



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ
CAMPUS PARNAÍBA
CURSO LICENCIATURA EM QUÍMICA

KARINY MERY ARAUJO CUNHA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BaWO_4 SINTETIZADO PELOS MÉTODOS
SONOQUÍMICO E DE COPRECIPITAÇÃO**

PARNAÍBA

2017

KARINY MERY ARAUJO CUNHA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BaWO_4 SINTETIZADO PELOS MÉTODOS
SONOQUÍMICO E DE COPRECIPITAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso (monografia)
apresentado como exigência parcial para obtenção do
diploma do Curso de Licenciatura em Química do Instituto
Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí.
Campus Parnaíba.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Márcia Valéria Silva Lima

PARNAÍBA

2017

C972s

Cunha, Kariny Mery Araujo.

Síntese e caracterização de BaWO_4 sintetizado pelos métodos sonoquímico e de coprecipitação / Kariny Mery Araujo Cunha - 2017.

72 f. : il. color.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, *Campus Parnaíba*, Licenciatura em Química, 2017.

"Orientadora: Prof^a. Dr^a Márcia Valéria Silva Lima".

1.Nanomateriais. 2.Tungstato de bário. 3. Síntese I.Título.

CDD 540

KARINY MERY ARAUJO CUNHA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BaWO_4 SINTETIZADO PELOS MÉTODOS
SONOQUÍMICO E DE COPRECIPITAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso (monografia)
apresentado como exigência parcial para obtenção do
diploma do Curso de Licenciatura em Química do Instituto
Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí.
Campus Parnaíba.

Aprovado em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a Márcia Valéria Silva Lima (Orientadora)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI)

Prof^a. Dr^a Janiciara Botelho Silva
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI)

Prof^a Me. Mariane Gomes de Lima
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI)

Dedico este trabalho ao meu Senhor e Deus por seu auxílio e cuidado no decorrer desta jornada, pois seu grande amor me motivou a continuar, lutar e vencer minhas limitações e dificuldades. À minha mãe Grecy que sempre fez de seus sonhos os meus e lutou por eles junto comigo me incentivando e mostrando que seria capaz de alcançar os meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

À Deus por tudo o que ele tem feito por mim, pois sem Ele não teria conseguido realizar este trabalho e também por ter me dado saúde e força para vencer as batalhas cotidianas.

À minha mãe Grecy que batalhou muito para que eu conseguisse realizar meu sonho, pelo seu apoio e amor incondicional.

À minha orientadora Dr^a. Márcia Valéria, que foi minha incentivadora durante o desenvolvimento deste trabalho agradeço por suas orientações, carinho e principalmente por me ensinar com seu exemplo de determinação e simplicidade.

Ao meu pai Edvan que contribuiu financeiramente e torceu pela minha conquista.

Às minhas irmãs Katriny e Sabriny pelo seu carinho e compreensão durante esses anos.

À minha prima Brenda que mesmo não estando sempre por perto, me incentivou e me ajudou indiretamente para a realização deste trabalho.

Aos meus cunhados Ismael e Gleisson que não se negaram a me ajudar sempre que precisei.

Aos meus sobrinhos Pedro Victor, Joao Brayner e Enzo Lucas pelo carinho e companhia nos momentos de estudo (rsrsrs).

À minhas tias e tios e todos os demais familiares que sempre torceram por mim.

Aos meus amigos e irmãos em Cristo Dalvanira, Dayane, Karoline e Jorge Luíz que me cobriram com suas orações e que fazem parte de muitas das minhas conquistas.

À TODOS os meus colegas de turma e especialmente à Michelle Moraes, Betânia Pinho, Maria José, Mateus Nascimento e Gustavo Henrique pelo companheirismo nos trabalhos em grupo e principalmente aos momentos inesquecíveis e inúmeras aprendizagens durante o curso.

Ao meu querido amigo Ricardo Souza que com sua paciência e modo tão lindo de ser me ajudou muitíssimo durante o período no qual permaneceu no curso.

À minha colega de turma e companheira de laboratório Íris Rodrigues por seu auxílio e companhia durante a realização da parte experimental desse trabalho.

Ao professor Everan por ser uma das minhas motivações para ingressar no curso de química.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí- IFPI, que me proporcionou a formação superior.

Ao Laboratório do Instituto Federal do Piauí- *Campus* Parnaíba pela realização da parte experimental do trabalho.

Ao Laboratório do Instituto Federal do Piauí- *Campus* Teresina Central pela caracterização dos materiais obtidos no trabalho.

À todos os meus queridos professores do Instituto Federal-*Campus* Parnaíba que nos acompanharam nos proporcionando muitos aprendizados com suas experiências de vida, pelo incentivo, carinho e compreensão confesso que sentirei muita saudade de cada momento vivido com cada um dentro e fora de sala de aula.

À professora Dr^a. Ana Maria por suas orientações para a organização deste trabalho. Meu muito obrigada a todos que contribuíram direta ou indiretamente para minha formação.

Enfim.... Ebenézer! Até aqui me ajudou o Senhor!

(...), mas também nos gloriamos nas dificuldades, porque sabemos que elas produzem perseverança; a perseverança, um caráter aprovado; e o caráter aprovado, esperança. E a esperança não nos decepciona (...)

Romanos 5:3-5

RESUMO

A nanociência e a nanotecnologia são áreas da ciência bastante atuais e visam o estudo e o emprego tecnológico de materiais de tamanhos nanométricos para a fabricação de novos materiais. Por isso têm ganhado bastante espaço em diversas pesquisas, já que vêm colaborando para o progresso de outros campos de estudo. O estudo e a aplicação de novos materiais estão entre as bases de pesquisa da nanociência e da nanotecnologia. Nestas áreas de pesquisa, os nanomateriais são largamente empregados nas mais variadas áreas da tecnologia, uma vez que apresentam interessantes propriedades ligadas ao seu tamanho e forma. Por isso faz-se necessário o aprimoramento de sistemas que mantenham essas propriedades mais estáveis por longos períodos de tempo, fazendo com que sua aplicação seja realmente eficaz sem que percam suas características. Entre os diversos materiais que podem ser desenvolvidos com dimensões nanométricas, os tungstatos têm recebido muita atenção nos aspectos científico e tecnológico, sendo considerada a classe de nanomateriais com propriedades mais diversas, apresentando um vasto aproveitamento na produção de novos materiais. Na literatura há uma grande variedade de métodos sintéticos utilizados para a obtenção de materiais nanoestruturados como o tungstato de bário (BaWO_4) e por isso é imprescindível analisar a estabilidade das nanopartículas desenvolvidas para a escolha do método síntese que será empregado. Tendo em vista a grande aplicabilidade que o tungstato de bário apresenta, faz-se necessário estudá-lo, buscando o aperfeiçoamento na síntese para a sua obtenção, na qual pode ser um fator de grande importância nas características estruturais e químicas que um material pode apresentar. Dessa forma esse trabalho abordou a síntese do tungstato de bário pelo método sonoquímico e de coprecipitação por apresentarem uma série de vantagens em relação aos demais métodos utilizados para obter esse material, tais como: homogeneidade química, fácil realização, controle da morfologia, entre outros. Os pós obtidos foram caracterizados por intermédio das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados de DRX indicaram que os materiais analisados têm uma estrutura tetragonal do tipo *scheelita*. Os modos de estiramento e de deformação assimétricos característicos para o grupo (WO_4) foram detectados pela Espectroscopia de Infravermelho. As micrografias de MEV exibiram a existência de micro-octaedros com morfologias semelhantes apresentando formas de “micro-balões”.

Palavras –chave: Nanomateriais. Tungstato de bário. Síntese.

ABSTRACT

Nanoscience and nanotechnology are very current areas of science and aim at the study and technological use of materials of nanometric sizes for the manufacture of new materials. So they have gained a lot of space in several researches, since they have been collaborating for the progress of other fields of study. The study and application of new materials are among the research bases of nanoscience and nanotechnology. In these research areas, nanomaterials are widely used in the most varied areas of technology, since they have attractive properties related to their size and shape. Therefore it is necessary to improve systems that maintain these properties more stable for long periods of time, making their application really effective without losing their characteristics. Among the various materials that can be developed with nanometric dimensions, tungstates have received much attention in the scientific and technological aspects, being considered the class of nanomaterials with more diverse properties, presenting a vast use in the production of new materials. In the literature there is a great variety of synthetic methods used to obtain nanostructured materials as barium tungstate (BaWO_4) and therefore it is imperative to analyze a stability of the developed nanoparticles for a choice of the method that is employed. Considering the great applicability of barium tungstate presents, it is necessary to study it, seeking the improvement in the synthesis for its obtaining, in which it can be a factor of great importance in the structural and chemical characteristics that a material can present. In this way, this work approached the synthesis of barium tungstate by the method of sonochemistry and coprecipitation because they present a series of advantages in relation to the other methods used to obtain this material, such as: chemical homogeneity, easy accomplishment, morphology control, among others. The obtained powders were characterized by means of X-Ray Diffraction (XRD), Absorption Spectroscopy in the Infrared Region (IR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The XRD results indicated that the materials analyzed have a tetragonal structure of the *Scheelite* type. The characteristic asymmetric Stretching and deformation modes for the (WO_4) group were detected by the Infrared Spectroscopy. SEM micrographs showed the existence of micro-octahedra with similar morphologies presenting "Micro-balloons" forms.

Keywords: Nanomaterials. Barium tungstate. Synthesis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	20
Figura 2- Célula unitária das Scheelitas	24
Figura 3- Diagrama de Jablonski.....	28
Figura 4- Exemplos de dispositivos luminescentes	30
Figura 5- Modelo banda larga	32
Figura 6- Ilustração do crescimento de cristais por meio dos mecanismos OR e AO	36
Figura 7- Representação da lei de Bragg.....	37
Figura 8- Instrumentos utilizados para a realização das sínteses para a obtenção dos pós de BaWO ₄	42
Figura 9- Representação das etapas sintéticas abordadas no método sonoquímico..	43
Figura 10- Representação das etapas sintéticas abordadas no método de coprecipitação.....	44
Figura 11- Fluxograma das etapas do procedimento experimental adotado no trabalho.....	45
Figura 12- Difratorômetro de Raios-X modelo Siemens D5000	46
Figura 13- Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier modelo IRAffinity ¹	47
Figura 14- Microscópio eletrônico de varredura modelo Superscan SS-550	48
Figura 15- Padrões de DRX para os pós de BaWO ₄ sintetizados pelo método sonoquímico.....	49
Figura 16- Padrões de DRX para os pós de BaWO ₄ sintetizados pelo método coprecipitação.....	50
Figura 17- Espectros de absorção na região do infravermelho para os pós de BaWO ₄ sintetizados pelo método sonoquímico	52
Figura 18- Espectros de absorção na região do infravermelho para os pós de BaWO ₄ sintetizados pelo método de coprecipitação.....	53
Figura 19- Micrografias de MEV para os pós de BaWO ₄ sintetizados pelo método sonoquímico.....	55
Figura 20- Micrografias de MEV para os pós de BaWO ₄ sintetizados pelo método de coprecipitação	56

Figura 21– Comparação entre as morfologias obtidas neste trabalho com a Literatura.....	57
Figura 22- Demonstração do processo de AO	58
Figura 23- Demonstração dos planos cristalográficos seguidos no crescimento dos cristais.....	58
Figura 24- Demonstração o mecanismo de crescimento dos cristais de BaWO ₄	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Fontes de excitação na luminescência.....	27
Tabela 2- Massa dos reagentes utilizados nas sínteses.....	41
Tabela 3- Modos vibracionais identificados nos espectros de absorção na região do Infravermelho.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

(aq)	Aquoso.
(s)	Sólido.
Bc	Banda de Condução.
Bv	Banda de Valência.
Cm ⁻¹	Número de onda.
DRX	Difração de Raios-X.
EUA	Estados Unidos da América.
FL	Fotoluminescência.
g	Gramas.
h	Horas.
IFPI	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí.
IV-TF	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com transformada de Fourier
JCPDS	Ficha de Difração de Raios-X (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).
m	Metros.
MEAR	Microscopia Eletrônica de Alta Resolução.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
min	Minutos.
mL	Mililitro.
mA	Miliampare.
mm	Milímetros (10 ⁻² metros).
nm	Nanômetro (10 ⁻⁹ metros).
OA	Ligação Orientada (OA- <i>Oriented Attachment</i>).
OR	Maturação de Ostwald (OR- <i>Ostwald Ripening</i>).
pH	Potencial Hidrogeniônico.
Ph.D	Doctor of Philosophy (Doutor em filosofia).
PIBIC	Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica.

Sen	Seno.
XX	Vinte.
XXI	Vinte e um.
μm	Micrometro.

LISTA DE SÍMBOLO

%	Porcentagem.
®	Marca registrada
°C	Graus Celsius.
2θ	Ângulo de Bragg.
Å	Angstrom.
a,b,c	Parâmetro de rede.
ABO ₄	Fórmula geral das <i>scheelitas</i> .
AO ₈	Representação do poliedro de bário.
Ba	Bário.
Ba(NO ₃) ₂	Nitrato de bário.
Ba ²⁺	Íon bário.
BaWO ₄	Tungstato de bário.
BO ₄	Representação do poliedro de tungstato.
C _{4h3}	Grupo Pontual.
Ca	Cálcio.
Ca ²⁺	Íon de Cálcio.
CaWO ₄	Tungstato de cálcio.
CH ₃ CH ₂ OH	Álcool Etílico.
Co ²⁺	Íon cobalto.
d	Distância interplanar
Fe ²⁺	Íon ferro.
h. v	Energia.
H ₂ O	Água.
Mg ²⁺	Íon magnésio.
Mn ²⁺	Íon manganês.
n	Número inteiro.
Na ₂ WO ₄	Tungstato de sódio.

NH_4OH	Hidróxido de amônia.
Ni^{2+}	Íon níquel.
O^{2-}	Íon oxigênio.
Pb	Chumbo.
Pb^{2+}	Íon chumbo.
Sr	Estrôncio.
Sr^{2+}	Íon estrôncio.
ν	Estiramento.
ν_{as}	Estiramento assimétrico.
ν_s	Estiramento simétrico.
W	Tungstênio.
WO_4	Tungstato.
WO_4^{2-}	Íon tungstato.
Zn^{2+}	Íon zinco.
δ_{as}	Deformação assimétrica.
θ	Ângulo de difração.
λ	Comprimento de onda dos Raios-X incidentes.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1 NANOMATERIAIS	20
2.2 CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DOS TUNGSTATOS	22
2.2.1 Breve histórico sobre o estudo do tungstato de bário (BaWO_4)	24
2.2.2 Aplicações do tungstato de bário	25
2.2.3 Propriedades do tungstato de bário	26
2.3 LUMINESCÊNCIA NOS MATERIAIS	26
2.3.1 Definição (Estudo da luminescência)	26
2.3.2 Importantes considerações sobre a luminescência	29
2.3.3 Banda Larga (Observação do fenômeno da luminescência)	31
2.4 MÉTODOS DE OBTENÇÃO	32
2.4.1 Método sonoquímico	34
2.4.2 Método de coprecipitação	34
2.5 CRESCIMENTO CRISTALINO	35
2.6 TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO	37
2.6.1 Difração de Raios-X (DRX)	37
2.6.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	38
2.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	38
3 OBJETIVOS	39
3.1 OBJETIVO GERAL	39
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	39
4 METODOLOGIA	40
4.1 TIPO DE PESQUISA	40
4.1.1 Quanto à abordagem	40
4.1.2 Quanto ao procedimento (Coleta de dados)	40
4.2 REAGENTES	41
4.3 OBTENÇÃO DOS PÓS DE TUNGSTATO DE BÁRIO	41
4.4 INSTRUMENTOS UTILIZADOS NAS SÍNTESES	41
4.4.1 Síntese pelo método sonoquímico	42
4.4.2 Síntese pelo método de coprecipitação	43

4.5 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DOS PÓS DE BaWO ₄	45
4.5.1 Difração de Raios-X (DRX)	46
4.5.2 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (IV)	47
4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	49
5.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)	52
5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	55
5.3.1 Crescimento das partículas de tungstato de bário	57
6 CONCLUSÕES	60
REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

A nanociência e a nanotecnologia são áreas da ciência bastante atuais e visam o estudo e o emprego tecnológico de materiais de tamanhos nanométricos para a fabricação de novos materiais (NOVO, 2013). Por isso têm ganhado bastante espaço em diversas pesquisas, já que vêm colaborando para o desenvolvimento de outros campos de estudo (ALMEIDA, 2005), bem como para variados âmbitos da sociedade, tais como: a saúde e a indústria (SIQUEIRA-BATISTA, 2010).

Segundo Alves (2004) a nanociência pode ser entendida como sendo um campo de estudo que pesquisa os preceitos principais de estruturas e moléculas, onde ao menos uma de suas extensões está dentro da escala nanométrica (10^{-9} m), daí a explicação para essas estruturas serem definidas como “nanoestruturas”. Complementando essa ideia, Zarbin (2007) afirma que o material para ser considerado nanométrico deve apresentar também uma de suas dimensões nanométricas inferiores a um determinado tamanho “crítico” responsável pela mudança das suas propriedades. A nanotecnologia, é a parte prática desse estudo onde se busca o emprego desses materiais de forma a torna-los úteis (DISNER; CESTARI, 2016) e com extensivas aplicações (RANGEL, 2014).

O estudo e a aplicação de novos materiais estão entre as bases de pesquisa da nanociência e da nanotecnologia (MESQUITA, 2012). Nestas áreas de pesquisa, os nanomateriais são largamente empregados nas mais variadas áreas da tecnologia, uma vez que apresentam atraentes propriedades ligadas ao seu tamanho e forma (QUINA, 2004). Por isso faz-se necessário o aprimoramento de sistemas que mantenham essas propriedades mais estáveis por longos períodos de tempo, fazendo com que a aplicação desses materiais seja realmente eficaz sem que estes percam suas características (CASANOVA, 2010).

Por ter o seu tamanho resumido há um aumento na quantidade de átomos dispostos na superfície dos nanomateriais e esses átomos apresentam maior probabilidade de interagir/reagir (MESQUITA, 2012), tornando-se uma propriedade importante desses materiais.

Entre as classes desses materiais nanoestruturados, os tungstatos têm apresentado relevante importância, com destaque para inúmeras pesquisas no meio

científico por apresentarem um ótimo aproveitamento tecnológico (BLISTANOV, 2005).

Há uma variedade de métodos sintéticos utilizados para a obtenção de materiais nanoestruturados (OZIN, 1992) e a síntese controlada desses nanomateriais tem tido grande relevância desde os últimos anos (SOUSA, 2015), por isso em qualquer método utilizado, é imprescindível analisar a estabilidade das nanopartículas desenvolvidas (MESQUITA, 2012). Cada processo sintético possui suas vantagens e desvantagens, levando em conta alguns fatores, como: o custo dos reagentes envolvidos ou a qualidade do produto final (SANTOS, 2011).

