

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



TALLES ANDRÉ FEITOSA DE CARVALHO

Investigação das propriedades ópticas e estruturais da lindgrenita
obtida pelos métodos de coprecipitação convencional e coprecipitação
assistida pelo tratamento ultrassônico

Teresina – PI

2018

TALLES ANDRÉ FEITOSA DE CARVALHO



Investigação das propriedades ópticas e estruturais da lindgrenita
obtida pelos métodos de coprecipitação convencional e coprecipitação
assistida pelo tratamento ultrassônico

Dissertação apresentada ao programa de Pós-
Graduação em Química da Universidade
Federal do Piauí como requisito para a
obtenção do título de Mestre em Química.

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos

Orientador

Teresina – PI

2018

FICHA CATALOGRÁFICA
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial do CCN

C331i Carvalho, Talles André Feitosa de.

Investigação das propriedades ópticas e estruturais da lindgrenita obtida pelos métodos de coprecipitação convencional e coprecipitação assistida pelo tratamento ultrassônico / Talles André Feitosa de Carvalho. – Teresina, 2018.

68 f. il. color

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-Graduação em Química, 2018.

Orientador: Prof. Dr. José Milton Elias de Matos.

1. Físico-Química. 2. Minerais – Lindgrenita. 3. Fotoluminescência. I. Título


CDD 541.37

**Investigação das propriedades ópticas e estruturais da lindgrenita
obtida pelos métodos de coprecipitação convencional e
coprecipitação assistida pelo tratamento ultrassônico**

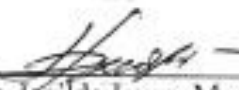
TALLES ANDRÉ FEITOSA DE CARVALHO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química – Área de Concentração: Físico-Química.


Aprovada por:



Prof. Dr. José Milton Elias de Matos
Universidade Federal do Piauí
(Orientador/Presidente)



Prof. Dr. Janildo Lopes Magalhães
Universidade Federal do Piauí
(Membro interno)



Prof. Dr. Everson Thiago Santos Gerônimo da Silva
Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Piauí
(Membro externo)

Prof. Dr. Roberto Alves de Sousa Luz
Universidade Federal do Piauí
(Suplente - UFPI)

Teresina, 16 de fevereiro de 2018.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me concedido a oportunidade de cursar a pós-graduação.

A toda a minha família, em especial ao meu pai Antonio, minha mãe Marlene e meu irmão Tarcio, por sempre ter me apoiado e ajudado sempre que necessário.

A Cássia Karolyne Gomes de Sousa, minha companheira, por sempre estar ao meu lado me incentivando.

Ao Prof. Dr. José Milton Elias de Matos por sua orientação, amizade, apoio e ensinamentos que vão muito além da vida acadêmica.

A Prof^a. Dr^a. Maria Rita de Moraes Chaves Santos por gentilmente ter permitido o desenvolvimento desse trabalho nas dependências do LIMAV.

Ao Prof. Dr. Samuel Anderson Alves de Sousa por sua disposição e vontade de contribuir com esse trabalho.

A todos os professores que ao longo da minha vida me transmitiram bem mais que conhecimento acadêmico e me fizeram querer ser um professor e pesquisador.

A todos os meus amigos da UFPI por todos os momentos que passamos nesses quase 7 anos de amizade.

A todos os meus amigos do IFPI, em especial a Roney, João, Sávio e Wilson que tanto me ajudaram quando cheguei a Teresina.

A todos os meus amigos da cidade de Altos, em especial a Jordan Jonathan Melo Matos, meu grande amigo!

A todos os meus amigos do LIMAV, em especial a Patrícia, Gian, André Lima e Xavier, que me ajudaram bastante no desenvolvimento desse trabalho.

A UFPI e aos órgãos de fomento à pesquisa.

Aos meus animais Nina (cachorro), Spike (cachorro), Fantasma (gato), Irina (gato) e Michelangelo (cágado), que tornam meu dia mais feliz.

RESUMO

Minerais que contêm ânions molibdato em sua estrutura apresentam valor comercial devido à sua utilização como catalisadores e muitos deles apresentam uma estrutura em camadas, fato que lhes confere uma alta atividade superficial. Dentre estes, destaca-se a lindgrenita, um mineral de fórmula $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$, originalmente encontrado em *Chuquicamata*, no Chile. Neste trabalho, a lindgrenita foi obtida por meio do método de coprecipitação e coprecipitação assistida por tratamento sonoquímico, utilizando um banho ultrassônico. Foram utilizadas soluções de 50 mL contendo 4 mmol de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com valores de pH iguais a 8 e 4, respectivamente, como precursores na síntese da lindgrenita. Os tempos de irradiação ultrassônica de 10, 20 e 30 minutos foram aplicados no início do processo de precipitação. Os difratogramas obtidos para todas as amostras estão de acordo com as informações cristalográficas contidos no cartão ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) n°. 30946 e os resultados obtidos a partir do refinamento Rietveld encontram-se dentro dos considerados de qualidade e confiáveis. Os espectros Raman e de infravermelho estão de acordo com os dados disponíveis na literatura. Os valores calculados para a E_{gap} estão na faixa de 2,3 a 2,5 eV. No mecanismo proposto para a formação das mesoestruturas, sugere-se que as unidades básicas formadoras sejam nanopartículas que sofrem coalescência, dando origem a microplacas, que por sua vez se agregam em um centro comum, formando mesoestruturas de tamanhos variados. Com o tempo de 10 minutos de sonicação houve a formação de mesoestruturas com formato de ouriço-do-mar com aspecto deformado e combinando dois lobos. A análise termogravimétrica mostrou que a lindgrenita é termicamente estável até cerca de 270 °C. Todos os espectros de FL obtidos, a exceção do composto obtido com o tempo de 10 minutos de irradiação ultrassônica, apresentam formas similares e exibem uma banda centrada em aproximadamente 450 nm. A banda de emissão intensa na região do amarelo, observada a partir do tempo de 10 minutos de irradiação ultrassônica, aparece de maneira mais discreta para o $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ obtido nos outros tempos de irradiação ultrassônica. Os resultados indicaram que a metodologia de síntese empregada mostrou-se adequada para a obtenção da lindgrenita, um composto com uma ampla gama de aplicações potenciais.

Palavras-chave: *lindgrenita, sonoquímica, fotoluminescência.*

ABSTRACT

Minerals containing molybdate anions in their structure have commercial value due to their use as catalysts and many of them have layered structure, which gives them a high surface activity. Among these, is the lindgrenite, a mineral of formula $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$, originally found in Chuquicamata, Chile. In this work, lindgrenite was obtained employing the coprecipitation and coprecipitation method assisted by sonochemical treatment, using an ultrasonic bath. 50 mL solutions containing 4 mmol of $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ with pH values of 8 and 4, respectively, were used as precursors in the lindgrenite synthesis. Ultrasonic irradiation times of 10, 20 and 30 minutes were applied at the beginning of the precipitation process. All diffractograms obtained are in accordance with the crystallographic information contained in the ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) n°. 30946 and the results obtained from the Rietveld refinement are within those considered of quality and reliable. Raman and infrared spectra are in agreement with the literature. The calculated values for E_{gap} are in the range of 2.3 to 2.5 eV. In the proposed mechanism for the formation of the mesostructures, it is suggested that the basic forming units are nanoparticles that undergo coalescence, giving rise to microplates, which are aggregated in a common center, forming mesostructures of varied sizes. At 10 minutes of sonication, it was observed the formation of mesostructures with sea urchin shape and deformed aspect, combining two lobes. Thermogravimetric analysis showed that lindgrenite is thermally stable up to about 270 °C. All PL spectra, with the exception of the compound obtained with 10 minutes of ultrasonic irradiation, have similar shapes and exhibit a band centered at approximately 450 nm. The intense emission band in the yellow region, observed from the time of 10 minutes of ultrasonic irradiation, appears more discreetly for $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ obtained in the other times of ultrasonic irradiation. The results indicated that the synthesis methodology used was adequate to obtain lindgrenite, a compound with a wide range of potential applications.

Keywords: *lindgrenite, sonochemistry, photoluminescence.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Equipamentos geradores de ondas ultrassônicas: banho (esquerda) e sonda (direita). Fonte: Google imagens.....	24
Figura 2.	Crescimento das bolhas de cavitação por meio dos ciclos alternados de compressão e expansão. Figura desenhada com base na referência [MARTINES et al., 2000].....	25
Figura 3.	Mecanismos da (a) fluorescência e (b) fosforescência. Figura desenhada com base na referência [SKOOG et al., 2001].....	28
Figura 4.	Estrutura de bandas de um sólido semiconductor. Figura desenhada com base na referência [ATKINS et al., 2010c].....	29
Figura 5.	Processos de excitação e emissão para um material hipotético. Figura desenhada com base na referência [LUCENA et al., 2004].....	30
Figura 6.	Padrões de difração das mesoestruturas de lindgrenita obtidas por coprecipitação, CP (0 min) e coprecipitação assistida por sonicação nos tempos de 10 min (SQ+CP-10), 20 min (SQ+CP-20) e 30 min (SQ+CP-30) a temperatura ambiente.....	38
Figura 7.	Refinamento Rietveld para as mesoestruturas de lindgrenita obtidas por coprecipitação (a) e coprecipitação assistida por tratamento ultrassônico nos tempos de 10 (b), 20 (c) e 30 min (d) a temperatura ambiente.....	40
Figura 8.	Espectros Raman experimentais das mesoestruturas de lindgrenita.....	44
Figura 9.	Espectros de IVTF das mesoestruturas de lindgrenita no intervalo de (a) 1600 a 4000 cm^{-1} e (b) 300 a 1100 cm^{-1}	47
Figura 10.	Espectros UV-Vis por reflectância difusa experimental das mesoestruturas de lindgrenita sintetizadas no presente estudo.....	49
Figura 11.	Micrografias e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das mesoestruturas de lindgrenita obtidos por CP (a-c) e CP+SQ-10 (d-f), CP+SQ-20 (g-i), CP+SQ-30 (j-l).....	53
Figura 12.	Esquema de formação das mesoestruturas de lindgrenita elaborado a partir das informações extraídas das micrografias.....	54
Figura 13.	Curva de TG-DSC para a amostra obtida com o emprego do tempo de 10 min de irradiação ultrassônica.....	55

