abrigo da luz até o momento de ser inserido no reator hidrotérmico.

As diferenças entre os métodos empregados na via hidrotérmica ocorrem no final da preparação da amostra sendo que no primeiro método a amostra é levada ao reator sem que haja a lavagem da mesma.

No segundo método a amostra é lavada com água destilada e com uma centrifuga até teste negativo para nitrato, sendo então levada ao reator.

Já no terceiro método a amostra é lavada assim como no segundo método, no entanto esta passa por um período exposta a radiação solar, sendo então levada ao reator hidrotérmico.

Em todos os casos, após o final do tratamento hidrotérmico, as amostras são separadas com ajuda de uma centrifuga e o sobrenadante é removido deixando a amostra secar em um dessecador com sílica gel, que fica ao abrigo da luz.

4.3 Teste indicativo para presença de nitrato

Para testar a presença de íons nitrato no sobrenadante durante a lavagem do precipitado é adicionado algumas gotas do sobrenadante em um tubo de ensaio e

então é adicionada algumas gotas de solução ácida de difenilamina. O aparecimento de coloração azulada indica a presença do anión nitrato.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes da preparação dos materiais para verificar os efeitos das condições propostas foram realizadas uma série de testes qualitativos para avaliar quais as melhores condições de partida para as explorações realizadas neste trabalho.

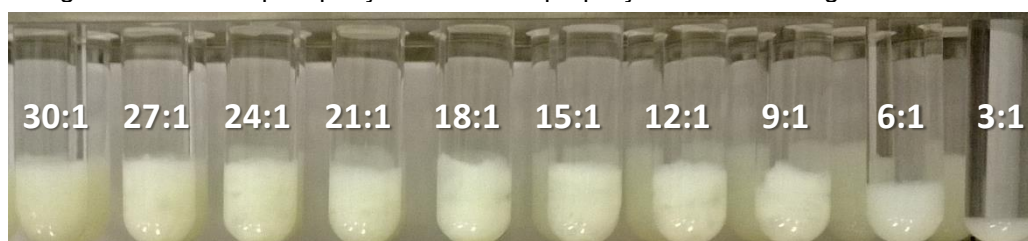
5.1 Testes qualitativos

Entre os testes qualitativos realizados tem-se o teste de proporção de ácido nítrico: tungstato de sódio, que visava avaliar qual seria a quantidade mínima de ácido necessária para se obter o maior rendimento possível na formação do trióxido de tungstênio. E o teste de diluição do sistema, com o qual se teve a melhor condição de concentração para iniciar os outros testes.

5.1.1 Proporção ácido nítrico: tungstato de sódio.

Foi testado como a quantidade molar de ácido nítrico influencia a precipitação de ácido túngstico. Para tal teste foi utilizado 1 mL de tungstato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e quantidades crescentes de ácido nítrico $2,97 \text{ mol L}^{-1}$, completando todos os tubos com água deionizada até aproximadamente 15 mL. A partir de 0,50 mL de ácido nítrico (15:1), a quantidade de precipitado obtido tornou-se praticamente constante (Figura 2).

Figura 2: Teste de precipitação variando a proporção de ácido: tungstato de sódio.



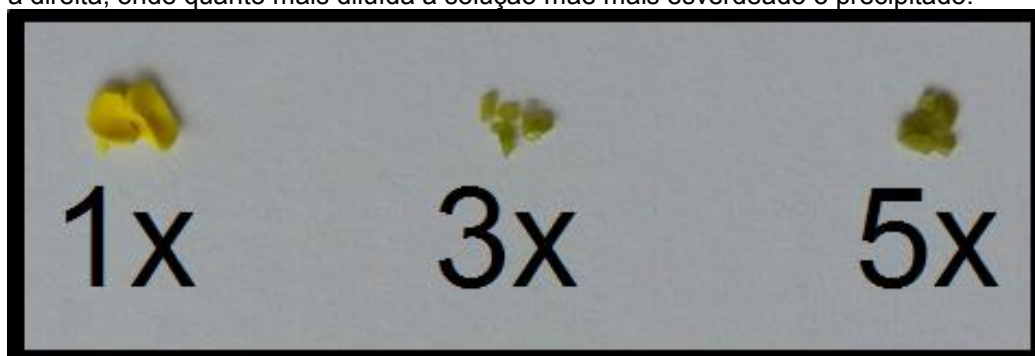
A partir deste teste decidiu-se precipitar o ácido túngstico em duas proporções extremas, 3:1 e 21:1. No primeiro caso, com pouco excesso, era esperado que a baixa concentração de ácido levasse a uma cinética mais lenta gerando um pó mais cristalino. Já no segundo caso, com grande excesso, era esperado uma cinética mais

rápida e que o processo de nucleação prevalecesse ao de crescimento ordenado, gerando cristais menores, mas, menos cristalinos.

5.1.2 Efeito da diluição mútua de ácido nítrico e tungstato de sódio.

Neste ensaio foi testado como a concentração de ácido nítrico e de tungstato de sódio influenciam na precipitação de ácido túngstico. Para tal, foi utilizado 1,00 mL de tungstato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 0,50 mL de ácido nítrico $2,97 \text{ mols L}^{-1}$ diluídos com volumes definidos de água. Observou-se precipitação em todos os tubos, no entanto a precipitação nos tubos mais diluídos foi mais lenta, devido ao fator cinético da concentração. Foi observado também que nos casos com maior diluição, o precipitado, após seco que normalmente se apresenta amarelado, tornou-se um pouco esverdeado, sendo que este verde era devido ao fato de parte do óxido formado ter reduzido o W^{6+} a W^{5+} , assim o óxido azul, junto ao óxido amarelado formou cristais de cor verde muito heterogêneos (Figura 3). Assim a melhor condição inicial seria a sem diluições.

Figura 3 - Precipitados do teste do efeito da diluição, com diluições de 1, 3 e 5 vezes da esquerda para a direita, onde quanto mais diluída a solução mãe mais esverdeado o precipitado.



5.2 Precipitação ácida e tratamento térmico

Assim como descrito na seção de métodos as amostras de trióxido foram preparadas a partir do método da precipitação ácida e tratamento térmico, no entanto antes de iniciar as preparações as principais condições e seus efeitos foram racionalizados para que nenhuma variável fosse desnecessariamente avaliada,

aumentando o custo em tempo e gasto de reagentes ou para que nenhuma variável vital fosse ignorada levando a problemas posteriores de racionalização do sistema.

5.2.1 Estudo das variáveis de síntese.

Partindo da metodologia descrita (seção 4.1) temos logo de início uma variável a ser estudada, a metodologia aplicada, se há ou não algum efeito significativo relacionado ao método escalonado ou não escalonado. Outras variáveis referentes ao método são as concentrações do ácido e do tungstato de sódio, agitação, temperatura de síntese, tempo de maturação e agentes externos, como a ação da radiação solar pelo efeito fotocromico. Como as amostras eram ainda levadas a um processo de tratamento térmico em forno tubular, outras variáveis, como temperatura de tratamento e a velocidade de aquecimento são aplicáveis, e por último uma das variáveis mais importantes, a composição da atmosfera de tratamento térmico.

Dentre estas variáveis listadas apenas algumas foram examinadas, sendo que as outras foram mantidas como constantes, aquelas que seriam importantes, no entanto não é do âmbito deste estudo avalia-las, ou algumas que não foram consideradas a princípio importantes e simplesmente não foram estudadas, a Tabela 1 mostra estas todas as variáveis possíveis para serem exploradas.

Tabela 1 - Variáveis passíveis de estudo para o método de precipitação acida

| Variáveis | Valores | |
|---------------|---------|----|
| Escalonamento | 1x | 5x |

| | | | | |
|------------------------------------|---|-------------------|-----------------------------------|---------------|
| Concentração de tungstato de sódio | Mantido constante em 0,06 mol Na ₂ WO ₄ L ⁻¹ | | | |
| Concentração de ácido nítrico | 0,142 | | 0,852 | |
| Agitação | Mantido constante em 30 minutos, com agitação vigorosa apenas na etapa de mistura dos reagentes | | | |
| Temperatura de síntese | Não estudado | | | |
| Tempo de maturação | Mantido constante em 72 horas | | | |
| Agentes externos | Exposição à radiação solar | | Mantido ao resguardo da luz solar | |
| Temperatura de tratamento | 400 | 600 | 800 | 1000 |
| Tempo de tratamento | 2 horas | | 4 horas | |
| Velocidade de aquecimento | Mantida constante em 5°C min ⁻¹ | | | |
| Atmosfera de tratamento | Oxigênio dinâmico | Oxigênio estático | Argônio | Mistura verde |

5.2.1.1 Escalonamento do sistema

Durante a etapa de precipitação ácida dois métodos foram empregados. A diferenciação entre os dois métodos está na escala de produção, onde no primeiro caso eram calculados para se precipitar 0,499 g de ácido túngstico, precursor do trióxido de tungstênio. Já no segundo caso o procedimento era escalonado para precipitar 2,49 g de ácido túngstico (sistema cinco vezes maior), onde pequenas alíquotas destes 2,49 g seriam retiradas e calcinadas. Não é esperada nenhuma influência por conta do emprego deste método, sendo apenas uma via facilitadora para obtenção de amostras mantendo todas sob as mesmas condições de síntese.

5.2.1.2 Concentração de ácido nítrico

Outra variável explorada foi a concentração de ácido nítrico na preparação do precursor, sendo que foram utilizadas as proporções molares de 1,0 mol de tungstato

para cada 3,0 mols de ácido nítrico e 1,0 mol de tungstato de sódio para cada 21,0 mols de ácido nítrico, de acordo com o teste qualitativo 5.1.1. Durante a síntese, sob condições de pouco excesso de ácido nítrico, a formação de uma fase de coloração azulada foi observada. Esta fase foi separada por centrifugação, o estudo desta fase azulada se encontra mais à frente em uma seção própria.

5.2.1.3 Temperatura e tempo de tratamento térmico

A princípio foi idealizado a utilização de temperaturas de calcinação de 400, 500 e 600 °C, sendo mantidas por 1 ou 2 h de tratamento térmico. No entanto foi observado que em 600°C muitos dos modos vibracionais associados as formas hidratadas do trióxido de tungstênio eram observadas e portanto as temperaturas de calcinação foram modificadas para 400, 600, 800 e 1000°C por duas e quatro horas. No entanto, a 1000°C, o trióxido formado reagiu com a navícula cerâmica impregnando-a e inutilizando-a para futuros tratamentos, portanto, a temperatura de 1000°C foi descartada.

5.2.1.4 Atmosfera de tratamento térmico

A atmosfera de tratamento térmico tende a controlar o tipo de defeito existente no material, sendo que atmosferas oxidantes como a de oxigênio dinâmico, que seria o ar atmosférico bombeado através do forno, tendem a manter a composição do material como trióxido de tungstênio, enquanto as atmosferas redutoras, como a mistura verde, tende a remover oxigênios da rede cristalina, deixando vacâncias de oxigênio e reduzindo o tungstênio de W^{+6} para W^{+5} ou até mesmo a W^{+4} .

5.2.1.4 Variáveis não exploradas: perspectivas futuras

Dentre as variáveis não exploradas, como a temperatura de síntese, concentração de tungstato de sódio, agitação, velocidade de aquecimento e tempo de maturação, algumas delas foram consideradas como não tendo efeito significativo sobre a composição e conformação dos materiais, como a agitação e a temperatura da síntese, já a concentração de tungstato de sódio, velocidade de aquecimento e o

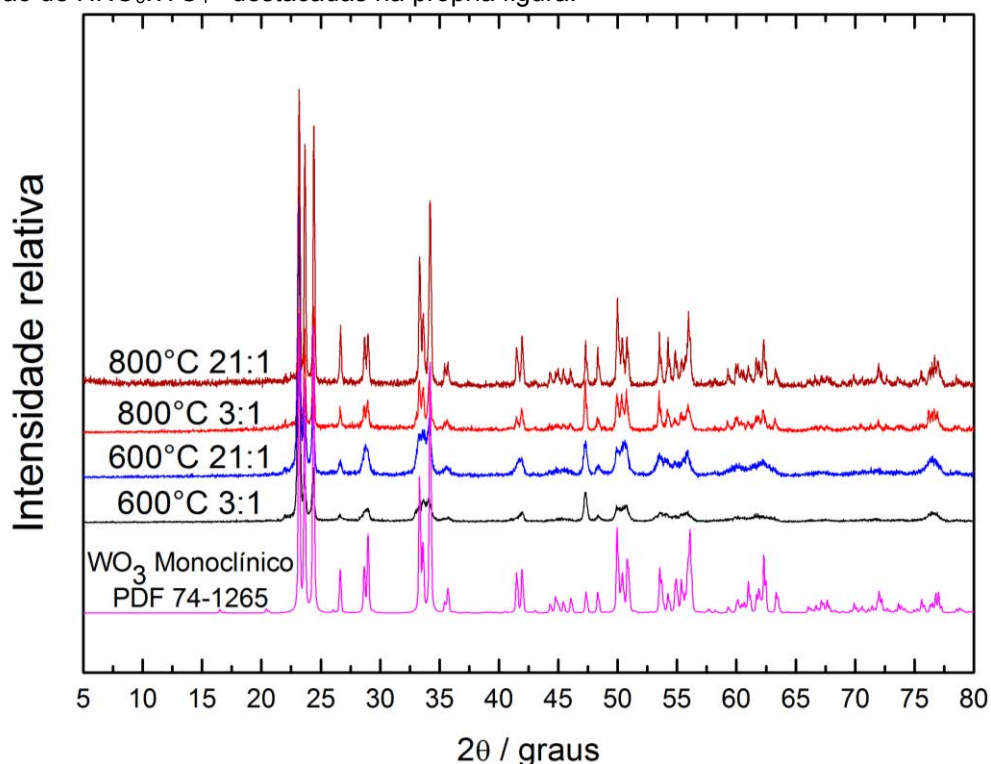
tempo de maturação, foram considerados como fatores determinantes, onde o tempo de maturação levaria a uma recristalização dos cristais e pudessem vir a expulsar ou englobar impurezas. Então para que estes efeitos não fossem prejudicar os estudos das outras variáveis estas foram mantidas constantes. Uma possibilidade para trabalhos futuros seria estudar estas variáveis mantidas constantes para verificar sua real atuação sobre a composição e conformação dos materiais obtidos.

5.2.3 Efeito da proporção ácido: tungstato.

Foram testadas duas proporções de ácido nítrico: tungstato de sódio, 3:1 e 21:1. No primeiro caso foi observada além da fase de interesse a formação de um oxido não estequiométrico, que será discutido posteriormente, enquanto no segundo houve total ausência desta fase espúria.

As difrações de raios X destas amostras (Figura 4) apresentam uma vasta coincidência com os padrões cristalográficos para o trióxido de tungstênio (JCPDS – PDF n° 74-1265), mostrando ainda pouca diferença com relação a variação de concentração adotada.

Figura 4: Difrações de raios X das amostras com as condições de temperatura de tratamento térmico e proporção de $\text{HNO}_3:\text{WO}_4^{2-}$ destacadas na própria figura.



Foram calculados os parâmetros de rede (seção 3.2.1 Difração de raios X (DRX)) das amostras preparadas com proporção de ácido: tungstato 21:1 e 3:1 tratadas termicamente a 800°C por duas horas, estes valores estão listados na Tabela 1 Tabela 2, onde pode se observar a ínfima diferença entre os valores para as amostras e entre o padrão cristalográfico ICDD JCPDS PDF 72-1465 (Óxido de tungstênio (VI) monoclinico), assim podemos afirmar que não há mudança significativa na estrutura cristalina nas direções de a e b mediante tal variação de concentração de ácido durante a etapa de preparação do material no entanto uma pequena variação na direção de c e no ângulo β , podendo ser tanto uma questão instrumental e de cálculo, uma vez que o método não possui uma precisão elevada sendo apenas uma aproximação, ou o efeito da conformação inicial do precursor antes do tratamento térmico.

Tabela 2- Parâmetros de rede para amostras preparadas com proporção 21:1 e 3:1 de ácido: tungstato e tratadas termicamente a 800°C com atmosfera estática de oxigênio.

| Proporção | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (graus) |
|-------------|-------|-------|-------|-----------------|
| 21:1 | 7,29 | 7,52 | 7,66 | 90,85 |
| 3:1 | 7,30 | 7,53 | 7,69 | 89,04 |
| PDF 72-1465 | 7,30 | 7,53 | 7,68 | 90,90 |

Já nos espectros vibracionais na região do infravermelho (Figura 5) é visível dois efeitos. Um deles, o alargamento das bandas nas amostras produzidas com uma concentração de ácido menor, isso possivelmente devido ao fato de que com concentrações menores de ácido, nem todos os sítios possíveis são protonados durante a formação do material, e durante a etapa de tratamento térmico essas diferentes posições hidratadas dão origem a diferentes ambientes químicos, ou distorções na estrutura cristalina, levando a um alargamento das bandas. Já quando temos uma concentração acida maior, a grande maioria dos sítios possíveis são

protonados, gerando pouca variabilidade de sítios e assim se mantem após os tratamentos térmicos.

O outro efeito visível é o deslocamento das bandas que ocorre com tal variação de concentração de ácido, onde para as amostras tratadas a 600°C esta variação de concentração afeta os modos relacionados aos grupos W=O, isso devido à proximidade dos grupos W-OH₂ que podem interagir com esses grupos. Esta mesma variação de concentração pouco afeta os estiramentos do grupo O-W-O para as amostras tratadas a 600°C, enquanto que para as tratadas a 800°C há uma variação significativa nesta mesma região.

Figura 5 - Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das amostras, com suas concentrações e temperaturas de tratamentos destacadas na própria figura.

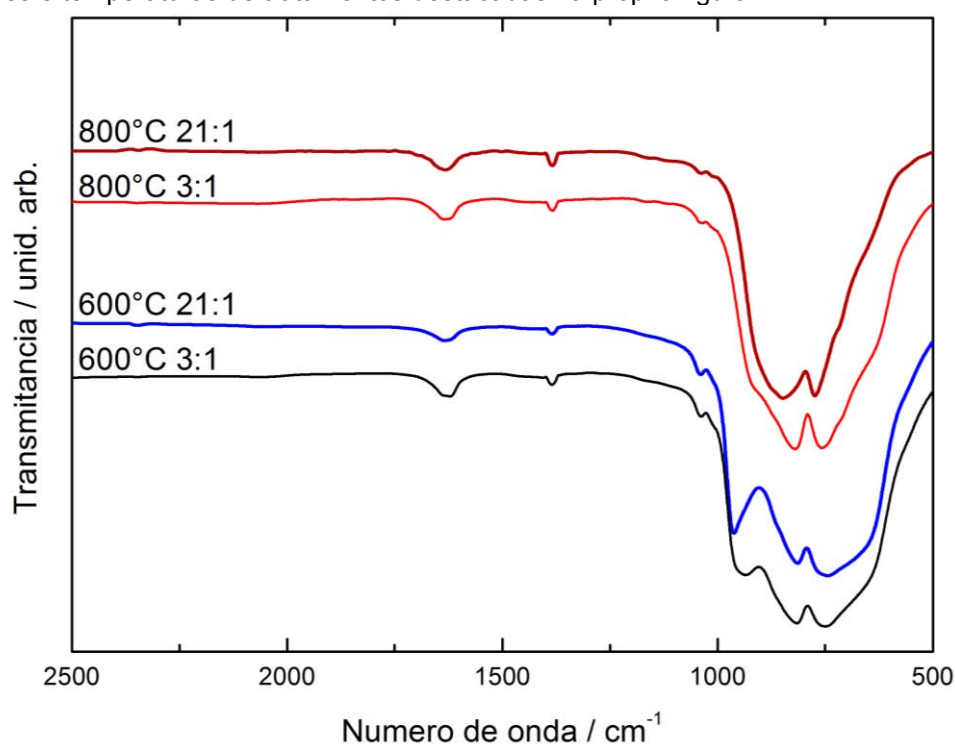


Tabela 3 - Correlação entre modos vibracionais da amostra de oxido preparadas com proporções de ácido: tungstato de 3:1 e 21:1 e tratadas a 600 e 800°C por duas horas.

| Atribuição | 600°C | | 800 °C | |
|------------|--------|-------|--------|-------|
| | 3::1 | 21::1 | 3::1 | 21::1 |
| v(O-W-O) | 750** | 744* | 757 | 774 |
| | 816 | 814 | 820 | 847 |
| v(W=O) | 935*** | 961* | | |

* valor próximo ao da fase 1/3 hidratada

** valor próximo ao da fase anidra monoclinica

*** valor intermediário aos da fase dihidratada

Os espectros vibracionais Raman destas amostras não apresentaram diferenças significativas, isto pode ser efeito da ação do laser sobre o oxido hidratado, onde as águas existentes na região atingida pelo laser são removidas assim como os prótons que poderiam estar ligados aos íons oxido da estrutura e que poderiam causar alguma mudança nestes modos vibracionais observáveis. Este efeito do laser do Raman sobre as amostras foi melhor discutido na seção 5.3.2 que versa sobre os materiais obtidos pela síntese hidrotérmica e que sofrem deste efeito em maior escala.

Figura 6 - Espectros vibracionais de espalhamento Raman das amostras preparadas a 600 e 800 °C com proporções de 3 e 21 para um de ácido nítrico para tungstato de sódio

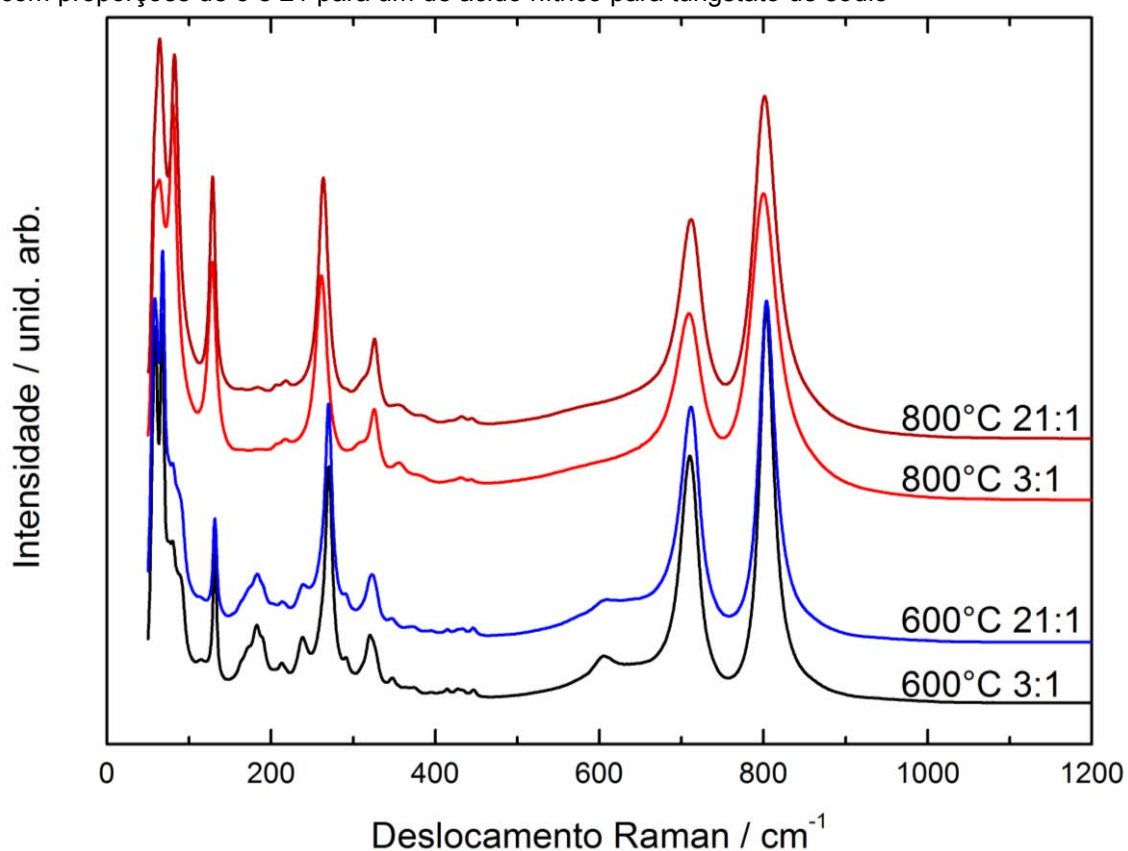


Tabela 4 - Correlação das principais bandas do espectro Raman das amostras preparadas a 600 e 800°C com proporção ácido: tungstato de 21:1 e 3:1.

| Temperatura de tratamento | 600°C | | 800 °C | |
|---------------------------|---|-------|--------|------|
| | Proporção HNO ₃ :WO ₄ ²⁻ | | 3:1 | 21:1 |
| Fônons da rede cristalina | 3:1 | 21:1 | 3:1 | 21:1 |
| | 67 | 58 | | |
| | 79* | 67 | 63 | 64 |
| | 114* | 80* | 80* | 82* |
| | 131 | 131 | 128 | 128 |
| v(W-O-W) | 182 | 183 | | |
| | 212 | 213 | 217 | 217 |
| | 238** | 239** | | |

| | | | | |
|------------------------|------|------|-----|-----|
| | 270 | 270 | 261 | 263 |
| $\delta(\text{O-W-O})$ | 320 | 322 | 325 | 326 |
| | 347 | 347 | 355 | 353 |
| | 633* | 643* | | |
| $\nu(\text{O-W-O})$ | 710 | 711 | 709 | 711 |
| | 803 | 803 | 799 | 801 |

A partir dos espectros de reflectância difusa destes compostos (Figura 7) foi possível calcular o band-gap sendo que o efeito da concentração é praticamente desprezível neste parâmetro, tanto quando se compara para as amostras tratadas a 800°C e a 600°C, como pode ser observado na Tabela 5.