O método sonoquímico tem sido muito utilizado na síntese de nanomateriais (MESQUITA, 20012) pela possibilidade do controle da morfologia superficial e a reatividade do material em consequência do tratamento ultrassônico, utilizado nesse método, de sistemas líquido-sólido (LOURENÇO et al., 2010). E o método de coprecipitação, entre outros métodos, foi aperfeiçoado com o objetivo de se conseguir controlar a microestrutura e propriedades finais do material, tais como: homogeneidade química, morfológica e granulométrica dos pós (COSTA et al., 2009).

Tendo em vista a grande aplicabilidade que o tungstato de bário apresenta, faz-se necessário estudá-lo, buscando o aperfeiçoamento na síntese para a sua obtenção, na qual pode ser um fator de grande importância nas características estruturais e químicas que um material pode apresentar (MEDEIROS, 2013).

Mesmo com muitos trabalhos na literatura focando nos tungstatos, ainda é necessário estudar e sintetizar uma gama de variações dos tungstatos. Diante da enorme aplicabilidade desse grupo de materiais, são importantes a investigação e a síntese dos mesmos, a fim de aprimorar as suas propriedades eletro-ópticas e fotocatalíticas (TRANQUILIN, 2013). O tungstato de bário é uma *scheelita* muito promissora para aplicações nas mais diferentes áreas (SOUSA et al., 2015).

Neste sentido, é abordado neste trabalho a síntese e a caracterização estrutural do tungstato de bário (BaWO_4) obtido pelo método sonoquímico e de coprecipitação, visando o estudo da influência destes métodos sintéticos nas propriedades estruturais do material, bem como a formação de sua fase cristalina para um futuro estudo das suas propriedades fotoluminescentes (FL).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 NANOMATERIAIS

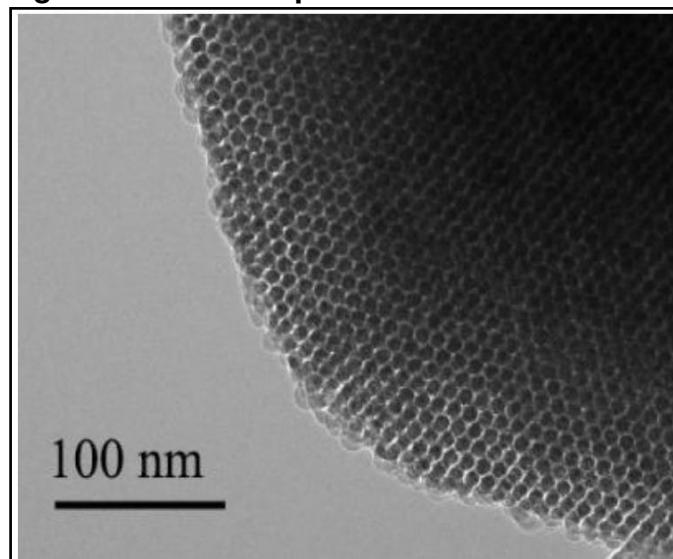
As expressões nanociência e nanotecnologia dizem respeito à pesquisa e ao emprego tecnológico de materiais e objetos que apresentem, no mínimo, alguma de suas extensões físicas inferiores ou dentro da ordem da escala nanométrica. Estes materiais contêm suas partículas ou aglomerados com tamanhos inferiores que 100 nm (NALWA, 2002).

O prefixo Nano, de origem grega significa "anão", é utilizado no meio científico para denominar a bilionésima parte do metro, dessa forma um nanômetro (1nm) equivale a 1×10^{-9} m (PIMENTA; MELO, 2007), sendo então esse termo designado a uma grandeza e não propriamente a um determinado objeto (LÊDO; HOSSNE; PEDROSO, 2007).

Os nanomateriais, portanto, caracterizam-se por materiais de tamanho nanométrico (nm), no qual apenas microscópios eletrônicos com altíssima resolução são aptos para determinar e visualizá-los (OLIVEIRA, 2015).

Por ter o tamanho reduzido, esses materiais obtêm determinadas propriedades ópticas muito atraentes, tais como: a intensa relação entre a cor de emissão e o tamanho das partículas (VIEIRA; FERRARI; SCHIAVON, 2014). Na Figura 1 pode-se observar um exemplo da matriz de nanofios na escala de 100 nanômetros.

Figura 1-Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)



Fonte: Jiang et al., (2016)

Esses materiais são sólidos que apresentam algumas de suas características químicas, físicas, biológica e também mecânicas, que permitam então ser estudadas adquirindo formas peculiares, como: filmes, partículas ou fibras (CORRIU; ANH, 2009).

Para se ter noção, a extensão de um nanomaterial é cerca de 100.000 vezes menor que um fio de cabelo (que tem aproximadamente $100 \times 10^{-6} \text{m}$ por 0,1mm de amplitude) (LÊDO, PEDROSO, HOSSNE, 2007).

O surgimento dos nanomateriais é datado no século XX, despertando um forte interesse por esta área pela alusão feita pelo físico norte-americano Richard Feynman em 1959 quando discorreu abertamente a respeito da viabilidade de manusear e “ainda controlar coisas em escala atômica” (FEYNMAN, 2004), em uma palestra intitulada “Há mais espaços lá embaixo” (FEYNMAN, 2004; BARTH, 2006), trazendo expectativa de produzir materiais com novas propriedades (LÊDO; PEDROSO; HOSSNE, 2007; SILVA, 2008; DISNER; CESTARI, 2016), no entanto, a sua exploração e manipulação pelo homem iniciou-se no século XXI.

Atualmente os nanomateriais dizem respeito à grande família de materiais do século, os chamados “Novos Materiais” (OLIVEIRA, 2015). E seu estudo alcançou uma expressiva relevância no fim do século passando, trazendo consigo o surgimento e consolidação de um vasto campo de estudo, a nanociência e nanotecnologia.

Uma vez que as propriedades dos materiais são inteiramente influenciadas pelo seu tamanho (GLEITER, 2000; ZARBIN, 2007) a nanociência e nanotecnologia são de grande importância para o seu estudo, determinação de suas propriedades (RODRÍGUEZ; FERNÁNDEZ; MARCOS, 2007) e aplicação.

Nos últimos anos o interesse nessa área tem crescido demasiadamente (GONÇALVES et al., 2014), sendo que a nanociência hoje em dia constitui-se como um dos mais importantes e crescentes âmbitos tecnológicos (RODRÍGUEZ; FERNÁNDEZ; MARCOS, 2007; MARTINS; TRINDADE, 2012) tornando-se então importantíssima para acessão da ciência dos materiais futuramente (CORRIU; ANH, 2009). Além disso o avanço na área da nanotecnologia, traz consigo uma série de benefícios, entre eles vale-se destacar: o controle das características que se deseja obter no material, favorecimento do uso de recursos, minimizar os impactos ambientais, dentre outros (CASANOVA, 2010).

Em muitos países do mundo, como no Japão e nos EUA, essas áreas são uma das primazias de investimento. No Brasil não tem sido diferente, uma vez que nos

últimos anos, o governo tem investido milhões no setor, e conseqüentemente dispõe-se, no país, da melhor infraestrutura em nanociência e nanotecnologia da América Latina (SILVA, 2005).

Há mais de uma década, é contínuo o empenho no meio científico no que diz respeito as “interessantes” e inovadoras propriedades física adquirida por certos sólidos quando suas dimensões são diminuídas à escala nanométrica (MELO JÚNIOR. et al., 2012).

Com isso os nanomateriais têm impulsionado o progresso de diversas áreas, como: a informática, medicina e energia, sendo que o seu estudo permanece descobrindo inovadores resultados e propriedades.

As nanoestruturas (compostos ou materiais) apresentam propriedades químicas potencializadas, ou mesmo modificadas por conta da redução do seu tamanho (CHESTNOY et al., 1986), por isso possui uma grande relação área superficial/volume (QUINTANILHA et al., 2014) e relevante rigidez mecânica apresentando dessa forma, aplicação na indústria tecnológica (SOARES, 2016).

Entre os diversos materiais que podem ser desenvolvidos com dimensões nanométricas, os tungstatos têm recebido muita atenção nos aspectos científico e tecnológico, sendo considerada a classe de nanomateriais com propriedades mais diversas, apresentando um vasto aproveitamento na produção de novos materiais (SOUSA et al., 2015).

2.2 CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DOS TUNGSTATOS

Os tungstatos são materiais cerâmicos formado por um átomo de tungstênio coordenado a quatro átomos de oxigênio, onde a presença do metal de transição, tungstênio, nesse material lhe confere características que o tornam cada vez mais indispensável para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades atrativas. Dentre as características do tungstênio, destaca-se o seu alto ponto de fusão (maior que todos os metais da tabela periódica), seu baixo coeficiente de dilatação térmica, resistência a ácido, entre outras (PAULINO; AFONSO, 2013).

O BaWO_4 , assim como os outros materiais pertencentes às “*scheelitas*”, exibe uma estrutura cristalina tetragonal que se mostram na forma genérica MWO_4 (no qual o M pode ser os metais: Sr, Ca, Ba, Pb) sendo que os cátions M apresentam-se

ligados a oito íons de oxigênio (MO_8) e o W apresenta coordenados a quatro íons de oxigênio formando os íons tungstatos (WO_4^{2-}) (VIEIRA et al., 2013).

Tungstatos (WO_4^{2-}) bem como também os molibdatos (MoO_4^{2-}) podem mostrar-se sob a forma estrutural do tipo *scheelita* ou *wolframita*, dependendo do tamanho do raio iônico (SOUSA et al., 2015) do modificador de rede, que são aqueles que interrompem a rede cristalina. O raio catiônico dos compostos com estrutura tetragonal *scheelita* é maior que 0,99 Å, por exemplo, para íons como Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} e Pb^{2+} . Nessa forma, os átomos de tungstênio ou molibdênio assumem uma organização tetraédrica. No caso de o raio catiônico se apresentar menor que 0,77 Å, para íons como, como Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} e Mg^{2+} adotam uma coordenação octaédrica os átomos de tungstênio ou molibdênio, formando uma estrutura do tipo *wolframita* (SOUSA, 2015).

De acordo com Gallucci et al., (2002) essas as estruturas, *scheelita* e *wolframita*, podem se passar de uma para a outra, variando a temperatura e/ou alterando-se o tamanho do cátion envolvido, isto é, o raio iônico do cátion varia causando a mudança da estrutura consequentemente há uma variação dos parâmetros de rede a e c da célula unitária (Figura 2).

A expressão “*scheelita*” é utilizada para a descrição da estrutura cristalina desses materiais (CAMPOS et al., 2016). Esse termo foi assim nomeado em honra ao químico sueco Karl Wilhelm Scheelite (1742-1786) que inclusive descobriu seis elementos químicos presentes na tabela periódica, sendo um deles o tungstênio, datado em 1781 (LASSNER; SCHUBERT, 1998, p.70; LEPORA, 2007, p.11; FERNANDES, 2011).

A Estrutura das *scheelitas* pode ser visualizada na Figura 2, onde é representada uma célula primitiva composta pelos grupos iônicos A^{2+} e BO_4^{2-} . Os cátions modificadores da rede (representado por A) ficam ligados a oito átomos de oxigênio [AO_8], formando um poliedro tipo dodecaedro. No entanto os átomos que contribuem para a formação de uma rede tridimensional, chamados formadores de rede (representado por W) ficam ligados a quatro oxigênios [WO_4], formando então uma estrutura tetraédrica (LIMA, 2010).

Figura 2-Célula unitária das Scheelitas

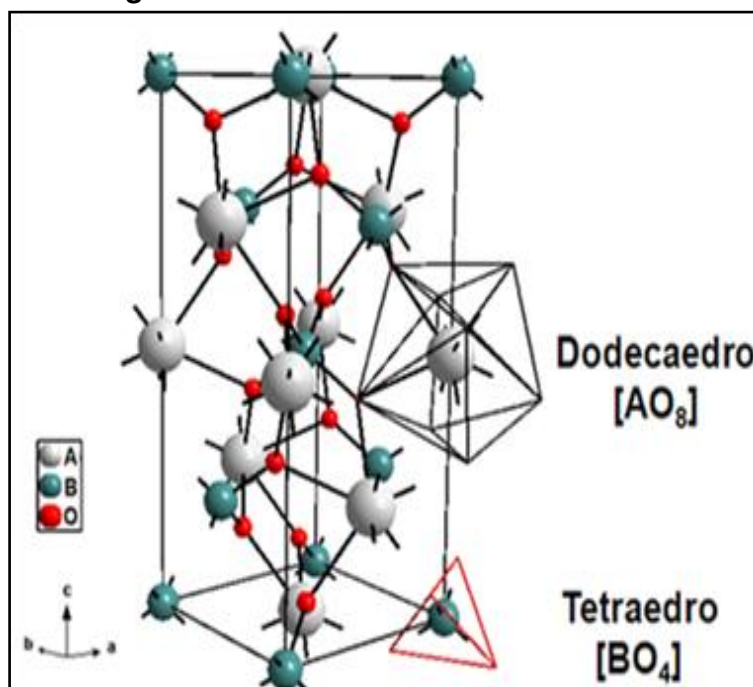


Figura 2- Representação da célula unitária das *scheelitas*, na qual (A) representa os átomos do cátion, (B) átomos de tungstênio e (O) átomos de Oxigênio.

Fonte: Lima (2010)

2.2.1 Breve histórico sobre o estudo do tungstato de bário ($BaWO_4$)

Após uma pesquisa realizada na base de periódicos *Scopus* utilizando como palavras-chave “barium tungstate” Sousa (2015), teve como resultado cerca de 90 escritos como: artigos, revisões e *papers* de conferências citando o tungstato de bário.

Ainda segundo Sousa (2015) o primeiro artigo citando o tungstato de bário foi publicado em 1928 no periódico *Physical Review* tendo como título “*Luminescence excited by x-rays in colloidal alkaline earth salts*” e nos periódicos *Web of Science* a mais antiga publicação sobre tungstato de bário nesta base foi uma comunicação de 1959, intitulada “*Determination of the solubility of barium tungstate by means of the radioactive isotope tungsten-185*”. Isso demonstra que esse material é estudado há muitos anos devido sua grande aplicação tecnológica (MAHLIK et al., 2012), contudo há ainda muitos fatores a serem analisados deste composto.

Romero (2013), em uma busca bibliográfica realizada no banco de dados Scifinder®, utilizando a palavra-chave tungstato de bário no período de 1920 a 2012, encontrou o primeiro artigo que cita a matriz $BaWO_4$, na qual foi publicado por Smith (1922) com o título *The sodium tungstates* na revista *Chemical Society*. Obteve ainda

informações sobre o segundo e terceiro artigo que abordava o BaWO_4 , este foi publicado alguns anos mais tarde.

Boissevain e Drea (1928) no artigo “*Luminescence excited by X-rays in colloidal alkaline earth salts*” suscitaram alguns questionamentos a cerca desse material, pois observaram que o precipitado de BaWO_4 apresentou a capacidade de emitir luminescência.

Em 1929, Navarro e Palacios propuseram uma ideia inicial da estrutura cristalina do BaWO_4 e de acordo com Romero (2013), somente após três anos é que Jimenez (1932) sugeriu uma outra proposta de organização estrutural do composto, sendo um prisma de base quadrada com grupo espacial $C_{4h}3$.

Somente nas décadas de 70 e 80 foi que a luminescência dos tungstatos passou a ter espaço e despertar a curiosidade dos diversos pesquisadores desta área.

2.2.2 Aplicações do tungstato de bário

Na ciência dos materiais, nanomateriais inorgânicos do tipo *scheelita*, especialmente BaWO_4 (SHEN; LI, W.; LI, T., 2011) são compostos muito importantes e vêm sendo foco da pesquisa científica por apresentar ótimas propriedades ópticas para a utilização em fibras ópticas, cintiladores para aplicações médicas (PILLAI et al., 2011), detectores de radiação, como elemento fotoluminescente, dispositivos optoeletrônicos (GOEL; MITTAL; CHAPLOT, 2012; GOMIS et al., 2012). Sendo ainda muito propício para aplicações em lasers de estado sólido aplicados em Espectroscopia Raman (VIDYA; SOLOMON; THOMAS, 2013), já que pode emitir radiação em regiões espectrais peculiares com pulsos de picos a nanossegundos (FOSSA, 2007).

O emprego de nanomateriais, além de economia na quantidade de material utilizado, apresenta um alto desempenho de dispositivos na ordem de milissegundos (VIDOTTI; TORRESI, 2008). Os tungstatos dos metais de transição também possuem uma grande relevância no comércio por conta suas propriedades magnéticas e condutividade elétrica. Além disso os tungstatos, como o tungstato de bário apresentam a capacidade de emitir luminescência e por isso tem gerado muitas pesquisas nessa área de estudo (FERREIRA, 2008).

2.2.3 Propriedades do tungstato de bário

Entre as tantas propriedades do BaWO_4 , a que mais se destaca é sua capacidade de emitir luminescência em diferentes regiões do espectro eletromagnético, sendo então de grande interesse no meio científico, uma vez que amplia a aplicação e criação de uma série de dispositivos ópticos (AL-HAJJI; HASAN; ZAKI, 2010).

O estudo da luminescência do tungstato de bário inicialmente foi feito por Blasse e Schipper (1974) demonstrando que essa propriedade já é visada há muitos anos, devido a sua importante aplicação tecnológica.

O grupo dos tungstatos apresenta essa característica, por terem a capacidade de emitir tanto na região do azul, quanto na região verde do espectro eletromagnético visível (LIMA, 2010), por isso é de grande interesse nos mais diversos campos da indústria podendo apresentar aplicações em variadas áreas das ciências básicas e aplicadas.

A luminescência apresentada na região azul a temperatura ambiente com comprimento de onda entre 400 a 450 nm nos espectros de emissão luminescente, deve-se à mudança de cargas do oxigênio para o metal ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$) (AMBAST et al. 2013). Já a luminescência verde, com emissão máxima em 543 nm, são conferidas aos defeitos intrínsecos dos *clusters* (WO_4) (CAVALCANTE et al., 2009a).

Essas diferenças nas regiões de emissão, assim como o comprimento de onda, desse material dependem de alguns fatores, tais como: características estruturais, solvente, surfactantes, e também da maneira que os materiais são preparados (CAVALCANTE et al. 2012b). Essa propriedade será abordada para estudos posteriores para identificar os efeitos que podem ser gerados pelos métodos sintéticos utilizados na obtenção das nanopartículas de tungstato de bário.