Figura 14. Espectros FL das mesoestruturas de lindgrenita obtidas por coprecipitação (a) e coprecipitação assistida por sonicação nos tempos de 10 (b), 20 (c) e 30 min (d)..... 57

LISTADE EQUAÇÕES QUÍMICAS E MATEMÁTICAS

Equação 1.	Decomposição do H_2O em $OH\cdot$ e $H\cdot$ devido a passagem das ondas ultrassônicas no meio reacional.....27
Equação 2.	Recombinação dos radicais $H\cdot$ levando a formação do H_227
Equação 3.	Recombinação dos radicais $OH\cdot$ levando a formação do H_2O_227
Equação 4.	Recombinação dos radicais $OH\cdot$ e $H\cdot$ levando a formação do H_2O27
Equação 5.	Equação de Bragg.....34
Equação 6.	Metodologia de Debye-Scherrer para o cálculo do tamanho médio das nanopartículas de lindgrenita.....	34 e 41
Equação 7.	Correção da largura a meia altura dos picos de difração para cada plano hkl.....41
Equação 8.	Conversão dos valores de comprimento de onda em energia do fóton.....48
Equação 9.	Equação de Kubelka-Munk para a obtenção dos valores do <i>band gap</i> das mesoestruturas de lindgrenita.....49
Equação 10.	Desidratação do $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ e formação do $Cu_3Mo_2O_9$55
Equação 11.	Decomposição térmica do $Cu_3Mo_2O_9$ em CuO e MoO_356

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Resultados do refinamento estrutural pelo método de Rietveld das amostras obtidas em diferentes condições de síntese.....	42
Tabela 2.	Valores dos parâmetros de rede, volume de célula unitária, tamanho médio das nanopartículas e outros parâmetros pertinentes às mesoestruturas de lindgrenita obtidas experimentalmente.....	43
Tabela 3.	Posições dos picos Raman observados nesse trabalho e no artigo publicado por Frost et al. (2004) (número de onda, cm^{-1}).....	46
Tabela 4.	Valores da E_{gap} das mesoestruturas de lindgrenita obtidas em diferentes condições de síntese.....	50

LISTA DE ABREVIATURAS

DRX - Difração de raios X

pH - Potencial hidrogeniônico

BV - Banda de valência

BC - Banda de condução

CP - Coprecipitação.

SQ - Sonoquímica – indica que o tratamento ultrassônico foi empregado

SN – Sonoluminescência

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

CCD - *Charge-Coupled Device*

MEV- FEG (*Field Emission Gun*) - Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão de Campo

FL - Fotoluminescência

ICSD - *Inorganic Cristal Structure Database*

IVTF - Infravermelho com Transformada de Fourier

UV-Vis - Ultravioleta-Visível

$\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ - Lindgrenita

CuMoO_4 - Molibdato de cobre

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Nitrato de cobre tri-hidratado

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Molibdato de sódio di-hidratado

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Nitrato de cobre hexahidratado

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - Heptamolibadato de amônio tetrahidratado

$\text{Cu}(\text{sal})_2$ - Salicilideno de cobre

HDS - Hidrodesulfuração

LED - *Light Emitting Diode* (Diodo Emissor de Luz)

DSC – *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria Diferencial de Varredura)

TEM – *Transmission Electron Microscopy* (Microscopia Eletrônica de Transmissão)

PG - Propileno glicol

EG - Etileno glicol

PEG 600 - Polietileno glicol

TG – Termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

λ - comprimento de onda

E_{fot} - energia do fóton

c - velocidade da luz

α - coeficiente de absorção

h - constante de Planck

ν - frequência

A - constante de proporcionalidade da equação de Kubelka-Munk

E_{gap} - energia da *band gap*

n - constante associada a diferentes tipos de transições eletrônicas

r^2 - coeficiente de correlação

$^\circ$ - graus

(T%) - transmitância percentual

θ - graus teta.

Y_{obs} - intensidades observadas

Y_{cal} - intensidades teóricas (contidas no cartão ICSD)

x, y e z - coordenadas atômicas

O_{cc} - fator ocupacional

a, b, c - comprimentos das arestas da célula unitária

α, β e γ - ângulos da célula unitária

χ^2 - qui-quadrado

β - largura a meia altura dos picos de difração para cada plano hkl

β_{ins} - largura a meia altura instrumental

β_{exp} - largura a meia altura experimental

V - volume da célula unitária

T - temperatura

t - tempo de irradiação ultrassônica

LISTA DE UNIDADES

min - minuto

v - volt

s - segundo

mL - mililitro

nm - nanômetro

cm - centímetro

eV - elétron-volt

K - Kelvin

bar - bar

M Ω - megaohm

cm⁻¹ - número de onda

mol - mol

L - litro

°C - graus Celsius

kHz - quilohertz

kV - quilovolt

mA - miliampère

Å - angstrom

mW - miliwatt

SUMÁRIO

1	Introdução.....	..15
2	Revisão da Literatura.....	..17
2.1	Molibdatos.....	..17
2.2	Molibdato de cobre.....	..18
2.3	Refinamento Rietveld.....	..22
2.4	Sonoquímica.....	..23
2.5	Luminescência.....	..27
3	Objetivos.....	..32
3.1	Objetivo Geral.....	..32
3.2	Objetivos Específicos.....	..32
4	Materiais e Método.....	..33
4.1	Caracterizações.....	..33
4.1.1	Difração de Raios X (DRX).....	..33
4.1.2	Espectroscopia Raman e na região do Infravermelho (IVTF).....	..35
4.1.3	Espectroscopia UV-VIS por Reflectância Difusa.....	..36
4.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	..36
4.1.5	Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	..37
4.1.6	Espectroscopia de Fotoluminescência.....	..37
5	Resultados e Discussão.....	..38
5.1	Padrões de DRX e Refinamento Rietveld.....	..38
5.2	Espectroscopia Raman e na região do Infravermelho – IVTF.....	..43
5.2.1	Espectroscopia Raman.....	..43
5.2.2	Espectroscopia na região do Infravermelho – IVTF.....	..46

5.3	Espectroscopia UV-VIS por Reflectância Difusa.....	..48
5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	..50
5.5	Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	..54
5.6	Espectroscopia de Fotoluminescência.....	..56
6	Conclusão.....	..59
7	Sugestões para trabalhos futuros.....	..60
8	Referências Bibliográficas.....	..61

1 INTRODUÇÃO

A síntese controlada de nano e micromateriais é um campo muito ativo na ciência dos materiais e na química moderna [ZHANG et al., 2014b; ZHANG et al., 2014a]. Esses materiais despertam o interesse científico por apresentarem uma ampla gama de aplicações tecnológicas em diversos campos [ZHANG et al., 2014a]. Sabe-se que as propriedades ópticas, mecânicas, catalíticas e elétricas de tais materiais são altamente dependentes da sua forma, composição, tamanho e ordem estrutural [JHUANG; CHENG, 2016]. Em virtude disso, grandes esforços científicos têm sido feitos para produzir materiais inorgânicos com estruturas multidimensionais, grande área superficial e morfologia bem definida [ZHANG et al., 2014a; ZHANG et al., 2016].

Dentre esses materiais têm-se os molibdatos, um grupo de compostos inorgânicos com fórmula geral $M\text{MoO}_4$, com $M = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Ni}, \text{Cu}$, etc. [NASRABADI et al., 2015]. Nos trabalhos de Phuruangrat et al., (2009) e Amini et al., (2015) são citadas diversas aplicações potenciais dos molibdatos, tais como a sua utilização como hospedeiros para laser, sensores de umidade, em microeletrônicos e células solares, fibra óptica, na área da catálise, dentre outras aplicações possíveis. Os minerais contendo ânions molibdato apresentam valor comercial devido à sua utilização como catalisadores e muitos deles apresentam uma estrutura em camadas, fato que lhes confere uma alta atividade superficial [FROST et al., 2004]. Dentre os representantes desses minerais encontra-se a lindgrenita, um molibdato de cobre hidroxilado, de fórmula $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$, encontrado originalmente em *Chuquicamata*, no Chile [BAO et al., 2006; XU; XUE, 2007]. As propriedades exibidas por essa classe de minerais vêm sendo investigadas e reportadas em trabalhos recentemente publicados. Frost et al. (2004) realizaram o estudo dos modos ativos por espectroscopia Raman da lindgrenita e dos minerais iriginita ($\text{UO}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e koechlinita (Bi_2MoO_6). Bao et al. (2006) apresentaram a síntese hidrotérmica e um estudo acerca da estabilidade térmica da lindgrenita. Em seu artigo, Xu e Xue (2007) reportaram a obtenção inédita de esferas ocas e espinhosas de lindgrenita através do método hidrotérmico.