Figura 7 - Espectros de reflectância difusa e k/s calculado das amostras preparadas utilizando-se proporções de ácido nítrico: tungstato de sódio de 3:1 e 21:1 a 600 e 800°C por duas horas.

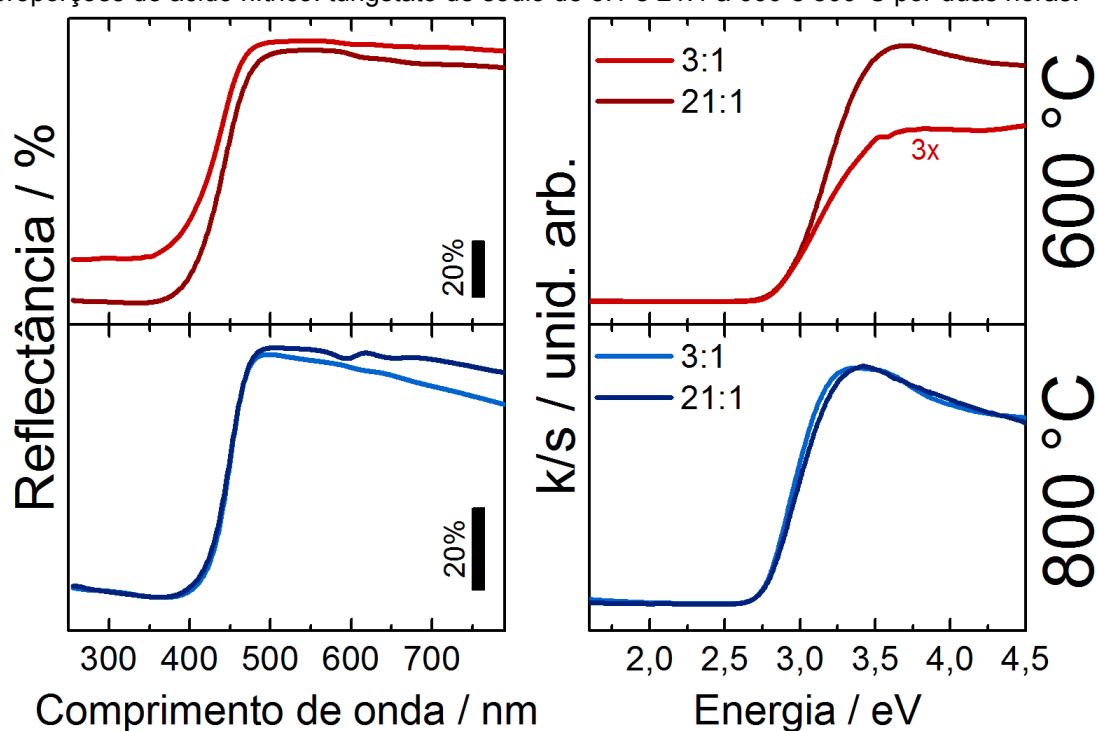


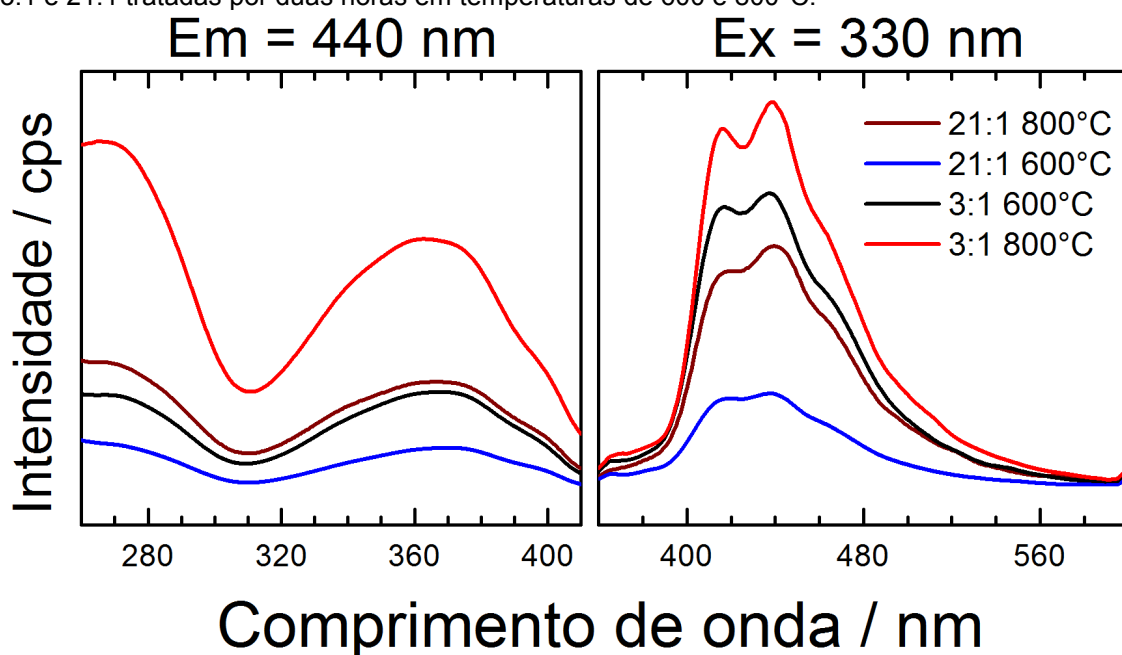
Tabela 5 - Valores de band-gap indiretos relacionados proporção ácido nítrico: tungstato de sódio utilizado para preparação das amostras tratadas a 600 e 800°C.

| Proporção HNO_3 : WO_4^{2-} | Band-gap indireto (eV) | |
|---|------------------------|--------|
| | 600 °C | 800 °C |
| 3:1 | 3,07 | 2,89 |
| 21:1 | 3,09 | 2,88 |

A partir dos espectros de emissão destes compostos foram examinados o efeito da concentração nas transições deconvolucionadas observadas quando o composto é excitado com energias maiores que o band-gap, onde a concentração não favorece

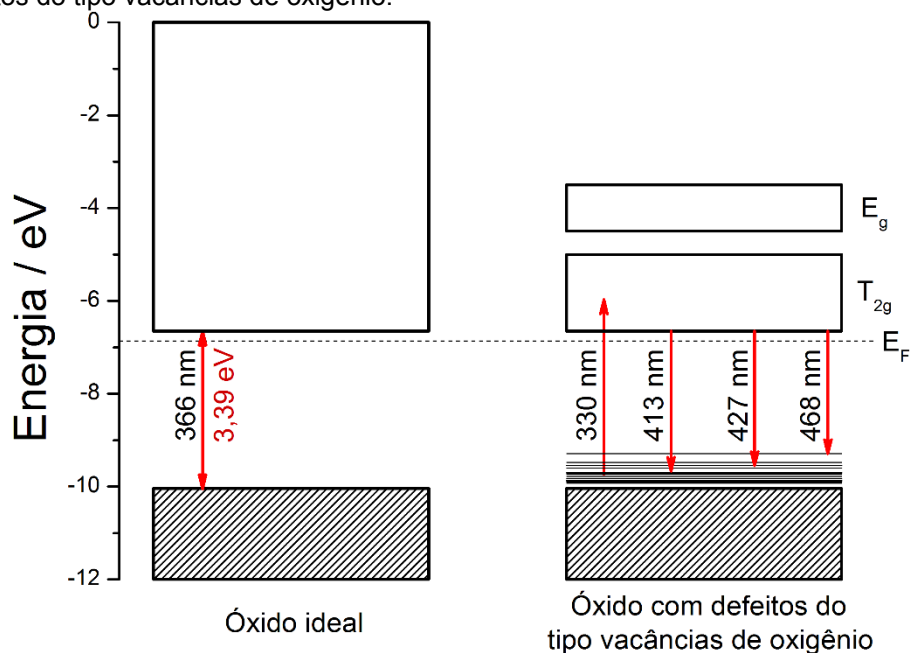
nenhuma transição preferencialmente, sendo que para baixas concentrações (proporções ácido: tungstato pequenas) a luminescência como um todo é favorecida, devido a formação de tungstênio (V) reduzido pelo efeito fotocromico do material, que favorece a luminescência.

Figura 8 - Espectros de excitação e emissão dos compostos preparados com proporções de ácido de 3:1 e 21:1 tratadas por duas horas em temperaturas de 600 e 800°C.



As transições observadas no espectro de emissão podem ser explicadas a partir do diagrama de energias para o óxido de tungstênio, onde com a energia de excitação (3,75 eV) acima do valor máximo de band-gap observado na literatura (3,39 eV), assim o mínimo de energia para atingir o nível T_{2g} é superado e todas transições observáveis sairiam deste nível para níveis gerado pelos defeitos do tipo vacância de oxigênio localizados na região da banda proibida, como mostra a **Figura 9**.

Figura 9 - Diagrama de energia para o trióxido de tungstênio ideal (puro e sem defeitos) e para o trióxido com defeitos do tipo vacâncias de oxigênio.



Já o espectro de excitação pode ser explicado pelo fato de a banda T_{2g} e a banda E_g terem uma pequena separação como mostra o espectro de emissão e o diagrama de energias (Figura 10).

Figura 10 - Diagrama de energias para o trióxido de tungstênio mostrando os valores máximo limites de energia para as bandas T_{2g} e E_g .

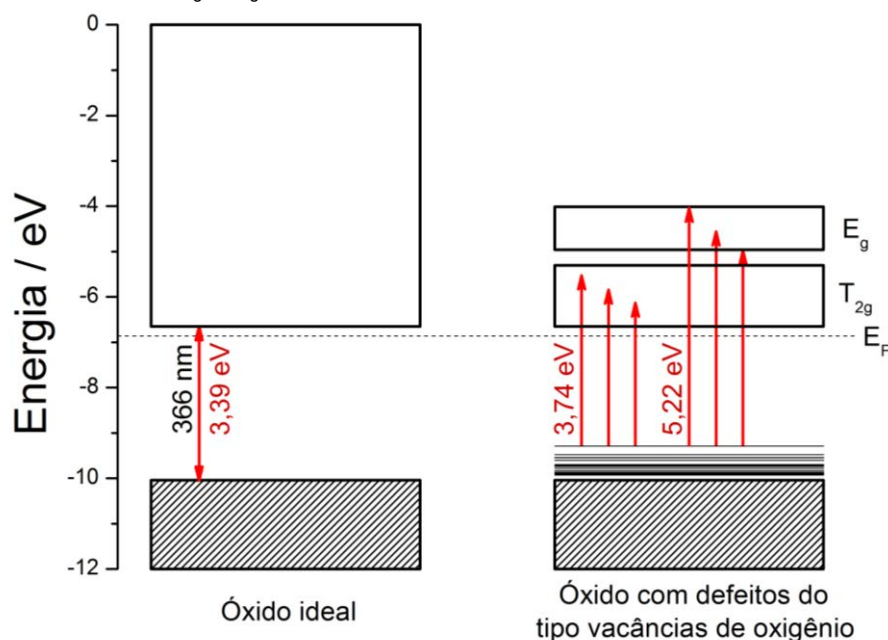
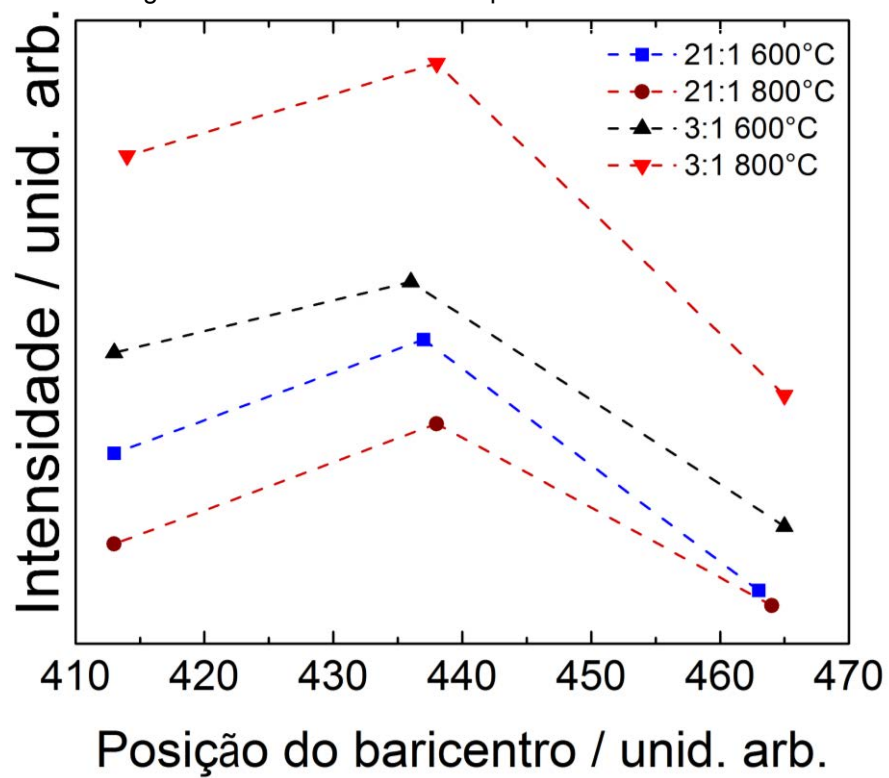


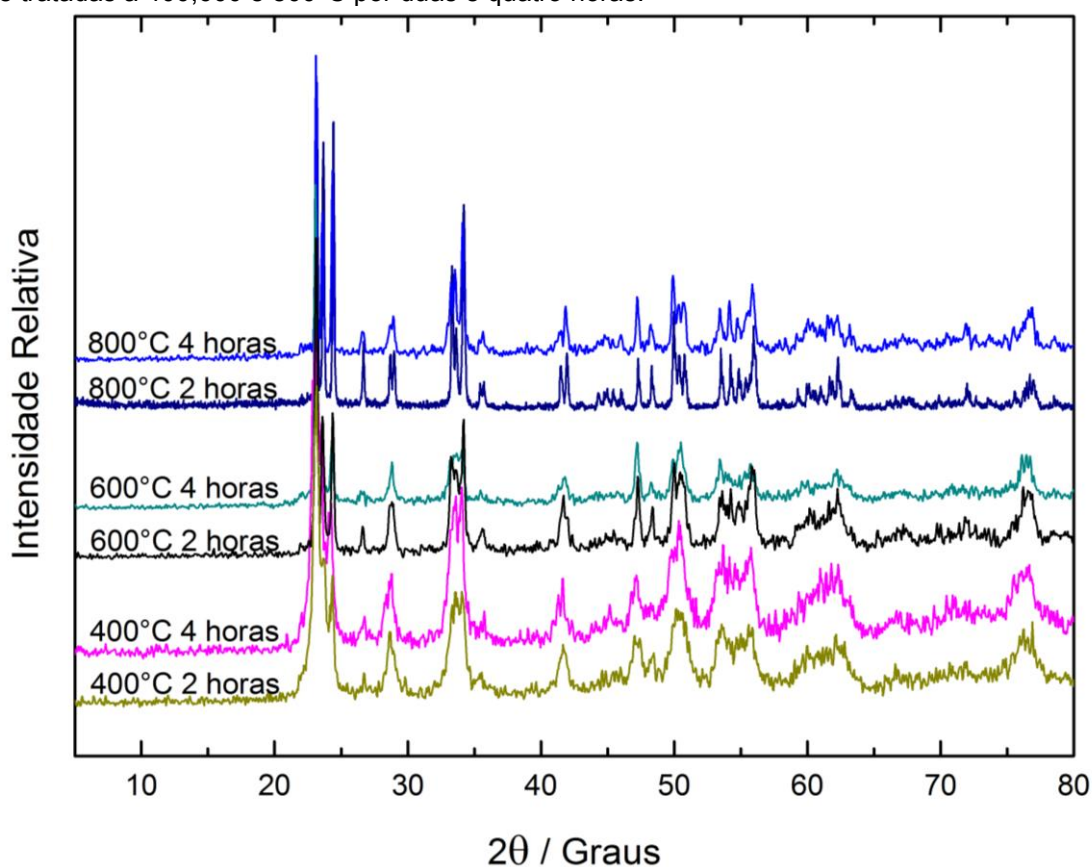
Figura 11 – Posição e intensidade das transições relacionadas as amostras preparadas com proporções de ácido: tungstato de 21:1 e 3:1 tratadas por duas horas a 600 e 800°C



5.2.4: Efeito da temperatura e tempo de tratamento térmico.

Para observar o efeito da temperatura foram preparados amostras pelo método escalonado, a fim de manter todas amostras nas mesmas condições de síntese, utilizando-se da proporção 21:1 de $\text{HNO}_3:\text{WO}_4^{2-}$ e calcinados a 400, 600, 800 e 1000°C por duas horas e quatro horas.

Figura 12 - Difrações de raios X das amostras preparadas a partir da proporção ácido: tungstato de 21:1 e tratadas a 400,600 e 800°C por duas e quatro horas.



A partir das difrações de raios X pode-se observar dois principais efeitos do aumento da temperatura. O primeiro é o aumento da cristalinidade com o aumento da temperatura, o segundo é uma possível mudança de fase passando da fase ortorrômbica com hidratação de 1/3 para a fase monoclinica anidra evidenciado por pequenas mudanças principalmente na região de 2θ de 28,80 e em 41,70 onde as reflexões se desdobram em duas adquirindo o perfil padrão da fase monoclinica sendo que esta mudança ocorre devido a saída da água. Já quanto a variação de tempo de tratamento praticamente nenhum efeito é observado a partir das difrações de raios X com a alteração deste parâmetro.

Figura 13 - Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras preparadas com proporção de ácido nítrico: tungstato de sódio de 21:1.

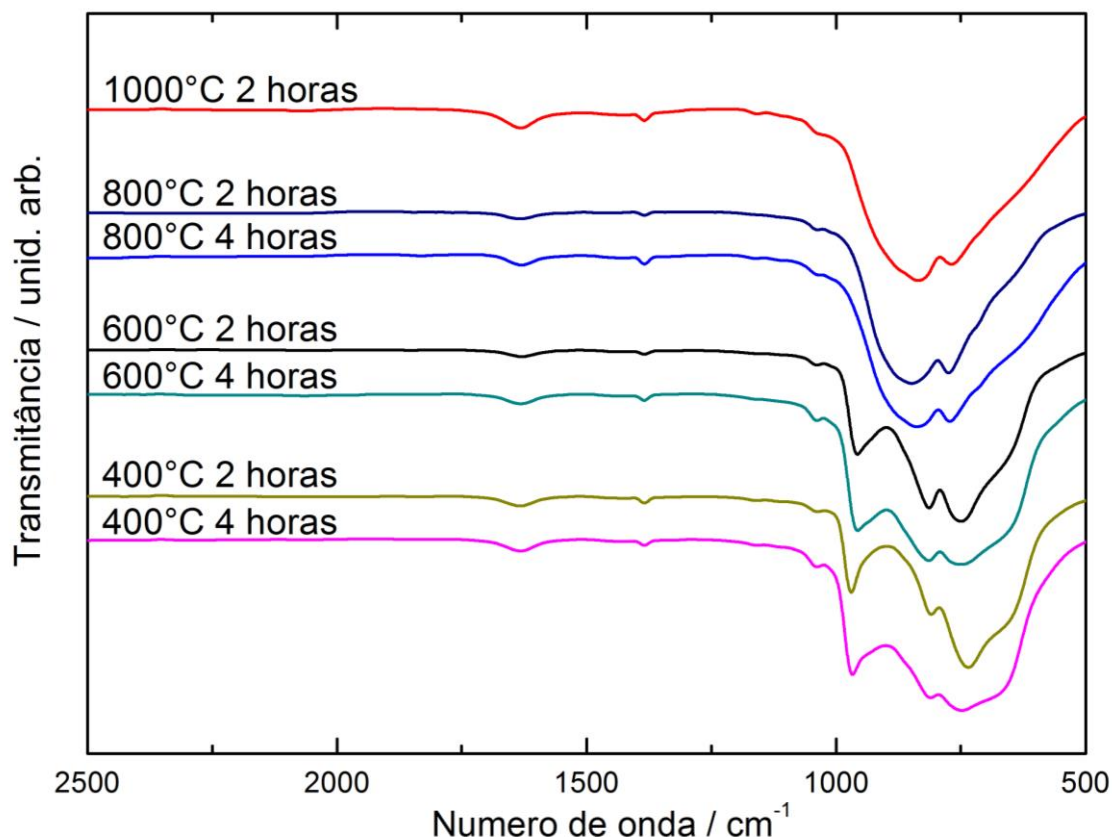


Tabela 6 - Correlação entre modos vibracionais da amostra de oxido preparadas com proporção de ácido: tungstato 21:1 e tratadas a 400, 600 e 800°C por duas horas e quatro horas.

| Atribuições | 400 °C | | 600 °C | | 800 °C | | 1000 °C |
|---------------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|-------|---------|
| | 2 h | 4h | 2 h | 4h | 2 h | 4h | 2 h |
| $\nu(\text{O-W-O})$ | 747,5* | 735* | 749,5 | 750 | 774,5 | 772 | 768,5 |
| | 810,5 | 809,5 | 813,5 | 814 | 848,5 | 838** | 835,5** |
| $\nu(\text{W=O})$ | 967* | 969,5* | 957* | 956,5* | | | |
| | 1038 ¹ | 1037,5 ¹ | 1038,5 ¹ | 1038,5 ¹ | 1037 ¹ | | |

* Valores intermediários ao das fases anidra monoclinica e 1/3 hidratada

** Valores intermediários ao das fases anidra monoclinica e hexagonal

¹ Valores intermediários entre o modo vibracional da fase 1/3 hidratada e do CO₂ atmosférico

Pelos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho (Figura 13) é possível observar que os materiais tratados a menores temperaturas apresentam bandas características das fases hidratadas. Outro efeito notado é que em 400 e 600°C o acréscimo de tempo de tratamento, leva ao crescimento de um ombro próximo a 630 cm⁻¹ o que pode significar que o processo de alteração estrutural não se completou após duas horas de tratamento térmico.

Já em 800°C este efeito também pode ser notado, no entanto em menor escala, isso devido ao fato de que a 800°C a água que poderia se movimentar mais livremente pela estrutura já se esvaiu nestas altas temperaturas. E em 1000 °C o perfil obtido a

800°C se mantem, comprovando que não existem mais alterações estruturais que possam gerar diferentes sítios dentro do material.

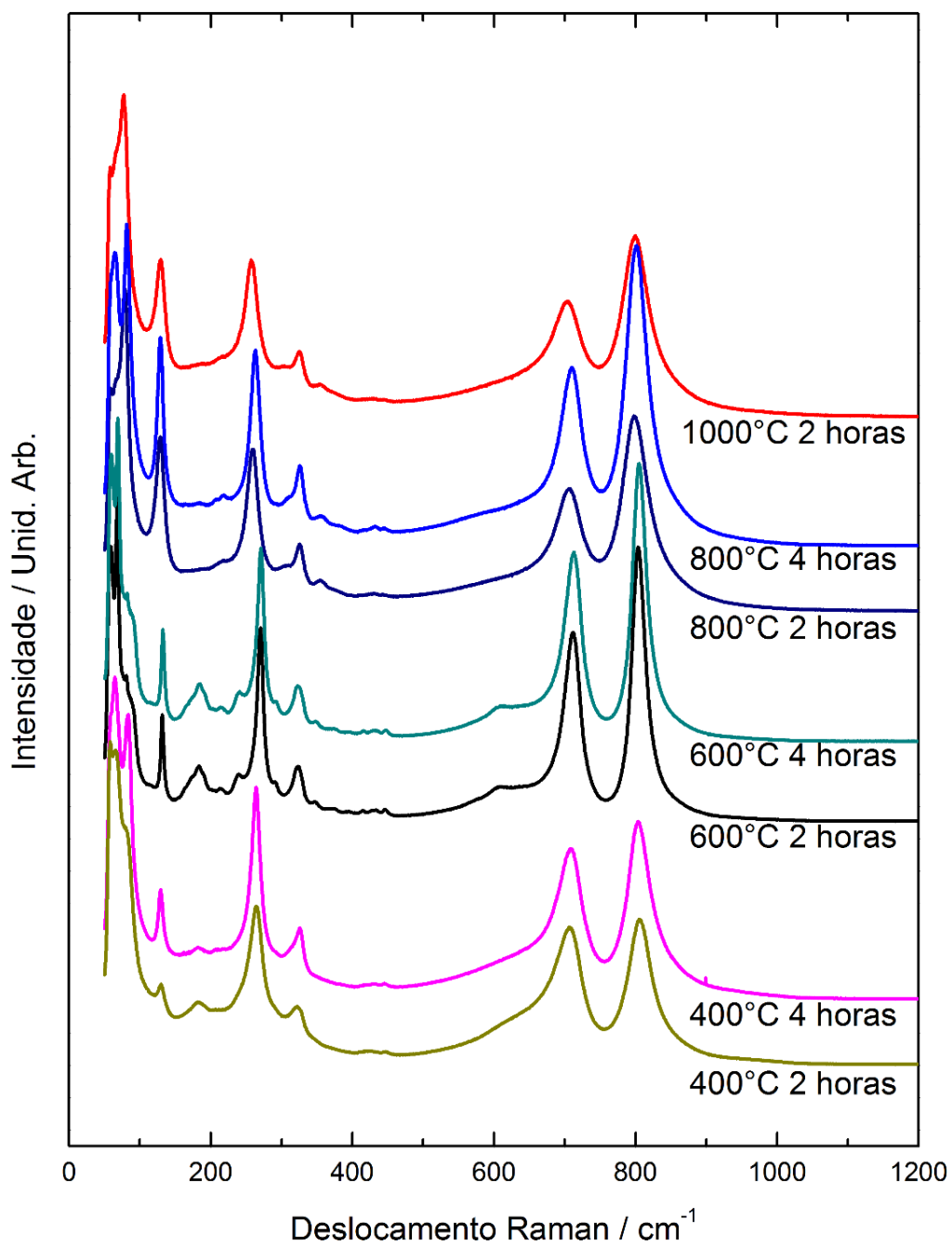
Observando os espectros vibracionais de espalhamento Raman uma das poucas diferenças notáveis é o desaparecimento de alguns modos vibracionais conforme a temperatura de tratamento aumenta, no entanto é possível que o efeito do laser, como já mencionado, tenha destruído o verdadeiro perfil do espectro, assim mascarando o verdadeiro efeito da temperatura.