2.3 LUMINESCÊNCIA NOS MATERIAIS

2.3.1 Definição (Estudo da luminescência)

A luminescência é um fenômeno observado há muitos anos e que desde então desperta um grande fascínio nos seus observadores, que vêm buscando maneiras de explicá-la e utilizá-la (SOLEDADE, 2003; LIMA, 2010). Esse fenômeno pode ser

definido como a habilidade que certo material apresenta de emitir radiação eletromagnética, geralmente na região do espectro visível, mas podendo ser observada também em regiões do ultravioleta e/ou do infravermelho em resposta a determinada fonte de excitação (LIMA, 2010; SANTOS, 2011).

De acordo com a forma de energia utilizada como fonte de excitação, a luminescência pode se apresentar de várias formas, como mostra a Tabela 1 a seguir.

Tabela 1- Fontes de excitação na luminescência

Quimiluminescência	Energia é originária da reação química
Eletroluminescência	Energia produzida em uma substância através do choque entre os elétrons
Bioluminescência	Emissão de luz por organismos vivos
Fotoluminescência	Material excitado emite radiação eletromagnética na forma de fótons

Fonte: Autora (2017)

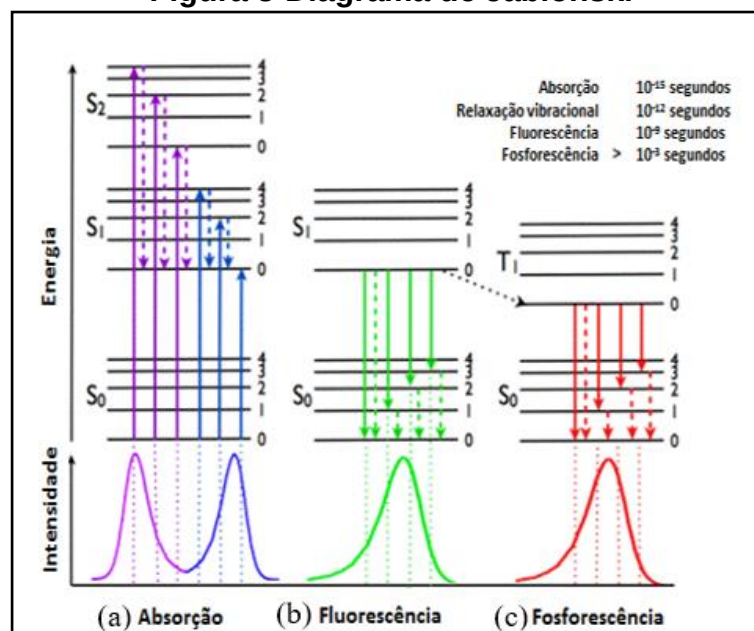
O fenômeno da luminescência pode vir a ocorrer em um material por conta das transições eletrônicas no sólido e caso a excitação dos átomos for especificamente fótons, o processo de luminescência é denominado fotoluminescência (CALLISTER JÚNIOR, 2008) na qual é um processo de grande importância e estudo no campo da ciência, na qual engloba dois processos: a fluorescência e a fosforescência (SKOOG et al., 2006, p.752; CALLISTER JÚNIOR, 2008; SANTOS, 2011).

Na fluorescência quando uma substância recebe energia, ela emite radiação visível onde essa emissão é sem desvios, isto é, incide logo do seu estado fundamental para o excitado e quando esse elétron volta para o estado fundamental ele emite. Essa passagem do elétron de um estado excitado para o estado fundamental não causa nenhuma variação na orientação do spin, fazendo com que ele retorne rapidamente para seu estado inicial (SOUSA, 2015). Nesse processo quando a fonte de energia termina a emissão não continua resultando em um tempo curto de emissão. Esse fenômeno pode ter aplicações básicas do cotidiano como, por exemplo: em placas e sinalizadores de trânsito nas ruas, lâmpadas fluorescentes e marcadores de roupas entre outros. Por conta de sua aplicabilidade esse o fenômeno é mais aplicado na indústria (SKOOG et al., 2006, p.752).

No caso da fosforescência, a emissão não é direta, ou seja, antes do elétron que estava no estado excitado, voltar para o estado fundamental os elétrons passam por um estado intermediário uma passagem alternativa de relaxação eletrônica (SOUSA, 2015). A energia fonte de excitação dos elétrons não é liberada rapidamente, vai sendo dissipada lentamente na forma de fótons e por conta disso a luz dos materiais fosforescente não acaba ligeiramente. Por isso esse processo apresenta maior tempo de vida em relação à fluorescência, pois retém a energia em seu estado intermediário. A sua aplicação é mais limitada que a fluorescência, pois sua intensidade e eficácia são muito pequenas, contudo, tem aplicações básicas em mostradores de relógio, em adesivos que brilham no escuro, em botões para acender lâmpadas, entre outras (NERY; FERNANDEZ, 2004).

Os dois processos são diferenciados pelo tempo que os elétrons demoram para decair ou sofrer relaxação eletrônica, apresentando um tempo de aproximadamente 10^{-3} s^{-1} e 10^{-9} s^{-1} para a fosforescência e fluorescência, respectivamente, sendo que ainda na fosforescência a molécula apresenta-se paramagnética, isto é, tem em um estado tripleto (SOUSA, 2015). Esses processos podem ser visualizados na Figura 3, onde a etapa inicial consiste na excitação dos elétrons do nível fundamental (a), para os níveis de maior energia (b e c). Após o processo de excitação, os elétrons retornam para o estado fundamental de energia (processo de relaxação) que pode ocorrer por emissão de luz e/ou por vibração.

Figura 3-Diagrama de Jablonski



Fonte: Visser; Rolinski (2016) (modificado pela autora)

No diagrama de Jablonski que representa os níveis de energia e espectros, as setas sólidas indicam as transições radiativas que ocorrem por absorção (simbolizadas pelas cores: violeta e azul) ou emissão (simbolizadas pelas cores: verde para fluorescência, vermelho para fosforescência) de um fóton. As setas tracejadas demonstram as transições não radiativas (Nas cores: violeta, azul, verde, vermelho). Uma transição não radiativa é a conversão interna, que acontece quando um estado vibratório de um estado eletrônico mais elevado é unido a outro estado eletrônico inferior (VISSER; ROLINSKI, 2016).

2.3.2 Importantes considerações sobre a luminescência

A luminescência começou a ser observada desde os tempos mais remotos, através de fenômenos advindos da natureza, na qual podem ser observados sem o uso de instrumentos ópticos, tais como: aurora boreal, pedras preciosas que brilham no escuro, insetos como vaga-lume ou organismos vivos do mar, entre outros (SOLDADE, 2003; LIMA JUNIOR, 2008; LIMA, 2010).

Por volta de 1000 a. C. na China houve a descoberta da pólvora, usada para fins militares e fogos de artifícios (SOLDADE, 2003). O fenômeno da termoluminescência, que ocorre após aquecimento de certos minerais ou fósforos, foi descrita inicialmente por Alberto Magno em 1280 na cidade de Florença, onde alguns fogos de artifício de cor laranja foram confeccionados no século XV (SILVA, 2000).

Nos materiais sólidos, esse fenômeno, a luminescência, foi desvendado ocasionalmente após o aquecimento de pedras que posteriormente foram identificadas como sulfato de bário. Foi observado que estas pedras emitiam luz de coloração avermelhada por um período após serem colocadas no escuro (GARCÍA, 2012). Desde então esse fenômeno vem sendo estudado por suas aplicações nos mais diferentes tipos de materiais.

Atualmente pela vasta lista de aplicações em diversos campos da ciência e da tecnologia, a luminescência tem atraído grande interesse de cientistas e pesquisadores que visam, por meio de investimentos mundiais, aprimorar e desenvolver novos materiais que apresentem essa propriedade (LIMA, 2010; VIEIRA et al., 2013). O investimento no estudo desses materiais é de grande relevância, pois se faz necessário o desenvolvimento de materiais que tragam inovações e desempenho que superem as demandas da sociedade (SANTOS, 2011).

Dentre as diversas aplicações da luminescência vale-se destacar: aplicação na fabricação de fogos de artifícios, lâmpadas, televisão, monitores de computador, cintiladores (CAMARGO et al., 2000), laser, indicadores de relógio, Raios-X (SONG et al., 2009a; SONG et al., 2009b; PILLAI et al., 2011) e tomografias computadorizadas (SOLEDADE, 2003; CAVALCANTE, 2009a). A Figura 4 exhibe variados tipos de dispositivos que podem ser criados a partir de materiais luminescentes.

Figura 4-Exemplos de dispositivos luminescentes



Fonte: Google imagens (2016) (modificado pela autora)

A causa da luminescência desse material pode ser atribuída, em meio a outros motivos, à existência de defeitos pontuais gerados pela presença de átomos de oxigênio intersticiais nos *clusters* [WO_4^{2-}] (SOUSA et al., 2015).

Aquilo que interfere na regularidade da rede cristalina é considerado um defeito pontual e este surge por conta de alguns fatores, como: a ausência de um átomo do centro, chamados de vacâncias; a existência de impureza e um átomo do centro “mal posicionado” (LEE, 1999).

Tanto as vacâncias, quanto as impurezas na estrutura dos compostos cristalinos, podem intensificar até mesmo melhorar a propriedade fotoluminescente (LUCENA et al., 2004; SOUSA, 2015), na qual ambas podem ser formadas pela excitação de elétrons para níveis mais altos de energia, podendo ser alcançado através do bombardeamento por feixe de elétrons (produzindo-se Raios-X) nos cristais (VASCONCELOS, 2014 apud SWART, 2008). Por isso, um fator que pode

ser consideravelmente comprometido pela presença de defeitos no material é a forma de emissão de luz (SILVA, 2008).

As propriedades de nanoestruturas, como os tungstatos, dependem não somente de sua estrutura, mas dependem também, do tamanho e forma que as partículas apresentam (YELLA et al., 2011). Esses materiais vêm sendo alvo de uma boa parte de pesquisa, porque a diminuição no tamanho das partículas pode afetar consideravelmente suas propriedades (SANTOS et al., 2012), como por exemplo a diminuição da temperatura de fusão (dos elementos químicos e seus compostos) (SILVA, 2008).

Vale citar a variação incrível que há na dureza do carbono quando ele se transforma de diamante para grafite, fato esse que se deve a variação no seu tamanho, que é reduzido a alguns nanômetros (GLEITER, 2000).

As propriedades e características que os materiais poderão apresentar são dependentes do tipo de síntese que será utilizada na obtenção dos materiais (YIN et al., 2010; TRANQUILIN, 2013). Na literatura são descritas diversas formas de obtenção desses nanomateriais, no entanto as rotas sintéticas sonoquímica e de coprecipitação se sobressaem em relação as demais, pois são métodos de baixo custo; simplicidade na técnica de obtenção, rapidez da reação e facilidade para controlar o tamanho de partículas (HANNICKEL, 2011).

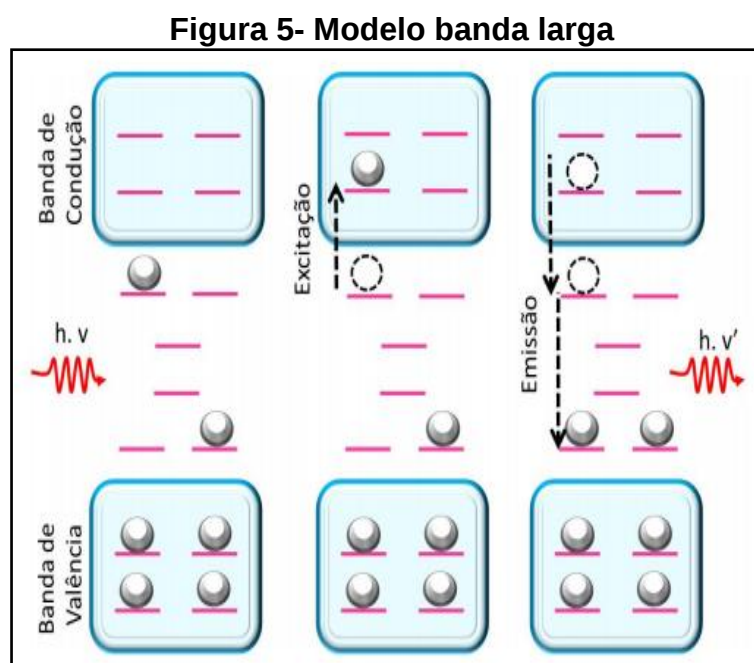
2.3.3 Banda Larga (Observação do fenômeno da luminescência)

Existem vários modelos que tentam explicar, o processo de fotoluminescência dos materiais cerâmicos. Dentre eles, pode-se citar o modelo da banda larga, na qual vem sendo reportado em vários trabalhos científicos, uma vez que explica de forma simplória e com eficiência o fenômeno da fotoluminescência (CABRAL, 2015).

Esse fenômeno está relacionado com a desordem estrutural, em nível atômica e/ou molecular, onde há a criação de muitos estados energéticos, no intervalo entre a banda de valência e a banda de condução, e isso pode facilitar a transição de elétrons (CESCONETO et. al., 2014) pelo modelo da banda larga pode-se entender facilmente esse processo.

O modelo da banda larga explica que existem estados energeticamente distribuídos, unidos a defeitos pontuais (níveis intermediários), entre a banda de valência e banda de condução dos materiais. No processo de excitação os elétrons

que ocupam os níveis próximos à banda de valência, são excitados para níveis abaixo da banda de condução. A existência de níveis intermediários entre as bandas ocasiona na diminuição do *band gap* (BOTELHO, 2013). A volta desses elétrons ao seu nível inicial de energia ocorre com a emissão fotoluminescente (LONGO et al., 2007; LIMA, 2010). A Figura 5 ilustra a representação do modelo de banda larga.



Fonte: Nogueira (2013)

Nos tópicos a seguir serão abordados os principais tipos de síntese de obtenção do tungstato de bário.

2.4 MÉTODOS DE OBTENÇÃO

A busca para a obtenção do BaWO_4 por meio de novos métodos sintéticos simples e fáceis de executar, tem se constituído um fator de grande relevância (POURMORTAZAVI, 2014), uma vez que dependendo do tipo de método utilizado para a síntese de um material e da modificação de alguns fatores sintéticos (MOURÃO et al., 2009) poderá ocorrer modificações em algumas propriedades que este pode vir a ter, como por exemplo: controle do seus tamanhos e formas, corroborando com Tranquilin (2013) que verificou que as propriedades de seu material foram afetadas pelos métodos abordados na literatura, como o método Czochralski (ZENG et al., 1997) e o processo hidrotérmico assistido por um surfactante (SHEN et al., 2011).

O tamanho, forma, composição, cristalinidade e estrutura das partículas de metais, determinam muitas de suas propriedades (STEVENS, 1986; XUE et al., 2014), sendo possível ainda controlar qualquer um desses fatores com o intuito de aperfeiçoá-las por meio sintético (SUN; XIA, 2002).

A rota de síntese em solução é uma das possibilidades que pode ser utilizada para a obtenção de nanopartículas, pois tem se mostrado um caminho adequado para a fabricação de materiais cerâmicos avançados com formas, tamanhos desejados (YU, 2001), morfologias específicas, orientações, entre outros, que exercem um papel fundamental no ajuste das propriedades dos nanomateriais (YELLA et al., 2011).

Muitos métodos sintéticos têm sido empregados para a obtenção desses materiais, como: os métodos de reações no estado sólido (AMBAST et al., 2013), de Pechini (BARROS et al., 2012), hidrotermal (SHEN; LI; LI, 2011), precursores poliméricos, mistura de óxidos, síntese direcionada por “*templates*”, sonoquímica, sol-gel e técnica Czochralski (LIMA, 2010), entre outros. No entanto esses métodos não apresentam tantas vantagens, uma vez que requerem além de altas temperaturas (0 °C à 180 °C), equipamentos sofisticados para sua realização e longos períodos de transformação (10 h à 48 h) (YU, 2001; CAVALCANTE, 2009a).

Assim, com interesse em melhorar essas condições, têm sido desenvolvidos novos métodos e rotas químicas visando o aprimoramento das propriedades dos materiais cerâmicos. Espera-se ainda que os materiais obtidos tenham estabilidade por mais tempo, sem que haja perda de suas propriedades ou modificações em suas propriedades (CASANOVA, 2010). A partir disso é que então o material pode ser aplicado em dispositivos tecnológicos.

Os métodos sonoquímico e de coprecipitação têm sido utilizados em muitos trabalhos científico para a obtenção de nanopartículas, pelo fato de proporcionar muitas e consideráveis vantagens, tais como: baixas temperaturas para a reação e para se obter os pós cristalinos e também por requerem o uso de SO_2 .4. Irente de fácil acesso, como por exemplo: água (RANGEL, 2014). Além da fácil execução (CRUZ et al., 2014) esses métodos se destacam por possibilitar a obtenção de materiais com diversidade na forma e tamanho, e conseqüentemente; com diferentes propriedades.

Os equipamentos utilizados para as sínteses são simples, não requerendo grande aperfeiçoamento para manuseá-los, na qual pode ser encontrado em boa parte dos laboratórios de química, o que torna os métodos ainda mais favoráveis de serem executados.

2.4.1 Método sonoquímico

A sonoquímica é um ramo da Química que estuda a influência das ondas ultrassônicas sobre os sistemas químicos. No método sonoquímico, na forma de suspensão, os reagentes ficam sujeitos a receberem ondas ultrassônicas podendo, portanto, ocorrerem modificações físicas e químicas no material estudado, onde o processo que se deseja realizar será beneficiado por essas propriedades (LOURENÇO et al., 2010). A sonoquímica requer a presença de um meio líquido para produzir seus efeitos (MESQUITA, 2012).

O método se baseia no princípio de que a cavitação acústica ocasionada pela transmissão de potência acústica do equipamento ultrassônico para o sistema na qual está contida a reação (CHITARRA, 2013).

Transformações químicas e físicas podem ocorrer devido à interação da radiação com a matéria. Então, é importante entender o fenômeno e conhecer o efeito da radiação ultrassônica nestas transformações (SCHNEIDER, 2005).

A vantagem do uso do ultrassom nas técnicas de reação é aumentar o rendimento, processar as reações em suaves condições e diminuir o tempo reacional se comparado aos métodos clássicos, o que minimiza o uso de fontes de energia não-renováveis. Assim, o ultrassom contempla o sexto princípio da química verde, que propõe a busca pela eficiência de energia (BONRATH, 2005).