Muitos dos métodos empregados para a síntese de nano e micromateriais apresentam procedimentos sofisticados, necessidade de utilização de catalisadores ou *templates* ou a exigência de altas temperaturas, que podem afetar o grau de pureza dos produtos obtidos e aumentar os custos de síntese [ZHANG et al., 2014b]. Portanto, faz-se necessária a utilização de metodologias mais simples para a obtenção de nano e micromateriais com as características desejadas [ZHANG et al., 2014b]. Nesse cenário de busca por procedimentos

alternativos têm-se o método ultrassônico. O ramo da sonoquímica envolve tanto o emprego da técnica do ultrassom para promover reações químicas quanto o entendimento dos efeitos provocados pelas ondas sonoras nos sistemas químicos [PATIL et al., 2013]. Diversos trabalhos têm demonstrado que o emprego do método sonoquímico possibilita a obtenção de materiais com morfologia controlada, alta pureza e distribuição estreita de tamanho em um curto período de irradiação ultrassônica [KIANPOUR et al., 2013; ZHANG et al., 2014a; ZHANG et al., 2014b; BHANVASE et al., 2016]. Após a irradiação do sistema reacional, as ondas ultrassônicas atravessam o meio aquoso e provocam o fenômeno da *cavitação acústica*, que envolve a formação, o crescimento e o colapso implosivo das bolhas no meio [PATIL et al., 2013; DRAWANZ et al., 2014]. O crescimento das bolhas de cavitação ocorre por meio de ciclos alternados de compressão e rarefação que geram movimentos oscilatórios dos elementos fluidos, responsáveis pela intensa turbulência e micromistura no meio [MARTINES et al., 2000; BHANVASE et al., 2016]. A temperatura no interior das bolhas pode alcançar valores próximos de 5000 K e as pressões são em torno de 500 bar [BHANVASE et al., 2016]. As ondas de choque geradas durante o colapso das bolhas podem carregar as espécies reagentes e fazer com que sofram intercolisões de alta energia que favorecem a ocorrência de reações químicas [BHANVASE et al., 2016].

Nesse trabalho foram utilizados o método de coprecipitação convencional e coprecipitação assistida pelo tratamento ultrassônico durante os tempos de 10, 20 e 30 minutos para a obtenção de mesoestruturas de lindgrenita. A obtenção de amostras em diferentes condições de síntese é importante para o entendimento de como variam as propriedades ópticas e estruturais da lindgrenita, além de contribuir na elaboração do mecanismo de formação sugerido para as mesoestruturas observadas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MOLIBDATOS

Os óxidos metálicos mistos exercem um papel importante em diversas áreas da tecnologia [SEN; PRAMANIK, 2002]. Nas indústrias químicas e petroquímicas são usados nos processos de craqueamento, hidrogenação e desidrogenação [SEN; PRAMANIK, 2002]. Dentre os óxidos metálicos mistos a classe dos molibdatos atrai bastante o interesse da comunidade científica devido às suas propriedades estruturais, eletrônicas e catalíticas [SEN; PRAMANIK, 2002]. Com fórmula geral $M\text{MoO}_4$ (M = cátion metálico), os molibdatos de metais com raios iônicos maiores que $0,99 \text{ \AA}$ (como o Ca, Ba, Pb e Sr) possuem estrutura tipo *scheelita* [AMINI et al., 2015]. Nessa estrutura, o cátion metálico está ligado a oito átomos de oxigênio, enquanto o átomo de molibdênio adota uma coordenação tetraédrica, ligando-se a quatro átomos de oxigênio [BAZARGANIPOUR, 2016]. A estrutura tetragonal tipo *scheelita* possui grupo espacial $I4_1/a$ com duas unidades de fórmula por célula unitária [AMINI et al., 2015]. Os molibdatos de metais com raio iônico menor que $0,77 \text{ \AA}$ (como o Ni e o Mg) possuem estrutura do tipo *volframita*. Nessa estrutura o átomo de molibdênio possui número de coordenação igual a 6 [AMINI et al., 2015].

Diversos trabalhos disponíveis na literatura citam uma ampla gama de aplicações potenciais para os molibdatos [PHURUANGRAT et al., 2009; SONG et al., 2014; AMINI et al., 2015]. Dentre as possíveis aplicações citadas, destacam-se a sua utilização como materiais hospedeiros, materiais luminescentes, em microeletrônicos, *lasers* de estado sólido, catalisadores, células solares, fibra óptica, sensores de umidade, cintiladores, microondas, e LED (*Light Emitting Diode* - Diodo Emissor de Luz) [PHURUANGRAT et al., 2009; SONG et al., 2014; AMINI et al., 2015].

Um molibdato de grande destaque é o molibdato de cálcio, CaMoO_4 , comumente escolhido como material hospedeiro para íons lantanídeos devido à sua alta resistência ao dano causado pela radiação, alta refletividade, alta densidade, estabilidade química, mecânica e térmica [CHUNG et al., 2012; WANG et al., 2015]. Como exemplo, o $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tem sido investigado como um fósforo emissor vermelho, devido ao seu potencial para ser utilizado como substituto dos fósforos vermelhos comerciais [SONG et al., 2014; WANG et al., 2015]. Sabe-se que a introdução de quantidades adequadas de íons dopantes na matriz hospedeira leva a uma melhoria nas propriedades fotoluminescentes devido à transferência de energia entre diferentes íons [LV et al., 2015]. A emissão de cor do CaMoO_4 codopado com

Eu^{3+} e Tb^{3+} pode mudar do verde para o vermelho, variando-se a proporção dos íons dopantes, já que os íons Tb^{3+} são excelentes íons ativadores de luz verde [XIONG et al., 2016]. A codopagem possivelmente leva a uma melhoria nas propriedades fotoluminescentes do $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ devido à transferência de energia do Tb^{3+} para o Eu^{3+} [XIONG et al., 2016]. Em seu trabalho Li et al., (2015) investigaram as propriedades fotoluminescentes do molibdato de cálcio tridopado com íons lantanídeos trivalentes.

Alguns outros molibdatos de notório destaque são:

- O CoMoO_4 e o NiMoO_4 são utilizados como precursores na síntese de catalisadores de hidrodesulfuração (HDS) e como componentes de catalisadores para a oxidação parcial de hidrocarbonetos [SEN; PRAMANIK, 2002].
- O molibdato de gadolínio, $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, é conhecido como um dos primeiros cristais ferroelétrico-ferromagnéticos. As propriedades fotoluminescentes do $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ dopado com íons terras-raras também vêm sendo investigadas [GOFMAN et al., 2013].
- Outro membro de destaque da classe dos molibdatos é o BaMoO_4 . Possuindo uma estrutura tetragonal tipo *scheelita*, o molibdato de bário é extensivamente investigado como fotocatalisador e hospedeiro para íons lantanídeos [DING et al., 2013].
- Os molibdatos duplos de fórmula $\text{AR}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ga}$) com estrutura tipo *scheelita* também são considerados como bons hospedeiros devido à sua estabilidade térmica e química, alta eficiência e pela fácil dopagem com um grande número de íons terras-raras [PARK et al., 2016].

2.2 MOLIBDATO DE COBRE

O cobre, Cu, está presente na proporção de 68 ppm em peso na crosta terrestre, sendo o vigésimo quinto elemento mais abundante na crosta terrestre [LEE, 2003]. Quando forma compostos, o cobre pode apresentar os números de oxidação +1, +2 e +3 [LEE, 2003; RODRIGUES et al., 2012]. Em solução aquosa, os íons Cu^+ sofrem reação de desproporcionamento e são convertidos a íons Cu^{2+} , atingindo seu estado de oxidação mais comum [RODRIGUES et al., 2012]. O estado de oxidação +3 é raro e só é encontrado em compostos fortemente oxidantes [RODRIGUES et al., 2012]. O cobre é o metal mais utilizado em sistemas elétricos devido à sua boa condutibilidade térmica e elétrica, flexibilidade e alta resistência à corrosão [RODRIGUES et al., 2012].

Muitos materiais à base de cobre apresentam grande potencial para serem utilizados como supercondutores [RODRIGUES et al., 2012]. As ligas de Mo e Cu, por exemplo,

chamam bastante atenção devido às suas excelentes propriedades físicas e eletrônicas. Sun e colaboradores (2010) desenvolveram um trabalho nessa linha de pesquisa. Os autores relatam a obtenção de nanocompósitos ultrafinos de Mo e Cu a partir de uma mistura de CuMoO_4 e MoO_3 obtida após os materiais de partida MoO_3 e CuO serem homogeneamente misturados e calcinados em ar atmosférico a $530\text{ }^\circ\text{C}$. Foram investigados os efeitos do tempo de permanência no moinho de bolas (1 h - 20 h) e da temperatura de redução em atmosfera de hidrogênio (200, 400 e $650\text{ }^\circ\text{C}$) na microestrutura dos pós. Os resultados indicaram que as condições ideais para a obtenção dos pós nanocompósitos de Mo e Cu com partículas superfinais de tamanhos na extensão de 100 nm a 200 nm foram obtidas com o tempo de moagem de 20 h seguida pela redução com hidrogênio em $650\text{ }^\circ\text{C}$.

Além de sua importância econômica, o cobre é um elemento essencial à vida [LEE, 2003; RODRIGUES et al., 2012]. Estima-se que uma pessoa adulta tem cerca de 100 mg do elemento distribuídos em seu organismo, apresentando maiores concentrações nos rins e no fígado, órgãos de intensa atividade metabólica [LEE, 2003; RODRIGUES et al., 2012]. Os íons Cu^{2+} são importantes na prevenção de danos celulares, anemia e doenças ósseas, além de fazerem parte da composição de inúmeras enzimas e proteínas que desempenham funções importantes no organismo [RODRIGUES et al., 2012].

A grande importância do cobre para a sociedade e para os sistemas biológicos associada às inúmeras aplicações e potencialidades dos molibdatos tornam o molibdato de cobre (CuMoO_4) um composto muito interessante e com várias aplicações potenciais. Outro composto interessante é a lindgrenita, $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$, um mineral de fórmula muito semelhante a do molibdato de cobre. Ao longo desse trabalho, serão citados alguns artigos acerca da lindgrenita e os resultados mais relevantes obtidos.