Tabela 7 - Correlação dos principais modos vibracionais observáveis no espectro Raman para as amostras tratadas a 400, 600, 800 e 1000°C por duas e quatro horas

| Temperatura de tratamento | Duração do tratamento | Fônons da rede cristalina | | | $\delta(\text{O-W-O})$ | | $\nu(\text{O-W-O})$ | |
|---------------------------|-----------------------|---------------------------|----|-----|------------------------|-----|---------------------|--------------|
| 400 °C | 2 horas | 58 | 65 | | 264 | 322 | 707 | 806 |
| | 4 horas | 65 | | 83* | 129 | 264 | 326 | 708 804 |
| 600 °C | 2 horas | 58 | 68 | 81* | 131 | 270 | 323 | 644* 712 803 |
| | 4 horas | 60 | 68 | 82* | 132 | 271 | 323 | 645* 713 805 |
| 800 °C | 2 horas | 58 | | 79* | 129 | 259 | 326 | 708 798 |
| | 4 horas | 65 | | 81* | 129 | 263 | 326 | 710 801 |
| 1000 °C | 2 horas | 58 | | 77* | 129 | 257 | 325 | 705 800 |

* Valores próximos aos para a fase hexagonal ou 1/3 hidratada

Figura 14: Espectros vibracionais de espalhamento Raman das amostras preparadas com proporção de 21:1 de $\text{HNO}_3:\text{WO}_4^{2-}$.



A partir dos espectros de reflectância difusa de ultravioleta e luz visível foram calculados os valores de band-gap óptico indireto e observado que este tende a aumentar conforme a temperatura de tratamento térmico diminui, assim como com o aumento do tempo de tratamento.

Figura 15 - Espectros de reflectância difusa das amostras preparadas pelo método escalonado e utilizando-se a proporção $\text{HNO}_3:\text{WO}_4^{2-}$ de 21:1 calcinadas em diferentes temperaturas durante duas e quatro horas.

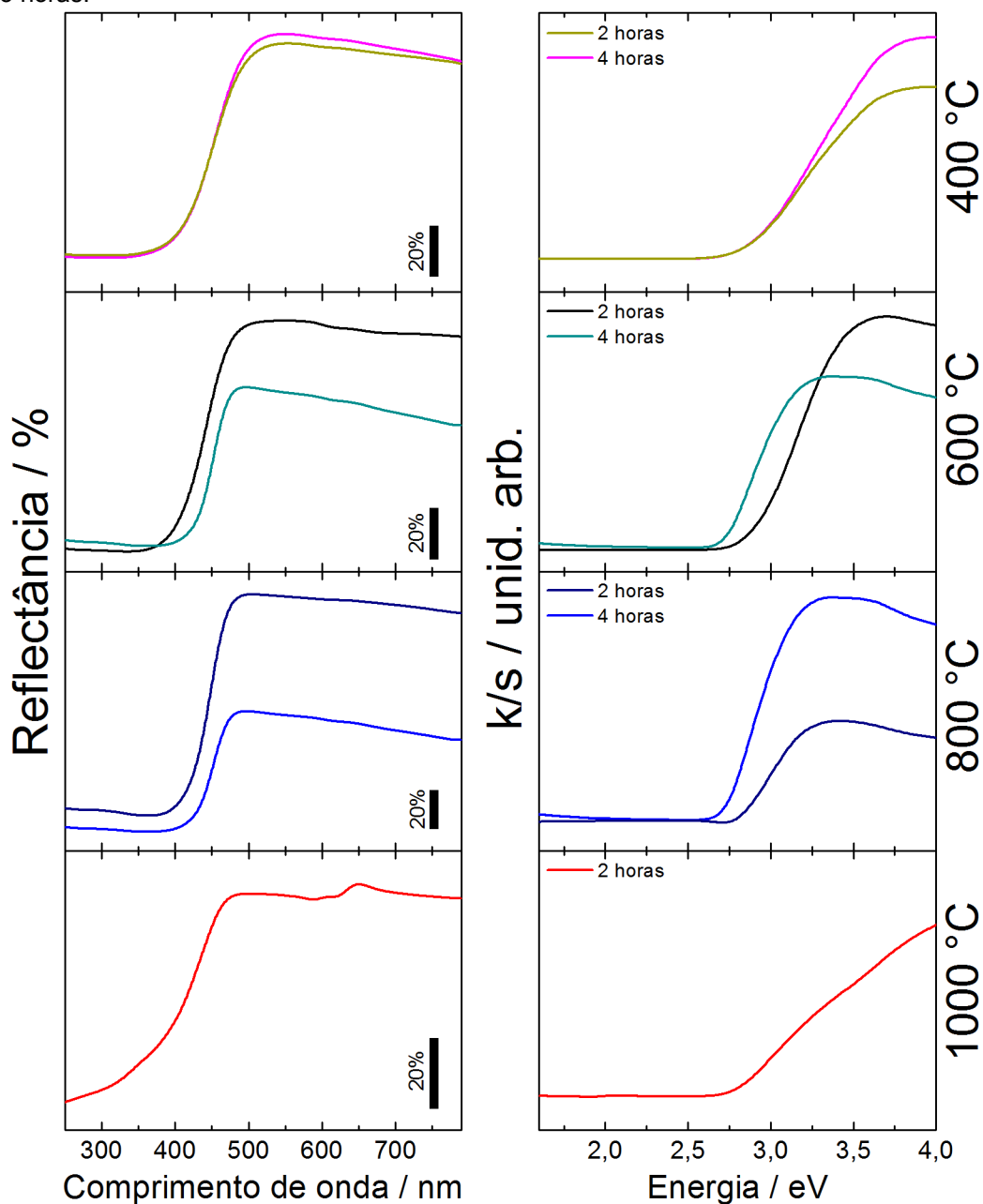


Tabela 8 - Correlação entre as temperatura e duração de tratamento térmico com os band-gaps indiretos calculados pela método de Tauc.

| Temperatura (°C) | Band-gap óptico indireto (eV) | |
|------------------|-------------------------------|--------------|
| | Duas horas | Quatro horas |
| 1000 | 2,90 | - |
| 800 | 2,83 | 2,89 |
| 600 | 3,09 | 3,09 |
| 400 | 3,13 | 3,18 |

Os espectros de emissão das amostras tratadas a 400, 600 e 800 °C mostram um favorecimento da transição de mais baixas energia, como pode ser observado (Figura 17) pela intensidade relativa das transições centradas próximo a 463 nm frente as intensidades das outras transições, sendo que esta transição de menos energética deve ocorrer entre níveis localizados na banda proibida relacionados as vacâncias de oxigênio e níveis relacionados a sítios contendo tungstênio (V), como já explicado anteriormente.

Figura 16 - Espectros de excitação e emissão das amostras tratadas a 400, 600 e 800°C por duas horas.

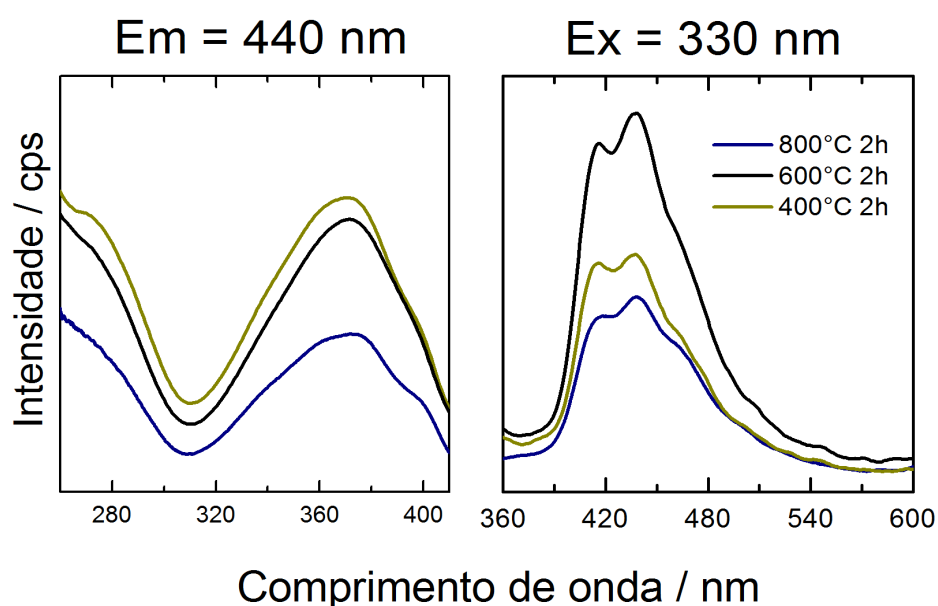
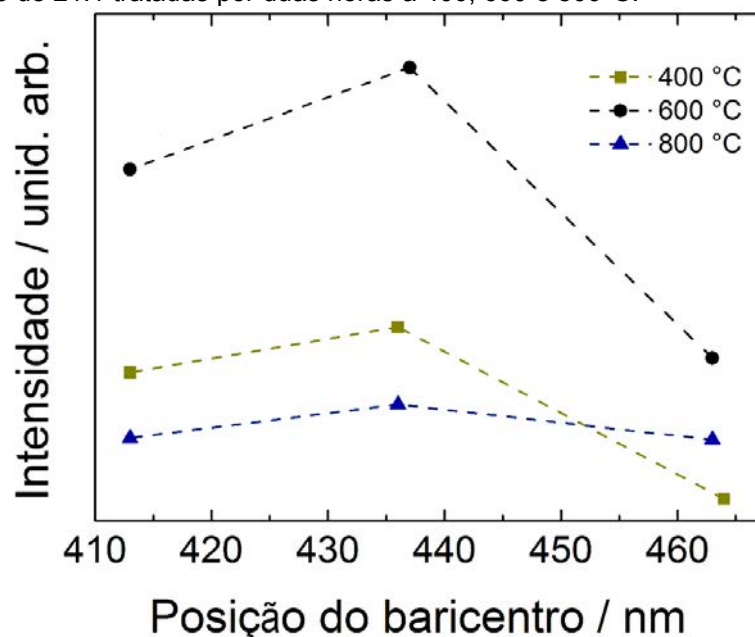


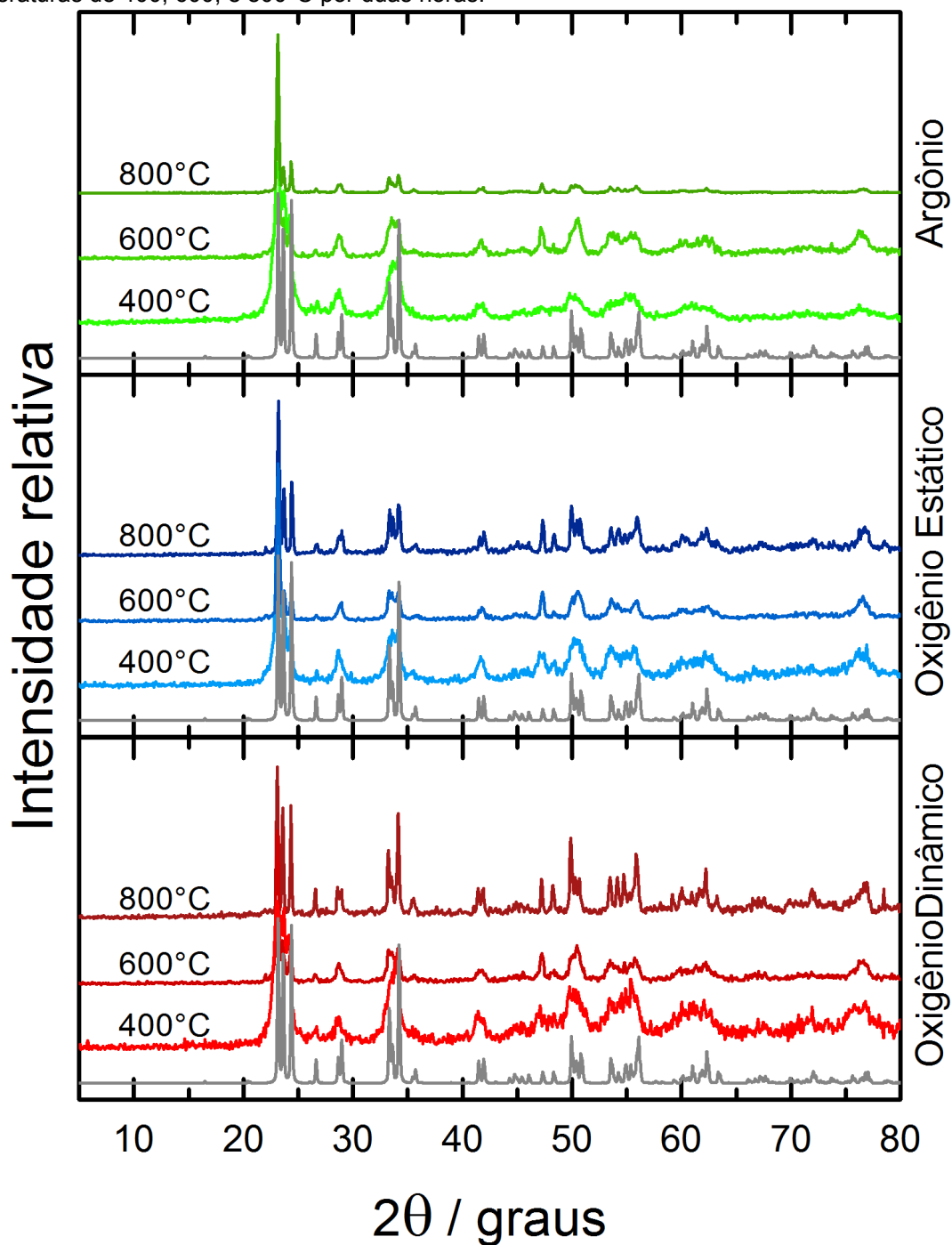
Figura 17 - Posição e intensidade das transições relacionadas as amostras preparadas com proporções de ácido: tungstato de 21:1 tratadas por duas horas a 400, 600 e 800°C.



5.2.5 Efeito da atmosfera de tratamento térmico.

Para avaliar o efeito da atmosfera de tratamento térmico foi realizado algumas series de amostras, tratadas a 800, 600 e 400°C por duas horas com atmosferas de oxigênio dinâmico ou estático e com atmosfera de argônio.

Figura 18 - Difrações de raios X das amostras tratadas com diferentes atmosferas (direita) e a temperaturas de 400, 600, e 800°C por duas horas.



A partir os espectros vibracionais na região do infravermelho (ver Figura 19) dessas amostras pode ser proposto que a propriedade de perder completamente as águas de hidratação é dependente do oxigênio atmosférico, como pode ser observado pela presença da banda centrada em 951 cm^{-1} existente na amostra tratada com argônio a 800°C , que evidencia a presença de água de hidratação mesmo nestas altas temperaturas.

Figura 19 - Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras tratadas com oxigênio dinâmico e estático e com argônio

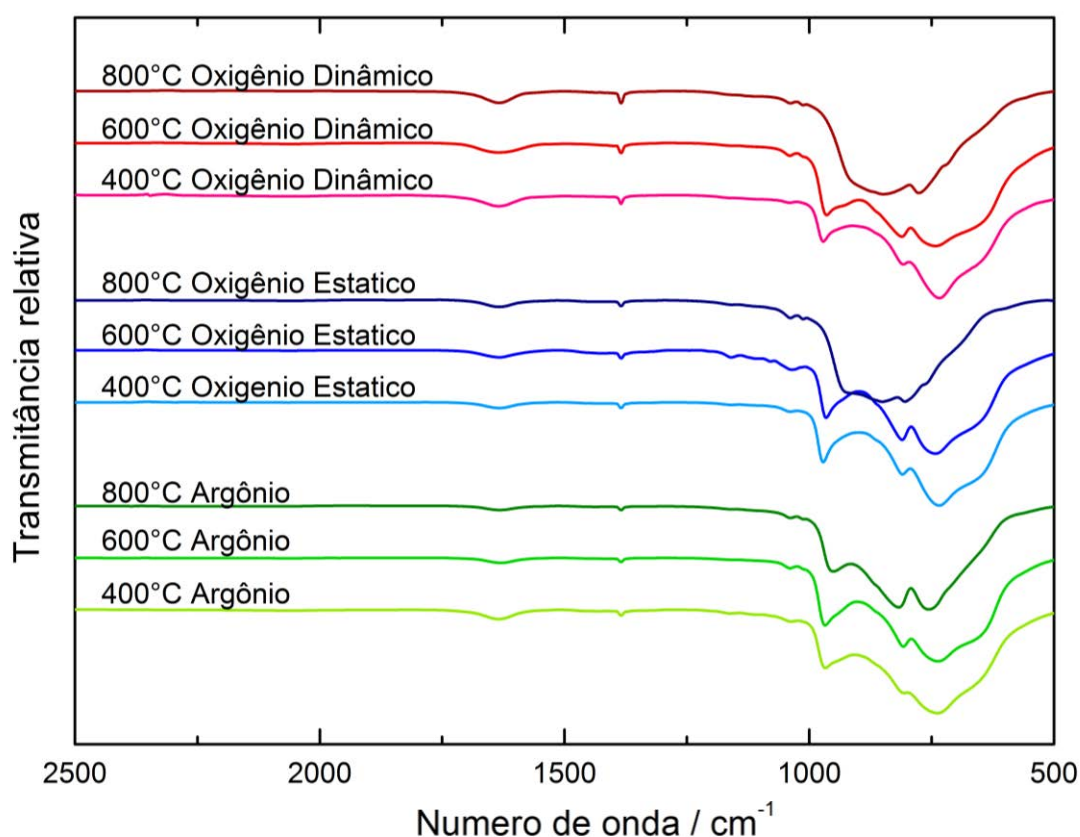


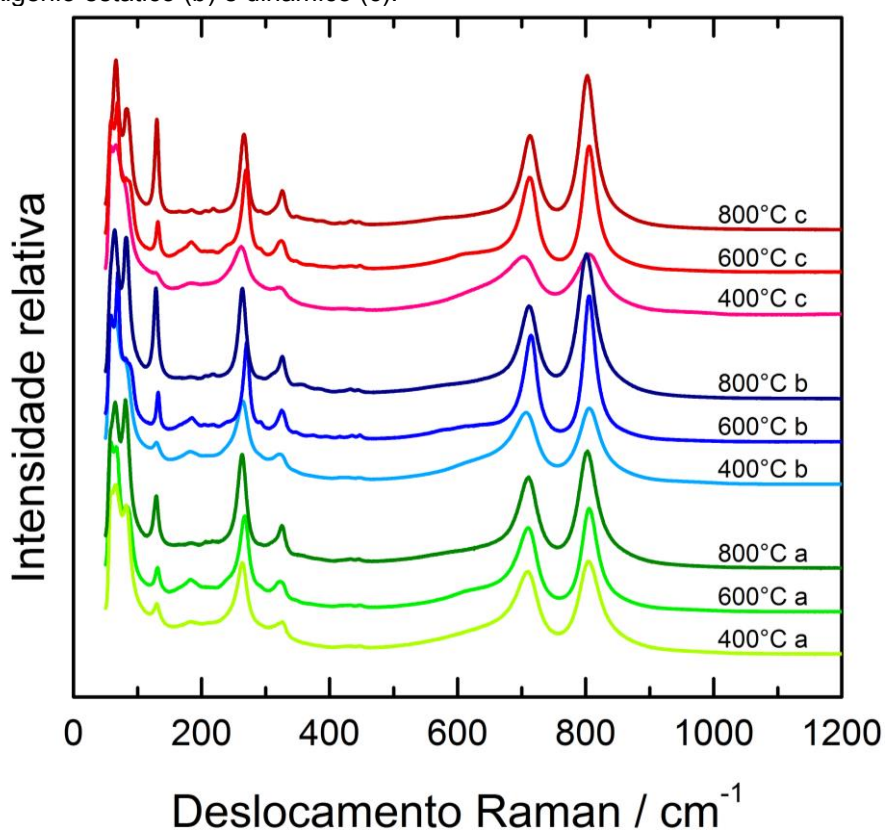
Tabela 9 - Correlação dos modos vibracionais das amostras de oxido preparadas com proporção de ácido: tungstato 21:1 e tratadas termicamente a 400, 600 e 800°C por duas horas em atmosferas de argônio, oxigênio estático e oxigênio dinâmico

| Atmosfera | Temperatura ($^\circ\text{C}$) | v(O-W-O) | | v(W=O) |
|-------------------|----------------------------------|----------|-----|--------|
| Argônio | 400 | 738* | 806 | 966* |
| | 600 | 737* | 808 | 967* |
| | 800 | 756 | 817 | 951* |
| Oxigênio estático | 400 | 735* | 809 | 971* |
| | 600 | 742* | 810 | 964* |
| | 800 | | 804 | 851 |
| Oxigênio dinâmico | 400 | 734* | 808 | 970* |
| | 600 | 742* | 811 | 963* |
| | 800 | 776 | | 848 |

* Valores próximos aos atribuidos para a fase 1/3 hidratada

Já os espectros Raman dessas amostras mostram pouquíssima alteração onde a mais pronunciável ocorre com a temperatura onde a banda localizada próxima a 132 cm^{-1} , que é atribuída as vibrações da rede cristalina, a qual altera significativamente sua intensidade.

Figura 20 - Espectros vibracionais de espalhamento Raman das amostras tratadas com atmosfera de Argônio (a) Oxigênio estático (b) e dinâmico (c).



A partir dos espectros de reflectância difusa dessas amostras foi possível ainda calcular o band-gap óptico das mesmas pelo método de Tauc, estes valores de band-gap estão expostos na Tabela 11.

Tabela 10 - Correlação dos modos vibracionais das amostras

| Atmosfera de tratamento | Temperatura (°C) | Fônons da rede cristalina | | | | | | | $\delta(\text{O-W-O})$ | | $\nu(\text{O-W-O})$ | |
|-------------------------|------------------|---------------------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|------------------------|-----|---------------------|--|
| Argônio | 400 | 59 | 66 | 82 | 130 | 184 | 210 | 264 | 326 | 709 | 805 | |
| | 600 | 59 | 67 | 83 | 131 | 183 | 205 | 267 | 323 | 710 | 806 | |
| | 800 | | 65 | 81 | 129 | | | 263 | 325 | 710 | 803 | |
| Oxigênio Estático | 400 | 58 | 65 | 130 | | 182 | 206 | 265 | 322 | 707 | 806 | |
| | 600 | 59 | 69 | 82 | 132 | 185 | | 271 | 326 | 715 | 805 | |
| | 800 | | 64 | 82 | 129 | | | 264 | 326 | 712 | 801 | |
| Oxigênio Dinâmico | 400 | 59 | 66 | | | 184 | | 262 | 320 | 702 | 805 | |
| | 600 | 59 | 68 | 82 | 132 | 184 | | 270 | 324 | 713 | 806 | |
| | 800 | | 66 | 83 | 130 | 185 | 207 | 266 | 326 | 713 | 803 | |

Figura 21 - Espectros de reflectância difusa das amostras tratadas com atmosfera de Argônio (a) Oxigênio estático (b) e dinâmico (c).