2.4.2 Método de coprecipitação

O método de coprecipitação consiste na preparação de soluções de cátions com simultânea precipitação de compostos metálicos, na forma de hidróxidos, ácidos ou sais sob condições controladas de pH e temperatura (SOUSA FILHO; SERRA, 2015). Além disso, possibilita a preparação de pós com alto grau de homogeneidade química (SANTOS, 2010). Para a lavagem dos precipitados é utilizado solventes orgânicos, na qual pode minimizar a formação de aglomerados, uma vez que diminuem o efeito das forças capilares (coesão e adesão) (LIU et al., 2007).

Nesse método os reagentes mostram-se na forma de solução (aquosa), originando dessa forma a liberação de íons a fim de, que quando estiver ocorrendo a precipitação (reação) eles sejam atraídos, formando então o composto desejado. Essa rota sintética apresenta como principais vantagens: curto tempo de realização, seu baixo custo e ainda

a mínima perda de massa em referência a outros métodos como o sol-gel (VIEIRA et al., 2013).

Este método ocorre por dois processos: a nucleação (crescimento e formação de *clusters*) e o crescimento imediato das partículas. Predominando a nucleação, o resultado é um número grande de partículas pequenas (BRANCO, 2013). O tamanho e as taxas de polidispersão das nanopartículas, portanto são determinados pelas relações entre esses dois processos (RIBEIRO, 2008).

Tanto as propriedades físicas, quanto as químicas, de compostos inorgânicos sólidos podem ser afetados por alguns fatores, tais como: suas estruturas, de seu tamanho, distribuição de composição, de sua pureza e da fase cristalina. Sendo assim, o método é muito útil para essa finalidade (KAKIHANA, 1998).

Algumas vezes é necessário um controle rígido de variáveis como o pH da solução, viscosidade, temperatura, concentração dos reagentes e influência nas diferenças de solubilidade entre as várias fases precipitantes que influenciam intensamente na cinética de precipitação, para a obtenção de pós com as peculiaridades desejadas (KAKIHANA, 1998; VIEIRA et al., 2013).

Para a realização da síntese por esse método, que é de fácil execução, são empregadas temperaturas entre 20°C-90°C, com tempo de reação de apenas minutos (CAVALCANTE et al., 2012b; BECK JÚNIOR, 2016).

2.5 CRESCIMENTO CRISTALINO

Há descrito na literatura dois principais mecanismos que buscam descrever o crescimento cristalino de nanopartículas em sistemas de solução, sendo eles: o processo de Maturação de Ostwald (OR- *Ostwald Ripening*) e Ligação Orientada (OA- *Oriented Attachment*) (YELLA et al., 2011).

No processo de maturação de Ostwald, há a formação primeiramente de minúsculos núcleos cristalinos em um meio supersaturado (SUGIMOTO, 1987), seguido pelo crescimento do cristal, em que as partículas maiores crescerão desfavoravelmente em relação às pequenas, isto é, partículas maiores crescem através da adição de átomos ou aglomerados de átomos fornecidos pela dissolução de partículas menores (ZHANG; BANFIELD, 2014), isso por conta da diferença de energia entre as maiores e as partículas menores, que têm uma solubilidade mais

elevada de acordo com a lei de Gibbs-Thompson (XUE et al., 2014; ZHANG et al., 2014). Esse processo (OR) foi proposto há sete décadas (XUE et al., 2014).

Outro mecanismo de crescimento envolvendo principalmente a agregação de partículas orientadas (BAILEY; BRINKER; MECARTNEY, 1993; CHEMSEDDINE; MORITZ, 1999), é então denominado "*ligação orientada*" (OA) (PENN; BANFIELD, 1998; BANFIELD et al., 2000). Esse novo mecanismo de crescimento de nanocristais (OA), foi descoberto através do Microscópio Eletrônico de Alta Resolução (MEAR) no estudo de nanocristal de titânia sob condições hidrotermais no final dos anos 1990 a partir dos estudos realizados pelo Ph.D R. L. Penn juntamente com o grupo de Banfield na Universidade de Wisconsin-Madison (PENN; BANFIELD, 1998; ZHANG et al., 2014).

No mecanismo de OA os nanocristais crescem por meio da ligação direta de duas ou mais partículas menores em orientações cristalogicamente adequadas gerando ainda partículas com tamanhos que aumentam com desenvolvimentos discretos (ZHANG; BANFIELD, 2014), podendo também aplicar-se quando partículas nucleadas lado a lado em um substrato unem-se durante o crescimento (PENN; BANFIELD, 1998). A ligação orientada pode dar origem a cristais isolados ou a cristais idênticos separados por limites ou outros defeitos (PENN; BANFIELD, 1998; PENN; BANFIELD, 1999). A Figura 6 ilustra o crescimento de cristais através do mecanismo OR e OA.

Figura 6- Ilustração do crescimento de cristais por meio dos mecanismos OR e OA

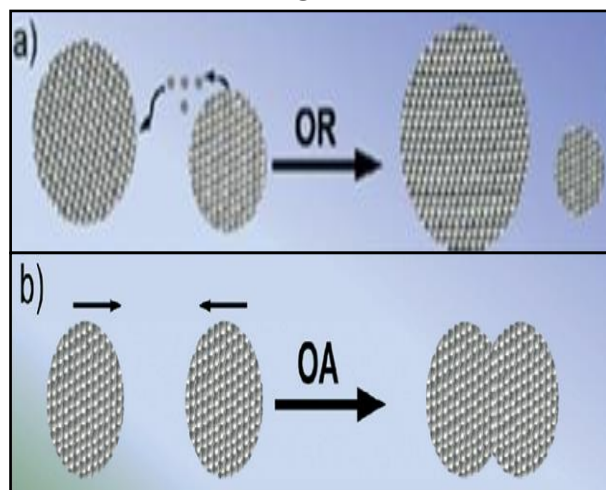


Figura 6- Ilustração do crescimento de cristais por meio do mecanismo de crescimento de cristais onde (a) representa o mecanismo de crescimento de Maturação de Ostwald e (b) mecanismo de crescimento de Ligação Orientada.

Fonte: Xue (2014)

A ligação orientada desempenha papéis importantes na formação de muitos cristais em nano e/ou meso-escala possuindo morfologias complexas que não pode ser explicado por OR (ZHANG et al., 2014).

Nas sínteses de obtenção de nanopartículas em fase de solução, processos tais como a aglomeração e também engrossamento podem vir a concorrer com o processo de nucleação e o crescimento na modificação da partícula e distribuição de tamanho no sistema (YIN et al., 2010; YELLA et al., 2011).

2.6 TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO

2.6.1 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de Raios-X, entre as tantas outras técnicas de análise química de materiais, é a mais aconselhada para a determinação das fases cristalinas presentes nos sólidos cristalinos e isso só é possível se os átomos se apresentarem de maneira ordenada, pois o material é bombardeado com um feixe de Raios-X, na qual interage com os átomos do material, causando um fenômeno conhecido por difração (CALISTER JÚNIOR, 2008), onde ocorre segundo a Lei de Bragg representado na equação

$$n\lambda = 2d \sin \theta.$$

A equação estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina), onde **n**: número inteiro; **λ** : comprimento de onda dos raios X incidentes; **d**: distância interplanar; **θ** : ângulo de difração.

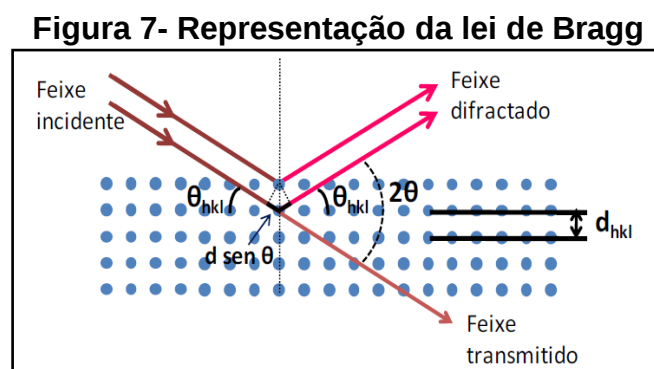


Figura 7- Representação esquemática da geometria da Difração de Raios-X monocromáticos por uma família de planos reticulares paralelos para a verificação da lei de Bragg.

Fonte: Ferreira (2011)

A técnica de DRX apresenta muitas vantagens para a caracterização estrutural de uma amostra, vale-se citar: sua rapidez e simplicidade, a fidelidade dos resultados, uma vez que os padrões de difração obtidos são próprios para cada fase cristalina, além da possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases (ALBERS et al., 2002).

2.6.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Essa técnica é muitíssima vantajosa para a observação da frequência de grupos químicos em diferentes amostras (LIMA, 2010), onde para que possa ocorrer a absorção da radiação Infravermelho é necessário que a molécula exiba alguma alteração no seu momento dipolo elétrico, ocasionado pela a rotação ou agitação vibracional. Após esse processo é que o campo elétrico que altera o momento dipolo, interatua com a molécula, formando os espectros (SILVERSTEIN, 2012). A técnica de Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho pode ser utilizada para a verificação (através das frequências vibracionais das moléculas) das propriedades estruturais dos pós de tungstatos de bário obtidos nas sínteses (FORATO, 2010).

A absorção da radiação eletromagnética gera as bandas peculiares das moléculas, na qual são decorrentes dos movimentos/oscilações de deformação, rotação, torção, bem como também das vibrações dos átomos dentro de uma molécula (CAMPOS, 2007; LIMA JÚNIOR, 2008; RODRIGUES; GALZERANI, 2012).

2.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura caracteriza-se como uma técnica utilizada para a obtenção de informações quanto ao tamanho e morfologia do material sintetizado. Essa técnica consiste um feixe de elétrons com elevada energia sendo emitidos na área superficial da amostra, tendo forte influência sobre a mesma, gerando dessa forma outros elétrons que levam à formação de uma imagem que poderá posteriormente ser analisada (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Nesse tipo de microscopia, a emissão de elétrons é uma variável extremamente relevante (SOUSA et al., 2015).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Realizar a síntese e a caracterização os pós de tungstato de bário a partir dos métodos sintéticos sonoquímico e coprecipitação.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o tungstato de bário pelos métodos sonoquímico e de coprecipitação;
- Confirmar os materiais obtidos por Difração de Raios-X (DRX);
- Caracterizar os materiais obtidos por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Verificar a influência da síntese sonoquímica nas propriedades morfológicas do material obtido;
- Comparar as morfologias e propriedades dos pós obtidos pela síntese sonoquímica e de coprecipitação;
- Verificar o mecanismo de crescimento cristalino seguido pelos cristais obtidos.

4 METODOLOGIA

4.1 TIPO DE PESQUISA

4.1.1 Quanto à Abordagem

A pesquisa realizada é de caráter qualitativo onde os dados obtidos foram analisados baseados em informações já abordadas na literatura para a observação dos mesmos. Segundo Bogdan e Biklen (1994, p. 47) uma investigação qualitativa se baseia em uma busca realizada em um lugar apropriado, onde o próprio investigador é o centro da pesquisa, na qual tem caráter descritivo interessando-se mais pelo desenvolvimento da pesquisa do que os resultados que serão alcançados.

4.1.2 Quanto ao procedimento (Coleta de dados)

A pesquisa foi desenvolvida experimentalmente, na qual seguiu um intenso planejamento de datas para a realização das sínteses, bem como para as etapas posteriores do processo, tais como: lavagem e secagem dos pós obtidos após a realização dos métodos sintéticos, na qual foi realizada no laboratório de Química e do PIBIC (Programa de Institucional de Bolsas de Iniciação Científica) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), *Campus Parnaíba*.

Tendo para essa etapa da pesquisa, embasamento teórico como Gil (2007), que explica que a pesquisa experimental consiste em determinar um objeto de estudo, selecionar as variáveis que seriam capazes de influenciá-lo, definir as formas de controle e de observação dos efeitos que a variável produz no objeto.

Para tanto, foi realizado antes da parte experimental, um levantamento bibliográfico em diversos sites, revistas e jornais do Brasil e do mundo, como: *Cerâmica*, *Química Nova*, *CrystEngComm*, *The Journal of Physical Chemistry*, entre outros, a fim de investigar e analisar dados obtidos em outros trabalhos para se obter o suporte teórico para a presente pesquisa, uma vez que para Fonseca (2002, p. 32) toda e qualquer produção científica dar-se início por meio de uma pesquisa bibliográfica, já que propiciará ao pesquisador ter conhecimento a respeito do que já foi outrora analisado sobre o que se deseja estudar. Portanto uma pesquisa bibliográfica nada mais é que um levantamento de referências teóricas anteriormente

estudadas e divulgadas em diversos meios de pesquisas, como: artigos, web sites, livros.

4.2 REAGENTES

Para a realização das sínteses, foram empregados reagentes de grau analítico apresentados na Tabela 2 com suas respectivas massas. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

Tabela 2- Massa dos reagentes utilizados nas sínteses

REAGENTES	MASSA
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0,27 g
Na_2WO_4	0,30 g

Fonte: Autora (2017)

Além desses reagentes foi utilizado ainda hidróxido de amônio (NH_4OH) para regulação do pH da solução e também foi usado água (H_2O) e álcool etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) para as lavagens e secagem das amostras, respectivamente. As sínteses apresentaram um bom rendimento correspondente a 76% do valor inicial.

4.3 OBTENÇÃO DOS PÓS DE TUNGSTATO DE BÁRIO

Os pós de tungstato de bário foram obtidos pelo método sonoquímico que utiliza ondas ultrassônicas possibilitando o preparo de muitos materiais, incluindo os nanoestruturados e de coprecipitação que consiste em um método que envolve uma reação química entre os reagentes e uma base em constante agitação e aquecimento.

As sínteses foram realizadas com o mesmo procedimento, a diferença são os instrumentos utilizados em ambos os métodos.

4.4 INSTRUMENTOS UTILIZADOS NAS SÍNTESES

Os instrumentos empregados nas sínteses foram: uma balança para fazer as pesagens dos reagentes listados na Tabela 2 (Figura 8a), uma manta de agitação com aquecimento para o método de coprecipitação (Figura 8b) e uma cuba de ultrassom

Cristofólio para o método sonoquímico (Figura 8c) e uma estufa para a secagem dos pós (Figura 8d).

Instrumentos semelhantes a estes já foram empregados em diversos outros trabalhos, como por exemplo de Lima (2010).

Figura 8- Instrumentos utilizados para a realização das sínteses para a obtenção dos pós de BaWO_4

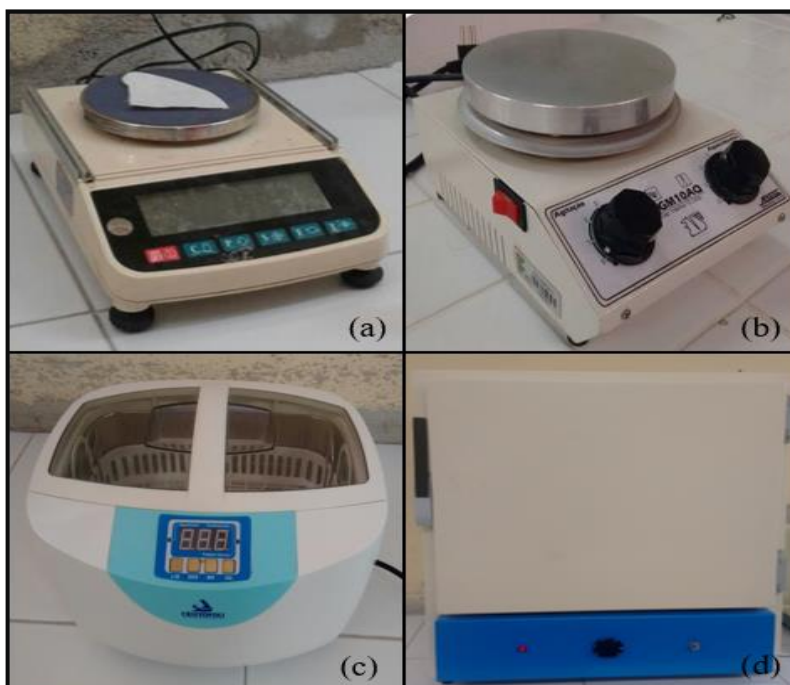


Figura 8- A balança analítica (a) foi utilizada para a pesagem das massas dos reagentes; a manta magnética com agitação e aquecimento (b) foi utilizado para a realização da síntese de coprecipitação, a cuba de ultrassom (c) foi usada para a síntese sonoquímica e (d) estufa para a secagem dos pós.

Fonte: Autora (2017)

4.4.1 Síntese pelo método sonoquímico

Inicialmente o aparelho de ultrassom foi ligado, bem como a sua temperatura e logo em seguida foi semipreenchido com água a fim de propagar o efeito no sistema, na qual estava ocorrendo a síntese. Após certo tempo foi adicionado no aparelho de ultrassom um béquer de 250 mL contendo 100 mL de água destilada. Logo após, esperou-se alguns minutos até que a água contida no béquer apresentasse uma temperatura de 40 °C e só então que foi adicionada a massa de tungstato de sódio (Tabela 2). Depois de alguns minutos, foi adicionado a massa do nitrato de bário dissolvida em água destilada com uma rápida injeção de íons em solução por intermédio de uma seringa de 10 mL.

Logo em seguida foram adicionadas 20 gotas de NH_4OH para ajudar na cinética da reação e ajustar o pH para 10 e então se aguardou até que a água contida no béquer apresentasse a temperatura de $55\text{ }^\circ\text{C}$. Durante o processamento foi necessário estar constantemente observando o tempo dado no ultrassom com o intuito de sempre acrescentar mais alguns minutos até que a temperatura desejada fosse atingida e o aparelho não interrompesse o seu efeito durante o processo sintético.

Após atingir a temperatura esperada no sistema contido no béquer, o aparelho de ultrassom foi desligado e o béquer foi retirado e colocado sobre a bancada do laboratório para que houvesse uma grande precipitação os pós e então foram lavados por três vezes com água destilada, a fim de ajustar o pH para 7. Posteriormente os pós foram lavados com álcool etílico absoluto a fim de facilitar a secagem, na qual foi completamente finalizada com utilização da estufa a uma temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$ por alguns minutos. A Figura 9 representa as etapas sintéticas abordadas no método sonoquímico.