O CuMoO_4 é um material termocrômico, trisocrômico e piezocrômico, uma vez que exibe uma transição de fase associada com a mudança de cor do verde para o marrom [BENCHIKHI et al., 2014]. Além de apresentar aplicações na área da catálise [SADEGUI et al., 2016], o CuMoO_4 também é investigado como sensor de temperatura e/ou pressão devido à sua transição de fase estrutural acompanhada de uma mudança de cor [BENCHIKHI et al., 2014]. O molibdato de cobre exibe dois polimorfos à pressão atmosférica: a forma α (forma estável) na qual o Mo está localizado em um ambiente tetraédrico e a forma γ (forma metaestável), que consiste de grupos CuO_6 e MoO_6 com o Mo ocupando um ambiente octaédrico [YANASE et al., 2013; BENCHIKHI et al., 2014]. A fase α apresenta a cor verde e é estável a temperatura ambiente, enquanto a fase γ é marrom avermelhada e estável em baixas temperaturas (abaixo de 190K) [PAVANI et al., 2009; YANASE et al., 2013]. Na

transição da fase γ para a fase α , um terço dos grupos octaédricos CuO_6 é convertido para a pirâmide quadrada CuO_5 e todos os grupos octaédricos MoO_6 são convertidos em grupos MoO_4 tetraédricos [YANASE et al., 2013]. Estudos indicam que a temperatura na qual ocorre essa transição de fase é em torno de $-75\text{ }^\circ\text{C}$ com a histerese da temperatura sendo aumentada pela repetição da transição de fase reversível [YANASE et al., 2013]. A histerese na temperatura de transição de fase do CuMoO_4 indica a dificuldade no retorno da fase α para fase γ devido à mudança da temperatura de transição para temperaturas mais baixas [YANASE et al., 2013].

As temperaturas e pressões de transição de fase são ajustáveis por dopagem química [BENCHIKHI et al., 2014]. Essa característica foi explorada no trabalho desenvolvido por Yanase et al. (2013) que aborda a síntese do $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ ($x = 0,04 - 0,12$) utilizando nitrato de cobre, molibdato de amônio e metatungstato de amônio como materiais de partida. Os pós precursores foram aquecidos a $550 - 600\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h em ar e resfriados em nitrogênio líquido por 5 minutos. Os difratogramas indicaram que após o resfriamento (temperatura ambiente) a porcentagem da fase γ aumentou com o aumento do valor de x e para valores de x iguais ou superiores a 0,08, uma única fase foi obtida. Os resultados obtidos por DSC (*Differential Scanning Calorimetry* - Calorimetria Exploratória Diferencial) mostraram que a temperatura de transição da fase γ para a α do $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ aumentou com o aumento de x , sugerindo que a temperatura de transição de fase foi influenciada pela quantidade de W. Como a temperatura de transição de fase do $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ ($x = 0,06$) é cerca de $60\text{ }^\circ\text{C}$, a mudança do marrom para o amarelo na faixa de temperaturas da temperatura ambiente a $100\text{ }^\circ\text{C}$ foi claramente observada mesmo após 10 ciclos de aquecimento e resfriamento, evidenciando o comportamento termocrômico do material nessa faixa de temperaturas. Esse mesmo composto mostrou uma maior mudança no espectro de reflectância difusa na região do visível com o aumento da temperatura até $100\text{ }^\circ\text{C}$. Esse resultado também é explicado pelo fato de a sua temperatura de transição da fase γ para a fase α estar nessa faixa de temperatura. Em contraste, o $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ ($x = 0,12$), marrom à temperatura ambiente, não apresentou nenhuma mudança significativa em sua coloração na mesma faixa de temperatura, já que sua temperatura de transição de fase é de $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Diferentes métodos de síntese e sais de partida têm sido utilizados para a obtenção do molibdato de cobre. Abaixo segue os resultados mais relevantes de alguns dos artigos disponíveis na literatura:

- O trabalho de Sadeghi publicado em 2016 aborda a síntese do CuMoO_4 através do método sonoquímico utilizando nitrato de cobre hexahidratado, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e

heptamolibadato de amônio tetrahidratado, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, como sais de partida. As propriedades catalíticas do CuMoO_4 foram avaliadas através da degradação fotocatalítica do alaranjado de metila sob irradiação com luz ultravioleta. Os difratogramas obtidos nesse trabalho mostraram-se em boa concordância com os padrões reportados para o molibdato de cobre (JCPDS n° 31-0449). As partículas sintetizadas apresentaram morfologia esférica e tamanho de cerca de 50 a 55 nm. As medidas magnéticas à temperatura ambiente evidenciaram o comportamento paramagnético das nanopartículas obtidas, com uma saturação de magnetização de aproximadamente $0,06 \mu \text{g}^{-1}$. Usando a fórmula de Tauc, a *band gap* obtida a partir dos dados de absorção foi de 2,8 eV. Os resultados de fotodegradação mostraram que o CuMoO_4 tem grande potencial para ser aplicado como um fotocatalisador, visto que a degradação do alaranjado de metila foi cerca de 72 % após 60 min sob iluminação com luz ultravioleta.

- Nasrabadi et al. (2015) sintetizaram o CuMoO_4 pelo método de coprecipitação seguido pelo tratamento hidrotérmico. Cloreto de cobre e molibdato de sódio foram utilizados como materiais de partida e um *design* robusto Taguchi foi usado para otimizar as condições de síntese. Os picos de difração indexados no padrão de DRX da amostra apresentaram boa concordância com uma estrutura hidratada do CuMoO_4 básico (PC-APD, No: 01-075-1438). Segundo os autores, as nanopartículas obtidas possuem uma estrutura do tipo *volframita*. A espectrometria UV-Vis mostrou que a absorção principal ocorre na região de 250 a 350 nm. Usando um comprimento de onda de 290 nm como comprimento de onda de excitação, o espectro de fotoluminescência (FL) mostrou uma transição eletrônica dentro do complexo molecular MoO_4^{2-} associada com uma emissão intrínseca. As emissões foram na faixa de 300 a 500 nm, com picos intrínsecos entre 409 e 420 nm.
- Benchikhi et al. (2014) obtiveram o $\alpha\text{-CuMoO}_4$ a partir do método de síntese sol-gel. Os géis foram sintetizados usando heptamolibadato de amônio tetrahidratado, sais de cobre hidratados (nitrato, cloreto e acetato), ácido cítrico, ácido nítrico concentrado e amônia. Para os géis obtidos a partir do cloreto e do nitrato de cobre, a fase $\alpha\text{-CuMoO}_4$ foi identificada somente nos pós calcinados a 420 °C por 2 h. Para o gel obtido a partir do acetato de cobre, a temperatura de calcinação teve de ser aumentada para 450 °C para se obter o mesmo resultado. Os pós obtidos consistiram de grãos esféricos alongados com tamanhos na extensão de 0,2 a 1,0 μm . A influência da razão molar ácido cítrico/Cu foi também investigada. Os difratogramas dos molibdatos formados pela calcinação dos géis a 420 e 450 °C por 2 h mostraram que, para todas as fontes de cobre utilizadas, uma razão

molar acima de 6 leva à formação do MoO_3 além do $\alpha\text{-CuMoO}_4$. As micrografias obtidas por TEM (*Transmission Electron Microscopy* – Microscopia Eletrônica de Transmissão) revelaram que aumentando a razão molar de 3 para 6, o tamanho do cristalito foi significativamente aumentado.

- Shahri et al. (2014) obtiveram o molibdato de cobre com morfologia tipo flor a partir de uma solução aquosa de salicilideno de cobre, $\text{Cu}(\text{sal})_2$, e heptamolibadato de amônio tetra hidratado por meio do método de coprecipitação. Os difratogramas obtidos (JCPDS no.: 31-0449) apresentaram alguns picos relacionados a impurezas originárias de pequenas quantidades do precursor que permaneceu na amostra. Também evidenciaram que a cristalinidade dos produtos é aumentada com o aumento da temperatura. O espectro de FL obtido com λ_{exc} de 300 nm mostrou uma emissão estreita em 377 nm. As imagens obtidas por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) apontaram a temperatura de 60 °C e o tempo de precipitação de 1 h como sendo as condições ótimas para a obtenção das flores nanoestruturadas. Essas nanoflores também foram observadas mesmo na presença do surfactante PEG 600 (polietileno glicol). No entanto, essa morfologia não foi obtida quando o propileno glicol (PG) e o etileno glicol (EG) foram usados como solvente. Quando o heptamolibadato de amônio foi substituído pelo molibdato de sódio, o $\text{Cu}(\text{sal})_2$ permaneceu inalterado e não ocorreu reação entre os sais.

2.3 REFINAMENTO RIETVELD

O método Rietveld é um método usado para o refinamento de estruturas cristalinas [SANTOS, 2009]. A estrutura cristalina é refinada de modo que o difratograma calculado com base nessa estrutura se aproxime ao máximo do difratograma obtido experimentalmente [SANTOS, 2009]. A partir desse ajuste é possível extrair informações acerca dos parâmetros de rede, dos fatores de vibração térmica, a identificação de impurezas, as coordenadas das posições dos átomos na célula unitária, a densidade ocupacional das posições atômicas, dentre outras informações [KINAST, 2000; ROCA et al., 2015]. Com o refinamento Rietveld é também possível analisar simultaneamente mais de uma fase presente na amostra, já que as intensidades relativas dos picos nos difratogramas são proporcionais à massa da fase correspondente [SANTOS, 2011].

Existem diversos programas de refinamento baseados no método Rietveld, como o DBWS, FULLPROF, SIMPRO e o SIMREF [GUARNIERI, 2005]. Esses programas fazem uma comparação ponto a ponto entre os padrões observados e calculados [YOUNG et al.,

1977]. O perfil do pico é modulado utilizando-se funções como a Gaussiana, Lorentziana, Pearson VII e pseudo-Voigt [KINAST, 2000]. A radiação de fundo é ajustada com o uso de funções polinomiais de alta ordem [PAZ, 2016]. Fatores como a fluorescência da amostra, o espalhamento dos raios X no porta-amostra e o ruído no detector são alguns dos fatores responsáveis pela radiação de fundo [PAZ, 2016].