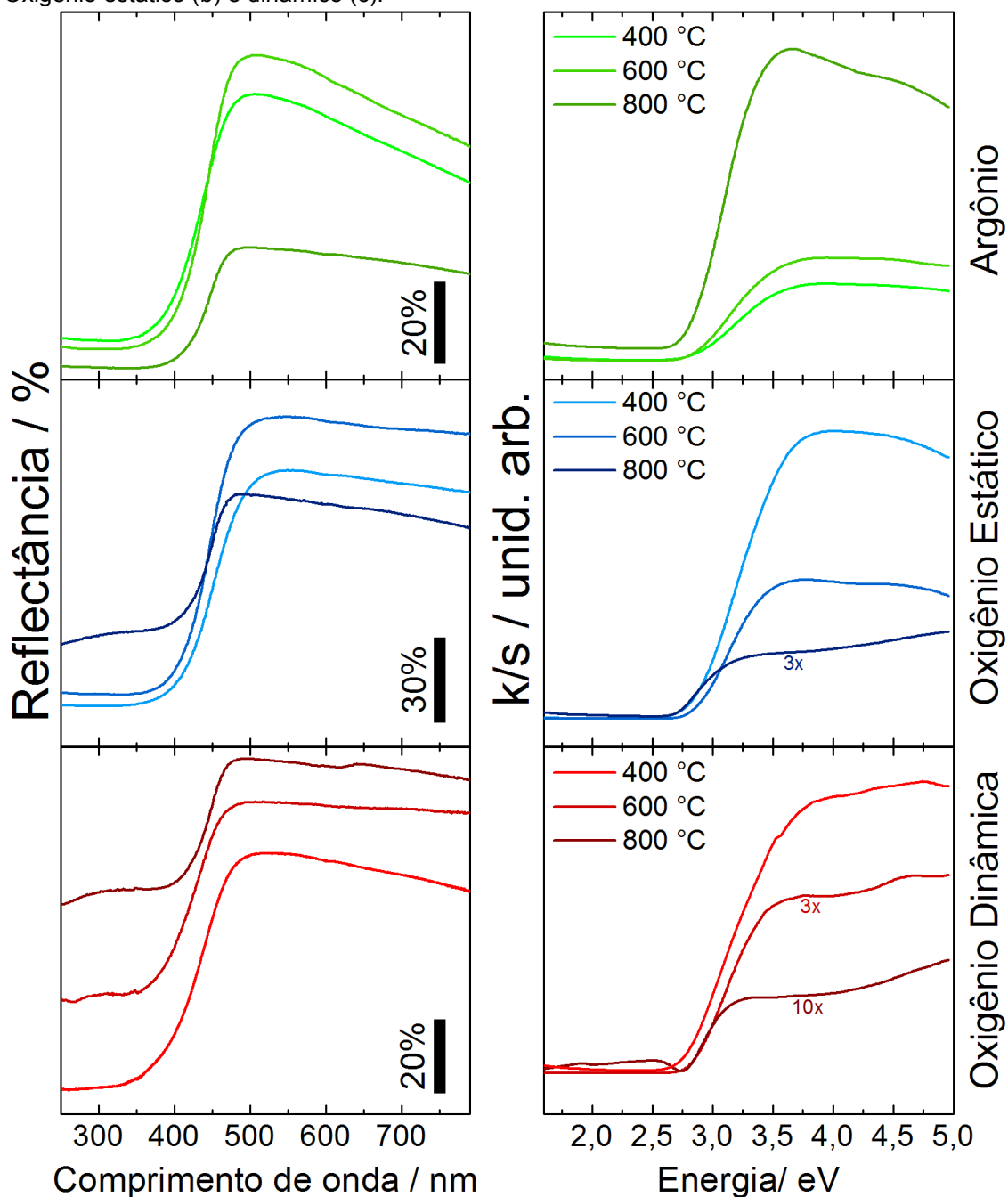


Tabela 11 – Valores calculados de band-gap indireto para as amostras tratadas a diferentes temperaturas em diferentes atmosferas de tratamento.

| Temperatura (°C) | Band-gap óptico indireto | | |
|------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | Atmosfera de Argônio | Atmosfera de Oxigênio Estático | Atmosfera de Oxigênio Dinâmico |
| 400 | 3,11 | 3,13 | 3,08 |
| 600 | 3,07 | 3,05 | 2,89 |
| 800 | 2,89 | 2,88 | 2,89 |

Aparentemente o band-gap depende de vários fatores determinados na síntese, entre eles temos a temperatura, onde temperaturas elevadas levam o band-gap óptico a um patamar, próximo de 2,90 eV, já a atmosfera de argônio tende a atrasar essa redução do band-gap sendo que para a amostra atingir esse patamar ela precisa de temperaturas acima de 600°C, enquanto a atmosfera de oxigênio dinâmico tende a adiantar essa redução do band-gap, assim em 600°C o band-gap já atingiu esse patamar. A atmosfera de oxigênio estático tem efeito parecido a atmosfera de argônio.

O efeito da atmosfera sob diferentes temperaturas foi estudado também pela técnica de fotoluminescência onde o máximo de luminescência ocorre para em 600°C não dependendo da atmosfera de tratamento provavelmente por conta do próprio mecanismo de perda de água que acaba gerando sítios que podem favorecer a luminescência. Já com relação as bandas de emissão, as amostras tratadas com oxigênio dinâmico mostram um padrão onde a banda centrada em 462 nm é favorecida, em relação as outras, a 800°C. Para as amostras tratadas com oxigênio estático esse efeito foi observado mas quando compara-se a intensidade desta banda entre as amostras tratadas a 800 e 400°C onde nesta última temperatura essa banda é menos favorecida que a 800°C

Figura 22 - espectros de excitação e emissão dos compostos tratados com diferentes atmosferas (escala a esquerda) e em diferentes temperaturas (demarcado em cada linha)

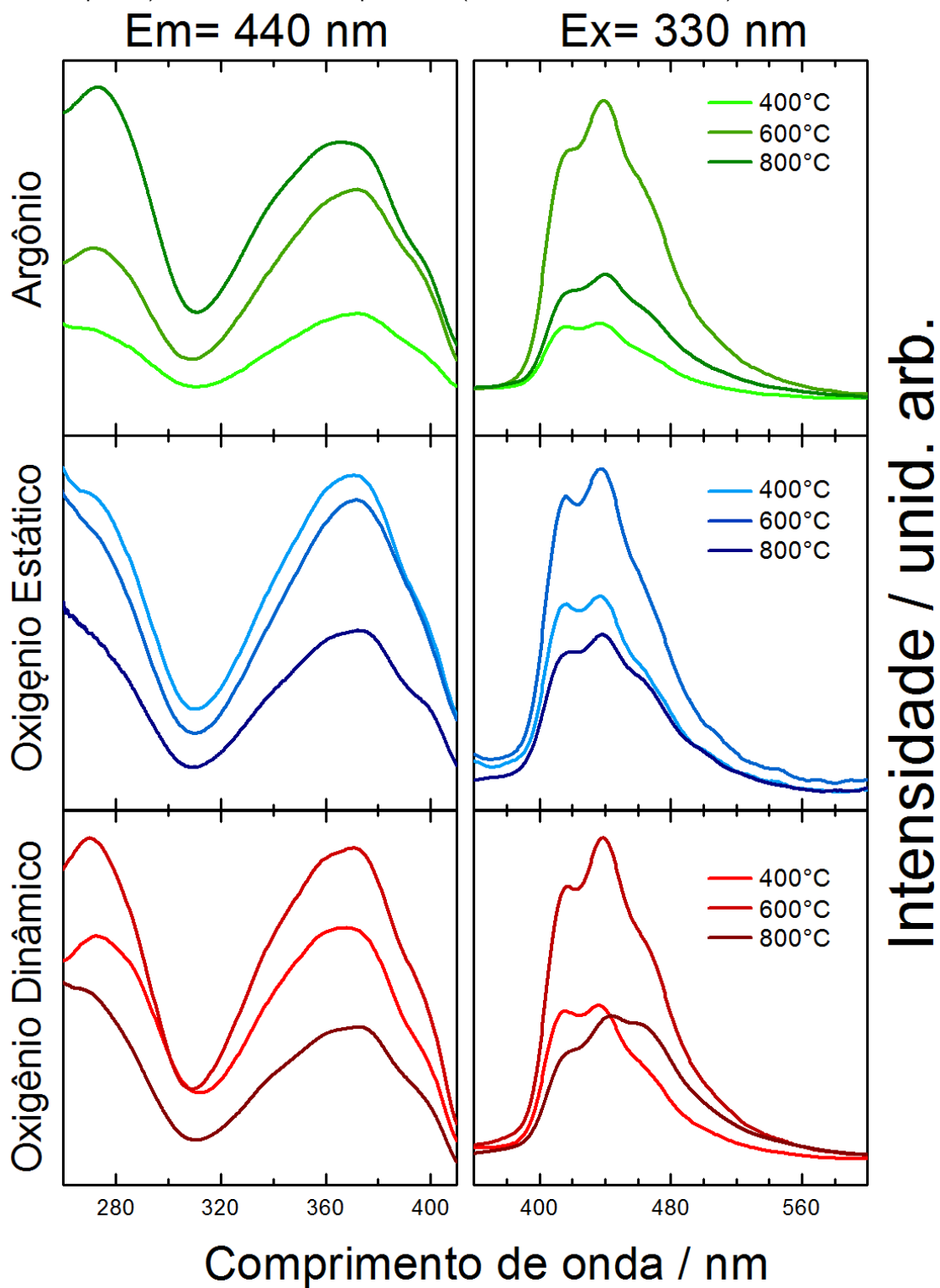
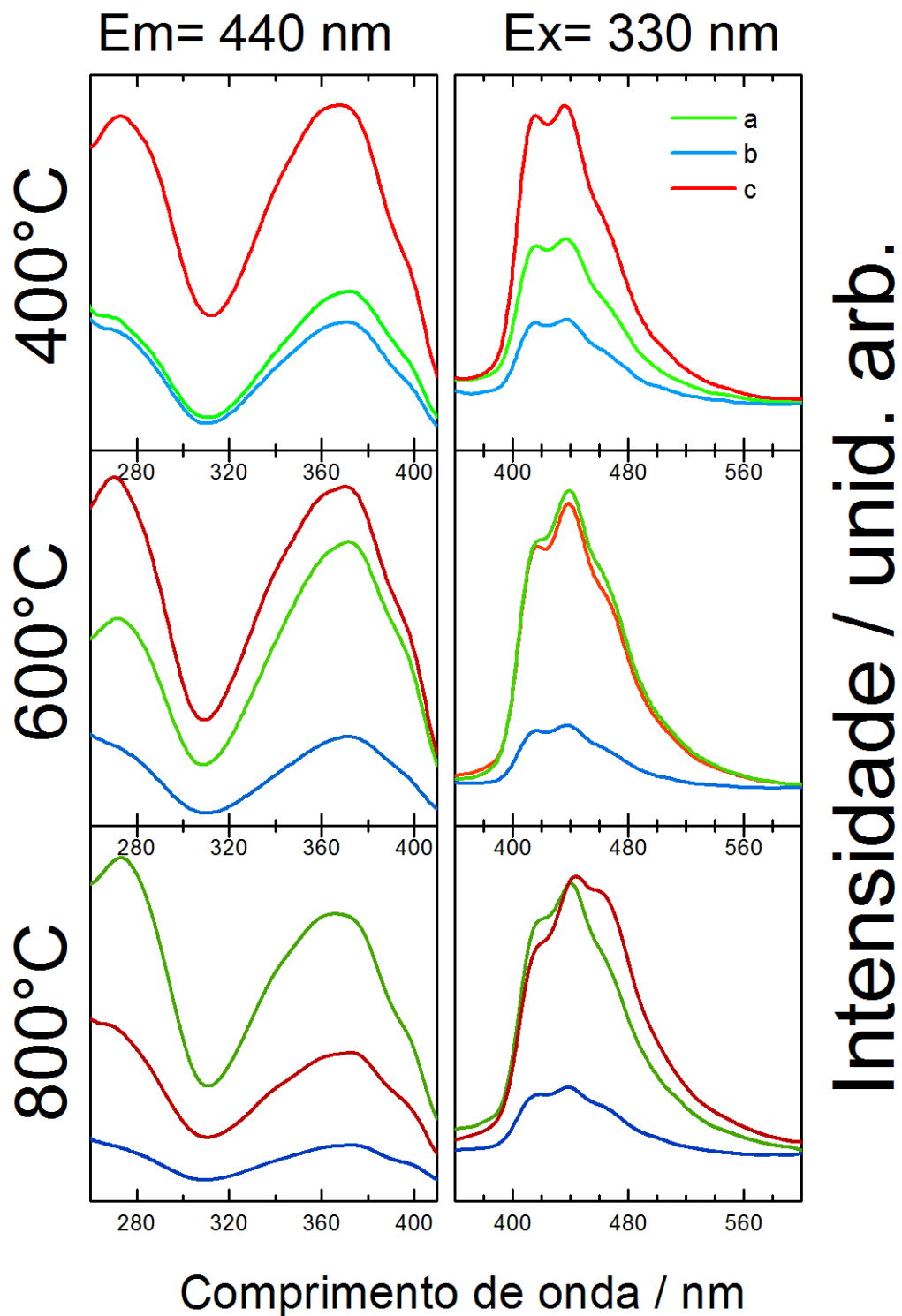
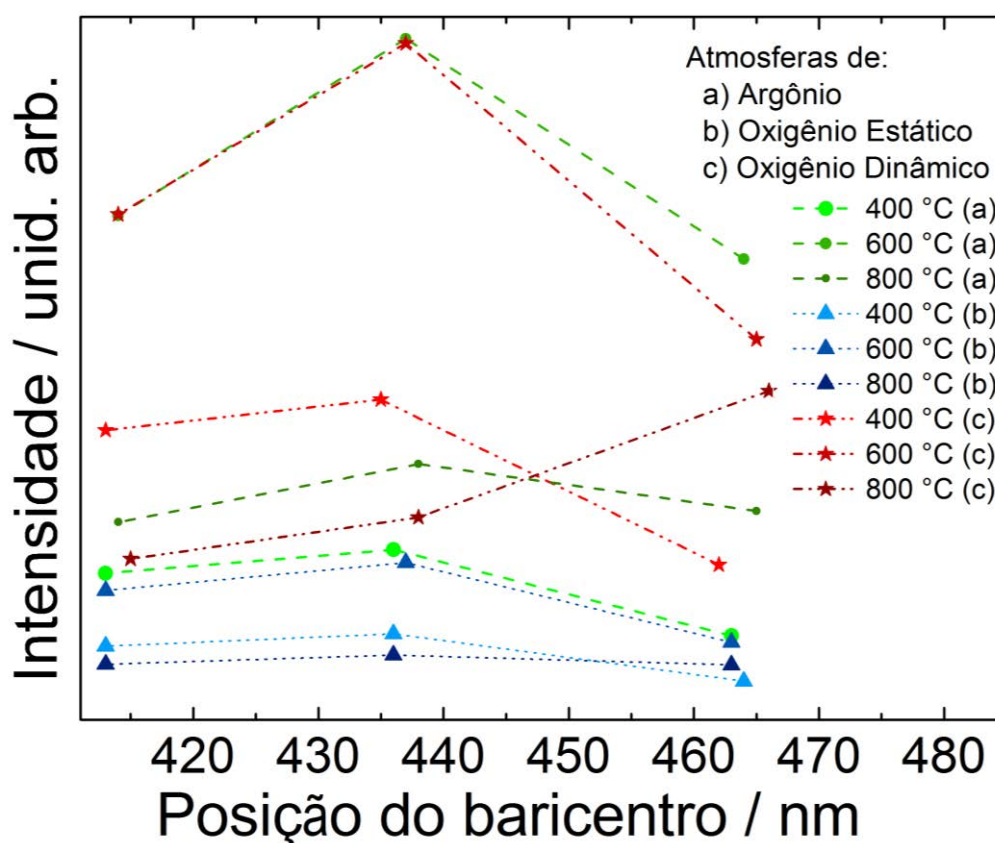


Figura 23 - Espectros de emissão e excitação em função da temperatura (escala a esquerda) e da composição da atmosfera de tratamento térmico (verde (a)- argônio, azul (b)- oxigênio estático e vermelho (c)- oxigênio dinâmico).



Já quando analisa-se esses espectros com relação a temperatura, observa-se que independe da temperatura de tratamento as amostras tratadas com oxigênio estático apresentou a menor luminescência, isso devido ao fato de que a atmosfera estagnada sobre os produtos dificulta a entrada de oxigênio e acaba gerando vacâncias de oxigênio que suprimem a luminescência, já quando tratadas com atmosferas dinâmicas este efeito não ocorre. Para temperaturas de 600°C os espectros das amostras tratadas com oxigênio dinâmico e argônio seguem o mesmo perfil, apenas com algumas diferenças quanto a intensidade da última banda próxima a 462 nm

Figura 24 - Posição e intensidade das transições relacionadas as amostras preparadas com proporções de ácido: tungstato de 21:1 tratadas por duas horas a 400, 600 e 800°C em diferentes atmosferas de (a) argônio, (b) oxigênio estático e (c) oxigênio dinâmico.



5.3 Método da síntese hidrotérmica

Diferente do outro método, este não passa por tratamentos térmicos mas sim hidrotérmicos.

5.3.1 Estudo das variáveis

A partir do básico do método hidrotérmico, pode se pensar em várias variáveis que poderiam ser estudadas, no entanto estudar todas essas variáveis seria muito custoso em tempo, materiais, e tanto quanto em trabalho, assim algumas variáveis consideradas como cruciais foram escolhidas

5.3.1.1 Método empregado para obtenção do precursor

A obtenção do precursor pode ocorrer por meio de várias sequencias de passos, entre essas possíveis sequencias foram examinados alguns fatores como qual efeito a permanência de íons que não sejam os de interesse sobre o produto final, qual o efeito no caso da remoção quantitativa desses íons e qual o efeito de um estímulo externo (radiação solar) sobre a amostra, uma vez que este foi um possível fator limitante na formação da fase de interesse durante o método anterior utilizado.

5.3.1.2 Concentração de ácido empregado na síntese

Assim como no método anterior (da precipitação ácida) a concentração pode levar a grandes diferenças na formação preferencial da fase de interesse ou de fases espúrias, assim esta condição foi explorada com a utilização de três proporções ácido: tungstato, ou concentração de ácido, uma vez que a concentração de tungstato foi mantida constante.

5.3.1.3 Temperatura de tratamento hidrotérmico

A temperatura de tratamento hidrotérmico tem por objetivo controlar a pressão no interior do reator, onde o efeito mútuo da pressão e temperatura acabam por alterar valores como as constantes dielétricas do meio, reatividade dos materiais alterando a cinética do processo e possibilitando termodinamicamente diferentes reações. Por

isso foram exploradas quatro condições de temperatura subindo desde 60°C até 120°C.

5.3.1.4 Aditivos de síntese

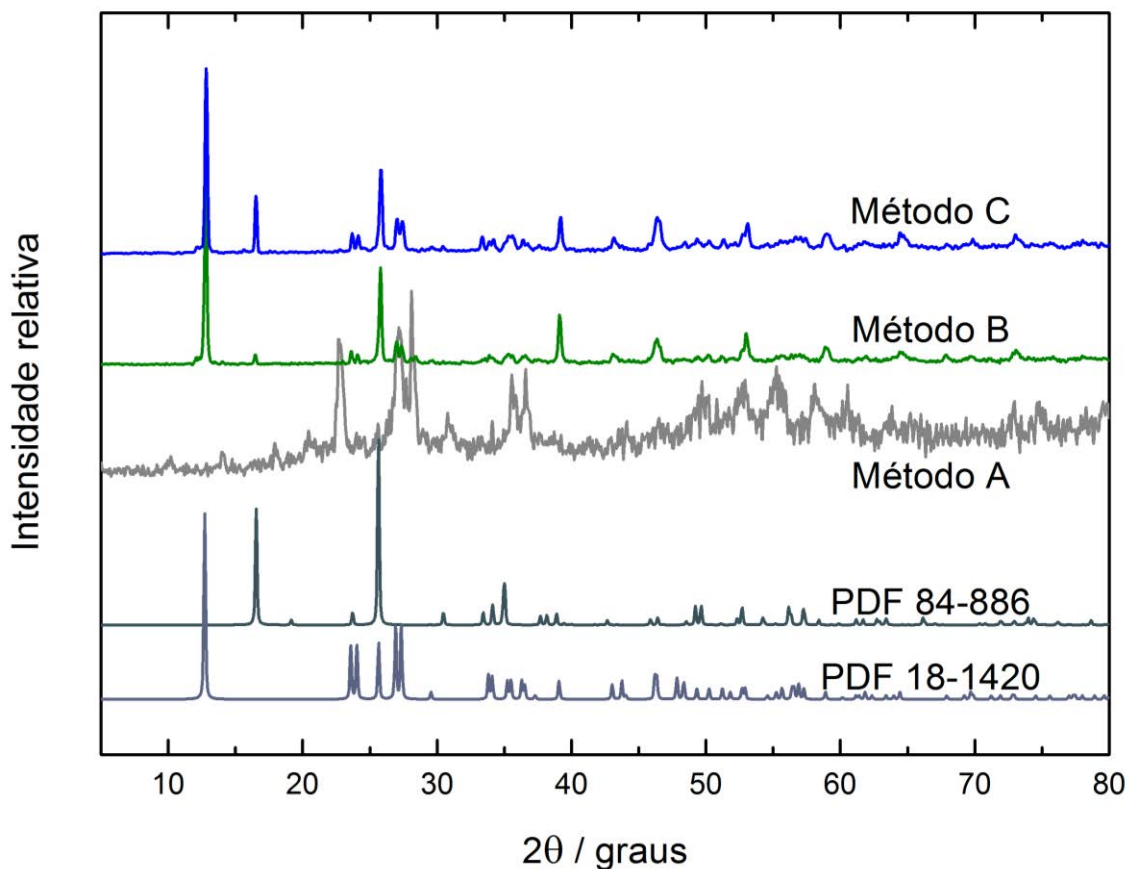
Muito tem se explorado com relação a utilização de aditivos na síntese hidrotérmica, apesar de este não ser o principal enfoque deste trabalho foram realizados alguns testes com TRITON X-100 (um surfactante não iônico) e com a dopagem da matriz com íons európio para tentar melhorar as características espectroscópicas do material.

5.3.2 Metodologia

Para o estudo do método foram realizadas três amostras, pelos métodos descritos na seção de métodos, onde a diferença na preparação destas três amostras ocorre antes delas serem levadas ao reator hidrotérmico, onde uma delas não é lavada, assim os contra íons dos precursores permanecem durante a síntese. Na segunda vertente os contra íons são lavados até teste negativo para a presença do íon majoritário o NO_3^- , e na terceira vertente após o precipitado ser lavado ele é exposto a radiação solar, onde a radiação solar poderia levar a uma serie de reações foto catalisadas.

A partir das difrações de raios X (Figura 25) das amostras é possível aferir que o método A (não lavagem do precipitado) não é viável para formação do oxido, uma vez que a fase formada não possui correspondência com nenhuma forma de oxido conhecida, já o método B onde a lavagem antes do período de tratamento hidrotérmico ocorre, livrando a solução dos contra íons (Na^+ e NO_3^-), há a formação preferencial da fase hidrotungstita que nada mais é do que o oxido de tungstênio dihidratado. E ainda há a terceira vertente, onde após lavado o precipitado é mantido exposto a radiação solar, sendo então levado ao reator hidrotérmico, neste caso foi observado a formação de pelo menos duas fases sendo a majoritária a hidrotungstita e a secundaria a tungstita que é o oxido monohidratado.

Figura 25 - Difrações de raios X das amostras preparadas pela via hidrotérmica pelos três diferentes métodos.



Nos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho é notável a diferença entre o método A e os demais, onde no lugar de existir vários picos e bandas existem um aglomerado de bandas eclipsadas e indistinguíveis. Já entre os métodos B e C a diferença se encontra mais nas intensidades relativas, onde ambos espectros são característicos da fase dihidratada devido as bandas referentes as diferentes águas internas e externas a estrutura do óxido e as bandas relacionadas aos estiramentos W=O característicos para esta fase.

Figura 26 - Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para amostras preparadas pelos três diferentes métodos.