Figura 9- Representação das etapas sintéticas abordadas no método sonoquímico

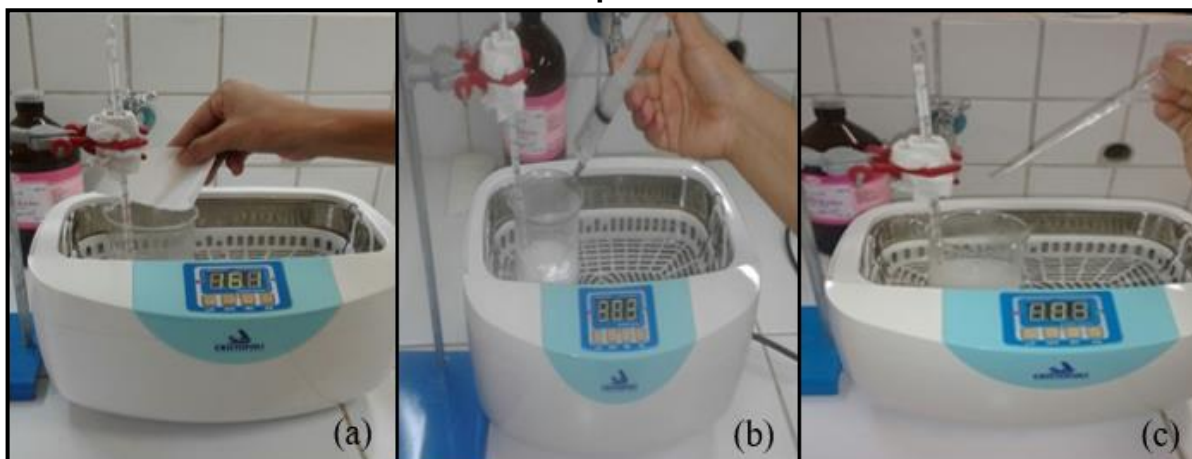


Figura 9- Adição do Na_2WO_4 (a), injeção de íons (Nitrato de Bário- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ dissolvido em água) (b), e correção do pH com adição de NH_4OH (c).

Fonte: Autora (2017)

4.4.2 Síntese pelo método de coprecipitação

A primeira etapa da síntese foi iniciada com a dissolução da massa medida de (Tabela 2), tungstato de sódio (Na_2WO_4) em 100 mL de água destilada, contida em um béquer de 250 mL, sob constante aquecimento ($\approx 40\text{ }^\circ\text{C}$) e em contínua agitação na manta magnética de agitação e aquecimento. Na etapa seguinte foi adicionada à mistura reacional massa medida de nitrato de bário ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) (Tabela 2), formando

rapidamente um precipitado branco indicando o início da síntese do tungstato de bário padrão. O pH da solução foi ajustado para 10 com a adição de 20 gotas de hidróxido de amônio (NH_4OH) adicionadas a solução com o auxílio da pipeta de Pasteur. As gotas de NH_4OH foram acrescentadas a solução a fim de contribuir para a cinética da reação.

A mistura ficou sob constante agitação e aquecimento na manta de agitação e aquecimento, durante 30 minutos e em seguida deixou-se os pós descansando para que houvesse uma grande precipitação do material e então foram lavados por três vezes com água destilada, para ajustar o pH para 7. Posteriormente os pós foram lavados com álcool etílico absoluto com a finalidade de facilitar a secagem, na qual foi completamente finalizada com utilização da estufa.

A Figura 10 representa as etapas sintéticas abordadas no método de coprecipitação.

Figura 10- Representação das etapas sintéticas abordadas no método de coprecipitação

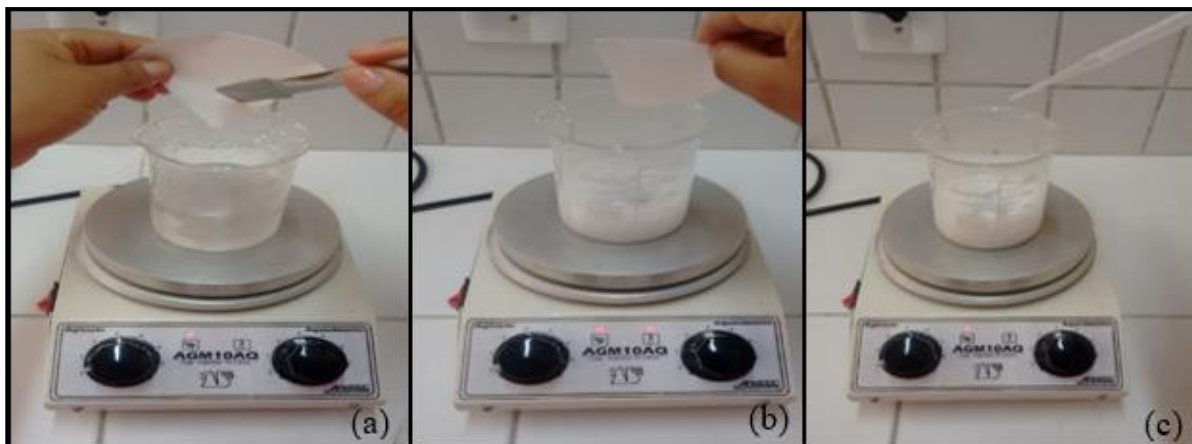
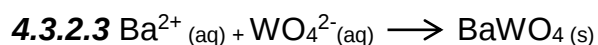
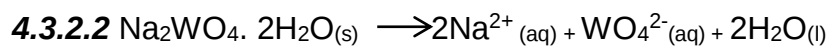


Figura 10- Adição do Na_2WO_4 e $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (a) e (b), respectivamente e correção do pH com adição de NH_4OH (c).

Fonte: Autora (2017)

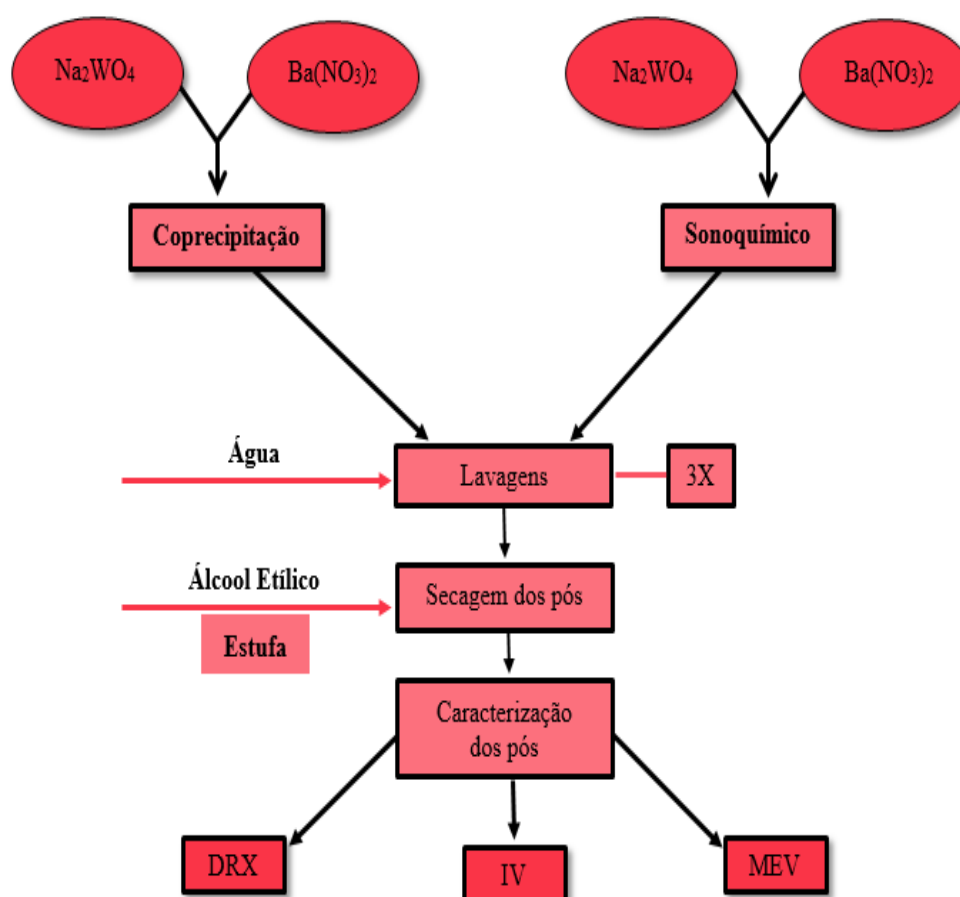
Em particular, a reação de precipitação acontece pelo fato do cátion Ba^{2+} (4.3.2.1) constituir-se um receptor de elétrons, ácido de Lewis, já o ânion WO_4^{2-} (4.3.2.1) caracteriza-se por ser doador de elétrons, base de Lewis, (NOGUEIRA, 2013) essa reação vai, portanto, gerar a precipitação dos tungstato de bário BaWO_4 (s) (4.3.2.1).

As equações a seguir demonstram as etapas de formação do precipitado de tungstato de bário para os dois métodos sintéticos:



O fluxograma abaixo descreve as etapas do procedimento experimental adotado no trabalho.

Figura 11- Fluxograma das etapas do procedimento experimental adotado no trabalho



Fonte: Autora (2017)

4.5 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DOS PÓS DE BaWO₄

Finalizadas as sínteses e suas etapas de lavagem e secagem, foi realizada a caracterização estrutural dos pós obtidos, na qual envolve a determinação da estrutura cristalina, composição química, quantidade, tamanho, forma e distribuição das fases,

defeitos cristalinos, diferença de orientação bem como o comportamento dos materiais (PADILHA, 2013).

Para a caracterização foram utilizadas as técnicas de Difração de Raios-X (DRX) (Modelo Siemens D-5000), Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho- (IV) (Modelo IRAffinity¹), Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV (Modelo Superscan SS-550).

Todas as técnicas utilizadas na caracterização dos materiais foram realizadas no laboratório do Instituto Federal do Piauí- *Campus Teresina Central*.

4.5.1 Difração de Raios-X (DRX)

As fases e o ordenamento cristalino presentes nos pós de BaWO₄ foram determinados a partir da técnica de Difração de Raios-X (DRX) utilizando um equipamento de modelo Siemens D-5000. O equipamento foi operado nas condições de 40 kV e 150 mA. A radiação usada para as medidas foi a CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e a taxa de varredura empregada foi de 0,02°/min para um intervalo em 2θ de 15 à 75°. Os difratogramas das amostras foram analisados e comparados com as fichas do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de cartão nº43-0646. A Figura 12 exibe Difratômetro de pó modelo Siemens D5000 utilizado na caracterização estrutural dos pós.

Figura 12- Difratômetro de Raios-X modelo Siemens D5000

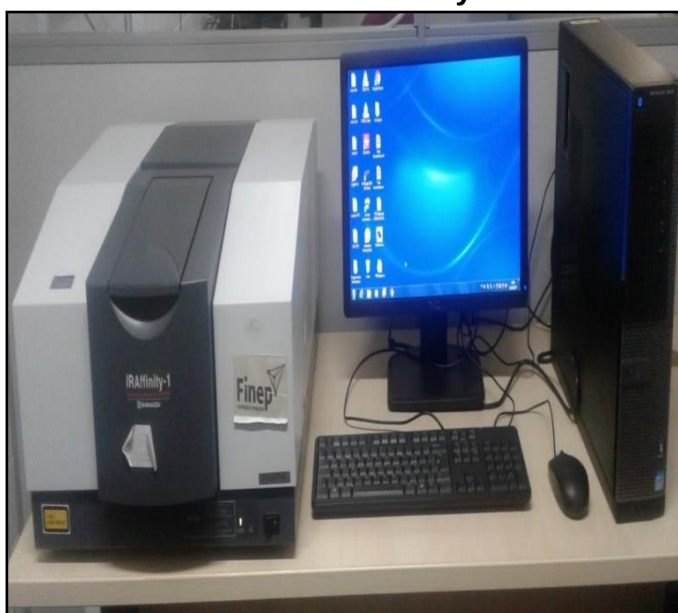


Fonte: Autora (2017)

4.5.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)

As medidas de infravermelho foram obtidas a partir espectrofotômetro de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF) modelo IRAffinity¹ da marca Shimadzu. O equipamento atuou na região de 400-4000 cm⁻¹, com 32 varreduras e resolução espectral de 4 cm⁻¹. O acessório de refletância difusa (DRIFT) foi utilizado na análise das amostras. A Figura 13 exibe espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier modelo IRAffinity¹ utilizado na caracterização estrutural dos pós.

Figura 13- Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier modelo IRAffinity¹



Fonte: Autora (2017)

4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica do material foi analisada por intermédio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada em um microscópio Shimadzu SuperScan SS-550. A Figura 14 exibe o equipamento utilizado na caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Figura 14- Microscópio eletrônico de varredura modelo Superscan SS-550



Fonte: Autora (2017)

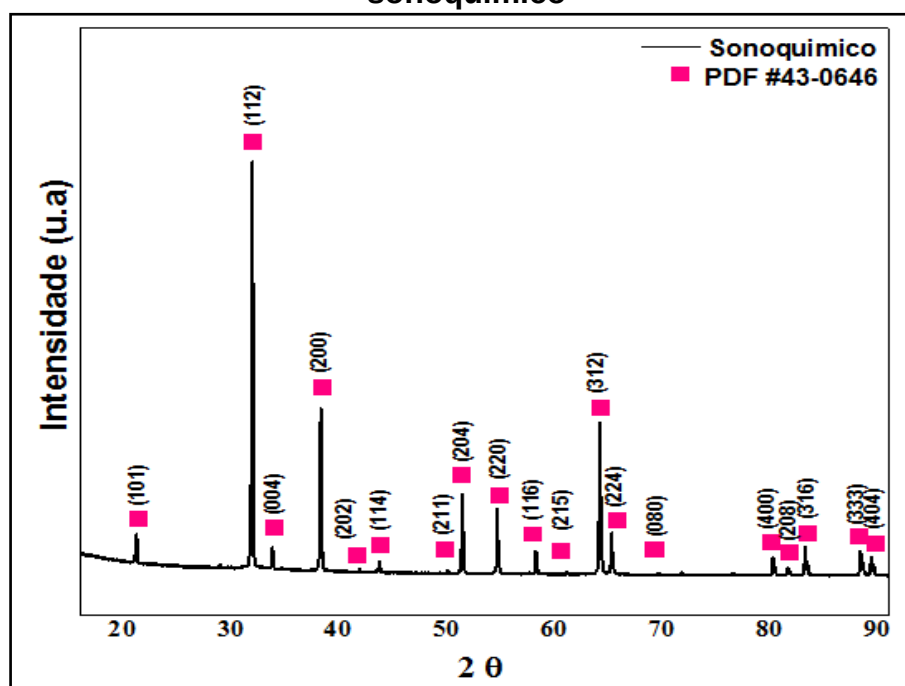
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A fim de confirmar a estrutura cristalina, bem como definir as fases presentes nos pós obtidos, as amostras de BaWO_4 passaram pela caracterização de Difração de Raios-X (DRX) (CAMPOS, 2007; LIMA JÚNIOR, 2008; BOTAN et al., 2011). A determinação das fases cristalinas só é admissível nas formas ordenadas dos átomos nos cristais (GOMES, 2015).

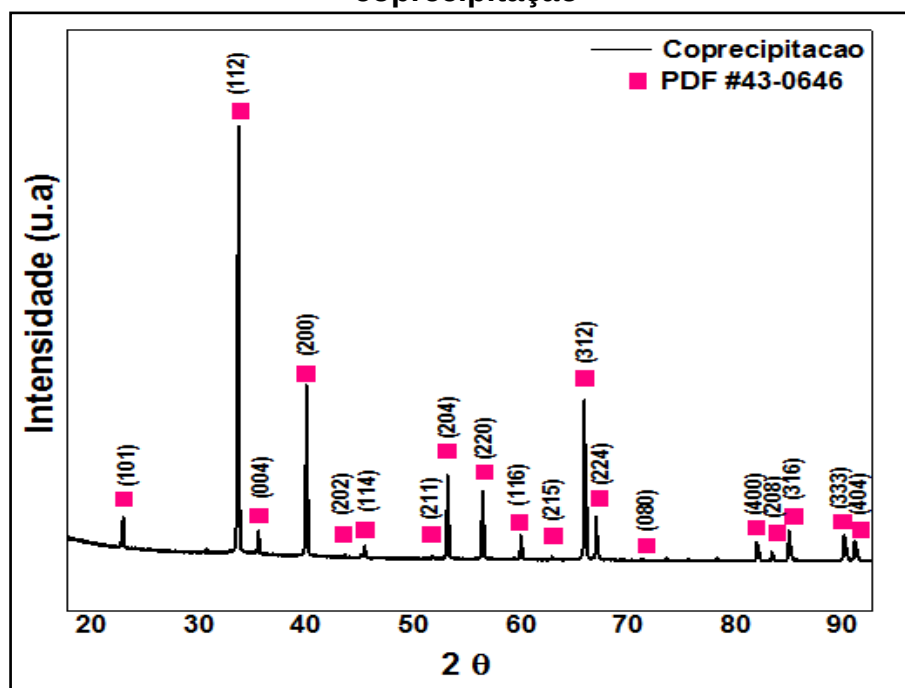
As Figuras 15 e 16 exibem os picos de DRX para os pós de BaWO_4 processados pelas rotas sintéticas sonoquímica e de coprecipitação, nos quais pode-se observar que nos dois processos sintéticos o BaWO_4 apresentou a fase esperada, tetragonal, sugerindo a disposição de apenas uma fase cristalina (YIN et al., 2011). Vale ressaltar que também não foram percebidas a presença fases adicionais ou intermediárias, apresentando todos os picos presentes no plano cristalográfico do sistema tetragonal da estrutura *scheelita* em concordância com o JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) de cartão de nº 43-0646 (LIMA, 2010). Os difratogramas obtidos foram plotados utilizando-se o software gráfico Origin 8.0.

Figura 15- Padrões de DRX para os pós de BaWO_4 sintetizados pelo método sonoquímico



Fonte: Autora (2017)

Figura 16- Padrões de DRX para os pós de BaWO_4 sintetizados pelo método coprecipitação



Fonte: Autora (2017)

Um outro ponto relevante, manifesto nos difratogramas, é a observação de picos de difração agudos e amplificados, o que caracteriza o material cristalino, observados durante a organização dos difratogramas.

Em ambos os difratogramas pode-se observar a presença de um pico mais intenso que corresponde ao plano cristalográfico (112), na qual se apresentou “mais intensos” e definidos no difratograma do método de coprecipitação e não somente esse pico, mas também os correspondentes aos planos (200) e (312).

Esses intensos e acentuados picos dos dois difratogramas demonstram que os pós de BaWO_4 são cristalinos para ambos os métodos, indicando que o material apresenta uma ordem estrutural a longa distância (TRANQUILIN, 2013), uma vez que o equipamento utilizado não é capaz de identificar pequenas variações da estrutura dos materiais a curta e média distância (LIMA JÚNIOR, 2008).

Os dois métodos utilizados para a obtenção das nanopartículas geraram difratogramas sem diferenças significativas, a não ser a intensidade de alguns picos que se mostraram mais intensos no difratograma do método de coprecipitação, indicando que os cristais obtidos nesse método são mais definidos (SOUSA, 2015). Resultados semelhantes foram encontrados na literatura (LIMA, 2012; TRANQUILIN, 2013; SOUSA, 2015).