A qualidade do refinamento é geralmente verificada checando-se, dentre outros parâmetros, os valores de R_{wp} , R_p , R_e e χ^2 [CAVALCANTE et al., 2012; ROCA et al., 2015], descritos abaixo:

- R_{wp} é uma função que relaciona as médias ponderadas das intensidades calculadas e experimentais. Esse parâmetro indica o quão bom ficou o refinamento [SANTOS, 2011];
- R_p é uma função das intensidades integradas. Esse parâmetro é usado para avaliar a qualidade do modelo estrutural [SANTOS, 2011];
- R_e é o valor mínimo estatisticamente esperado para o R_{wp} [SANTOS, 2009; PAZ, 2016].
- χ^2 é o qui-quadrado. $\chi^2 = GOF^2$, onde GOF (*goodness of fit*) = R_{wp} / R_e . Esse parâmetro deve atingir um valor próximo de 1 ao final do refinamento [PAZ, 2016];

Apesar da existência dos parâmetros de concordância, a melhor maneira para avaliar o sucesso do refinamento Rietveld é a comparação entre os difratogramas observado e calculado [CAVALCANTE et al., 2012]. Nesse caso, a verificação da concordância entre as informações teóricas e experimentais é feita por meio da avaliação da linha residual ($Y_{obs} - Y_{cal}$) gerada a partir da discordância entre os valores experimentais (Y_{obs}) e os teóricos (Y_{cal}) [ROCA et al., 2015].

2.4 SONOQUÍMICA

O ultrassom é uma parte do espectro sonoro que está na extensão de 20 kHz a 10 MHz. Essa região do espectro sonoro está acima da capacidade auditiva dos seres humanos que se encontra entre 16 Hz e 18 kHz [CASTRO et al., 2011; PATIL et al., 2013]. Dentro da faixa de frequências do ultrassom, a *região de diagnóstico* é o ultrassom de alta frequência (1-10 MHz) que possui baixa amplitude e não produz cavitação. É bastante utilizada nos estudos de relaxação, escaneamento médico, análise química, dentre outros [CASTRO et al., 2011; PATIL et al., 2013]. Já a *região de potência* é o ultrassom de baixa frequência (20-100 kHz) que fornece energia suficiente para a ocorrência da cavitação acústica [CASTRO et al., 2011; PATIL et al., 2013]. Paul Langevin é considerado o pai do ultrassom por ter sido o primeiro a transmitir essas ondas sonoras na água do mar em 1917 [BARBOZA; SERRA, 1992]. No

entanto, os efeitos do ultrassom nos sistemas químicos e biológicos foram observados somente em 1927, quase uma década depois, por Alfredo Loomis [BARBOZA; SERRA, 1992; MARTINES et al., 2000].

As ondas ultrassônicas têm sido bastante empregadas em diversos processos físicos e químicos porque aumentam a velocidade e o rendimento das reações [PATIL et al., 2013; RADI et al., 2015]. O ramo da sonoquímica envolve o emprego da técnica do ultrassom para promover reações químicas e o estudo dos efeitos das ondas sonoras nos sistemas químicos [PATIL et al., 2013]. Dentre as inúmeras aplicações da sonoquímica estão a síntese química, a sua utilização em processos de descontaminação e nas indústrias farmacêutica, de alimentos e polímeros [PATIL et al., 2013]. Também é utilizada para a desgaseificação de solventes, preparação de suspensões e emulsões, na avaliação não destrutiva de materiais, dentre outras aplicações possíveis. Na medicina é utilizada na análise de imagem e estimulação do calo ósseo [MARTINES et al., 2000]. A sonoquímica também aparece combinada com outras técnicas. A combinação da irradiação ultrassônica e a eletroquímica é conhecida como sonoeletroquímica. Por meio da utilização de métodos de oxidação sonoeletroquímica é possível aumentar tanto a velocidade quanto a eficiência da degradação de corantes têxteis [RADI et al., 2015].

Na década de 1950 os primeiros aparelhos geradores de ondas ultrassônicas foram comercializados. Desde então, deu-se início o estudo dos efeitos destas ondas sonoras sobre os sistemas químicos [BARBOZA; SERRA, 1992]. A Figura 1 mostra dois tipos de aparelhos geradores de ondas ultrassônicas: a “sonda”, muito utilizada em laboratórios de microbiologia para o rompimento de células, e o “banho”, utilizado para limpeza de material. Dependendo da aplicação, a sonda é mais eficiente que o banho já que ela fica em contato direto com o sistema reacional [BARBOZA; SERRA, 1992].

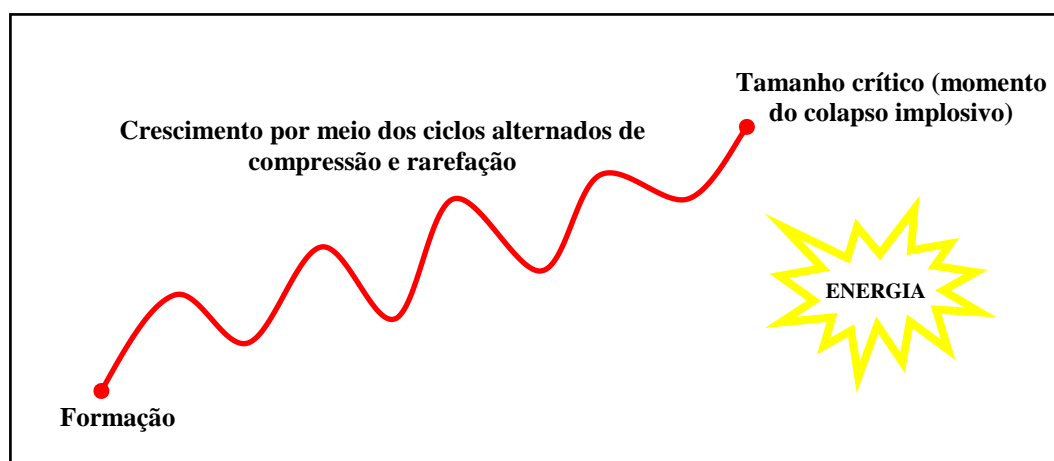
Figura 1. Equipamentos geradores de ondas ultrassônicas: banho (esquerda) e sonda (direita). Fonte: Google imagens.



Após a irradiação do sistema reacional, as ondas ultrassônicas atravessam o meio aquoso e provocam o fenômeno da *cavitação acústica*, que envolve a formação, o crescimento e o colapso implosivo das bolhas no meio [PATIL et al., 2013; DRAWANZ et al., 2014]. O crescimento das bolhas ocorre por meio de ciclos alternados de compressão e expansão (rarefação)(Figura 2), gerando movimentos oscilatórios dos elementos fluidos, responsáveis pela intensa turbulência e micromistura no meio [MARTINES et al., 2000; BHANVASE et al., 2016]. A temperatura no interior das bolhas pode alcançar valores próximos de 5000 K e as pressões são em torno de 500 bar [BHANVASE et al., 2016]. As ondas de choque geradas durante o colapso das bolhas podem carregar as espécies reagentes e fazer com que sofram intercolisões de alta energia que favorecem a ocorrência de reações químicas [BHANVASE et al., 2016].

Durante a expansão, os gases ou vapores adsorvidos no líquido, na interface ou ao redor da bolha, se difundem para o seu interior, resultando na expansão da bolha [MARTINES et al., 2000]. Durante a compressão, os gases ou vapores não retornam completamente ao líquido. Como consequência, a bolha tem seu tamanho aumentado por meio de ciclos periódicos de expansão e compressão [MARTINES et al., 2000]. Quando atinge um tamanho crítico, as bolhas implodem, liberando grandes quantidades de calor em pontos localizados do líquido [MARTINES et al., 2000]. Nos últimos estágios do colapso da bolha, algumas delas podem emitir *flashes* de luz que duram cerca de 100 ps a partir do seu núcleo. Esse fenômeno é conhecido como sonoluminescência (SL) [GIELEN et al., 2016]. A emissão de luz ocorre como consequência da formação de espécies em estado excitado devido à alta temperatura local [MARTINES et al., 2000].

Figura 2. Crescimento das bolhas de cavitação por meio dos ciclos alternados de compressão e expansão. Figura desenhada com base na referência [MARTINES et al., 2000].



Diversos fatores exercem influência no fenômeno da cavitação acústica:

✓ Gás dissolvido

Quantidades inadequadas de gás no meio líquido dificultam o processo de cavitação e conseqüentemente reduzem o rendimento sonoquímico [POKHREL et al., 2016];

✓ Temperatura

Uma menor quantidade de energia é requerida para iniciar o processo de cavitação acústica quando ocorre um aumento de temperatura. No entanto, as pressões e temperaturas máximas obtidas serão menores devido à baixa eficiência do processo de cavitação [CHITARRA, 2013];

✓ Pressão externa aplicada

Quanto maior a pressão externa aplicada, maior será a pressão de rarefação requerida para iniciar a cavitação [CASTRO et al., 2011];

✓ Intensidade ultrassônica

Os efeitos sonoquímicos são aumentados quando a intensidade ultrassônica é aumentada. Como a criação e o colapso das bolhas de cavitação dependem da duração dos ciclos de rarefação, do tempo de colapso, da temperatura e da pressão no momento do colapso da bolha, a energia ultrassônica que um sistema pode aproveitar é limitada [CASTRO et al., 2011];

✓ Frequência

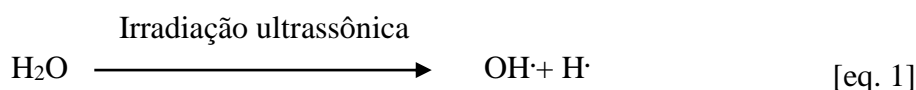
O efeito da frequência se reflete nos ciclos de pressão. Com o aumento da frequência a pressão muda abruptamente, causando alta turbulência no meio líquido. Como consequência, as bolhas colapsam prematuramente, resultando em pobre cavitação [POKHREL et al., 2016]. Portanto, para manter os mesmos efeitos da cavitação em maiores frequências é necessária a aplicação de uma maior potência [CASTRO et al., 2011];

✓ Potência

A potência aplicada deve ser capaz de suprir a pressão necessária para o início do processo de cavitação [POKHREL et al., 2016]. Um aumento drástico de pressão pode, contudo, perturbar a dinâmica das bolhas fazendo com que elas cresçam anormalmente durante a expansão, podendo resultar em pobre cavitação [POKHREL et al., 2016]. A potência aplicada e a frequência sempre devem ser correlacionadas de modo a balancear o crescimento das bolhas [POKHREL et al., 2016].