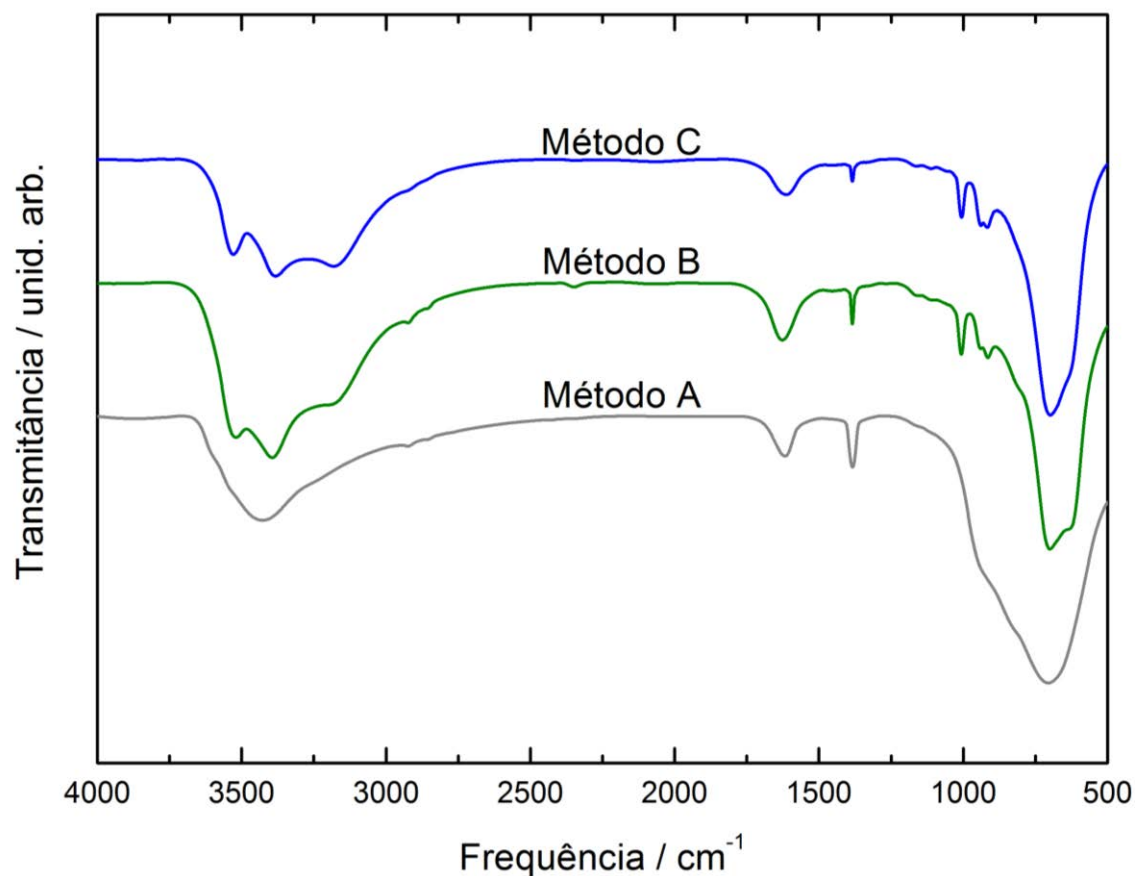


Tabela 12- Correlação dos modos vibracionais das amostras de oxido preparadas com proporção de ácido: tungstato 3:1 e tratadas hidrotermicamente a 120°C por dez horas pelos métodos A, B e C.

| Atribuições | Método | | |
|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| | A | B | C |
| $\nu(\text{O-W-O})$ | 705 ^{***} | 699 ^{**} | 697 ^{**} |
| | | 915 ^{**} | 916 ^{**} |
| $\nu(\text{W=O})$ | | 939 ^{**} | 939 ^{**} |
| | | 1007 ^{**} | 1006 ^{**} |
| $\delta(\text{OH})$ | 1617 [*] | 1627 [*] | 1612 ^{***} |
| | | | 3181 [*] |
| $\nu(\text{OH})$ | 3429 ^{***} | 3394 [*] | 3383 [*] |
| | | 3519 ^{**} | 3529 ^{**} |

* Valores próximos ao da fase monohidratada

** Valores próximos ao da fase dihidratada

*** Valor próximo ao da fase 1/3 hidratada

Já nos espectros Raman destas mesmas amostras mostram a princípio um perfil equivalente, onde a amostra preparada pelo método A não possui equivalência conhecida e as amostras B e C pouco se diferenciam a não ser pelo fato de que após um pequeno período de excitação pelo laser utilizado para as medidas de Raman a

amostra do método C tem seu perfil alterado consideravelmente saindo de um perfil característico da fase dihidratada até o perfil próximo ao da fase anidra.

Durante essa transformação o oxido que tem cor clara passa a se apresentar um pouco mais escuro quando observado pelo microscópio do próprio Raman, assim como mostra a Figura 28, no entanto como a área do laser é muito pequena e é praticamente impossível de se observar tal efeito a olho nu.

Figura 27 - Espectros vibracionais de espalhamento Raman das amostras preparadas pelos métodos A, B e C no caso do método C foram obtidos após 20 (a), 30 (b) e 40 (c) segundos.

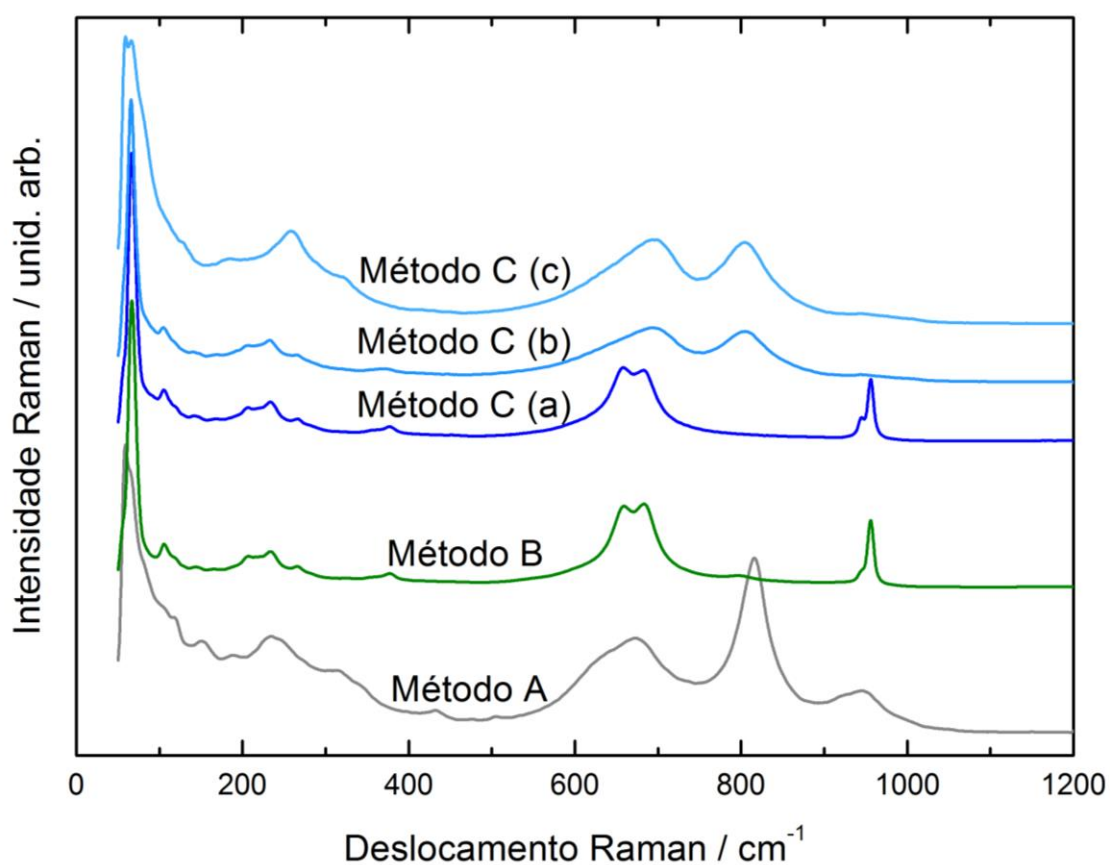


Tabela 13 - Atribuições para as principais bandas visíveis nos espectros Raman das amostras preparadas pela via hidrotérmica pelos métodos A, B e C.

| Atribuições | Método A | Método B | Método C 20 s | Método C 30 s | Método C 40 s |
|---------------------------|----------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|------------------|
| Fônons da rede cristalina | 59 117** 150* 188 | 67 105** 207** | 66 105** 142* 207** | 66 105** 207** | 59 66 185 |
| $\nu(\text{W-O-W})$ | 234* 314 ² | 234* | 234* | 233* | 258* |
| $\nu(\text{O-W-O})$ | 673** 816 | 659** 683** | 658** 683** | 693** 805 | 693** 804 |
| $\nu(\text{W=O})$ | 945 ² | 956** | 945 ² 956** | | |

* Valores próximos ao da fase monohidratada

** Valores próximos ao da fase dihidratada

² Valor próximo ao da fase 1/3 hidratada

Para investigar melhor este efeito foi realizado um experimento onde vários espectros Raman foram coletados em um pequeno espaço de tempo tentando assim obter um espectro resolvido no tempo, no entanto a resolução temporal mínima adquirida foi de 0,3 segundos o que acabou sendo muito tempo para a amostra analisada neste caso, onde a mudança de fase ocorreu entre 0,6 e 0,9 segundos na região das vibrações de rede e entre 2,4 e 3,0 segundos na região dos estiramentos O-W-O.

Figura 28 - Micrografias das amostras antes e depois da excitação do laser

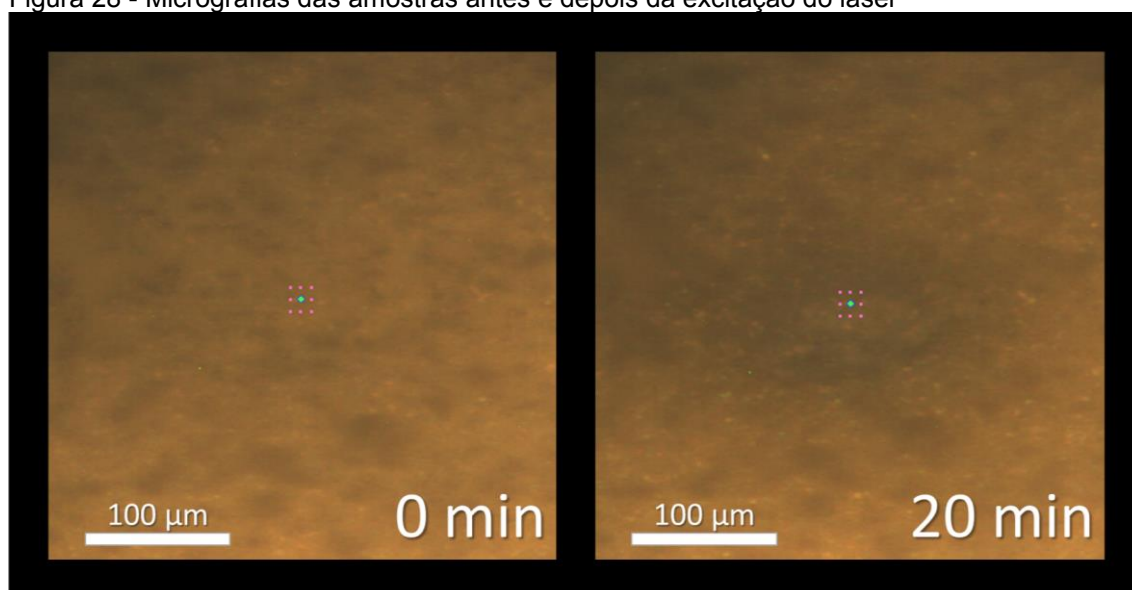
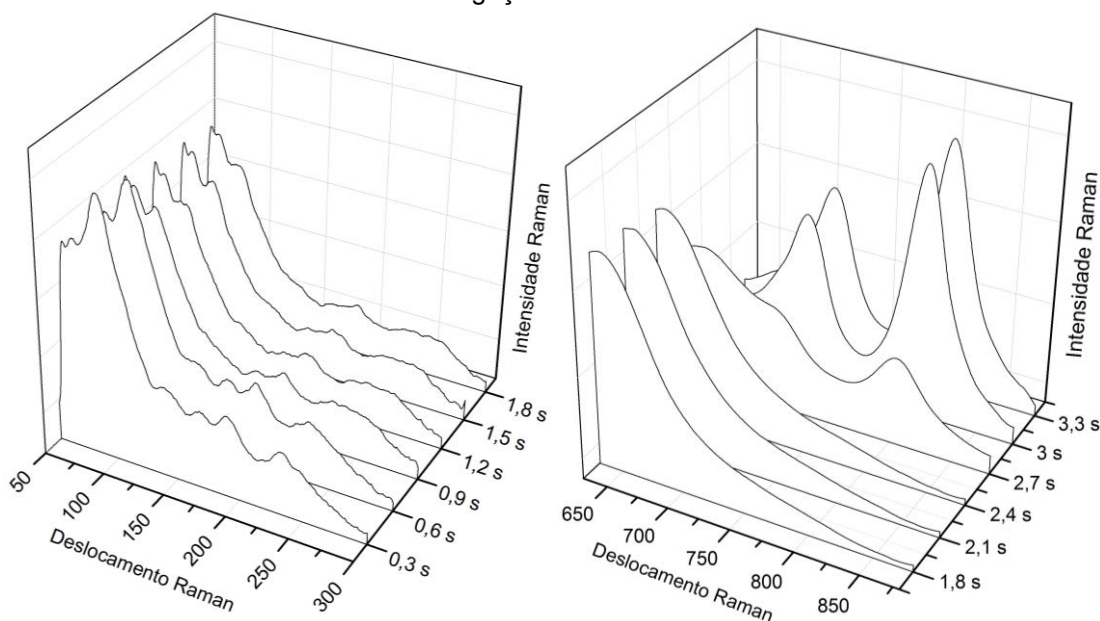


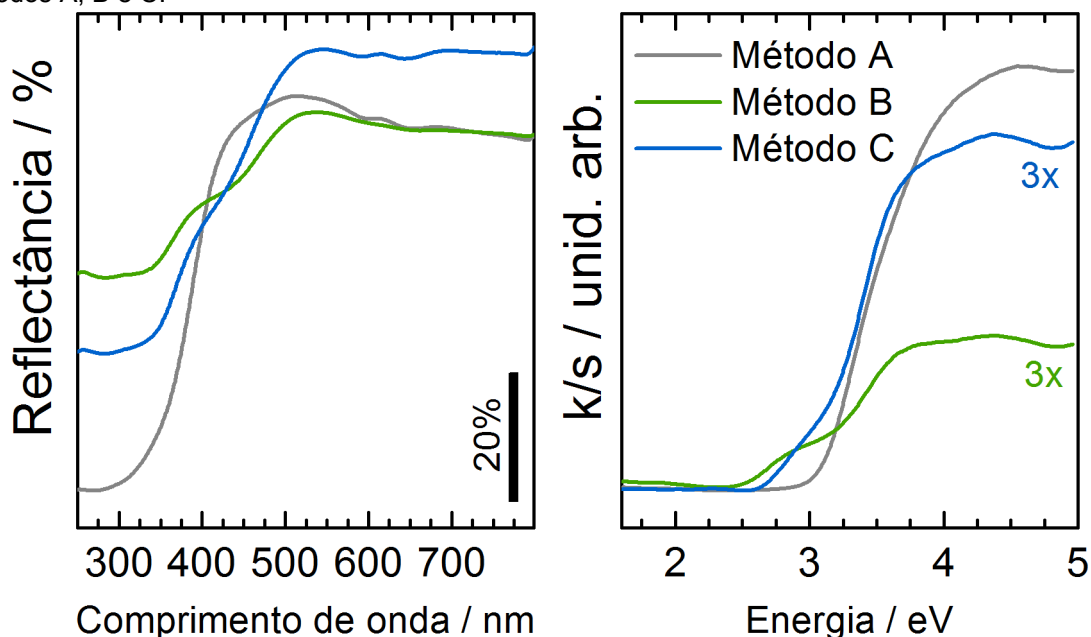
Figura 29 - Espectros vibracionais de espalhamento Raman resolvidos com o tempo para as regiões dos modos vibracionais de rede e das ligações O-W-O



Os espectros de reflectância difusa das amostras foram transformados em espectros de absorbância pelo método de Kubelka-Munk e com certo tratamento foram calculados os valores de band-gap óptico que estão listados na Tabela 14. A partir dos gráficos de k/s foi observado ainda o crescimento de um ombro conforme lava-se o precipitado antes do tratamento térmico e o expõe a radiação eletromagnética, sendo que isto ocorre devido a formação de sítios com tungstênio penta carregado que gera níveis na região da banda proibida diminuindo também o band-gap. Este efeito de formação de sítios penta carregados ocorre com maior facilidade quando se tem fases hidratadas e incidência de luz, por isso a amostra preparada pelo método C apresenta um ombro mais pronunciado.

Tabela 14.

Figura 30 – (a) Espectros de absorção em função da energia calculado pelo método de Kubelka-Munk a partir dos espectros de reflectância difusa (b) na região do UV-Visível das amostras preparadas pelos métodos A, B e C.



A partir dos gráficos de k/s foi observado ainda o crescimento de um ombro conforme lava-se o precipitado antes do tratamento térmico e o expõe a radiação eletromagnética, sendo que isto ocorre devido a formação de sítios com tungstênio penta carregado que gera níveis na região da banda proibida diminuindo também o band-gap. Este efeito de formação de sítios penta carregados ocorre com maior facilidade quando se tem fases hidratadas e incidência de luz, por isso a amostra preparada pelo método C apresenta um ombro mais pronunciado.

Tabela 14 - Valores de band-gap óptico indireto calculado para as amostras preparadas pelos métodos A, B e C da via hidrotérmica.

| Método | Band-gap indireto (eV) |
|--------|------------------------|
| A | 3,36 |
| B | 3,24 |
| C | 3,28 |

Já pelos espectros de fotoluminescência com excitação no ultravioleta e visível tem-se que o aumento desses defeitos (W^{5+}) suprimem a luminescência, assim o óxido que não possui aquele tal ombro, possui a maior luminescência e conforme o dado ombro cresce a luminescência cai. Outro fator que pode ser observado é a intensidade relativa das bandas componentes da emissão destes óxidos, onde a

banda próxima a 330 nm tende a perder intensidade conforme os tratamentos avançam.

Figura 31 - Espectros de excitação e emissão das amostras preparadas pela via hidrotérmica pelos métodos A, B e C por dez horas a 120 °C.

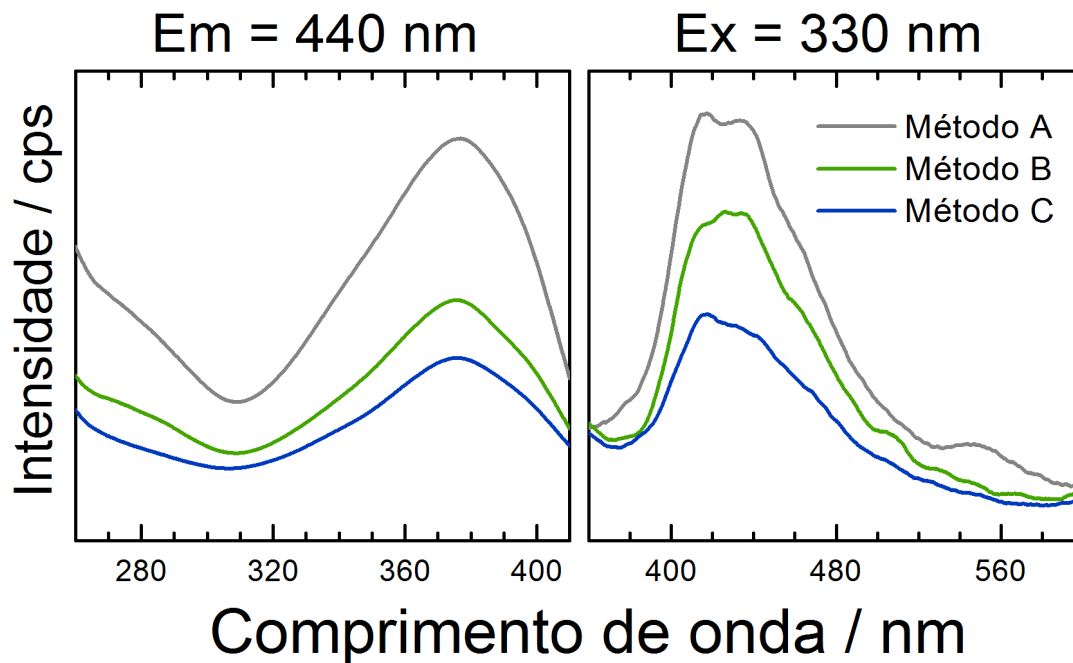
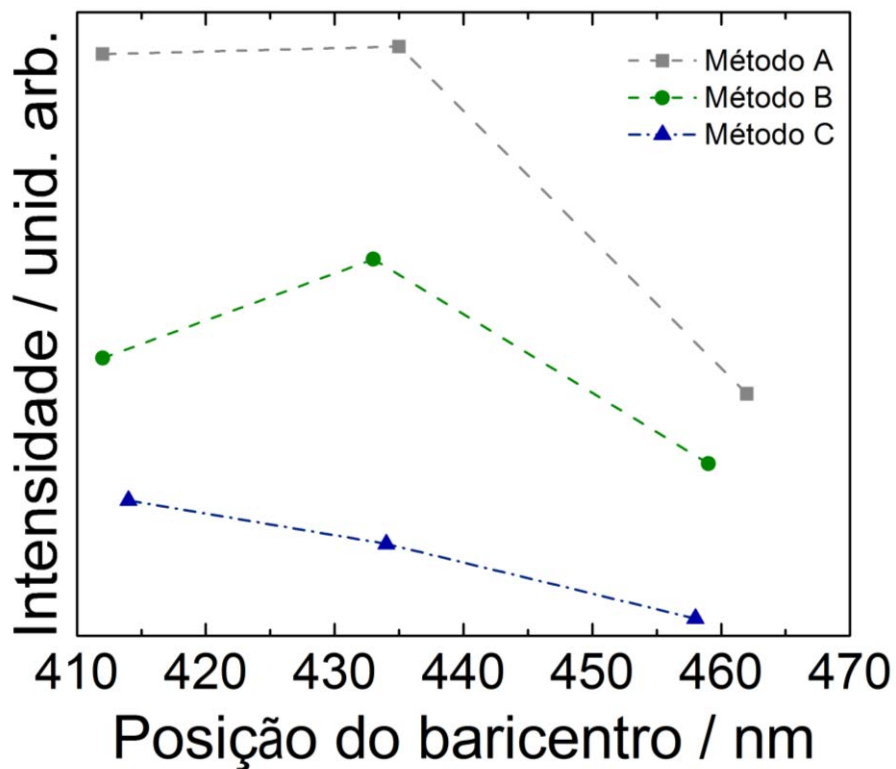


Figura 32 - Posição e intensidade das transições relacionadas as amostras preparadas pelos métodos A, B e C da pela via hidrotérmica por dez horas a 120°C.

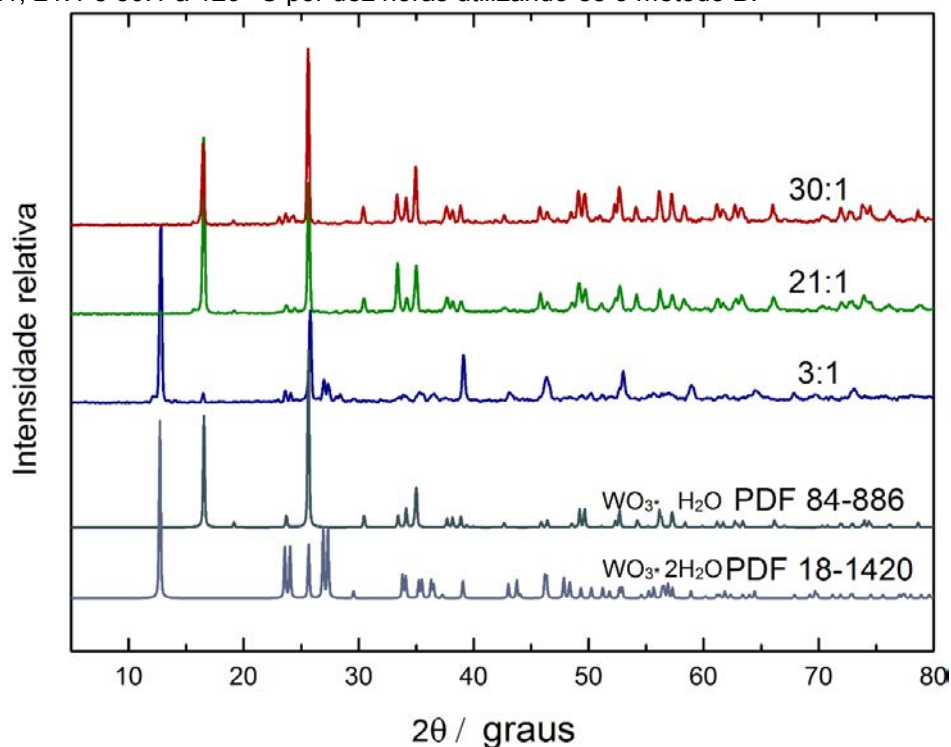


5.3.3 Concentração de ácido

Para avaliar o efeito da proporção entre o número de mols de ácido nítrico e o de tungstato de sódio foram preparadas três amostras com proporções de 3:1, 21:1 e 30:1 onde estas foram escolhidas segundo o teste qualitativo seção 5.1.1 sendo mantidas a 120°C por dez horas e utilizando o método B, onde os contra íons são lavados antes do tratamento hidrotérmico

Observando as difrações de raios X nota-se que a utilização de concentrações baixas favorecem a formação das fases mais hidratadas, como a hidrotungstita que possui duas águas, enquanto a utilização de concentrações maiores leva a formação da tungstita, oxido monohidratado. Esta mesma conclusão é tomada observando-se os espectros vibracionais de absorção na região do infra vermelho dessas amostras.

Figura 33 - Difrações de raios X das amostras preparadas com proporção de ácido nítrico: tungstato de sódio de 3:1, 21:1 e 30:1 a 120 °C por dez horas utilizando-se o método B.



Corroborando com os resultados obtido nas difrações os espectros FTIR mostram o padrão característico para a fase dihidratada quando em baixa concentração de ácido, e este padrão é substituído para o da fase monohidratada quando a concentração é ampliada.

Figura 34 - Espectros vibracionais de absorção na região do infra vermelho das amostras preparadas com diferentes proporções de ácido nítrico: tungstato de sódio.