Um fator importante com relação ao tamanho dos cristais é o alargamento do pico na parte intermediária da intensidade dos padrões de DRX, na qual pode causar a diminuição do tamanho dos mesmos, já a cristalinidade do material ocorre de modo inverso, onde sendo menor a largura intermediária da intensidade do pico maior seja sua cristalinidade (CAMPOS, 2007).

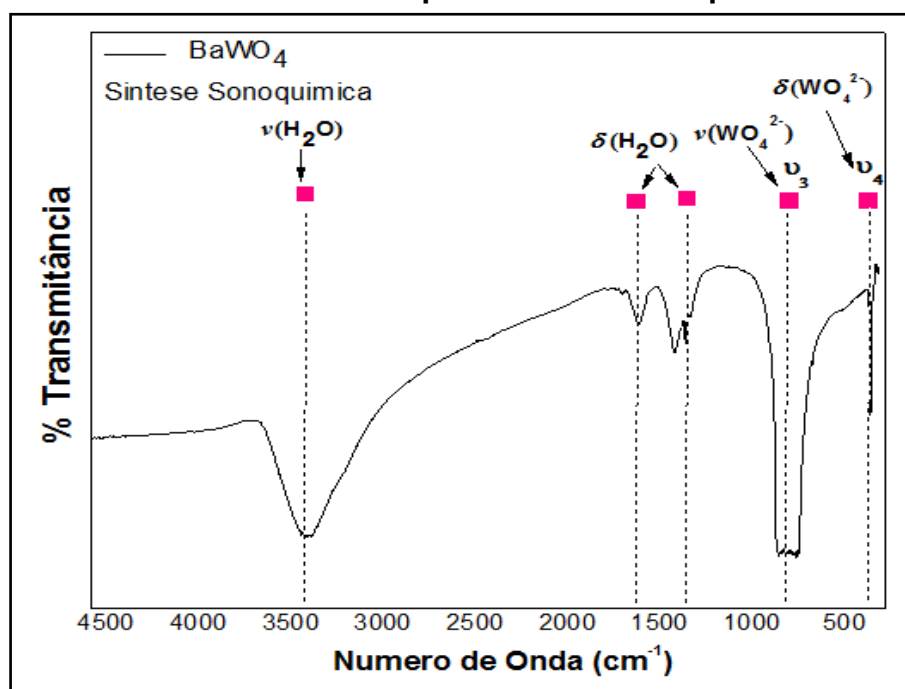
5.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

As unidades estruturais dos pós de tungstato de bário, foram analisadas a partir da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), através das periodicidades vibracionais característica das moléculas (LIMA JÚNIOR, 2008; RODRIGUES; GALZERANI, 2012). Os espectros de infravermelho foram plotados utilizando-se o software gráfico Origin 8.0.

A partir do espectro de Infravermelho pode-se perceber que os dois métodos utilizados para a obtenção das nanopartículas, não mostram grandes variações estruturais.

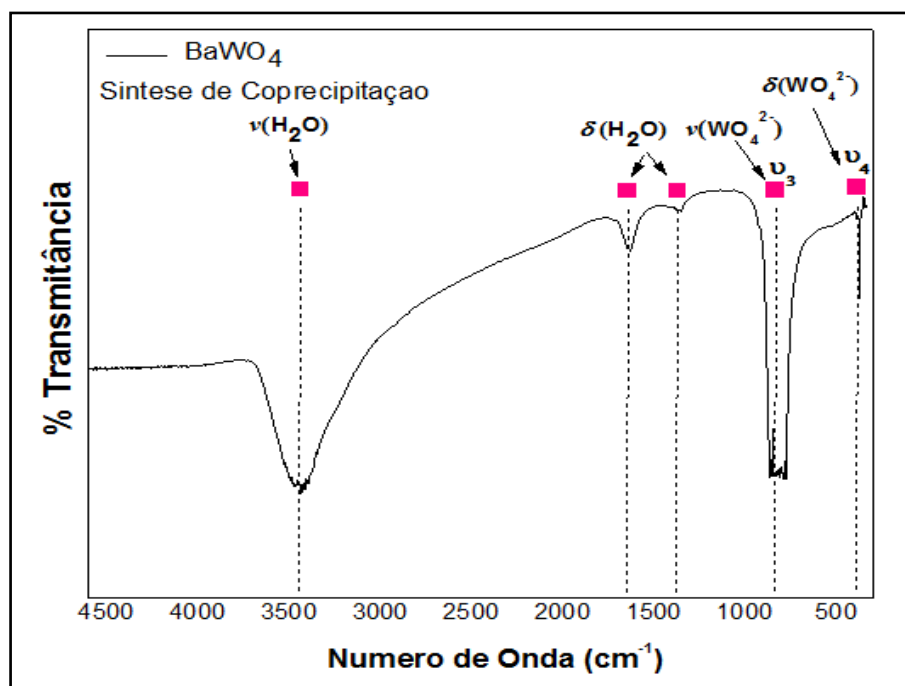
As Figuras 17 e 18 exibem os espectros de Infravermelho para os pós, na faixa de interesse entre 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , sintetizados pelos métodos sonoquímico e de coprecipitação, onde pelo fato de ter sido analisado nessa região, foram observados apenas dois modos vibracionais do grupo do tungstato, muito embora com base na teoria de grupos fossem esperados para esses materiais 8 modos ativos (SOUSA et al., 2015).

Figura 17- Espectros de absorção na região do infravermelho para os pós de BaWO_4 sintetizados pelo método sonoquímico



Fonte: Autora (2017)

Figura 18- Espectros de absorção na região do infravermelho para os pós de BaWO₄ sintetizados pelo método de coprecipitação



Fonte: Autora (2017)

Segundo Tarte et al., (1990) a determinação do espectro vibracional de um sólido de tungstato é determinado especialmente pelas forças das ligações cátion-oxigênio e os grupos ordenados.

O grupo dos tungstatos apresentam modos vibracionais internos e externos. Nos modos externos há uma relação com as vibrações observadas nos *clusters* (BaO₈), já os modos internos relacionam-se com as vibrações dos grupos dos tungstatos (WO₄) (ANICETE-SANTOS, 2006; CAVALCANTE, 2012a; ROMERO, 2013; SOUSA, 2015).

De acordo com Phuruangrat; Thongtem; Thongtem (2009) as bandas referentes a ν_3 e ν_4 são modo ativos do grupo WO₄ na região do infravermelho resultantes de seus estiramentos e torções respectivamente (ANICETE-SANTOS, 2006). As demais bandas são observadas somente pela espectroscopia de Raman (LIMA JÚNIOR, 2008; THONGTEM; KAOWPHONG; THONGTEM, 2008; LIMA, 2010; ROMERO, 2013).

Segundo Cavalcante et al., (2012a) outros modos de estiramento simétrico dos *clusters* formadores de rede e de deformação, aparecem em uma região abaixo de

400 cm^{-1} , na qual corresponde ao infravermelho distante sendo a causa pela qual não foram verificados nos espectros.

Os modos ativos ν_3 dizem respeito aos estiramentos assimétricos do grupo tetraédrico (WO_4) da ligação W – O (CAVALCANTE et al., 2009a; TRANQUILIN, 2013), nas quais aparecem nos espectros das suas amostras como fortes bandas de absorção correspondendo aos modos de absorção internos dos clusters $[\text{WO}_4]$, de origem assimétrica. Já o modo ν_4 corresponde à deformação angular nos ângulos de ligação O – W – O (ROMERO, 2013).

Com a análise das bandas de Infravermelho para os dois métodos, foi possível perceber a presença das bandas referentes ao grupo tungstato, ν_3 e ν_4 localizadas na região de 850 cm^{-1} e 440 cm^{-1} , respectivamente, correspondendo a estruturas tetragonal do tipo *scheelita* (LIMA, 2010).

Corroborando com Hanuza; Maczka; Van Der Mass (1995) que explicam que as *scheelitas* não exibem bandas vibracionais na região entre 700 e 500 cm^{-1} , na qual é uma região típica de vibrações do formador de rede nos tungstatos tipo *wolframitas*, não foram observadas bandas nessa região.

Foi identificada ainda bandas de absorção referente à água possivelmente adsorvidas na superfície do material (ROMERO, 2013) durante o processo de secagem localizada na região a 3399 cm^{-1} O–H de moléculas de água e as bandas observadas em 1626 cm^{-1} e 1375 cm^{-1} correspondem às vibrações do estiramento e deformação angular da água adsorvida. A Tabela 3 exibe os modos vibracionais identificados nos espectros de absorção na região do infravermelho.

Tabela 3- Modos vibracionais identificados nos espectros de absorção na região do infravermelho

Modos vibracionais (cm^{-1})	Atribuições
3399, 1626 e 1375	$\nu_s(\text{H}_2\text{O})$, $\nu_{as}(\text{H}_2\text{O})$ e $\delta_{as}(\text{H}_2\text{O})$
850	$\nu_{as}(\text{WO}_4)$
440	$\delta_{as}(\text{WO}_4)$

Fonte: Autora (2017)

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Por intermédio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura foram determinadas as características morfológicas dos pós de BaWO_4 (ALBARICI et al., 2005).

As Figuras 19 e 20 exibem as micrografias de MEV dos cristais de BaWO_4 .

Figura 19- Micrografias de MEV para os pós de BaWO_4 sintetizados pelo método sonoquímico

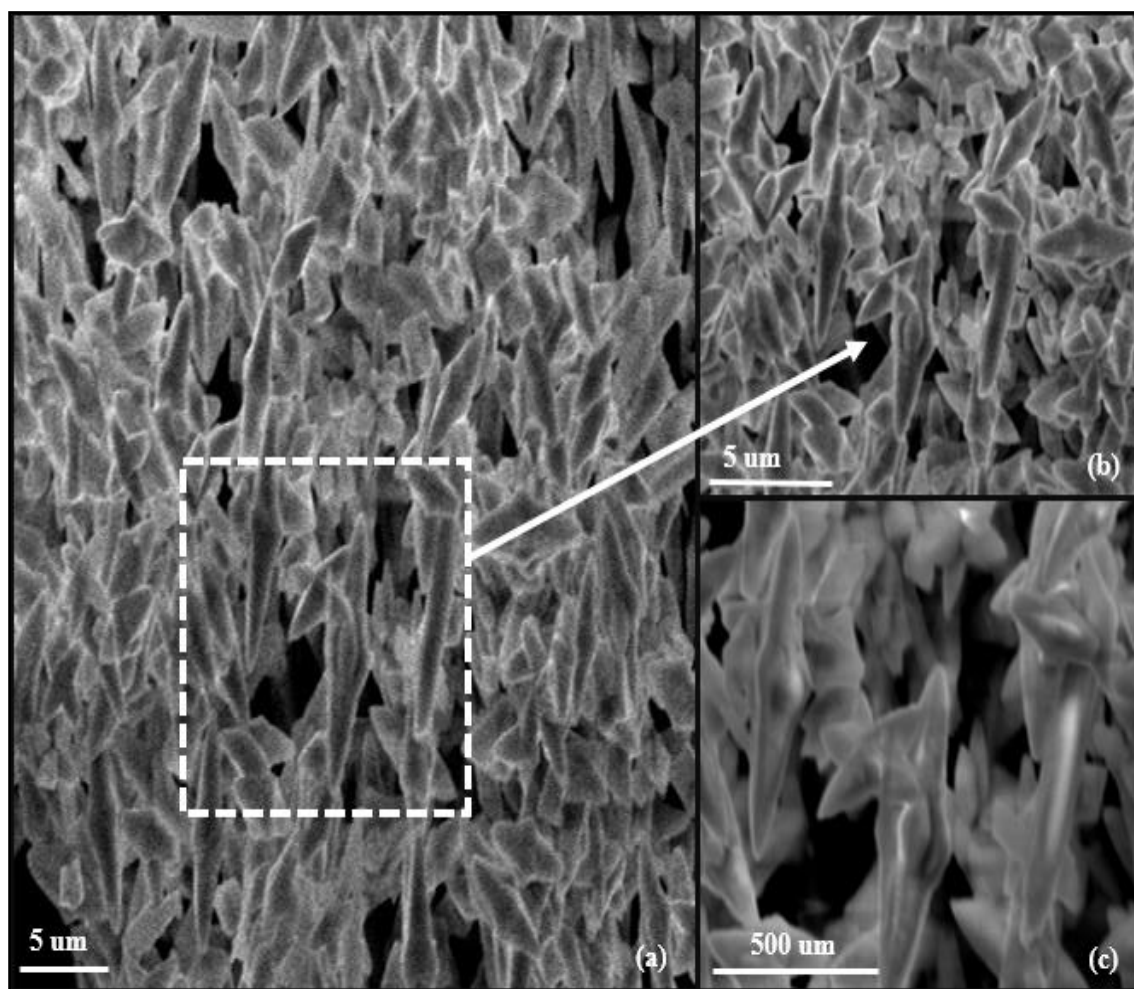


Figura 19- Micrografias de MEV para os pós de BaWO_4 sintetizados pelo método sonoquímico em diferentes resoluções: (a) ampliação 2000x, (b) ampliação de 3000x e (c) ampliação de 5000x.

Fonte: Autora (2017)

Figura 20- Micrografias de MEV para os pós de BaWO_4 sintetizados pelo método de coprecipitação

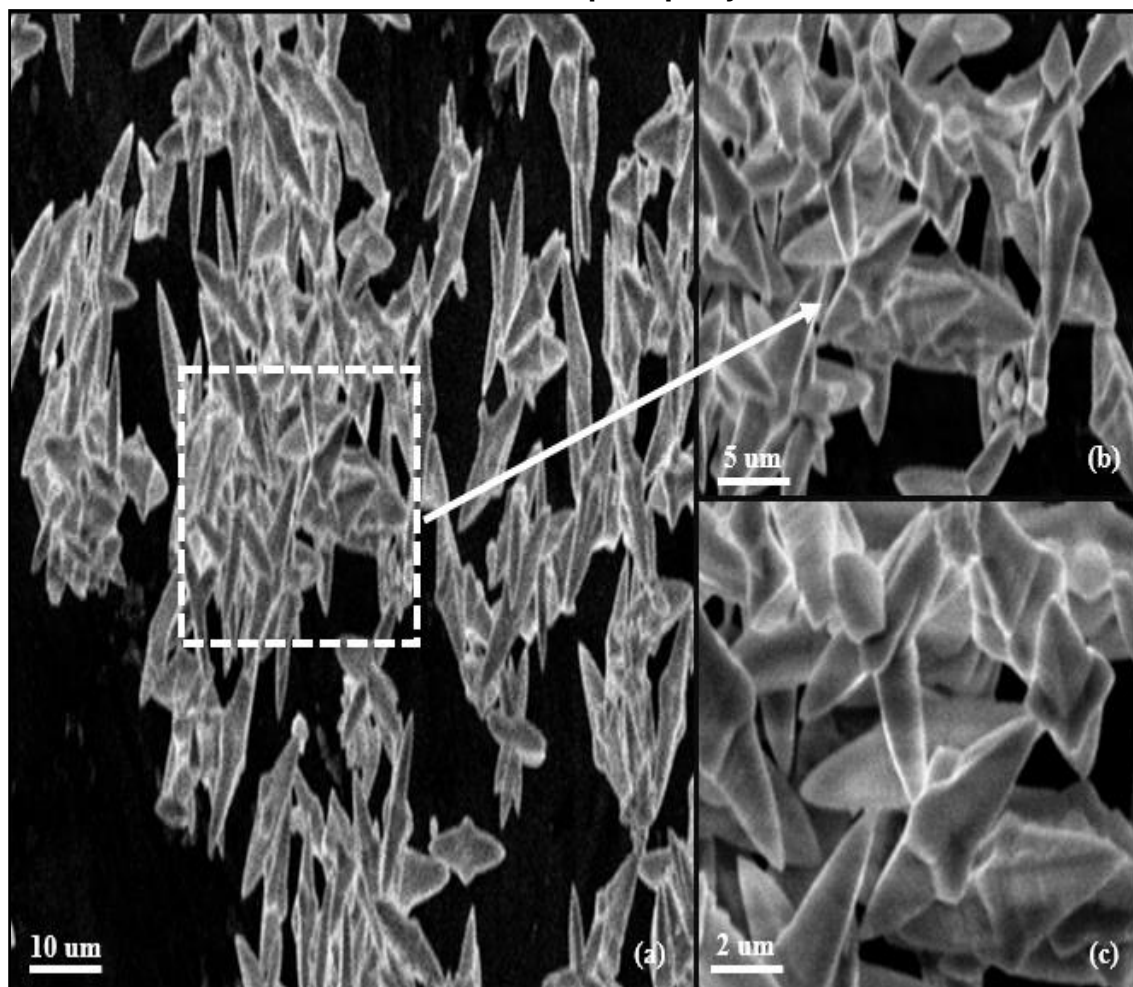


Figura 20- Micrografias de MEV para os pós de BaWO_4 sintetizados pelo método de coprecipitação em diferentes resoluções: (a) ampliação 2000x, (b) ampliação de 3000x e (c) ampliação de 5000x.
Fonte: Autora (2017)

A partir das micrografias exibidas nas Figuras 19 e 20, pode-se observar que os cristais de tungstato de bário sintetizados pelo método sonoquímico e de coprecipitação, apresentam uma morfologia semelhante do tipo micro-octaédros como já reportado na literatura (AFANASIEV, 2007; LIMA JÚNIOR, 2008; CAVALCANTE et al., 2009b; LIMA, 2010; TRANQUILIN, 2013).

No entanto, é percebido que os cristais obtidos pelo método de coprecipitação mostram-se mais cristalinos, com forma mais definidas, ou seja, com menos defeito na superfície, apresentando uma forma do tipo “micro-balões”.

No método sonoquímico os cristais apresentaram a mesma forma dos pós obtidos pelo método de coprecipitação, que foi a do tipo “micro-balões”, porém com menor homogeneidade, e mais defeitos em sua superfície. A morfologia apresentada

pelos cristais obtidos pelo método sonoquímico pode ter sido influenciada pelo modo de preparo, uma vez que nesse método o sistema fica sujeito às ondas ultrassônicas, resultando na cavitação acústica, que consequentemente influenciaram nessas diferenças na morfologia (MARTINES; DAVOLOS; JAFELICCI JÚNIOR, 2000).

A morfologia dos pós sintetizados nesse trabalho, diferem da morfologia reportada por Souza (2015) que obteve partículas de tungstato de bário com uma morfologia do tipo “grãos de arroz”. Essa diferença morfológica é resultante do tipo de síntese e condições sintéticas utilizadas para a obtenção dos pós, onde as sínteses utilizadas nessa pesquisa, embora simples, resultaram em morfologias bem definidas do material.