O emprego do método sonoquímico possibilita a obtenção de materiais com distribuição estreita de tamanho, morfologia controlada e alta pureza, além de promover uma alta velocidade reacional [ZHANG et al., 2014a; ZHANG et al., 2014b]. A aplicação da

irradiação ultrassônica no meio aquoso faz com que as moléculas de água sofram dissociação em radicais $\text{H}\cdot$ e $\text{OH}\cdot$, extremamente reativos, devido ao colapso da bolha. Esses radicais podem difundir-se no meio aquoso e agir como oxidantes [RADI et al., 2015; BHANVASE et al., 2016]. Em virtude disso, a irradiação ultrassônica vem sendo utilizada para a degradação de poluentes orgânicos em água [RADI et al., 2015]. Se não utilizados rapidamente, esses radicais podem recombinar-se, formando H_2O_2 , H_2 ou H_2O [RADI et al., 2015; BHANVASE et al., 2016]. Os processos de dissociação e recombinação são mostrados nas equações abaixo:



2.5 LUMINESCÊNCIA

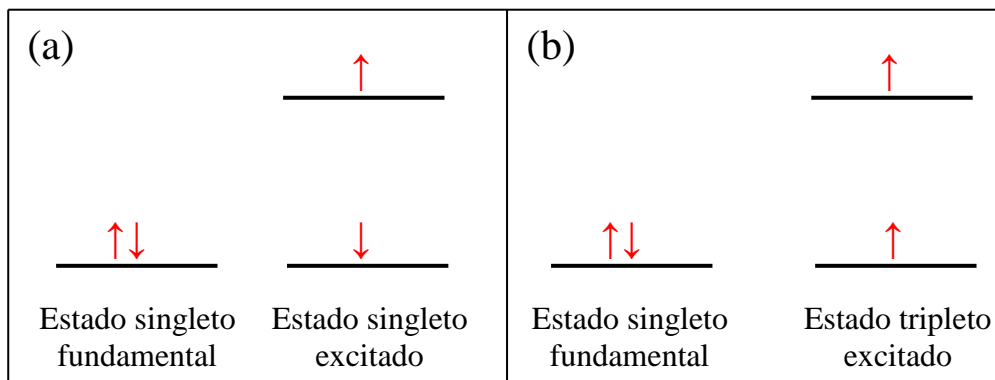
A luminescência é o processo de emissão não térmica de luz visível por uma substância. De um modo geral, os materiais luminescentes emitem luz quando retornam dos estados excitados para os estados de mais baixa energia [RAKOVAN; WAYCHUNAS, 1996; ATKINS et al., 2012a]. Há diversos tipos de luminescência que diferem na fonte de excitação, dentre eles:

- A *quimioluminescência* é a emissão de luz por espécies produzidas em estados energeticamente excitados em uma reação química [ATKINS et al., 2012a];
- A *bioluminescência* é uma forma de quimioluminescência observada em organismos vivos. Esse fenômeno é observado, por exemplo, em vaga-lumes e bactérias [ATKINS et al., 2012a];
- A *triboluminescência* é a emissão de luz resultante de um impacto mecânico em um cristal [ATKINS et al., 2012a];
- Na *catodoluminescência* a fonte de excitação é um feixe de elétrons acelerados [RAKOVAN; WAYCHUNAS, 1996];
- A *eletroluminescência* é a emissão de luz causada por um estímulo elétrico, pela incidência de um feixe de elétrons ou pela aplicação de um campo elétrico intenso [REZENDE et al., 2004];

- Na *ionluminescência* os íons são a fonte excitação [RAKOVAN; WAYCHUNAS, 1996];
- A *roentgenoluminescência* é a emissão de luz observada quando os raios-X são a fonte de excitação [RAKOVAN; WAYCHUNAS, 1996].

A *fotoluminescência* é um tipo particular de luminescência no qual as espécies são excitadas mediante absorção de fótons [SKOOG et al., 2001]. A fotoluminescência é um termo geral que envolve os fenômenos da *fluorescência* e da *fosforescência* [SKOOG et al., 2001](Figura 3). Na fluorescência não há mudança na orientação do spin do elétron excitado e, portanto, não há mudança de multiplicidade. Na fosforescência ocorre mudança de multiplicidade e um estado singleto torna-se um estado tripleto [ATKINS et al., 2012a]. Uma transição singleto/triplete ou tripleto/singlete é muito menos provável que a transição singleto/singlete [SKOOG et al., 2001]. Portanto, a emissão fosforescente dura um tempo maior que a emissão fluorescente, cerca de 10^{-4} s ou mesmo vários segundos, enquanto a fluorescência dura de 10^{-8} a 10^{-5} s [SKOOG et al., 2001; ATKINS et al., 2012a].

Figura 3. Mecanismos da (a) fluorescência e (b) fosforescência. Figura desenhada com base na referência [SKOOG et al., 2001].

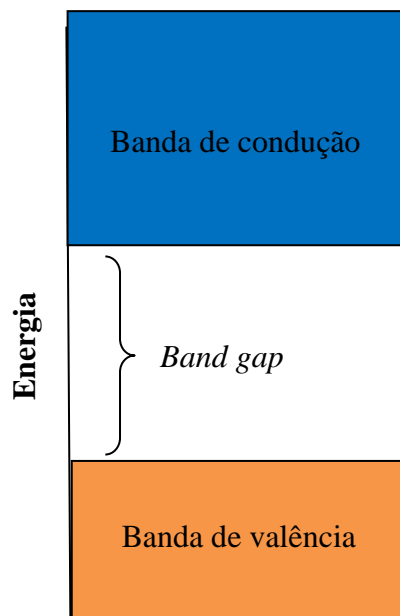


Proveniente da física do estado sólido, a *aproximação da ligação forte* é usada para a descrição da estrutura eletrônica dos sólidos. Segundo essa abordagem, o sólido é tratado como uma única molécula grande e os fundamentos da teoria dos orbitais moleculares são aplicados [ATKINS et al., 2010c]. De maneira semelhante à ocorrida em moléculas simples, a sobreposição dos orbitais atômicos das espécies que formam o sólido leva à formação de um grande número de orbitais moleculares com energias muito próximas [ATKINS et al., 2010c]. Nos sólidos, os orbitais moleculares formam *bandas* praticamente contínuas de níveis de energia separadas por *falhas* (*gaps*) [ATKINS et al., 2010c] (Figura 4). A banda contendo os

elétrons é chamada de *banda de valência* (BV) e a banda vazia, de energia mais alta, é chamada de *banda de condução* (BC) [MIESLLER et al., 2014].

Quando radiação de frequência no mínimo igual à E_{gap}/h - onde E_{gap} é a energia da *band gap* e h a constante de Planck - incide sob um material semiconductor, elétrons da banda de valência são promovidos para a banda de condução e um buraco (vacância de elétrons) é deixado nos níveis de energia mais altos da banda de valência. Essas transições de elétrons entre os estados da banda de valência e os da banda de condução são conhecidas como *transições interbanda*. O estado excitado pode ser imaginado como a existência simultânea de um elétron e um buraco. Esse par elétron-buraco é chamado de *éxciton* e pode mover-se na estrutura cristalina à medida que a excitação salta de íon para íon [ATKINS; PAULA, 2008; ATKINS et al., 2010c; ATKINS et al., 2012a; MIESLLER et al., 2014]. A emissão de fótons ocorre na recombinação de pares elétron-buraco quando o elétron retorna para a banda de valência [REZENDE et al., 2004]. Utiliza-se o termo *radiação de ressonância* quando os elétrons retornam ao estado fundamental e emitem radiação de mesmo comprimento de onda que a radiação absorvida [SKOOG et al., 2001].

Figura 4. Estrutura de bandas de um sólido semiconductor. Figura desenhada com base na referência [ATKINS et al., 2010c].