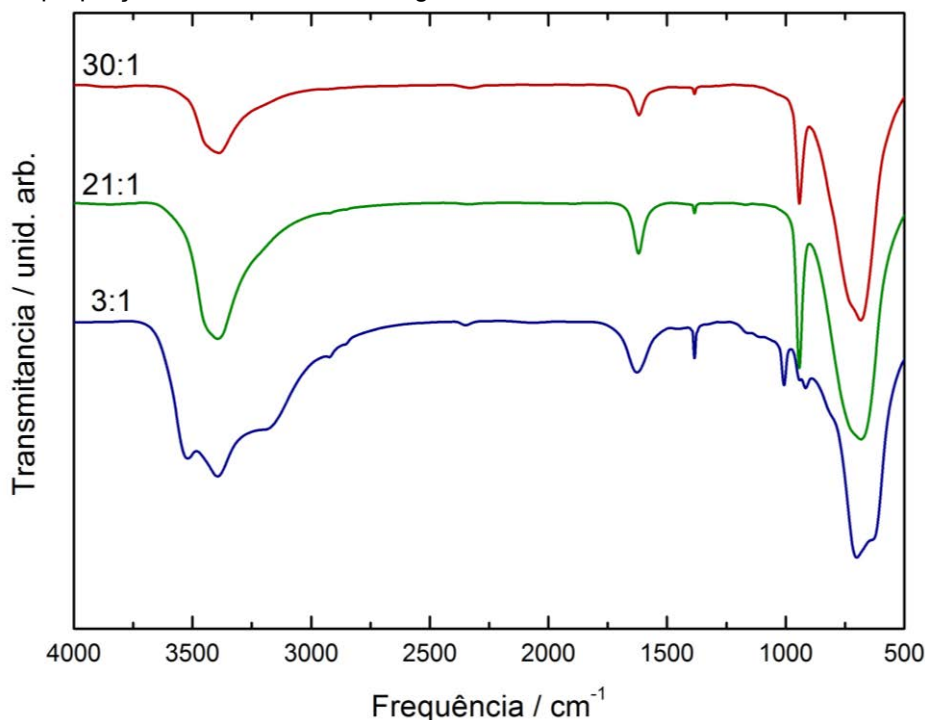


Tabela 15 - Correlação entre modos vibracionais da amostra de oxido preparadas com proporção de ácido: tungstato 3,21 e 30 para 1 tratadas hidrotermicamente a 120 °C por dez horas.

| Atribuições | Proporção | | |
|-------------|--------------------------|-------|-------|
| | 3:1 | 21:1 | 30:1 |
| | | 682* | 683* |
| v(O-W-O) | 700** 876*** 916** | | |
| v(W=O) | 940** 1006** | 942** | 942** |
| δ (OH) | 1627* | 1620* | 1619* |
| v (OH) | 3394* 3520** | 3394* | 3389* |

* Valores próximos ao da fase monohidratada

** Valores próximos ao da fase dihidratada

*** Valor próximo ao da fase monoclinica anidra

Apesar de os espectros FTIR destas amostras claramente mostrarem que estas são fases hidratadas, os espectros vibracionais de espalhamento Raman carecem das bandas de estiramentos W=O que ocorrem entre 945 a 960 cm^{-1} dependendo da hidratação do material, isto pode ser explicado pelo efeito do laser sobre a amostra como mostrado anteriormente onde algumas bandas desaparecem, sendo que esta banda é uma das quais sofrem este efeito. Como estas bandas são características

dos materiais hidratados o desaparecimento delas é tratado como perda de água assim como o reportado na literatura (ref Daniel)

Outro fator interessante neste efeito do laser sobre a amostra é que o tempo para que esta mudança ocorra é variável entre as amostras sendo que este pode ser um estudo extremamente interessante no futuro.

Figura 35 - Espectros vibracionais de espalhamento Raman das amostras preparadas com proporções de ácido: tungstato de 3:1, 21:1 e 30:1 tratadas a 120°C por dez horas.

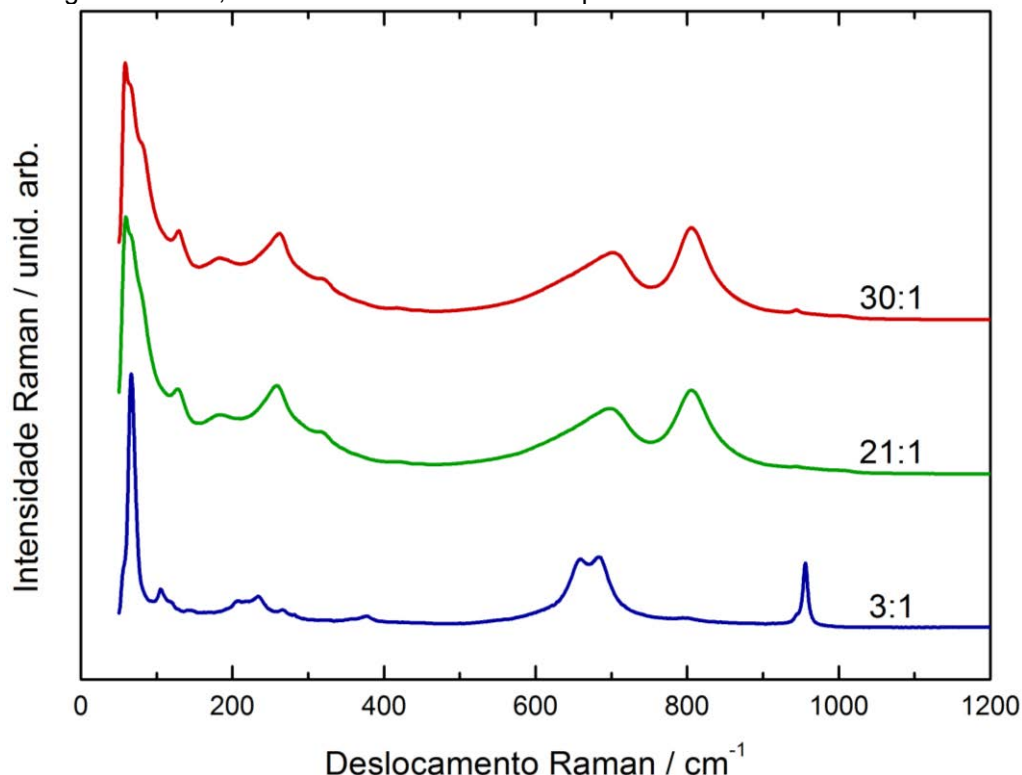


Tabela 16 - Atribuições dos principais modos vibracionais relacionados as amostras preparadas pela via hidrotérmica a 120°C por dez horas com concentrações de 3:1, 21:1 e 30:1.

| Atribuições | Proporção HNO ₃ : Na ₂ WO ₄ | | |
|---------------------------|--|---------------------|---------------------|
| | 3:1 | 21:1 | 30:1 |
| | 66 | 60 | 59 |
| | 105** | | |
| Fônons da rede cristalina | | 128 | 129 |
| | 142* | | |
| | 169 | 185 | 183 |
| | 207** | | |
| | 219 | | |
| v(W-O-W) | 234** | | |
| | 266** | 258** | 262** |
| v(W-OH ₂) | 378*,** | | |
| | 659** | | |
| v(O-W-O) | 684** | 698 ^{1,**} | 702 ^{1,**} |

| | | | |
|--------------------------|-------|-----|-----|
| $\nu(\text{W}=\text{O})$ | 794 | 806 | 806 |
| | 956** | | |

* Valores próximos ao da fase monohidratada

** Valores próximos ao da fase dihidratada

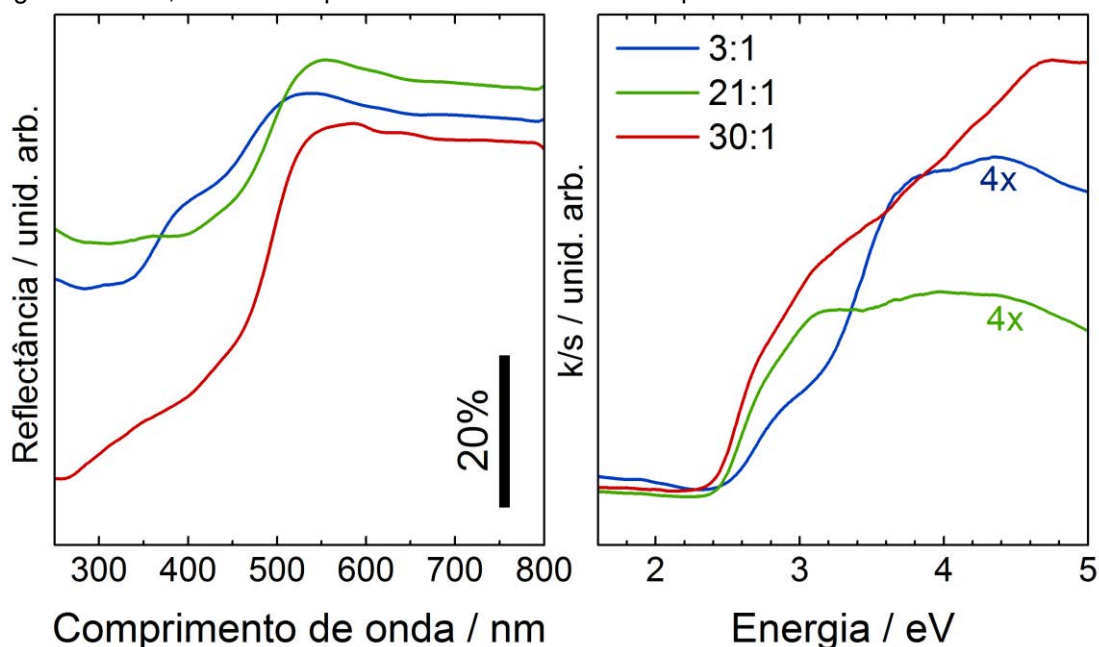
¹ Valor próximo ao da fase anidra hexagonal

Os espectros de reflectância difusa na região do ultravioleta e visível foram convertidos para se obter as razões k/s , a partir dos quais foi possível observar o levante de um ombro na borda de absorção conforme a proporção ácido nítrico: tungstato de sódio aumenta, fazendo com que o valor do band-gap óptico decresça.

Tabela 17 - Valores de band-gap óptico calculado das amostras preparadas pela via hidrotérmica com diferentes proporções de ácido:tungstato.

| Proporção ácido nítrico: tungstato de sódio | Band-gap indireto (eV) |
|---|------------------------|
| 3:1 | 3,24 |
| 21:1 | 2,64 |
| 30:1 | 2,63 |

Figura 36 - Espectros de reflectância e k/s das amostras preparadas utilizando proporções de ácido: tungstato de 3:1, 21:1 e 30:1 pela via hidrotérmica a 120°C por dez horas



Os espectros de fotoluminescência com excitação no ultravioleta e visível demonstram maior intensidade de luminescência para o composto preparado com proporção de ácido:tungstato de 21:1, onde este além de apresentar maior intensidade apresenta também maior número de transições, sendo que algumas são semelhantes

a dos outros materiais e as outras ocorrem em menores valores de energia, ou seja mais níveis de defeitos foram criados na região da banda proibida.

Outro efeito que pode ser observado é a intensidade da transição próxima a 460 nm, quando comparada a intensidade da transição próxima a 410 nm, onde conforme a proporção de ácido: tungstato aumenta essa relação entre essas bandas aumenta ou seja, o acréscimo de ácido desfavorece a formação de defeitos no centro da banda proibida, sendo que os defeitos gerados para as concentrações mais altas de ácido: tungstato são em geral energeticamente mais próximas as bandas de valência do trióxido de tungstênio.

Figura 37 - Espectros de excitação e emissão monitorando em 440 nm e excitando em 330 nanômetros respectivamente

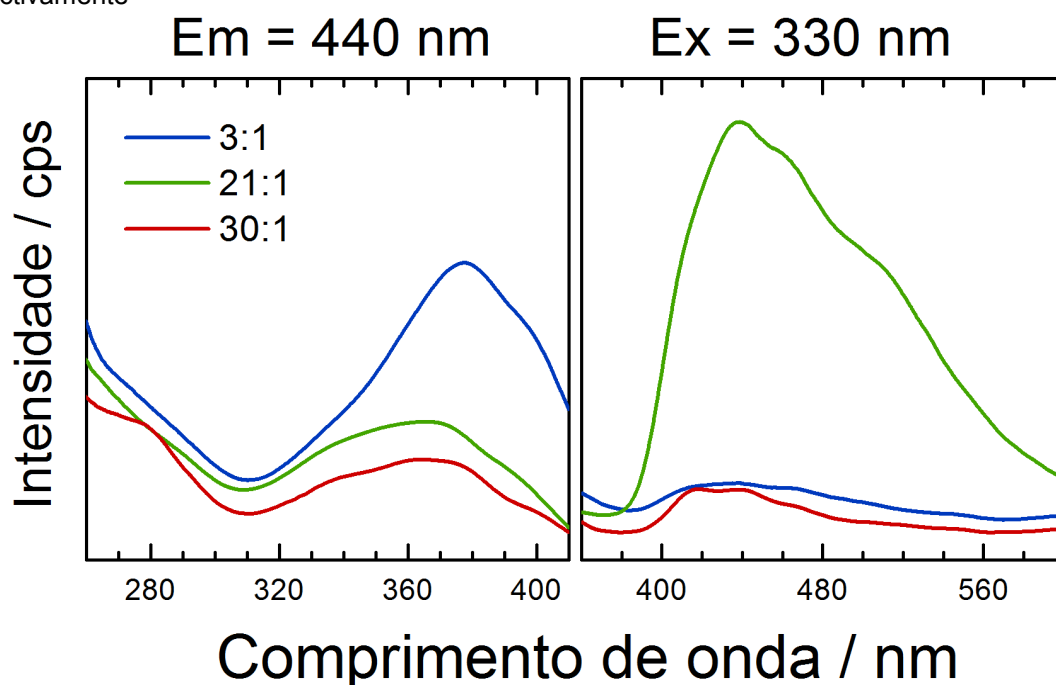
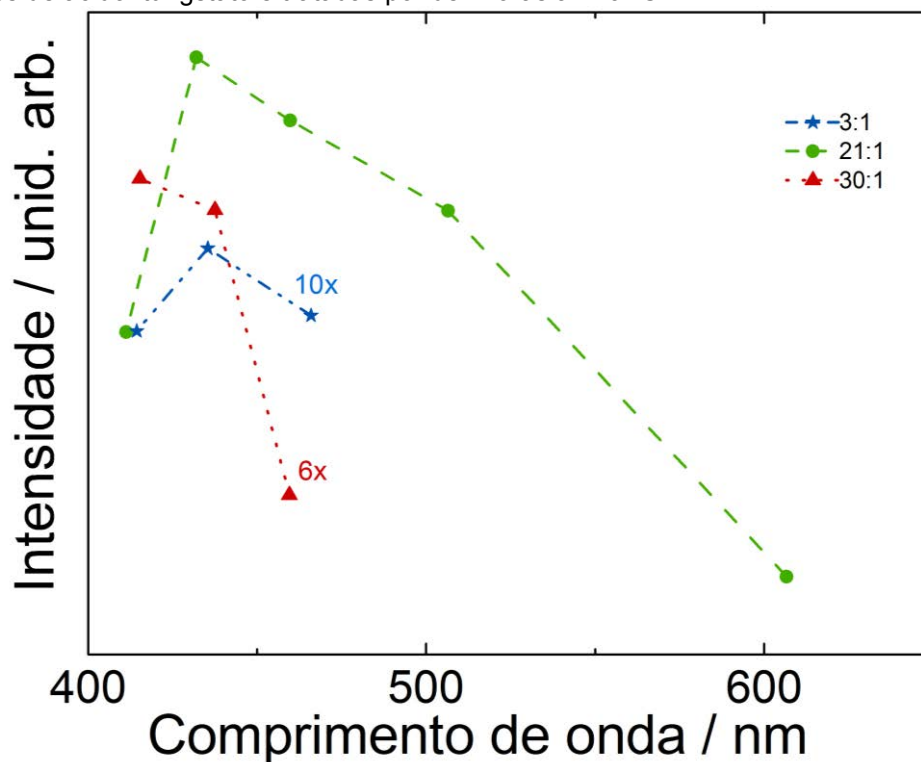


Figura 38 - Posição e intensidade das transições relacionadas as amostras preparadas com diferentes proporções de ácido: tungstato e tratadas por dez horas a 120 °C.

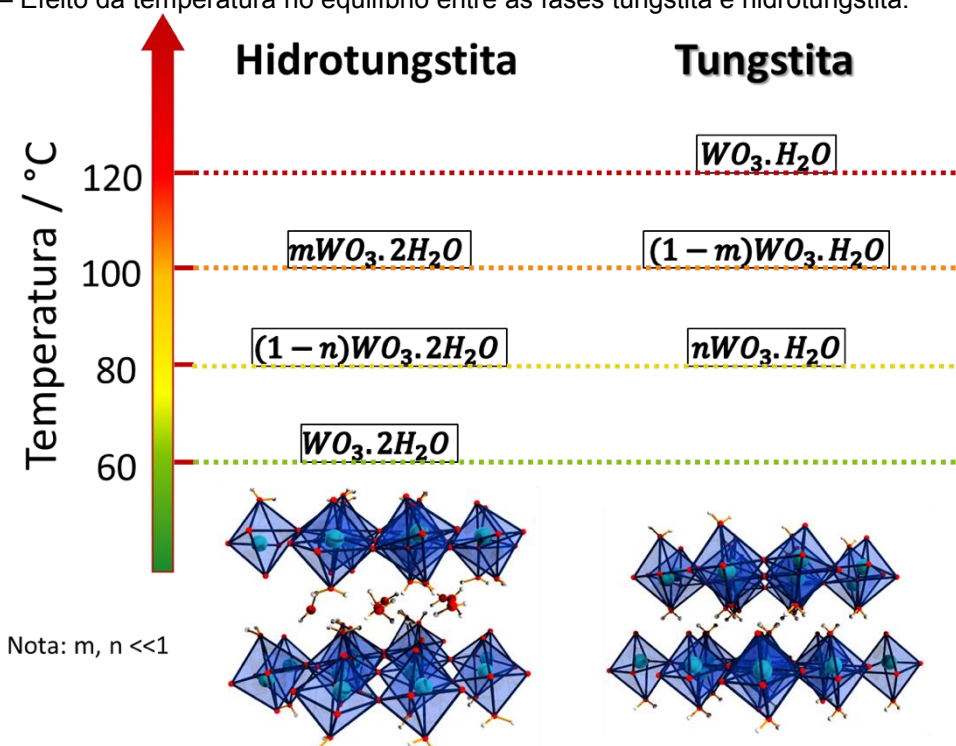


5.3.4 Temperatura de tratamento hidrotérmico

Para avaliar o efeito da temperatura do tratamento hidrotérmico na preparação do material foram preparadas quatro amostras variando-se a temperatura de 60 a 120°C, sendo que todas as amostras foram preparadas utilizando o método B, onde os contra íons são removidos da solução antes do tratamento hidrotérmico e utilizando-se proporção de ácido: tungstato de 21:1.

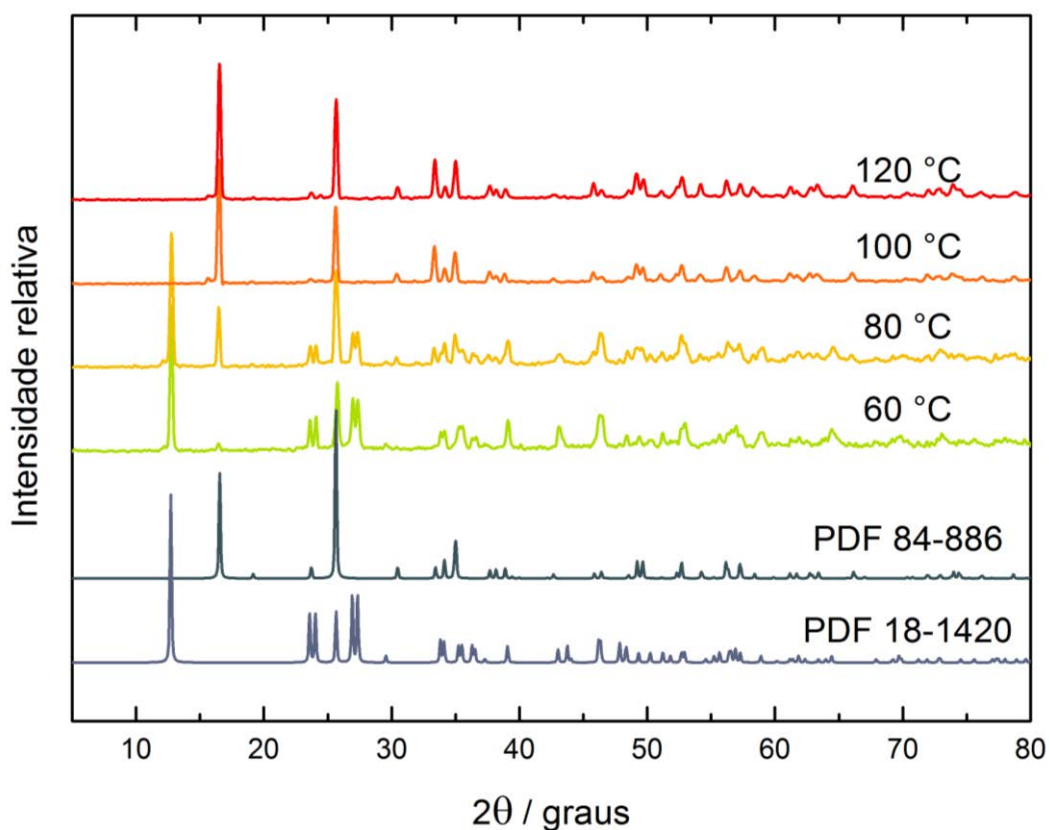
A temperatura de tratamento hidrotérmico é um fator, junto com a concentração de ácido, determinante na formação da fase hidratada, sendo que em temperatura mais amenas existe a formação da fase dihidratada, a hidrotungstita, e conforme a temperatura de tratamento aumenta, esta fase começa a perder sua segunda água tomando a forma da tungstita (óxido monohidratado) conforme a Figura 39 ilustra.

Figura 39 – Efeito da temperatura no equilíbrio entre as fases tungstita e hidrotungstita.



Com os difrações de raios X foi possível aferir que a formação da fase tungstita em detrimento da fase hidrotungstita acontece ainda em 60°C sendo evidenciado pela reflexão em 2θ igual a 16,45 graus a qual já ocorre, mesmo que com intensidade ínfima. Sendo que com o aumento da temperatura esta reflexão começa a se tornar mais pronunciável em detrimento das reflexões características da fase hidrotungstita que começam a diminuir, até que em 100°C não se observa mais reflexões características da fase hidrotungstita.

Figura 40- Difrações de raios X das amostras preparadas em 120, 100, 80 e 60°C pelo método B e com proporção de ácido: tungstato de 21:1.



Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho mostram as fases majoritárias hidrotungstita, para 60 e 80°C e tungstita em 100 e 120°C. Estas fases podem ser observadas principalmente em duas regiões a primeira na região entre 2750 e 3750 cm^{-1} onde a hidrotungstita por ter dois tipos diferentes de água na estrutura apresenta quatro absorções (apenas três facilmente distinguíveis) já a tungstita por ter apenas um tipo de água na sua estrutura apresenta apenas dois tipos praticamente indistinguíveis nestes espectros. Outra região que pode ser analisada para verificar a fase é a região entre 850 até 1100 cm^{-1} onde a hidrotungstita apresenta três pequenas bandas enquanto a tungstita apresenta apenas uma.

Figura 41 - Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das amostras tratadas hidrotermicamente de 60 a 120°C.