A Figura 21 exibe os pós de BaWO_4 obtidos nesse trabalho, por meio dos dois métodos sintéticos, com os cristais obtidos por Souza (2015) demonstrando que método de preparo da síntese pode afetar, entre tantos fatores, na morfologia do material.

Figura 21– Comparação entre as morfologias obtidas neste trabalho com a Literatura

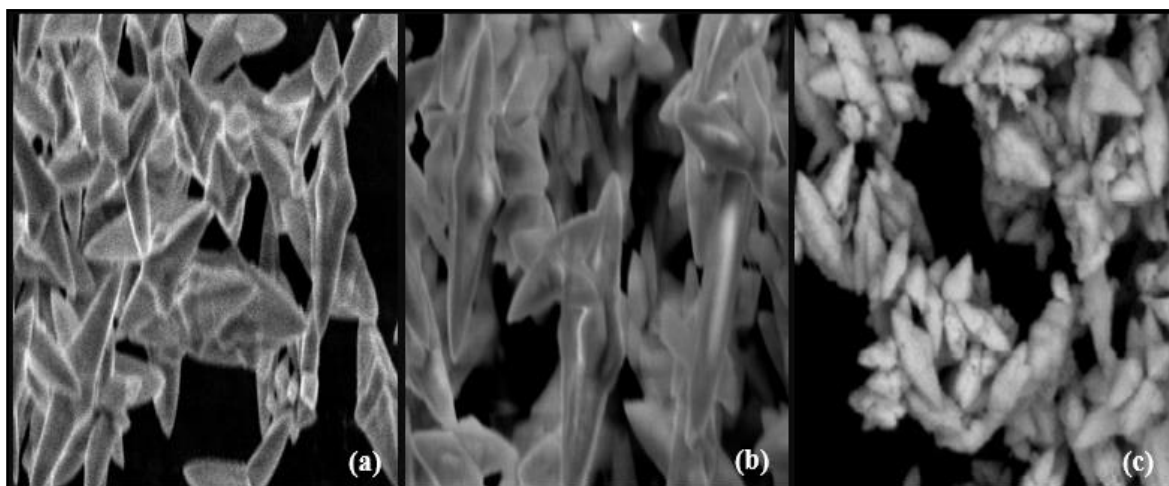


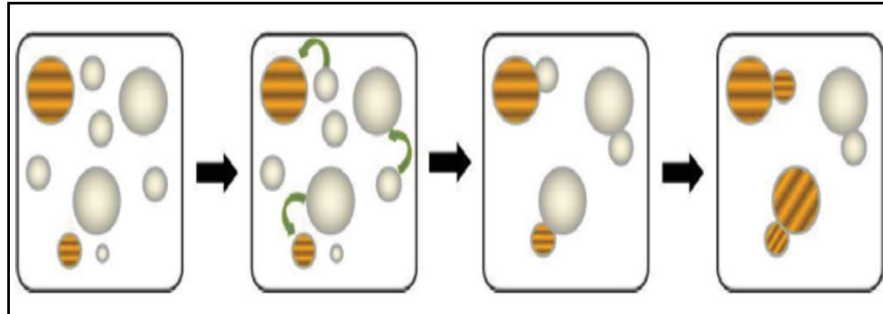
Figura 21– Micrografias dos pós obtidos pelos métodos de coprecipitação (a) e sonoquímico (b), respectivamente e (c) os pós obtidos pelo método de coprecipitação reportado Souza (2015).

5.3.1 Crescimento das partículas de Tungstato de bário

Os cristais obtidos em ambos os métodos apresentaram o mesmo processo de crescimento mediante a automontagem dos micro-octaedros em uma ligação orientada pelo mecanismo de OA (LOU; COCIVERA 2002; LIMA JUNIOR, 2008; LIMA 2010). Esse mecanismo é explicado pelo crescimento das partículas a partir das

disposições cristalográficas, bem como a coalescência das partículas em orientações cristalogicamente próprias (NESPOLO; FERRARIS, 2004). A Figura 22 demonstra como ocorre esse mecanismo.

Figura 22- Demonstração do processo de OA



Fonte: Tranquilin (2010)

Há descrito na literatura que morfologias obtidas por meio do processo OA, estão sendo frequentemente observadas para materiais cristalinos com estrutura *Scheelita*, para os cátions de Ba^{2+} (GONG et al., 2006; LIU et al., 2007). Foi observado que os cristais obtidos pelos dois métodos apresentam um crescimento ao longo do plano cristalográfico (001). A Figura 23 demonstra os planos e a plano preferencial de crescimento seguidas pelos cristais de $BaWO_4$.

Figura 23- Demonstração dos planos cristalográficos seguidos no crescimento dos cristais

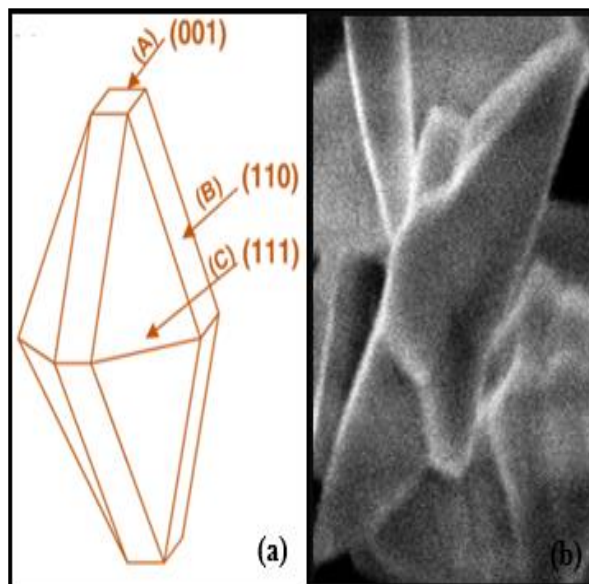
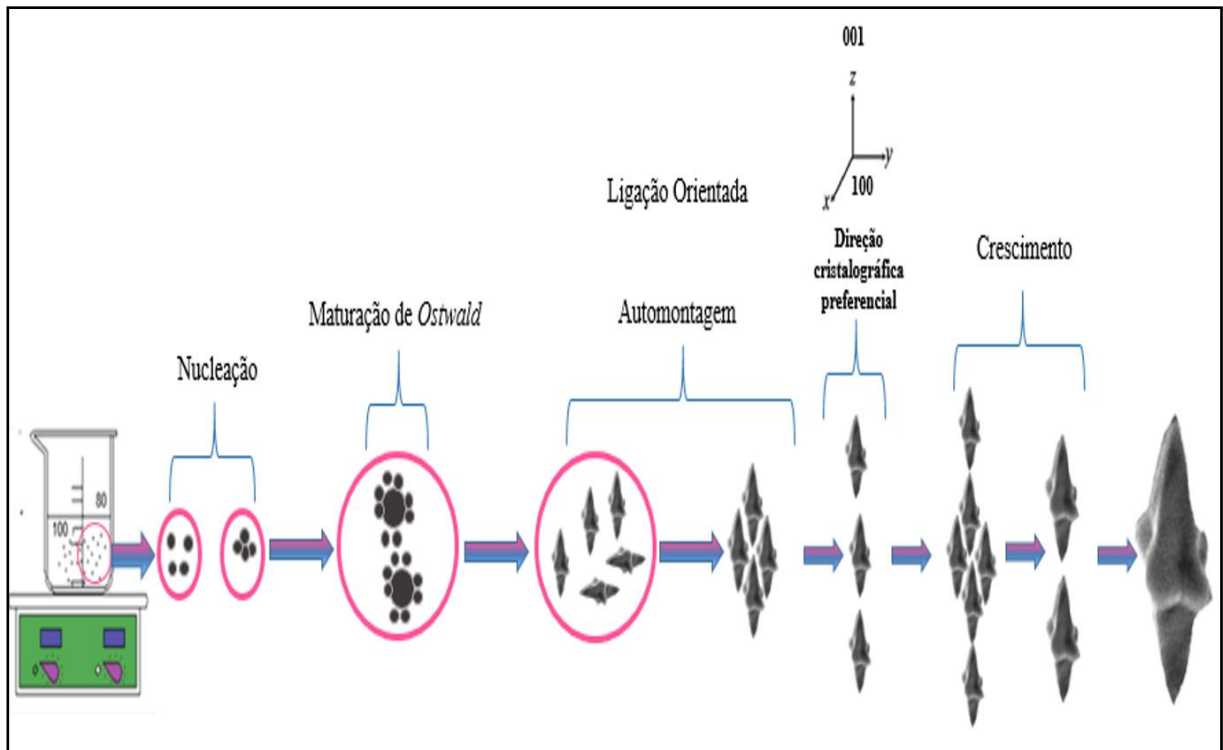


Figura 23-Demonstração dos planos cristalográficos seguidos nos crescimentos dos cristais (a) e (b) demonstração do cristal obtido no trabalho.

Fonte: Afanasiev (2007)

Estudos apontam que o mecanismo de ligação orientada utilizado para a formação do material, é responsável pela a auto-montagem das nanopartículas para a formação dos cristais (GONG, 2006). A Figura 24 demonstra o mecanismo de crescimento dos cristais de BaWO_4 desenvolvido a partir das micrografias dos pós obtidos.

Figura 24- Demonstração o mecanismo de crescimento dos cristais de BaWO_4



Fonte: Autora (2017)

6 CONCLUSÕES

Os pós de tungstato de bário com estrutura cristalina do tipo *scheelita* foram obtidos pelo método sonoquímico e de coprecipitação.

As propriedades estruturais dos pós foram estudadas e analisadas a partir dos difratogramas de DRX, na qual demonstraram que o tungstato de bário exibiu, tanto para o material sintetizado pelo método sonoquímico, quanto para o método de coprecipitação, um ordenamento cristalino a longa distância, não apresentando fases adicionais ou intermediárias, de acordo com picos presentes no plano cristalográfico do sistema tetragonal da estrutura *scheelita*.

A partir da Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho, foi possível identificar as vibrações referentes aos modos de estiramento e deformação assimétricos característicos para o grupo (WO_4).

As análises de MEV indicaram a presença de micro-octaedros para os pós obtidos pelos dois métodos, no entanto pode-se perceber que os cristais obtidos pelo método de coprecipitação mostram-se mais cristalinos, com forma mais definidas, ou seja, com menos defeito na superfície, apresentando uma forma do tipo “micro-balões”. Resultado este que demonstra que as características morfológicas foram levemente modificadas pelas condições sintéticas utilizadas no método.

A morfologia apresentada pelos cristais obtidos pelo método sonoquímico pode ter sido influenciada pelo modo de preparo, uma vez que o sistema estava sujeito a onda ultrassônica, resultando na cavitação acústica, que consequentemente influenciou nessas pequenas diferenças na morfologia dos cristais.

Pode-se observar também que ocorreu o crescimento preferencial das partículas ao longo do plano cristalográfico (001), resultante dos processos de crescimento de automontagem dos cristais, por meio do mecanismo OA.

REFERÊNCIAS

- AFANASIEV, P. Molten salt synthesis of barium molybdate and tungstate microcrystals. **Materials Letters**, v. 61, n. 23, p. 4622-4626, 2007.
- ALBARICI, V. C. et al. Influência do método de síntese na obtenção de pós de $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$. **Cerâmica**, v. 51, n. 319, p. 289-295, 2005.
- ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X (A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction). **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34, 2002.
- AL-HAJJI, L. A.; HASAN, M. A.; ZAKI, M. I. Kinetics of formation of barium tungstate in equimolar powder mixture of BaCO_3 and WO_3 . **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 100, n. 1, p. 43-49, 2010.
- ALMEIDA, P. R. O Brasil e a nanotecnologia: rumo à quarta revolução industrial. **Espaço Acadêmico**, n. 52, 2005. Disponível em: < <http://www.espacoacademico.com.br/052/52almeida.htm> >. Acesso em: 20 out. 2016.
- ALVES, O.L. Nanotecnologia, nanociência e nanomateriais: quando a distância entre presente e futuro não é apenas questão de tempo. **Parcerias estratégicas**, v.9 n.18, p. 23-40, 2004.
- AMBAST, A. K. et al. Near-white-emitting phosphors based on tungstate for phosphor-converted light-emitting diodes. **Applied optics**, v. 52, n. 35, p. 8424-8431, 2013.
- ANICETE-SANTOS, M. et al. Room-temperature photoluminescence in structurally disordered SrWO_4 . **Applied physics letters**, v. 88, n. 21, p. 211913, 2006.
- BAILEY, J. K.; BRINKER, C. J.; MECARTNEY, M. L. Growth mechanisms of iron oxide particles of differing morphologies from the forced hydrolysis of ferric chloride solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 157, n. 1, p. 1-13, 1993.
- BANFIELD, J. F. et al. Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products. **Science**, v. 289, n. 5480, p. 751-754, 2000.
- BARROS, B. S. et al. Synthesis and photoluminescent behavior of Eu^{3+} doped alkaline-earth tungstates. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.73, p. 635-640, 2012.
- BARTH, W. L. Nanotecnologia-" Há muito espaço lá embaixo!". **Teocomunicação**, v. 36, n. 153, p. 669-695, 2006.

- BECK JÚNIOR, W. **Síntese e caracterização de nanomateriais superparamagnéticos do tipo core-shell para aplicação em catálise e biomedicina**. 2016.148f. (Tese de Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- BLASSE, G.; SCHIPPER, W. J. Low-temperature photoluminescence of strontium and barium tungstate. **physica status solidi (a)**, v. 25, n. 2, p. 163-165, 1974.
- BLISTANOV, A. A. et al. Luminescence of crystals of divalent tungstates. **Crystallography Reports**, v. 50, n. 2, p. 284-290, 2005.
- BOGDAN, R.; BIKLEN, S. **Investigação Qualitativa em Educação**. Porto: Porto Editora, 1994. 47 p.
- BOISSEVAIN, C. H.; DREA, W. F. Luminescence Excited by X-Rays in Colloidal Alkaline Earth Salts. **Physical Review**, v. 31, n. 5, p. 851, 1928.
- BONRATH, W. Ultrasound supported catalysis. **Ultrason Sonochem**, v. 12, n. 1-2, p.103–106, 2005.
- BOTAN, R. et al. Síntese e caracterização de nanocompositos esfoliados de poliestireno–Hidróxido duplo lamelar via polimerização *in situ*. **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 34-38, 2011.
- BOTELHO, G. L. G. T. **Efeito dos diferentes solventes nas propriedades fotoluminescentes de CaMoO_4** . 2013. 69f. Dissertação (Mestrado em química). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.
- BRANCO, R. M. **Nanopartículas magnéticas obtidas por coprecipitação homogênea sonoquimicamente assistida**. 2013. 114f. Dissertação (Mestrado) -Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2013.
- CABRAL, A. C. T. **Síntese e caracterização d e nanoestruturas de Óxido de Cério Dopado com Praseodímio**. 2015. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Itajubá, Itabira, 2015.
- CALLISTER JR, W. Difusão. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**. LTC. 2008.
- CAMARGO, A. S. S.et al. Investigação de Er^{3+} nos dois sítios cristalográficos de Gd_2SiO_5 através da fotoluminescência resolvida no tempo. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 743, 2000.
- CAMPOS, A. B. et al. Mechanisms behind blue, green, and red photoluminescence emissions in CaWO_4 and CaMoO_4 powders. **Applied Physics Letters**, Melville: Amer Inst Physics, v. 91, n. 5, p. 3, 2007. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/34141>>. Acesso em: 26 dez. 2016.
- CAMPOS, A. B. **Preparação e caracterização de pós cerâmicos de $\text{Ca}(\text{Mo,W})\text{O}_4$ obtidos pelo método dos precursores poliméricos**. 2007.122f.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista Campus de Araraquara, Araraquara, 2007.

CASANOVA, M. C. R. **Síntese, caracterização e estudo da estabilidade de nanopartículas metálicas estabilizadas com polieletrólitos e tióis**. 2010.87f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

CAVALCANTE, L. S. et al. Cluster coordination and photoluminescence properties of α -Ag₂WO₄ microcrystals. **Inorganic chemistry**, v. 51, n. 20, p. 10675-10687, 2012a

CAVALCANTE, L. S. et al. Photoluminescent behavior of BaWO₄ powders processed in microwave-hydrothermal. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 474, n. 1, p. 195-200, 2009b.

CAVALCANTE, L. S. et al. Structural refinement, growth process, photoluminescence and photocatalytic properties of (Ba_{1-x}Pr_{2x/3}) WO₄ crystals synthesized by the coprecipitation method. **Rsc Advances**, v. 2, n. 16, p. 6438-6454, 2012b.

CAVALCANTE, L. S. et al. Synthesis, characterization, anisotropic growth and photoluminescence of BaWO₄. **Crystal Growth and Design**, v.9, n.2, p.1002-1012, 2009a.

CESCONETO, F. R. et al. Síntese e caracterização do composto cerâmico Li₂TiSiO₅ obtido por fusão e reação no estado sólido. In: 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiabá-MT, 21, 2014. **Anais...**Cuiabá: , p.82-89. Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/21cbecimat/CD/PDF/102-010.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2016.

CHEMSEDDINE, A.; MORITZ, T. Nanostructuring titania: control over nanocrystal structure, size, shape, and organization. **European journal of inorganic chemistry**, v. 1999, n. 2, p. 235-245, 1999.

CHESTNOY, N. et al. Luminescence and photophysics of cadmium sulfide semiconductor clusters: the nature of the emitting electronic state. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 15, p. 3393-3399, 1986.

CHITARRA, G. S. **Aplicação do método da sonoquímica na avaliação da degradabilidade de polímeros**. 2013. 54f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul- Porto Alegre, 2013.

CORRIU, R.; ANH, N. T. **Molecular chemistry of sol-gel derived nanomaterials**. Great Britain: John Wiley and Sons, 2009.

COSTA, A. C. F. M. et al. Síntese, por reação de combustão em forno de microondas, de nanoferritas de níquel dopadas com cromo. **Cerâmica**, v. 55, n. 333, p. 78-83, 2009.

CRUZ, L.S. et al. Síntese por coprecipitação de nanopartículas de hidroxiapatita e óxido cúprico para aplicação no agronegócio. In: Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária, São Carlos, 2014. **Anais..** São Carlos. Disponível em: < <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/115693/1/439siagro-2014-print01.pdf> >. Acesso em: 20 nov. 2016.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. Disponível em: < <http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf> >. Acesso em: 20 out. 2016.

DISNER, G. R.; CESTARI, M. M. Nanociência & Nanotecnologia. **Evidência-Ciência e Biotecnologia**, v. 16, n. 1, p. 71-76, 2016.