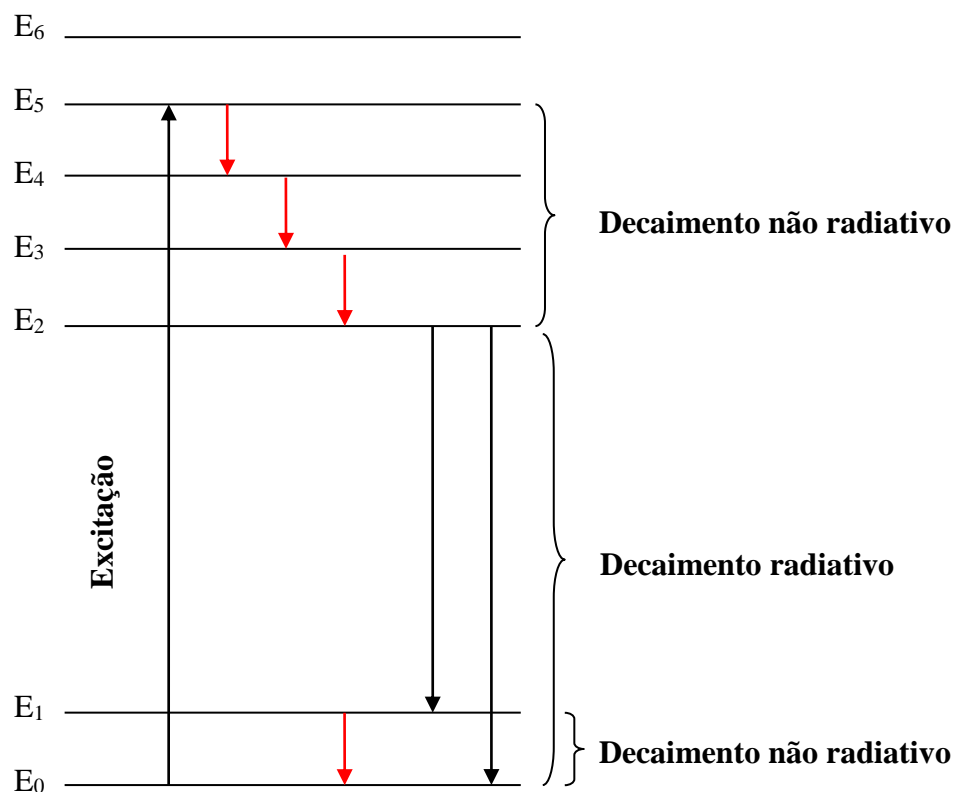


Considere o sistema hipotético mostrado na Figura 5. Na ausência de uma energia de excitação e a baixas temperaturas, somente o estado fundamental, E_0 , está ocupado. Após a excitação, o elétron é promovido para o nível E_5 . É comum a existência de etapas

intermediárias de relaxação não radiativas entre a absorção e a emissão que envolvem a transferência de energia. O elétron no nível E_5 perde energia até alcançar o estado excitado E_2 . Quando o intervalo de energia entre um estado excitado e o mais próximo é pequeno como, por exemplo, entre E_5 e E_4 , o elétron decai não radiativamente pela emissão de *fônons* e a energia é transferida para a estrutura cristalina na forma de calor, o que leva a um aumento nas vibrações atômicas [RAKOVAN; WAYCHUNAS 1996; LUCENA et al., 2004].

A emissão de *fótons*, resultante de um decaimento radiativo, só ocorre quando a diferença de energia para o nível adjacente mais baixo está acima de um valor crítico. O intervalo de energia entre os níveis E_2 e E_1 está acima desse valor e, portanto, o excesso de energia é liberado na forma de radiação eletromagnética. No sistema hipotético apresentado, o estado fundamental E_0 é alcançado pelo decaimento não radiativo a partir do nível E_1 . Como o estado excitado E_2 é de energia mais baixa que o estado excitado E_5 , a radiação emitida tem comprimento de onda maior que a radiação absorvida, já que a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado E_2 é menor [RAKOVAN; WAYCHUNAS, 1996; LUCENA et al., 2004]. O deslocamento em direção a maiores comprimentos de onda é conhecido como *deslocamento Stokes* [SKOOG et al., 2001].

Figura 5. Processos de excitação e emissão para um material hipotético. Figura desenhada com base na referência [LUCENA et al., 2004].



Em relação aos molibdatos, acredita-se que as distorções dos complexos tetraédricos $[\text{MoO}_4^{2-}]$ levam à formação de níveis intermediários de energia dentro da *band gap*, essencialmente compostos pelos orbitais 2p do O (localizados acima da banda de valência) e pelos orbitais 4d do Mo (localizados abaixo da banda de condução) [AMINI et al., 2015]. A existência de estados de energia intermediários pode também estar associada à presença de vacâncias de oxigênio na estrutura [PERERIRA et al., 2017]. Durante o processo de excitação à temperatura ambiente, os elétrons localizados nos níveis intermediários de energia mais baixos são promovidos para níveis intermediários de maior energia [AMINI et al., 2015]. Quando ocorre o retorno dos elétrons aos níveis de mais baixa energia por meio de um processo de decaimento radiativo, energia é liberada na forma de radiação eletromagnética [AMINI et al., 2015].

A absorção e a emissão de radiação eletromagnética nos materiais isolantes ocorrem por meio dos mesmos processos dos semicondutores [REZENDE et al., 2004]. No entanto, os fótons de luz visível não possuem energia suficiente para promover elétrons da banda de valência para a banda de condução, já que o *gap* nos isolantes é muito grande, da ordem de 10 eV [REZENDE et al., 2004]. Esses materiais isolantes são quase transparentes à luz visível [REZENDE et al., 2004].

Experimentos com pontos quânticos - nanopartículas com diâmetros de aproximadamente 10 nm - mostraram que existe uma relação inversa entre o tamanho da partícula e a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução [MIESLLER et al., 2014]. À medida que o tamanho diminui a falha entre as bandas torna-se maior e, conseqüentemente, mais energia é necessária para provocar a excitação e mais energia é emitida quando os elétrons retornam para a banda de valência [MIESLLER et al., 2014]. Assim, por meio de diferentes métodos e condições de síntese, é possível preparar partículas que emitem fótons de frequências específicas [MIESLLER et al., 2014].

Os materiais luminescentes são amplamente aplicados em diversos ramos da ciência. Na indústria eletrônica, por exemplo, eles são muito utilizados nos LEDs (*Light Emitting Diodes* - Diodos Emissores de Luz), são também aplicados na pesquisa médica como biosensores e podem, inclusive, ser utilizados como detectores de cintilação para medir a radiação, já que são ativados por radioatividade [ATKINS et al., 2012a; MIESLLER et al., 2014].

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

- Obtenção da lindgrenita pelos métodos de coprecipitação convencional e coprecipitação assistida pelo tratamento ultrassônico.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência dos tempos de 10, 20 e 30 minutos de irradiação ultrassônica na formação e crescimento das partículas de lindgrenita.
- Propor um possível mecanismo para a formação e crescimento das partículas de lindgrenita;
- Avaliar a influência cooperativa do tempo de irradiação ultrassônica na modulação morfológica, nas características estruturais e ópticas observadas.

4 MATERIAIS E MÉTODO

A síntese das mesoestruturas de $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ pelo método de coprecipitação foi iniciada com a preparação de 50 mL das soluções de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Synth, 99% de pureza) e $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99% de pureza), ambas contendo 4 mmol do respectivo sal, utilizando água deionizada ($\geq 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) como solvente, obtida de um sistema Milli-Q (Millipore Corporation, Billerica, MA, USA). Em seguida, o pH das soluções de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram ajustados para 4 e 8, respectivamente, utilizando soluções de HNO_3 (Merk) e NaOH com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ juntamente com o auxílio de um pHmetro (*Instrutherm*, modelo PH-1900). As soluções foram misturadas à temperatura ambiente ($\approx 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) em um béquer com capacidade de 250 mL, permanecendo por 90 min de reação, resultando em uma suspensão de coloração verde, que foi filtrada, lavada diversas vezes com água deionizada e uma última lavagem com acetona. O precipitado de cor verde foi seco em estufa por 3 horas sob temperatura de $75 \pm 2^\circ\text{C}$.

As sínteses do $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ assistidas por tratamento sonoquímico foram realizadas utilizando um banho ultrassônico da marca Quimis, modelo Q335D com capacidade de 2,8 L e frequência de 40 kHz, seguidas de coprecipitação por repouso da solução. Após o ajuste do pH, as soluções foram submetidas aos tempos de 10, 20 e 30 min de irradiação ultrassônica, seguida de coprecipitação nos tempos de 80 (SQ+CP-10), 70 (SQ+PC-20) e 60 min (SQ+PC-30), respectivamente.

4.1 CARACTERIZAÇÕES

4.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A técnica de difração de raios X, DRX (XRD, *X - ray diffraction*), fornece a maioria dos conhecimentos que temos acerca da estrutura interna dos sólidos [RUSSEL, 1994; ATKINS; JONES, 2012b]. Para que ocorra o fenômeno da difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja aproximadamente igual aos espaçamentos característicos da grade de difração [RUSSEL, 1994; ATKINS; JONES, 2012b]. Como o espaçamento entre as camadas de átomos em um cristal é de cerca de 100 pm, deve-se usar radiação de comprimento de onda na região dos raios X [RUSSEL, 1994; ATKINS; JONES, 2012b].

Quando um feixe de raios X incide sobre a amostra, parte da radiação passa sem sofrer difração e outra parte é absorvida pelos átomos e reemitida em todas as direções. Os ângulos nos quais a energia dos raios X é detectada são aqueles onde os raios difratados estão em fase [RUSSEL, 1994; ATKINS; JONES, 2012b].

Em 1913 William e Lawrence Bragg demonstraram que o ângulo de difração, o comprimento de onda da radiação X e a distância entre camadas de átomos estão relacionados por meio de uma expressão simples, conhecida como *equação de Bragg*:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad [\text{eq. 5}]$$

Nessa equação, n = número inteiro positivo (geralmente igual a 1); λ = comprimento de onda do raio X incidente ; d = distância entre camadas adjacentes de átomos e os ângulos θ são aqueles nos quais ocorre interferência construtiva [RUSSEL, 1994; ATKINS; JONES, 2012b].

Na técnica de difração de pó, a amostra a ser analisa é colocada sobre uma placa plana e exposta a um feixe de raios X monocromático. O padrão de difração é obtido pelo movimento do detector em ângulos diferentes e funciona como uma “impressão digital” da amostra [RUSSEL, 1994; ATKINS; JONES, 2012b]. Dentre as inúmeras aplicações dessa técnica, destacam-se a identificação de materiais desconhecidos, a determinação da pureza da amostra, a determinação e refinamento dos parâmetros de rede, a investigação de diagramas de fase/novos materiais, a determinação estrutural e o refinamento da estrutura, a determinação do tamanho do cristalito/stress dos cristalitos, mudanças de fase/coeficientes de expansão, o grau de cristalinidade, a natureza das fases cristalinas e sua concentração no sólido [LEOFANTI et al., 1997; ATKINS et al., 2010b].