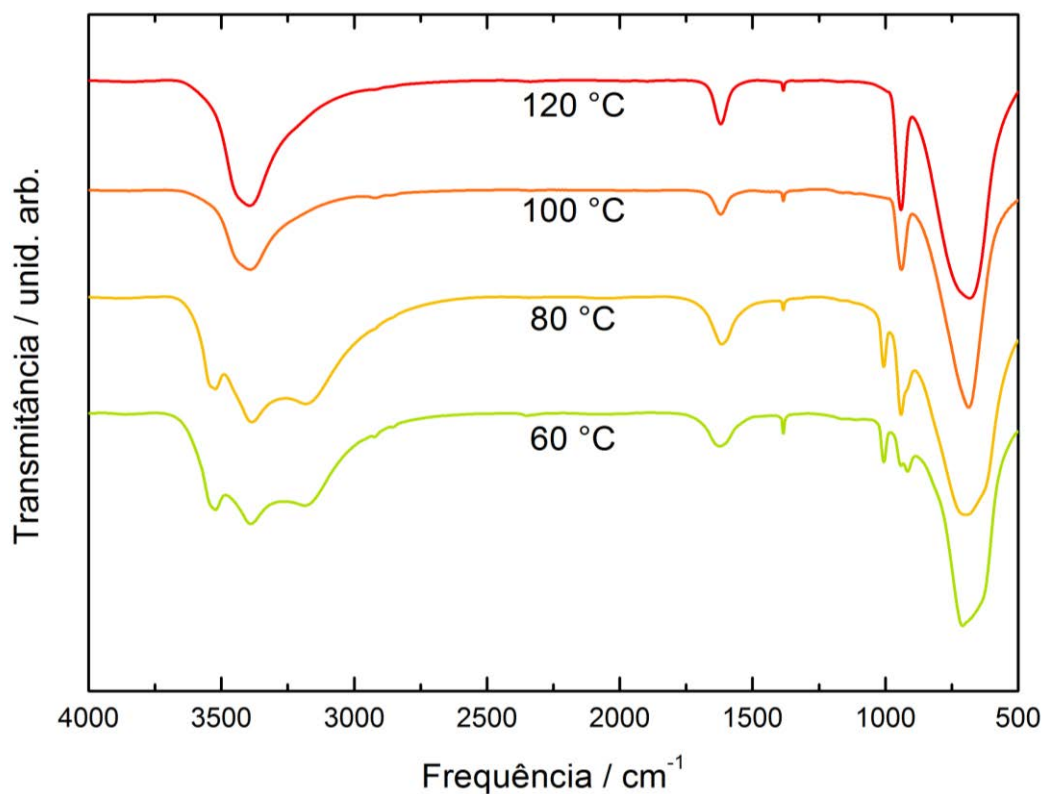


Tabela 18 - Correlação entre modos vibracionais da amostra de oxido preparadas com proporção de ácido: tungstato 21:1 e tratadas 60, 80, 100 e 120 °C por dez horas.

| Atribuições | Temperatura de tratamento hidrotérmico | | | |
|-------------|--|--------|-------|-------|
| | 60 | 80 | 100 | 120 |
| v(O-W-O) | | 686* | 695* | 680* |
| | 708*** | 704** | | |
| v(W=O) | 916* | | | |
| | 941** | 941** | 939* | 941** |
| | 1006** | 1006** | | |
| δ (OH) | 1623* | 1616* | 1620* | 1620* |
| | 3186* | 3183* | | |
| v (OH) | 3390* | 3386* | 3392* | 3393* |
| | 3523** | 3523** | | |

* Valores próximos ao da fase monohidratada

** Valores próximos ao da fase dihidratada

*** Valor próximo ao da fase 1/3 hidratada

Já na espectroscopia vibracional de espalhamento Raman é possível distinguir claramente a fase hidrotungstita das demais que ocorre quando tratado termicamente a 60°C, já as outras fases que deveriam se apresentar como tungstita e/ ou mistura de tungstita e hidrotungstita apresentam muitos modos relativos ao óxido anidro devido a ação do laser. Sendo que aparentemente a ação do laser ocorre principalmente quando existe a fase tungstita, onde as amostras que continham a fase tungstita sofriam a alteração de fase após pouco tempo irradiadas, enquanto a que possui majoritariamente a fase hidrotungstita demora alguns minutos para que a conversão ocorra.

Figura 42 - Espectros vibracionais de espalhamento Raman das amostras tratadas de 60 a 120°C por dez horas

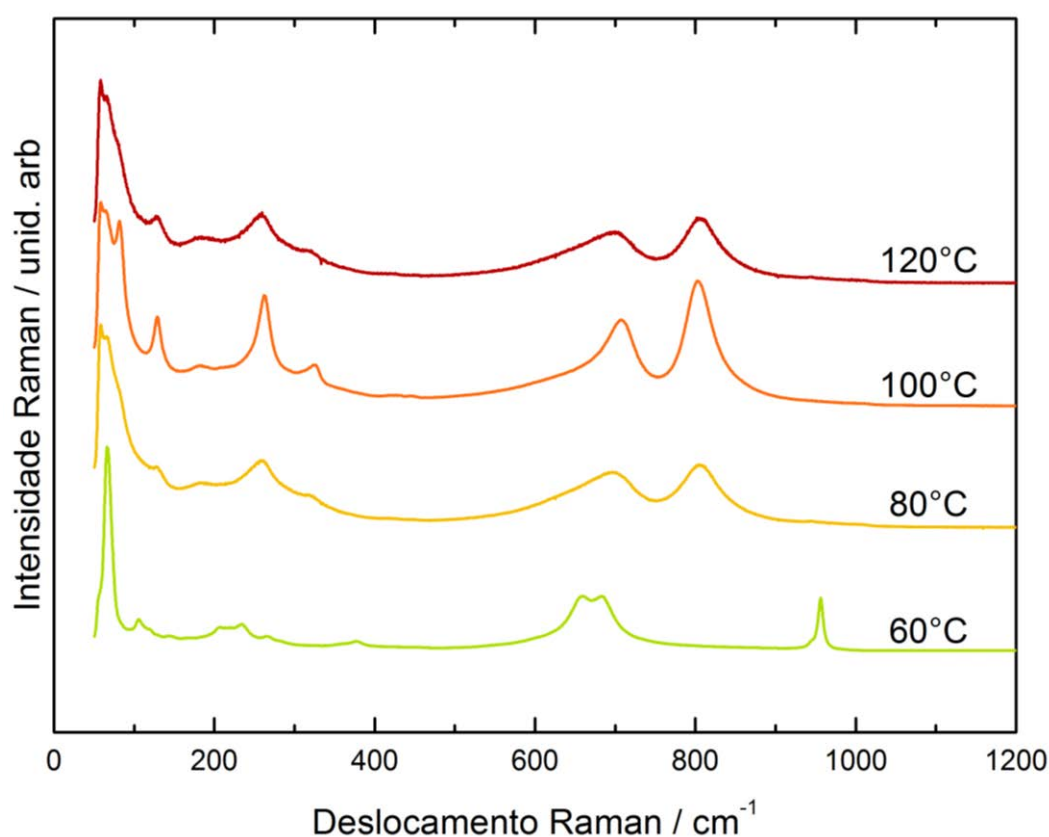


Tabela 19 - Principais atribuições das bandas visíveis nos espectros Raman das amostras preparadas a 60, 80 100 e 120 °C pelo método hidrotérmico.

| Atribuição | Temperatura de tratamento hidrotérmico | | | |
|------------|--|-------|--------|--------|
| | 60 °C | 80 °C | 100 °C | 120 °C |

| | | | | |
|---------------------------|-------|---|---------------------|---------------------|
| | | 58 | 58 | |
| | 66 | 65 | 64 | 65 |
| Fônons da rede cristalina | 106** | 128 | 81 ¹ | 126 |
| | 207** | 181 | 129 | 184 |
| | | 206** | 182 | |
| $\nu(W-O-W)$ | 234** | 260 ^{*,**} 317 ² | 262 ^{*,**} | 258 ^{*,**} |
| $\delta(O-W-O)$ | | | 326 | |
| $\nu(O-W-O)$ | 660** | 697 ¹ | 707 | 698 ¹ |
| | 682** | 804 | 803 | 806 |
| $\nu(W=O)$ | 956** | | | |

¹ Valores próximos aos para a fase hexagonal

² Valores próximos aos para a fase 1/3 hidratada

* Valores próximos aos para a fase monohidratada

** Valores próximos aos para a fase dihidratada

A partir dos espectros de reflectância difusa na região do ultravioleta visível foi calculada as razões k/s para as amostras, as quais mostram um crescimento de um ombro por volta de 2,7 eV para temperaturas acima de 100 °C, este ombro deve ser referente ao oxido monohidratado, uma vez que nessas temperaturas de tratamento hidrotérmico esta é a principal fase formada, outro fator observável é o decréscimo da absorvidade com o aumento da temperatura, onde o máximo de absorvidade ocorre no oxido tratado a 60°C e o mínimo a 120°C. Foram calculados ainda os valores de band-gap indireto para estes materiais, onde devido ao ombro formado acima de 100°C o band gap para estas amostras também é menor que para as tratadas a menores temperaturas.

Figura 43 - Espectros de reflectância difusa e razão k/s calculada pela aproximação de Kubelka-Munk das amostras tratadas de 60 a 120°C por dez horas

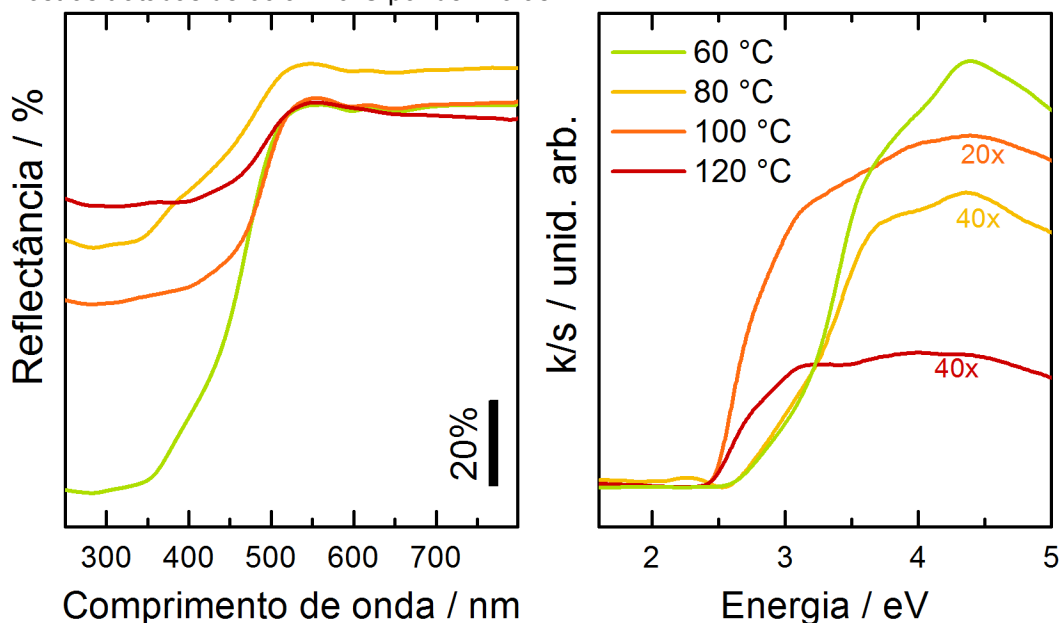
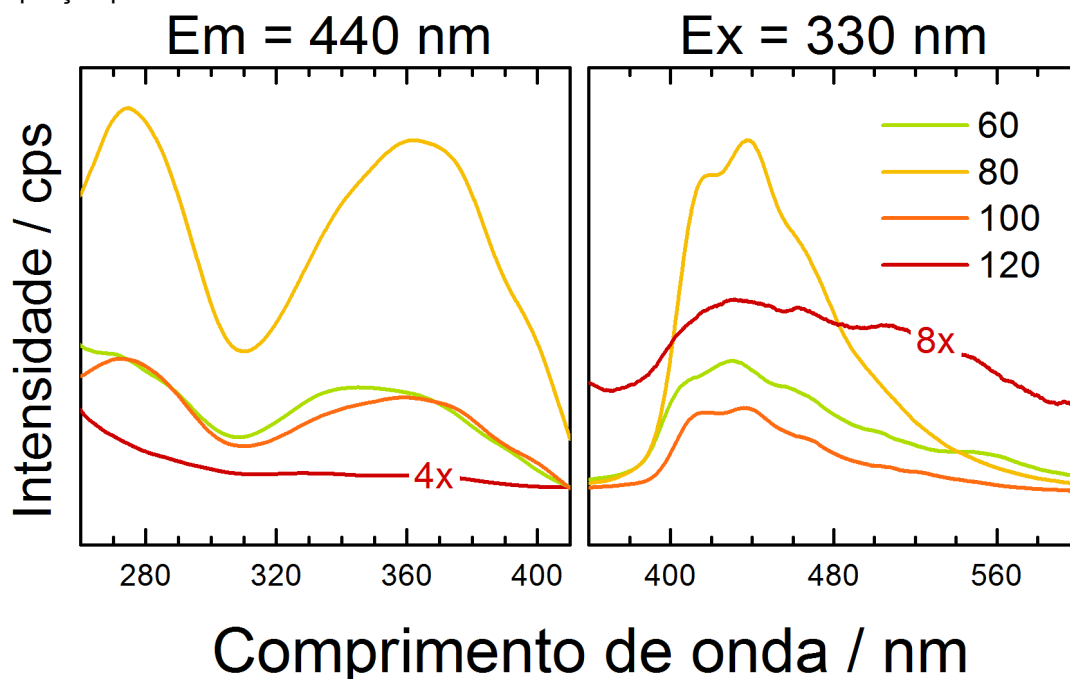


Tabela 20 - Valores de band-gap óptico calculado das amostras preparadas pela via hidrotermica a 60, 80, 100 e 120°C por dez horas

| Temperatura (°C) | Band-gap indireto (eV) |
|------------------|------------------------|
| 60 | 3,26 |
| 80 | 3,23 |
| 100 | 2,63 |
| 120 | 2,56 |

A partir dos espectros de fotoluminescência com excitação no ultravioleta, visível foi possível observar que junto da redução da absorção para altas temperaturas, também ocorreu uma redução da intensidade de emissão, como é de se esperar pois são dependentes. No entanto a amostra tratada a 60°C que possui a maior absorvidade não apresentou uma intensidade de luminescência alta.

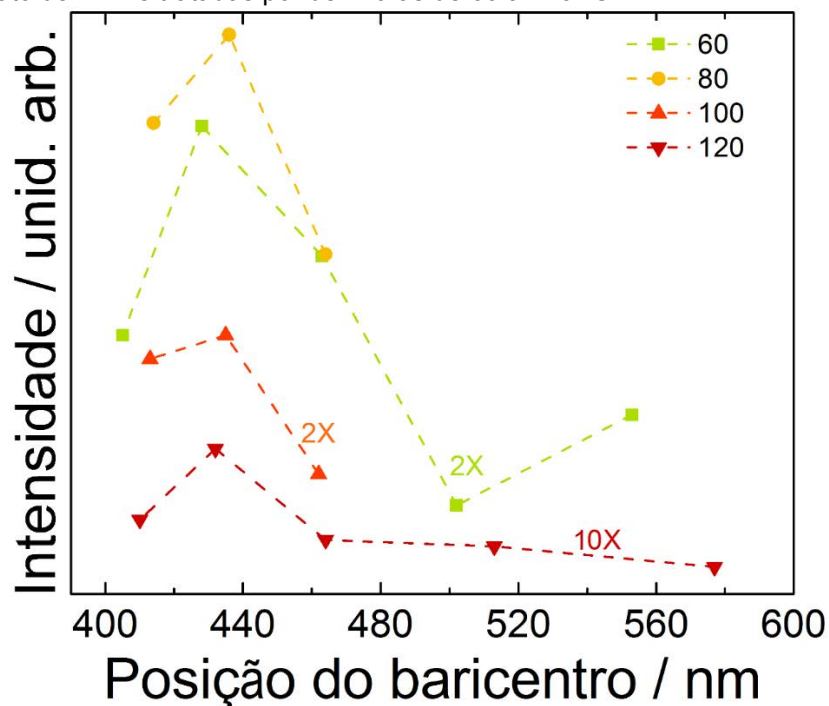
Figura 44 - espectros de emissão e excitação das amostras tratadas de 60 a 120°C por dez horas com ampliação para a mostra tratada a 120°C



Analisando a luminescência com relação as transições constituintes da emissão é possível observar que conforme a temperatura aumenta a relação entre a primeira transição (410 nm) e a terceira transição (460 nm) tende a diminuir.

Outro efeito é a quantidade de bandas constituintes observáveis para as temperaturas extremas, 60 e 120°C onde para 120°C o número de bandas pode não ser real pois a intensidade de luminescência é muito baixa assim o ruído se confunde com as transições e podem ser erroneamente interpretados como bandas. Já para a temperatura de 60°C a baixa luminescência não influi tanto, uma vez que este já apresenta uma luminescência um pouco mais apreciável e distinguível frente ao ruído, no entanto o número de bandas observadas pode ser devido a sua composição de óxido de tungstênio dihidratado.

Figura 45 - Posição e intensidade das transições relacionadas as amostras preparadas com proporções de ácido: tungstato de 21:1 e tratadas por dez horas de 60 a 120 °C.

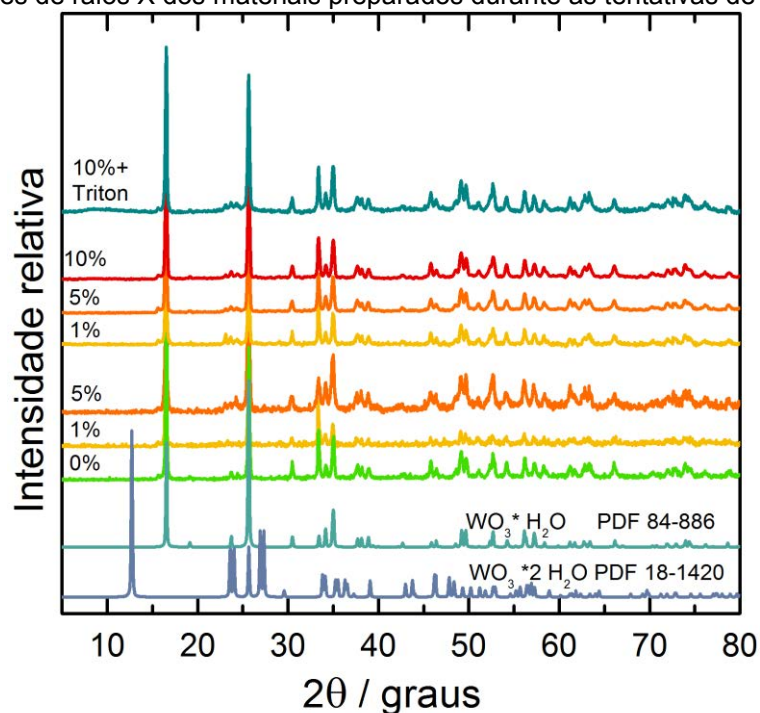


5.3.5 Efeito da utilização de aditivos

Para testar o efeito da utilização de aditivos como íons európio e utilização de surfactantes como o Triton-X 100 foram realizadas as preparações de alguns materiais, com concentrações de 0, 1 e 5% de íons európio com relação ao tungstênio, sendo que nesse primeiro caso não foi realizada a compensação de carga ou de átomos. No entanto essas amostras não apresentaram nenhum indicio de dopagem, assim foram preparadas amostras com concentrações de 1, 5 e 10% de íons európio compensando-se a carga, ou seja, para cada dois íon európio (III) alocados é retirado um átomo de tungstênio. Mas novamente não foi observada a formação do composto de interesse, Para complementar a tentativa de dopagem tentou-se ainda realizar a dopagem junto com um agente surfactante, pois este geraria as micelas englobando tanto os precursores do trióxido quanto os íons európio podendo dificultar a formação do trióxido, favorecendo a dopagem com os íons európio, para isso foi preparada uma amostra com Triton-X 100 com dopagem de 10% de íons európio.

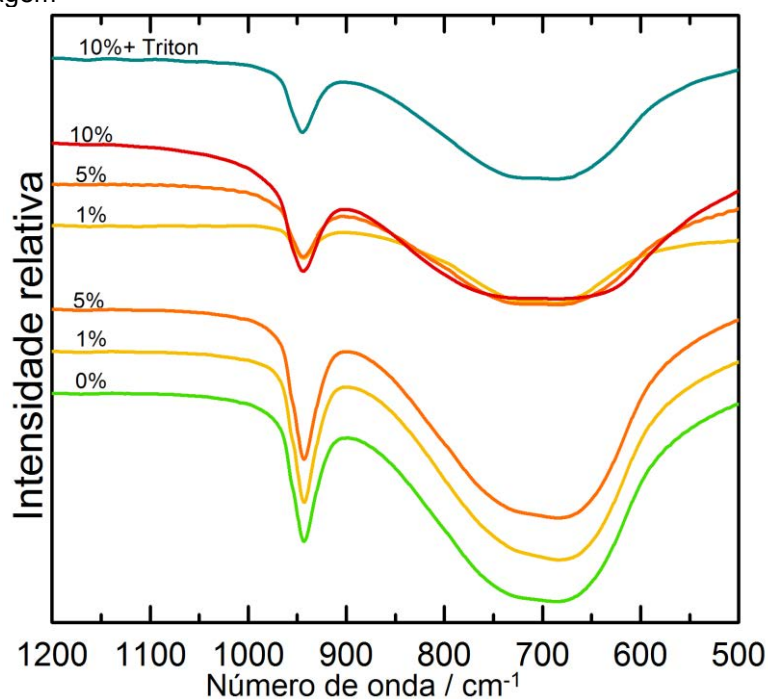
Como mostram as difrações de raios X, nenhuma evidencia concreta de dopagem pode ser observada.

Figura 46 - Difrações de raios X dos materiais preparados durante as tentativas de dopagem.



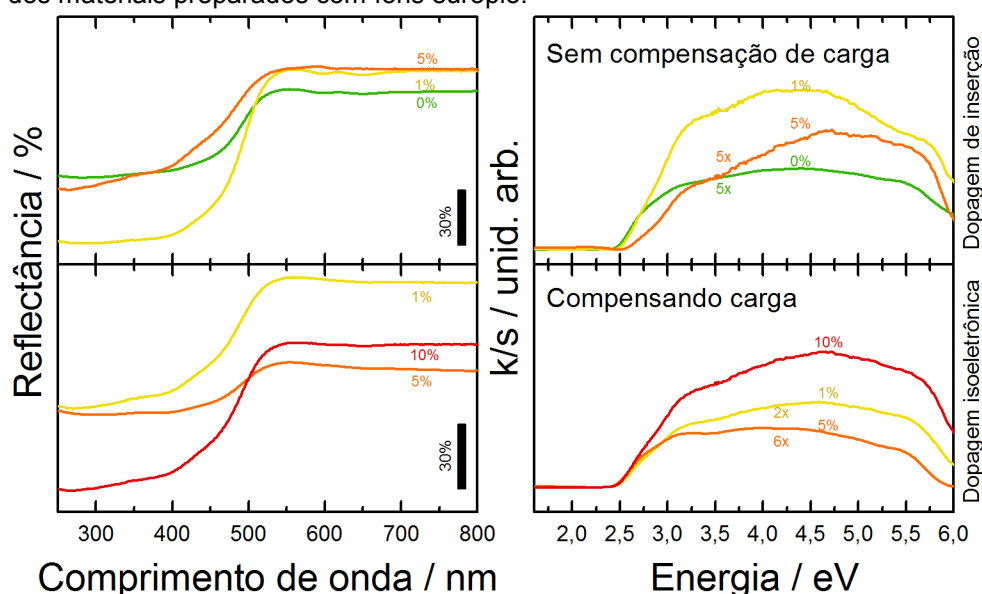
Como os resultados por difrações de raios X não foram conclusivos os materiais foram examinados a partir de espectros de absorção na região do infra vermelho, onde o alargamento das bandas de estiramento M-O podem ser indícios da retenção de íons európio no composto.

Figura 47 - Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras preparadas durante as tentativas de dopagem



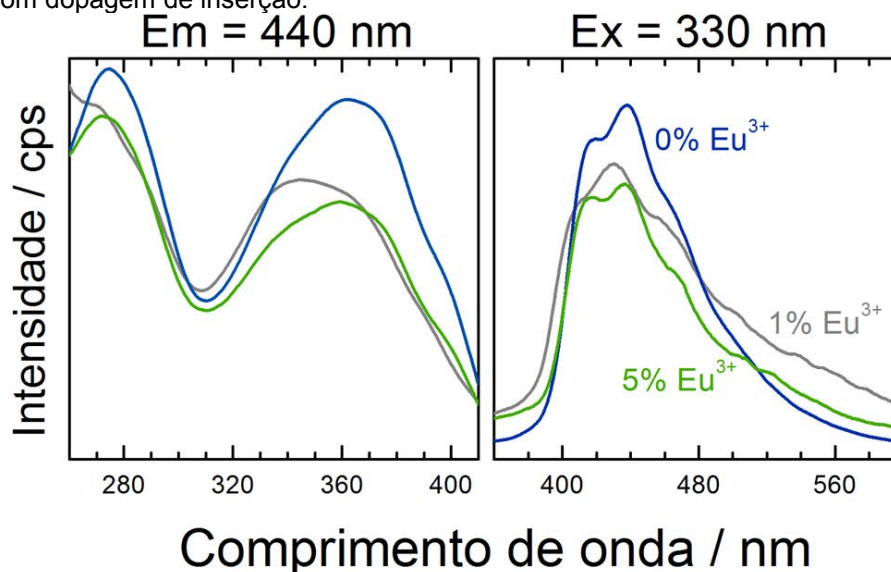
Para levantar mais evidências foram realizados os espectros de reflectância difusa no ultra violeta e visível dos materiais, onde eles novamente não mostram nenhum indicio da presença do íon Európio no material. Esses espectros foram convertidos a absorção pela aproximação de Kubelka-Munk na esperança de se observar alguma absorção característica do íon európio, mas sem sucesso, tendo apenas variações referentes a formação de defeitos na região da banda proibida.

Figura 48- Espectros de reflectância difusa na região do ultravioleta e visível e espectros calculados de absorção dos materiais preparados com íons európio.



Por último para tentar observar os íons európio, foram realizados os espectros de fotoluminescência, onde nenhuma linha característica do európio se destacou, mesmo frente a intensidade baixa característica do óxido.

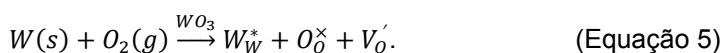
Figura 49 espectros de fotoluminescência com excitação no ultravioleta e visível dos matérias preparados com dopagem de inserção.