FERNANDES, B. R. B. **Aproveitamento dos finos de Scheelita utilizando concentração centrífuga e lixiviação ácida**. 2011.88f. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

FERREIRA, J. M. **Fotoluminescência dos Tungstatos $Zn_{1-x}Co_xWO_4$** . 2008. 137f. Tese (Doutorado em química), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

FERREIRA, V. C. T. **Auto-montadas na concepção de novas arquiteturas contendo nanopartículas metálicas: preparação, caracterização e desempenho para electrocatálise e biosensores**. 2011. 221f. Tese (Doutorado)- Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Campo Grande, Lisboa, 2011.

FEYNMAN, R. P. Memória- Há mais espaços lá embaixo. **Parcerias Estratégicas**, Brasília, v. 9, n. 18, p. 137-155, 2004.

FONSECA, J. J. S. Metodologia da pesquisa científica. Fortaleza: UEC, 2002. p.20,32.

FORATO, L. A. et al. A Espectroscopia na região do Infravermelho e algumas aplicações. **Embrapa Instrumentação Agropecuária**, São Carlos. 2010. 14 p. Documentos 51, ISSN 1518-7179, out. 2010. 1518-7179, e m: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/884592/1/DOC512010.pdf>> . Acesso em: 20 nov. 2016.

FOSSA, J. S. **Desenvolvimento de um sistema óptico para microperfuração de materiais cerâmicos, metálicos e poliméricos utilizando laser nanopulsado de Nd: YAG**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, p. 104, 2007. Disponível em: <[10.11606/D.88.2007.tde-19082015-114631](https://doi.org/10.11606/D.88.2007.tde-19082015-114631)>. Acesso em: 16 dez. 2016.

GALLUCCI, E. et al. Comprehensive study of third-order nonlinear tungstates: Relationship between structural and vibrational properties in Raman shifters. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 163, n. 2, p. 506-512, 2002.

GARCÍA, C. DEL B. History of luminescence. **Circumscribere: International Journal for the History of Science**, v. 12, p. 76-83, 2012.

GIL, A. C. **Como elaborar projetos de pesquisa**. 4. ed. São Paulo: Atlas, 2007.

GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Acta materialia**, v. 48, n. 1, p. 1-29, 2000.

GOEL, P.; MITTAL, R.; CHAPLOT, S. L. High Pressure Phase Transitions in Barium Tungstate. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 377, n.1, p. 012094, 2012.

GOMES, P. B. **Caracterização de materiais: uma abordagem das possibilidades de algumas técnicas instrumentais**. 2015. 35f. Trabalho de Conclusão de Curso- Universidade Federal de São João Del-Rei, São João Del-Rei, 2015

GOMIS, O. et al. Complex high-pressure polymorphism of barium tungstate. **Physical Review B**, v. 86, n. 5, p. 054121: 1-10, 2012.

GONÇALVES, K. de O. et al. Síntese verde de nanopartículas de ouro e aplicações no diagnóstico e terapia de aterosclerose. In:CBEB- Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica, Uberlândia, MG, 24, 2014.**Anais..** Uberlândia: p. 1874-1877. Disponível em: < http://www.canal6.com.br/cbeb/2014/artigos/cbeb2014_submission_555.pdf >. Acesso em: 20 dez. 2016.

GONG, Q. et al. Large-scale fabrication of novel hierarchical 3D CaMoO₄ and SrMoO₄ mesocrystals via a microemulsion-mediated route. **Crystal growth & design**, v. 6, n. 8, p. 1821-1825, 2006.

HANNICKEL, A. **Estudo de nanopartículas de magnetita obtidas pelos métodos de coprecipitação, biossíntese e moagem**. 2011. 117f. Dissertação (mestrado) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro-RJ, 2011.

HANUZA J.; MACZKA, M.; VAN DER MASS, J. H. Vibrational properties of double tungstates of the MIMIII(WO₄)₂ family (MI = Li, Na, K; MIII = Bi, Cr). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 117, n. 1, p. 177-188, 1995.

JIANG, Y. W. et al. Heterogeneous silicon mesostructures for lipid-supported bioelectric interfaces. **Nature Materials**, v.15, p.1023-1030, 2016.

JIMENEZ. I. N. Crystalline structure of barium tungstate. **Review Academic Science**,v. 29, p. 111-149, 1932.

KAKIHANA, M. **Polymerized Complex Synthesis of High-Temperature Superconducting Oxides**. Advances in Superconductivity X: Springer Japan, 1998.

LASSNER, E; SCHUBERT, W. D. **Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys and chemical compounds**. New York: Kluwer Academic/Plenum Publisher, 1998. p. 70.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5ª ed. Inglesa. São Paulo: Blucher, 1999.

LÊDO, J. C. S. de; HOSSNE, W. S.; PEDROSO, M. Z. Introdução às questões bioéticas suscitadas pela nanotecnologia. **Bio & thik**, v. 1, n. 1 p. 61-67; 2007.

LEPORA, N. **The elements: Molybdenum**. New York: Marshall Cavendish Benchmark, 2007. p. 11.

LIMA JÚNIOR, L. F. de. **Síntese, processamento em hidrotermal convencional/ microondas e propriedades fotoluminescentes dos pós de BaWO₄**. 2008.71f. Dissertação (Mestrado) -Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2008.

LIMA, M. V. S. **Estudo do comportamento fotoluminescente e morfológico do BaWO₄**. 2010. 81f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica)- Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

LIU, J. et al. A general route to thickness-tunable multilayered sheets of sheelite-type metal molybdate and their self-assembled films. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 26, p. 2754-2758, 2007.

LOU, Z.; COCIVERA, M. Cathodoluminescence of CaWO₄ and SrWO₄ thin films prepared by spray pyrolysis. **Materials research bulletin**, v. 37, n. 9, p. 1573-1582, 2002.

LONGO, V. M. et al. Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered Sr Zr O₃ powders. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 9, p. 091906, 2007

LOURENÇO, R. R., et al. Ação sonoquímica e influência das condições de tratamento térmico na preparação de cimentos do sistema binário CaO-Al₂O₃. **Cerâmica**, v.56, n. 357, p. 28-38, 2010.

LUCENA, P. R. de et al. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, v. 50, n. 314, p. 138, 2004.

MAHLIK, S. et al. Pressure effects on the luminescence properties of CaWO₄:Pr³⁺. **Optical Materials**, v.34, n. 12 p. 2012-2016, 2012.

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1434-1446, 2012.

MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI JÚNIOR, M. O efeito do ultra-som em reações químicas. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 251-256, 2000.

MELO JÚNIOR, M. A. et al. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1872-1878. 2012

MESQUITA, P. R. R. de. **Síntese via rota sonoquímica e caracterização de nanopartículas de sulfeto de bismuto**. 2012. 55 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2012.

MEDEIROS, A. L. de. **Influência do método de síntese e caracterização de pós compósitos de NiO-Ce_{1-x}Eu_xO_{2-δ} para anodos catalíticos de células a combustível**. 2013.89f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia dos materiais, Natal, 2013.

MOURÃO, H. A. J. L. et al. Nanostructures in photocatalysis: a review about synthesis strategies of photocatalysts in nanometric size. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

NALWA, H. S. (Org.). **Nanostructured materials and nanotechnology**. San Diego: Academic Press, 2002.

NAVARRO, I.; PALACIOS, J. The crystalline structure of barium tungstates. **Anales de la Real Sociedad Española de Física e Química**, v. 27, n., p. 846-849, 1929.

NERY, A. L. P.; FERNANDEZ, C. Fluorescência e estrutura atômica: experimentos simples para abordar o tema. **Química Nova na Escola**, v.18, n. 19, p. 39-42, 2004.

NESPOLO, M.; FERRARIS, G. The oriented attachment mechanism in the formation of twins-a survey. **European journal of mineralogy**, v. 16, n. 3, p. 401-406, 2004.

NOGUEIRA, I. C., **Fotoluminescência dos compostos (Ba_{1-x}Sr_x)MoO₄ sintetizados com diferentes solventes**. 2013. 116 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2013.

NOVO, M. S. **NANOCIÊNCIAS, NANOTECNOLOGIA: uma visão desde seu nascimento até apresentação das temáticas à sociedade**. 2013.94 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-graduação em Ciências, Rio Grande, 2013.

OLIVEIRA. **Nanomateriais e Nanocompósitos**. 2015. Disponível em: <http://paginas.fe.up.pt/~projfeup/submit_14_15/uploads/relat_EMM16.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2016.

OZIN, G. A. Nanochemistry: Synthesis in diminishing dimensions. **Advanced Materials** n. 10, v. 4, p. 612-649, 1992.

PADILHA, A. F. Microscopia eletrônica de transmissão. **Departamento de engenharia metalúrgica e de materiais da EPUSP**, 2013. < Disponível em: <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PMI-2201.pdf>. Acesso em: 12 dez. 2016.

PAULINO, J. F.; AFONSO J. C. Tungstênio. **Química nova na escola**, v. 35, n, 2, p. 141-142, 2013.

PENN, R. L.; BANFIELD, J. F. Imperfect oriented attachment: dislocation generation in defect-free nanocrystals. **Science**, v. 281, n. 5379, p. 969-971, 1998.

PENN, R. L.; BANFIELD, J. F. Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania. **Geochimica et cosmochimica acta**, v. 63, n. 10, p. 1549-1557, 1999.

PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, T.; THONGTEM, S. Barium molybdate and barium tungstate nanocrystals synthesized by a cyclic microwave irradiation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 70, n. 6, p. 955-959, 2009.

PILLAI, N. V. et al. Influence of europium oxide doping on the structural and optical properties of pulsed laser ablated barium tungstate thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 6, p. 2745-2752, 2011.

PIMENTA, M. A. A.; MELO, C. P. Nanociências e nanotecnologia. **Ciência e Natura, Edição Especial - III Escola de Inverno de Física**, v. 29, n. 6, p. 9, 2007.

POURMORTAZAVI, S. M. et al. Eggshell bioactive membrane assisted synthesis of barium tungstate nanoparticles. **Materials Letters**, v. 121, p. 5-7, 2014.

QUINA, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 1028-1029, 2004.

QUINTANILHA, R. C. et al. Electrochromism: basis and application of nanomaterials in development of high performance electrodes. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 677-688, 2014.

RANGEL, W. M. **síntese de nanopartículas de óxido de cobre (II) pelo método de coprecipitação**. 2014. 81 f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2014.

RIBEIRO, T. G. D. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxidos mistos de MnFe_2O_4 recobertas com quitosana. Estudos da influência da dopagem com Gd^{3+} nas propriedades estruturais e magnéticas**. 2008.

106 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

RODRIGUES, A. de G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 4309-1, 2012.

RODRÍGUEZ, J A.; FERNÁNDEZ, G., MARCOS (Org). **Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials**. New Jersey: John Wiley and Sons, 2007.

ROMERO, J. H. S. **Efeito de compensação de cargas nas propriedades luminescentes dos materiais $\text{BaWO}_4: \text{Eu}^{3+}$ e $\text{BaWO}_4: \text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$** . 2013. 156 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2013.

SANTOS, A. G. dos. **Desenvolvimento de uma rota química alternativa de síntese de $\text{SrCO}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ e $\text{LaNi}_{0,3}\text{CO}_{0,7}\text{O}_{3-x}$ para aplicação na reação de oxidação do Co**. 2010.160f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

SANTOS, A. V. P. dos; et al. Síntese e caracterização de dióxido de titânio preparado por precipitação e tratamento hidrotérmico. In: 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, Curitiba, PR, 1, 2012. **Anais...** Curitiba. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/2012/eventos/cbc/18460.pdf>> Acesso em: 1 set. 2016.

SANTOS, V. **Propriedades fotoluminescentes do CuMoO_4** . 2011, 91 f. Tese (Doutorado em química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

SCHNEIDER, C. C. **Utilização de ultrassom em química orgânica**. 2005. Disponível em : <<http://wp.ufpel.edu.br/wwwverde/files/2014/12/Utiliza%C3%A7%C3%A3o-de-Ultrassom-em-Qu%C3%ADmica-Org%C3%A2nica.pdf>>. Acesso em: 26 dez. 2016.

SHEN, Y.; LI, W.; LI, T. Microwave-assisted synthesis of BaWO_4 nanoparticles and its photoluminescence properties. **Materials Letters**, v. 65, n. 19, p. 2956-2958, 2011.

SHEN, M. et al. Hydrothermal fabrication of PbMoO_4 microcrystals with exposed (001) facets and its enhanced photocatalytic properties. **CrystEngComm**, v. 13, n. 7, p. 2785-2791, 2011.

SILVA, I. F. **Espectroscopia de Fotoluminescência**. 2000. Campinas.18 f. Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/PI.pdf>>. Acesso em 20 out. 2016.

SILVA, G. F. B. L. **Nanotecnologia: avaliação e análise dos possíveis impactos à saúde ocupacional e segurança do trabalhador no manuseio, síntese e incorporação de nanomateriais em compósitos refratários de matriz cerâmica**. 2008. 73 f. Trabalho de Conclusão do Curso de Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2008.

SILVA, C. G. **Em Estudos estratégicos Nanotecnologia: Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República: Brasília**, 2004/2005, parte IV. Disponível em: <http://www.nae.gov.br/doc/estudos_estrategicos/estudo_nanotecnologia.pdf>. Acesso em: 27 de janeiro de 2017.

SILVERSTEIN, R. M. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2012.

SIQUEIRA-BATISTA, R. et al. Nanociência e nanotecnologia como temáticas para discussão de ciência, tecnologia, sociedade e ambiente. **Ciência & Educação**, v. 16, n. 2, p. 479-490, 2010.

SMITH, E. F. THE SODIUM TUNGSTATES. I. **Journal of the American Chemical Society**, v. 44, n. 9, p. 2027-2036, 1922.

SKOOG, et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8 Ed. norte-americana. São Paulo-SP: Editora Thomson, 2006. 752 p.

SOLEDADE, L. E. B. **Fotoluminescência de SrTiO₃ dopado com Al, Y, Cr, V e Nb**. 2003, 124f. Tese (Doutorado em ciências)-Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

SONG, Z. et al. Electrochemical Synthesis of Barium Tungstate Crystallites with Different Morphologies: Effect of Electrolyte Components. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 10, p. 2447-2450, 2009a.

SONG, Z. et al. Electrochemical synthesis and characterization of barium tungstate crystallites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 6, p. 1354-1357, 2009b.

SOUSA FILHO, P. C de; SERRA, O. A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de terras raras. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. S1-S7, 2015.

SOUSA, R. B. et al. Síntese, caracterização e propriedade fotoluminescente de tungstato de bário puro e dopado com hólmio. **Cerâmica**, São Paulo, v. 61, n.358 p. 224-235, 2015.

SOUSA, R. B. de. **Síntese, caracterização e propriedade fotoluminescente de BaWO₄ puro e dopado com hólmio**. 2015. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2015.

SOARES, L. Nanomateriais e suas aplicações. **Academia brasileira de ciências** 1915-2016. Disponível em: <http://www.abc.org.br/article.php3?id_article=4149>. Acesso em: 15 de out. de 2016.

SUGIMOTO, T. Preparation of monodispersed colloidal particles. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 28, n. 1, p. 65-108, 1987.

SUN, Y; XIA, Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. **Science**, v. 298, n. 5601, p. 2176-2179, 2002.

STEVENS, R. **Zirconia and zirconia ceramics**. Twickenham: Magnesium Elektron, 1986.

TARTE, P. et al. Vibrational spectroscopy and solid state chemistry. **Solid State Ionics**, v. 42, n. 3-4, p. 177-196, 1990.

THONGTEM, T.; KAOWPHONG, S.; THONGTEM, S. Influence of cetyltrimethylammonium bromide on the morphology of AWO 4 (A= Ca, Sr) prepared by cyclic microwave irradiation. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 23, p. 7765-7769, 2008.

TRANQUILIN, R. L. **Estudo das propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas do PbMoO₄ por intermédio do método hidrotermal**. 2013.101 f. Tese (doutorado em química), Faculdade de ciências, Universidade Federal Paulista, Bauru, 2013.

VASCONCELOS, E. R. de S. **Detector para raios X usando sensor LDR para mensurar a energia dos fótons emitidos e testar a eficiência de aparelhos hospitalares**. 2014. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédicas) Faculdade Gama da Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2014.

VIDOTTI, M.; TORRESI, S. I. Nanochromics: old materials, new structures and architectures for high performance devices. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 7, p. 1248-1257, 2008.

VIDYA, S.; SOLOMON, S.; THOMAS, J. K. Synthesis, characterization, and low temperature sintering of nanostructured BaWO₄ for optical and LTCC applications. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 2013, p. 1-11, 2013.

VIEIRA, E. G. et al. Síntese pelo método da coprecipitação e caracterização estrutural do tungstato de cálcio com estrutura tipo scheelita. **Cerâmica**, São Paulo, v. 59, n. 351, p.417-425, 2013.

VIEIRA, K. de O.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. Preparação e caracterização de nanomateriais contendo pontos quânticos de CdTe e nanotubos de carbono para aplicações em dispositivos fotovoltaicos. **Revista Científica Vozes dos Vales**, Minas Gerais, nº 06. Ano III. out. 2014.

VISSER, A. J. W. G.; ROLINSKI, O. J. Basic photophysics. Disponível em: <<http://photobiology.info/Visser-Rolinski.html>>. Acesso em: 26 jul. 2016.

XUE, X. et al. Crystal growth by oriented attachment: kinetic models and control factors. **CrystEngComm**, v. 16, n. 8, p. 1419-1429, 2014.

YELLA, A. et al. Asymmetric tungsten oxide nanobrushes via oriented attachment and Ostwald ripening. **CrystEngComm**, v. 13, n. 12, p. 4074-4081, 2011.

YIN, Y. K. et al. Controlled synthesis and photoluminescence properties of BaXO_4 (X=W, Mo) hierarchical nanostructures via a facile solution route. **Revista Materials Letters**, v. 64, n. 6, p. 789-792, 2010.

YU, S. Launching into The Great New Millennium. Hydrothermal/Solvothermal Processing of Advanced Ceramic Materials. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 109, n. 1269, p. S65-S75, 2001.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.

ZENG, H. C. et al. Effect of ambient water on crystal morphology and coloration of lead molybdate. **Journal of crystal growth**, v. 171, n. 3-4, p. 493-500, 1997.

ZHANG, H. et al. Nanocrystal growth via oriented attachment. **CrystEngComm**, v. 16, n. 8, p. 1407-1408, 2014.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Interatomic Coulombic interactions as the driving force for oriented attachment. **CrystEngComm**, v. 16, n. 8, p. 1568-1578, 2014.