5.4 Estudo dos óxidos não estequiométricos.

Esta fase de coloração azulada foi observada em alguns casos, tanto durante a precipitação ácida com concentrações baixas de ácido mantendo o composto exposto a radiação, quando com tratamentos com atmosfera redutora. No caso da precipitação com vasto excesso de ácido nítrico a formação desta fase não foi observada, mesmo mantendo-a exposta a radiação solar por um período de quatro semanas, portanto esta fase deve estar ligada não só a radiação solar, mas ao pH e provavelmente a existência de agentes facilitadores como o íon sódio.

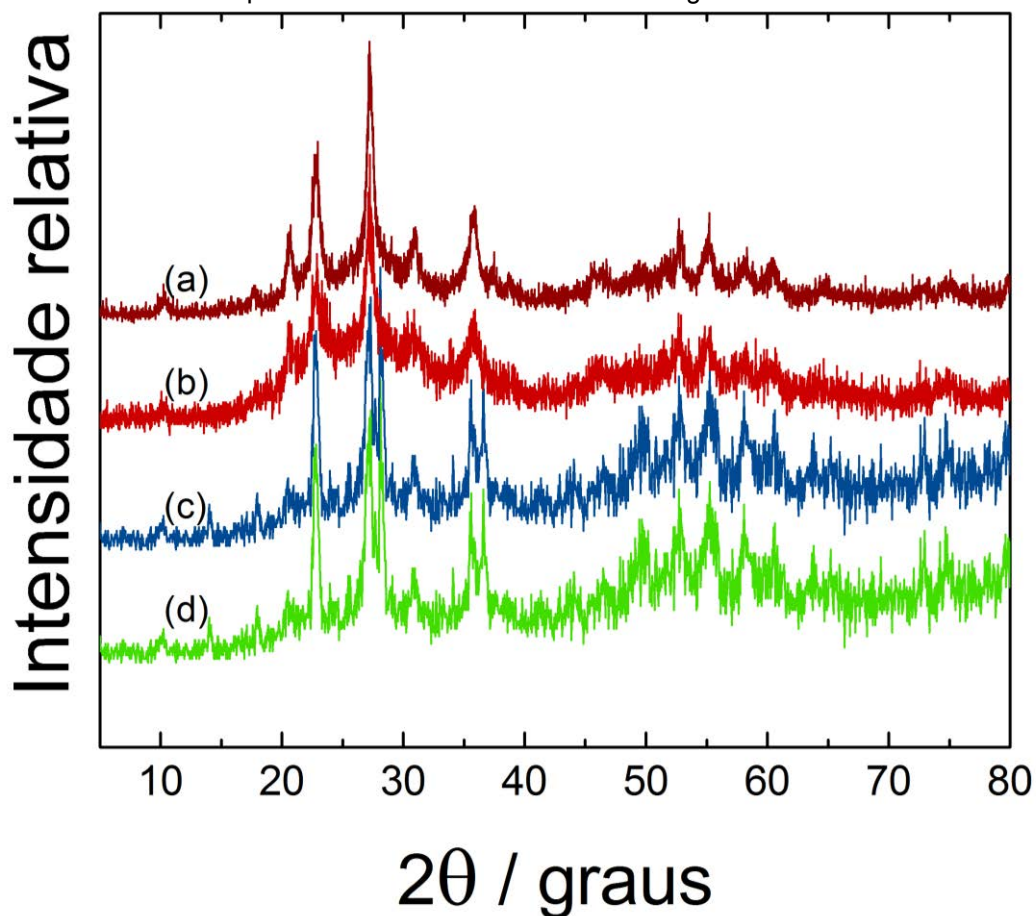
Apesar de a verdadeira identidade desta fase ser ainda desconhecida, especula-se que seja um óxido não estequiométrico, conhecido também como *homopolyblue*²², que possua tungstênio(V) e vacâncias de oxigênio (ou vacâncias de oxigênio monocarregadas), que ocorrem segundo a reação de incorporação utilizando a notação de Krüger-Vink,



As difrações de raios X (**Figura 50**) destes óxidos não estequiométrico não apresentam reflexões em comum com os padrões conhecidos, sendo possível observar dois padrões, o primeiro para os óxidos formados durante a precipitação ácida e exposição solar. Já o segundo padrão de difração ocorre com algumas reflexões dobradas próximo a 2θ de 27 e 35°, além de algumas reflexões inexistentes em 2θ de 18, 15 e 10° onde apenas o último ocorre no para os óxidos que se enquadram no primeiro padrão.

Figura 50: Difrações de raios X dos óxidos não estequiométricos preparados (a,b) por precipitação ácida e tratados a 150°C por duas horas, (c) por via hidrotérmica a 120°C por dez horas e mantendo-

se os contra íons em solução (d) por precipitação ácida com proporção de HNO_3 : Na_2WO_4 de 3:1 e tratamento térmico a 400°C por duas horas com atmosfera de oxigênio estático.



Os espectros vibracionais de espalhamento Raman dos óxidos não estequiométricos formados (**Figura 51**), apresentam vários modos vibracionais característicos das fases hidratadas do trióxido de tungstênio (**Tabela 21**), sendo que as águas de hidratação eram esperadas visto que estes foram calcinados a 150°C . Devido à ausência de tabelas de correlação entre modos vibracionais de fases não estequiométricas foi utilizada uma aproximação para se utilizar uma tabela de correlação para hidratos do trióxido de tungstênio²³, uma vez que as estruturas básicas entre estes óxidos devem ser próximas a estrutura do próprio trióxido de tungstênio(VI) hidratado, uma vez que são derivadas deste.

Figura 51: Espectros vibracionais de espalhamento Raman dos óxidos não estequiométricos preparados (a,b) por precipitação ácida e tratados a 150°C por duas horas, (c) por via hidrotérmica a 120°C por dez horas e mantendo-se os contra íons em solução (d) por precipitação ácida com

proporção de HNO_3 : Na_2WO_4 de 3:1 e tratamento térmico a 400°C por duas horas com atmosfera de oxigênio estático.

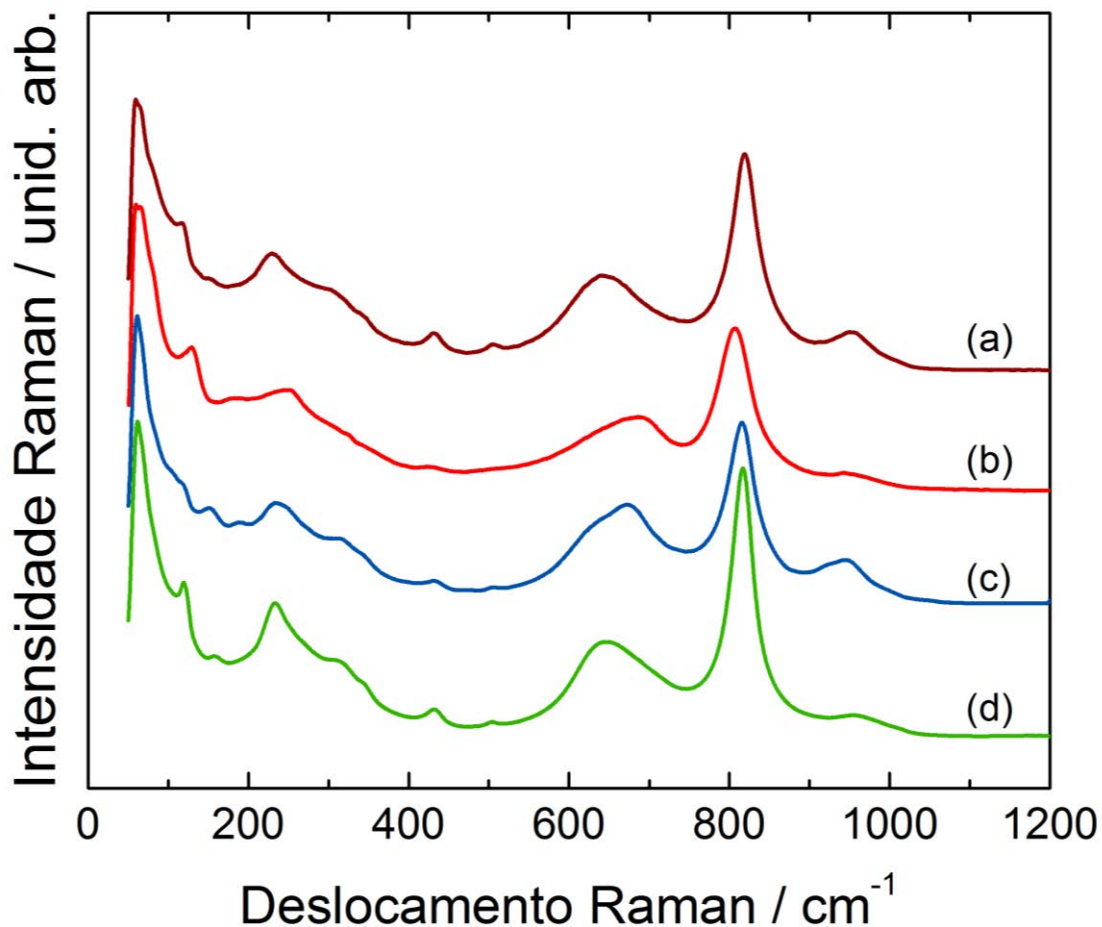


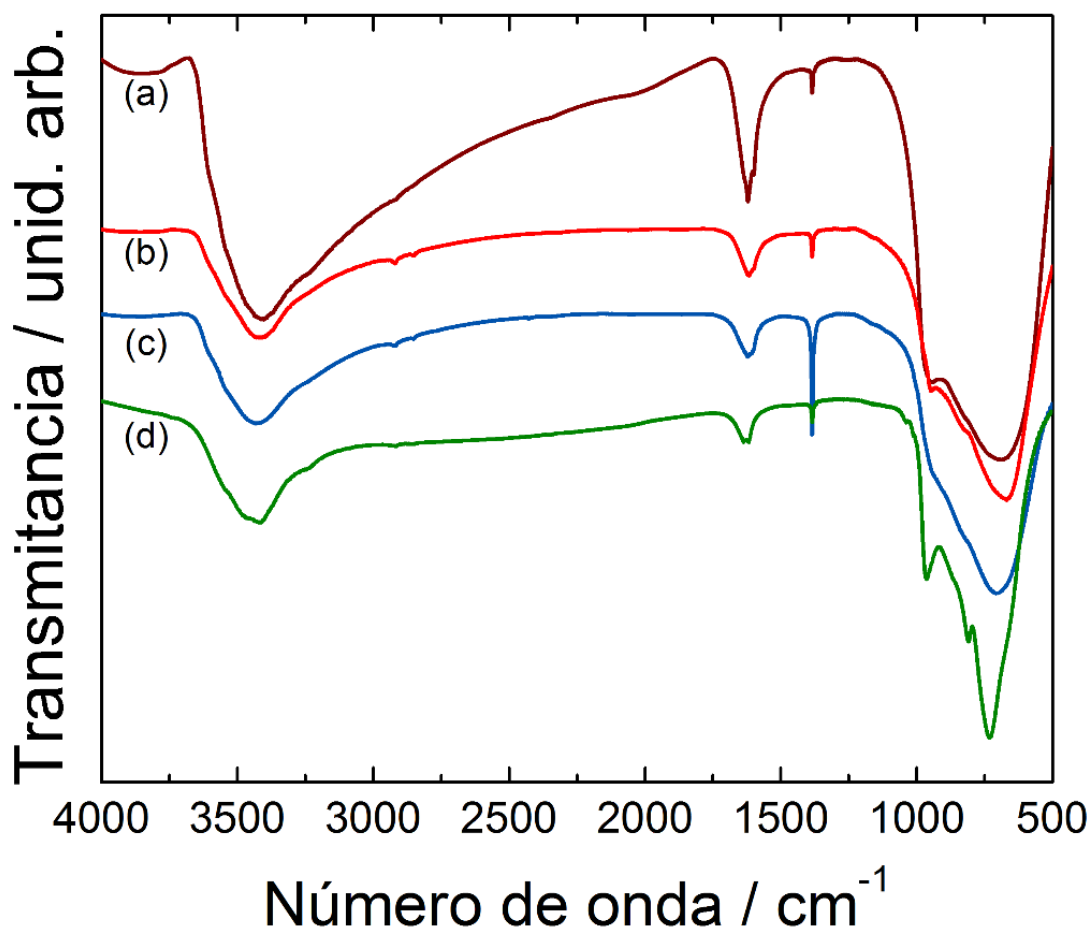
Tabela 21. Atribuições das principais bandas observadas nos espectros vibracionais de espalhamento Raman dos óxidos não estequiométricos preparados (a,b) por precipitação ácida e tratados a 150°C por duas horas, (c) por via hidrotérmica a 120°C por dez horas e mantendo-se os contra íons em solução (d) por precipitação ácida com proporção de HNO_3 : Na_2WO_4 de 3:1 e tratamento térmico a 400°C por duas horas com atmosfera de oxigênio estático.

| Atribuições | Óxido A | Óxido B | Óxido C | Óxido D |
|---------------------------|---------|---------|---------|---------|
| | | 60 | | |
| Fônons da rede cristalina | 59 | 65 | 61 | 62 |
| | 116 | 129 | 151 | 119 |
| | | 187 | 188 | 157 |
| $\nu(\text{W-O-W})$ | 229 | 251 | 234 | 234 |
| Não atribuído | 431 | | 432 | |
| | 505 | 423 | 506 | 431 |
| $\nu(\text{O-W-O})$ | 640 | 686 | 673 | 648 |
| | 819 | 807 | 815 | 817 |
| $\nu(\text{W=O})$ | 950 | 943 | 945 | 954 |

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho mostram um perfil próximo, mostrando várias bandas largas na região próxima a 3500 cm^{-1} e os

modos dos estiramentos das ligações W=O característicos das fases hidratadas em 950 cm^{-1} .

Figura 52 - **Figura 53**: Espectros vibracionais de absorção na região do infra vermelho dos óxidos preparados (a,b) por precipitação acida e tratados a 150°C por duas horas, (c) por via hidrotérmica a 120°C por dez horas e mantendo-se os contra íons em solução (d) por precipitação acida com proporção de HNO_3 : Na_2WO_4 de 3:1 e tratamento térmico a 400°C por duas horas com atmosfera de oxigênio estático



Por fim os óxidos foram caracterizados pela técnica de reflectância difusa na região do ultravioleta e visível, assim foi possível calcular o *band-gap* pela aproximação de Kubelka-Munk segundo o método de Tauc²⁴, considerando transições como indiretas, esses valores estão dispostos na **Tabela 22**.

Figura 54: Espectros de reflectância difusa dos óxidos preparados (a,b) por precipitação acida e tratados a 150°C por duas horas, (c) por via hidrotérmica a 120°C por dez horas e mantendo-se os contra íons em solução (d) por precipitação acida com proporção de HNO₃: Na₂WO₄ de 3:1 e tratamento térmico a 400°C por duas horas com atmosfera de oxigênio estático

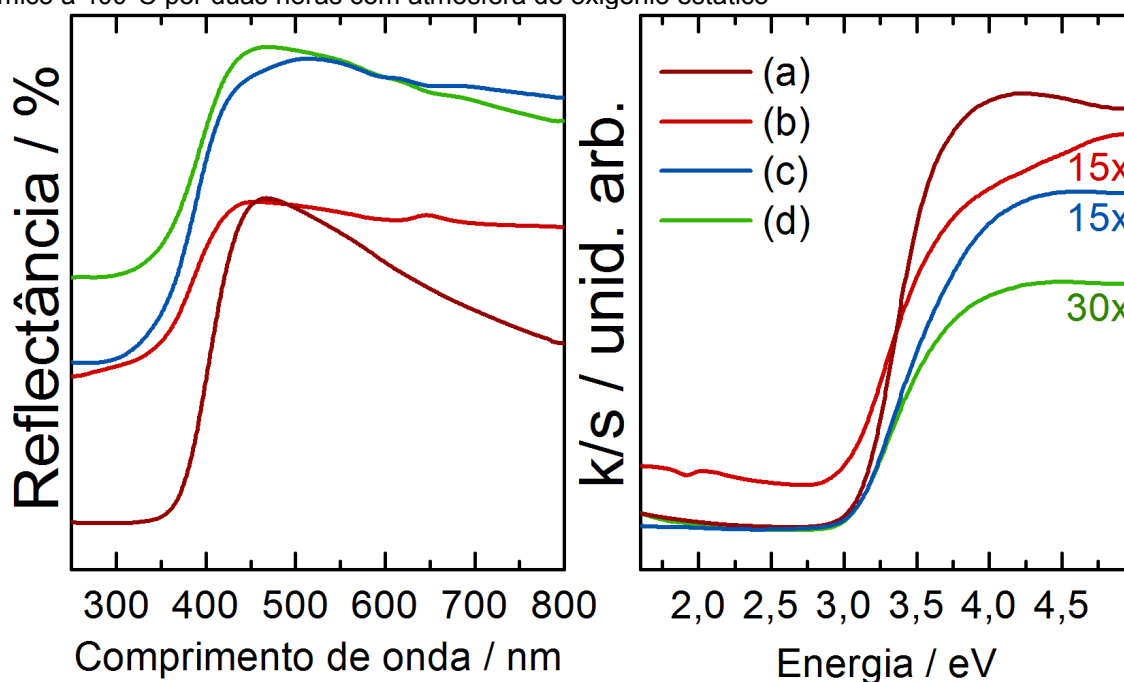


Tabela 22. Valores de band-gap calculados a partir dos espectros de reflectância difusa pela aproximação de Kubelka-Munk e método de Tauc para os óxidos não estequiométricos.

| Oxido | Metodo de obtenção | Band-gap indireto (eV) |
|-------|---|------------------------|
| A | Via humida, sob condições de baixa concentração de acido nitrico e exposto a radiação eletromagnética. | 3,28 |
| B | Via hidrotérmica, sob condições de baixa concentração de acido nitrico e sem eliminação dos contra-ions nitrato e sódio, sendo que a conversão ocorre após exposição a luz. | 3,35 |
| C | Via humida, sob condições de baixa concentração de acido nitrico, no entanto sua conversão ocorreu após o tratamento termico a 400°C por duas horas. | 3,27 |

A partir dos valores de band-gap, espectros vibracionais de absorção no infravermelho e espalhamento raman e pelas difrações de raios X podemos afirmar que mesmo sendo produzidos por diferentes vias, estes óxidos são parecidos estruturalmente, no entanto suas pequenas diferenças de concentrações de defeitos do tipo vacancias de oxigênio e sitios de tungstenio reduzido geram uma variação

mais significativa com relação a sua estrutura eletrônica, como pode ser observado pelos valores de band-gap, que são próximos e em torno de 3,25 eV.

Com exceção do óxido produzido a 400°C sob atmosfera de oxigênio estático, todos os outros óxidos não estequiométricos só se tornaram azuis com incidência de radiação eletromagnética. Outro ponto importante a ser salientado é que todos estes óxidos foram originados de frações de outras amostras que se converteram e foram separados, sendo que todas essas amostras foram preparadas com proporções de ácido:tungstato de 3:1.

O óxido formado pela via hidrotermica não se mostrou azulado prontamente, no entanto quando irradiado para realização das diferentes caracterizações este se converteu.

A formação destes subóxidos pela via húmida se dá em uma espécie de equilíbrio onde mesmo que a fase amarelada seja separada da fase azul, após um período de tempo ambas frações apresentaram as duas fases (azulada e amarela), sendo que este equilíbrio é deslocado para formação do subóxido com a incidência de radiação.

6 CONCLUSÃO

A fim de obter trióxido mais cristalino e puro o possível para aplicação como cintilador foram realizados testes de temperatura e duração de calcinação, efeito da proporção ácido: tungstato e da metodologia.

Proporções de ácido: tungstato elevada leva a formação preferencial da fase de interesse, trióxido de tungstênio, enquanto na proporção baixa é estabelecido um equilíbrio entre as fases de interesse e óxidos não estequiométricos.

O aumento da temperatura de tratamento, leva a um aumento da cristalinidade dos materiais obtidos, ocasionando também perda de água dos materiais.

Sob tratamento com atmosfera de argônio, não ocorre a perda das águas de hidratação, sendo que o mecanismo de perda de água deve depender diretamente do oxigênio atmosférico.

A utilização de atmosfera dinâmica amplifica as propriedades luminescentes do trióxido de tungstênio, enquanto a utilização de atmosfera estática tende a suprimi-la devido a criação de defeitos do tipo vacâncias de oxigênio.

O efeito fotocromico foi observado nos materiais preparados pelas diferentes vias, sendo que o fator determinante é a concentração de ácido nítrico utilizada para a precipitação dos materiais.

A dopagem com íons Eu^{3+} não foi eficiente pelos métodos empregados, pois estes não atingem as altas energias de ativação necessárias nestas reações. Outro fator que impediu a dopagem é a carga das lamelas nas condições de síntese, que se apresentam positivas para a faixa de pH utilizada

REFERÊNCIAS

- 1 SMET, P. F. et al. Luminescence in sulfides: a rich history and a bright future. **Materials**, v. 3, n. 4, p. 2834-2883, Abr. 2010.
- 2 HARVEY K. N. **A history of luminescence: from the earliest times to 1900.** . Philadelphia: American Philosophical Society, 1957. 692 p.
- 3 DORENBOS, P. Systematic behavior in trivalent lanthanide charge transfer energies. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, n. 49, p. 8417-8434, Dec. 2003.
- 4 SCHOTANUS, P. et al. Temperature-dependence of BaF₂ scintillation yield. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v. 238, n. 2/3, p. 564-565, 1985.
- 5 KANDARAKIS, I. et al. Evaluation of ZnS:Cu phosphor as X-ray to light converter under mammographic conditions. **Radiation Measurements**, v. 39, n. 3, p. 263-275, June 2005.
- 6 Van LOEF, E. V. D. et al. High-energy-resolution scintillator: Ce³⁺ activated LaBr₃. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 10, p. 1573-1575, Sept. 2001.
- 7 PEJCHAL, J. et al. Pr³⁺-doped complex oxide single crystal scintillators. **Journal of Physics D**, v. 42, n. 5, Mar. 2009. doi:10.1088/0022-3727/42/5/055117.
- 8 EIJK, C. W. E. van. Inorganic-scintillator development. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v. 460, p 1-14, Mar. 2001
- 9 DUJARDIN, C. et al. Luminescence and scintillation properties at the nanoscale. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, v. 57, n. 3, p. 1348-1354, June 2010.
- 10 KATO, H. et al. Photophysical and photocatalytic properties of molybdates and tungstates with a scheelite structures. **Chemistry Letters**, v. 33, n. 9, p. 1216-1217, Sept. 2004.
- 11 ITOH, M. et al. X-ray photoelectron spectroscopy and electronic structures of scheelite- and wolframite-type tungstate crystals. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 75, n. 8, p. 084705/1-084705/8, Aug. 2006.
- 12 MIKHAILIK, V. B. et al. Luminescence of CaWO₄, CaMoO₄, and ZnWO₄ scintillating crystals under different excitations. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 083523/1- 083523/8, Apr. 2005.
- 13 HUANG, J. et al. Effect of alkali-metal ions on the local structure and luminescence for double tungstate compounds AEu(WO₄)₂ (A = Li, Na, K). **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 22, p. 11487-11492, Nov. 2011.

-
- 14 BESSONOV, A. 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.
- 15 LIU, C. Preparation, research and application of nano WO₃ materials. **Rare Earth Materials and Engineering**, v. 34, p. 14-18, Sept. 2005.
- 16 HEPEL, M; Dela-MOSS, L.I.; REDMOND, H. Lattice polarization effects in electrochromic switching in WO₃-x films studied by pulse-nanogravimetric technique. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18 p. 1251-1260, May 2014.
- 17 CAO, B. B. et al. Growth of monoclinic WO₃ nanowire array for highly sensitive NO₂ detection. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 16, p. 2323-2327, 2009.
- 18 CHEN, L. C. et al. Novel electrochromic batteries: an InHCF-WO₃ cell with a high visual contrast. **Journal of Materials for Electrochemical Systems**, v. 5, n. 3, p. 213-221, July 2002.
- 19 SIMCHI, H. et al. Structural, optical, and surface properties of WO₃ thin films for solar cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 617, p. 609-615, Dec. 2014.
- 20 RAJAGOPAL, S. et al. Controlled growth of WO₃ nanostructures with three different morphologies and their structural, optical, and photodecomposition studies. **Nanoscale Research Letters**, v. 4, n. 11, p. 1335-1342, Nov. 2009.
- 21 LEE, S. H. et al. Crystalline WO₃ nanoparticles for highly improved electrochromic applications. **Advanced Materials**, v. 18, n. 6, p. 763-766, 2006.
- 22 COTTON, F.; WILKINSON G. **Advanced inorganic chemistry: a comprehensive text**. New York: Interscience, 1962. 959 p.
- 23 DANIEL, M. F. et al. Infrared and Raman-study of WO₃ tungsten trioxides and WO₃.xH₂O tungsten trioxide hydrates. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 67, p. 235-247, Apr. 1987.
- 24 KUBELKA, P. New contributions to the optics of intensely light-scattering materials .1. **Journal of the Optical Society of America**, v. 38, p. 448-457, 1948.