O diâmetro do cristalito, \bar{D}_{hkl} , pode ser estimado a partir dos dados de DRX utilizando-se a metodologia de Debye-Scherrer:

$$\bar{D}_{hkl} = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad [\text{eq. 6}]$$

Nessa equação, o valor 0,89 (constante K) é um fator relacionado à forma esférica dos cristalitos, λ é o comprimento de onda da fonte de raios X e β é a largura da linha de difração observada na metade de sua intensidade máxima [SADEGUI et al., 2016].

A análise por difração de raios X (DRX) foi realizada operando um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) e ajustado para operar com 40 kV e 30 mA. Os padrões de difração foram coletados sob velocidade de varredura de 1° min^{-1} no intervalo 2θ entre 5 a 80° .

4.1.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN E NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IVTF)

As vibrações moleculares são chamadas de modos normais. Somente os modos normais de vibração que correspondem à mudança de dipolo interagem com a radiação infravermelha e, portanto, são observados no espectro de infravermelho. Caso um modo normal de vibração corresponda a uma mudança de polarizabilidade, ou seja, uma mudança na distribuição eletrônica da espécie causada por um campo elétrico aplicado, ele é ativo na espectroscopia Raman [ATKINS et al., 2008; ATKINS et al., 2010b]. Portanto, as espectroscopias infravermelha e Raman geralmente são técnicas complementares, já que um tipo de vibração particular pode ser observada em uma técnica, mas não na outra [ATKINS et al., 2008; ATKINS et al., 2010b].

Dentre diversas outras aplicações, com o uso dessas técnicas espectroscópicas é possível determinar a estrutura mais provável de uma espécie e a identificação de grupos funcionais em sua superfície por meio das bandas de absorção características [LEOFANTI et al., 1997; ATKINS et al., 2008].

Os espectros vibracionais para os modos ativos na espectroscopia Raman foram coletados utilizando um equipamento da marca Bruker, modelo Senterra, acoplado a um microscópio Olympus BX50, com dispositivo de carga acoplada (CCD – *Charge Coupled Device*). A coleta dos dados foi realizada com resolução de $3,5 \text{ cm}^{-1}$ à temperatura ambiente, na faixa de 50 a 1.555 cm^{-1} , utilizando um laser com comprimento de onda de excitação 532,0 nm, potência de saída de 20 mW e tempo de integração de 15 s.

Os espectros na região do infravermelho (IV) foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho da marca BRUKER, modelo VERTEX 70 v, empregando a metodologia da pastilha de KBr, que consiste na homogeneização de uma pequena quantidade de amostra em uma certa quantidade de brometo de potássio, obtendo uma proporção próxima de 1/100 (m/m) de amostra para massa de KBr. Os espectros na região do IV foram coletados usando 32 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} sob módulo de transmitância percentual (T%) no intervalo de $4000 - 300 \text{ cm}^{-1}$.

4.1.3 ESPECTROSCOPIA UV-VIS POR REFLECTÂNCIA DIFUSA

Nos comprimentos de onda de 300 nm ou menos, valores típicos da região ultravioleta do espectro eletromagnético, os fótons incidentes têm energia suficiente para excitar os elétrons a níveis eletrônicos de maior energia e, portanto, alterar a configuração eletrônica de uma molécula [ATKINS et al., 2012c]. A observação da absorção e transmitância da luz visível (Vis) e ultravioleta (UV) é a base da espectroscopia de ultravioleta e visível (UV-Vis), técnica que fornece informações acerca dos níveis eletrônicos, sendo, por isso, algumas vezes chamada de espectroscopia eletrônica [ATKINS et al. 2008; ATKINS et al., 2012c].

Com a espectroscopia UV-Vis é possível investigar as *transições d-d* dos metais de transição, nas quais o elétron é excitado de um orbital *d* de mais baixa energia para outro orbital *d* de mais alta energia, e as *transições de transferência de carga*, nas quais elétrons são transferidos do ligante para o metal ou do metal para o ligante [LEOFANTI et al., 1997; ATKINS et al., 2012c]. Esta última leva a absorções geralmente muito intensas [ATKINS et al., 2012c]. Algumas bandas nos espectros de UV-Vis aparecem devido à presença de *grupos cromóforos* nas espécies [ATKINS et al., 2012c].

A análise espectroscópica é chamada de espectrometria quando a ênfase da análise não é a energia de transição, mas a absorbância da(s) espécie(s) [ATKINS et al., 2008]. A medida do espectro de absorção UV-Vis das espécies em solução permite obter informações acerca da reação de interesse, como sua constante de velocidade e a concentração das espécies presentes [ATKINS et al., 2008].

Os espectros UV-Vis foram coletados usando um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV-2600, sob módulo de refletância difusa. As amostras foram acomodadas em uma célula integradora, usando o sulfato de bário (BaSO_4 , Sigma-Aldrich, pureza > 99%) como padrão analítico. A coleta dos espectros foi realizada com velocidade de 1 nm s^{-1} na faixa de comprimentos de onda de 200 a 800 nm.

4.1.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV

A microscopia eletrônica de varredura é o método de microscopia eletrônica escolhido para a caracterização mais direta dos materiais [ATKINS et al., 2010a]. Utilizando-se microscópios eletrônicos é possível estimar a constituição química do material por meio da espectroscopia de energia dispersiva dos raios X (EDS) característicos de sua composição elementar [ATKINS et al., 2010a].

As micrografias das mesoestruturas de $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ sintetizadas, proporcionaram tanto a análise morfológica quanto as estimativas de tamanho das estruturas obtidas. As micrografias foram coletadas com o auxílio de um Microscópio Eletrônico com Fonte de Elétrons por Emissão de Campo MEV-EC (Quanta FEG 250) operado a 20,00 kV.

4.1.5 TERMOGRAVIMETRIA (TG) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A análise termogravimétrica é muito utilizada no estudo dos processos de decomposição, desidratação, dessorção e oxidação [ATKINS et al., 2010]. Na calorimetria diferencial de varredura (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*), os eventos endotérmicos ou exotérmicos que ocorrem durante o processo de aquecimento da amostra são caracterizados por desvios positivos ou negativos da linha de base do DSC [ATKINS et al., 2010].

A caracterização térmica da lindgrenita foi realizada coletando os dados usando um equipamento da marca *TA instruments*, modelo Q600, utilizando rampa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de gás nitrogênio (N_2) de 50 mLmin⁻¹ no intervalo de 25 a 1000 °C. Para cada análise termogravimétrica utilizou-se aproximadamente 5 mg de amostra, acomodadas em recipientes de platina. Foram obtidos dados pertinentes as curvas termogravimétricas (TG), a derivada da curva termogravimétrica (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

4.1.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

A caracterização por fotoluminescência foi realizada utilizando um *Thermal Jarrel-Ash Monospec 27 monochromator* e um *Hamamatsu R446 photomultiplier*. As mesoestruturas de $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ foram excitadas usando um laser de íon criptônio (*Coherent Innova*) com comprimento de onda de excitação de 350,7 nm e potência de saída mantida a 200 mW. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

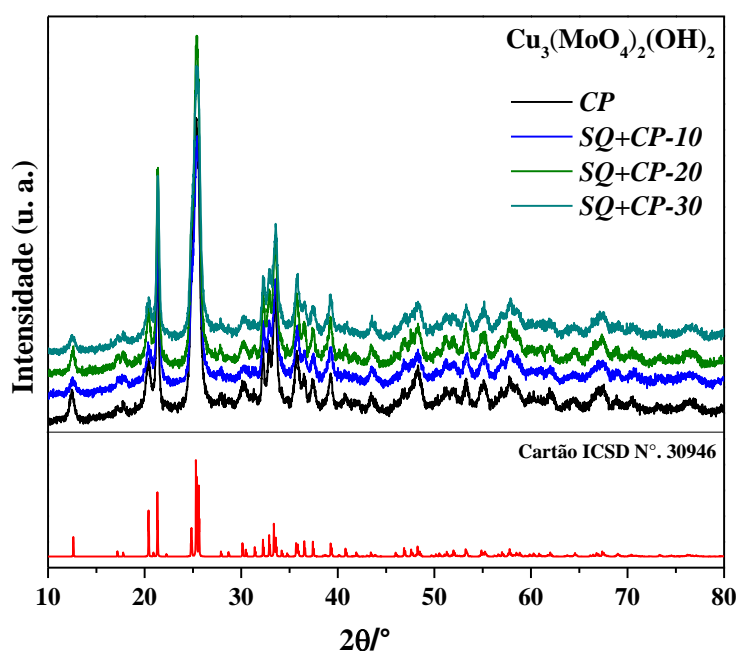
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PADRÕES DE DRX E REFINAMENTO RIETVELD

Os padrões de difração das mesoestruturas de $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ sintetizadas por precipitação química e precipitação assistida por sonicação estão apresentados na Figura 6. Os planos cristalográficos identificados nos ângulos 2θ presentes nos padrões de difração para todas as amostras estão de acordo com as informações cristalográficas contidos no cartão ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) n°. 30946 e literaturas consultadas, como sendo característicos da lindgrenita – $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ – com estrutura monoclinica de grupo espacial $P2_1/n$ com duas fórmulas por célula unitária ($Z = 2$) [XU; XUE, 2007].

A intensidade e perfil dos planos de difração contidos nos padrões de difração evidenciam o ótimo grau de cristalinidade a longo alcance, não havendo indícios da presença de fases secundárias, fração amorfa, resquícios de precursores ou transição de fases resultantes da combinação dos métodos ou acréscimo do tempo de tratamento ultrassônico.

Figura 6. Padrões de difração das mesoestruturas de lindgrenita obtidas por coprecipitação, CP (0 min) e coprecipitação assistida por sonicação nos tempos de 10 min (SQ+CP-10), 20 min (SQ+CP-20) e 30 min (SQ+CP-30) a temperatura ambiente.



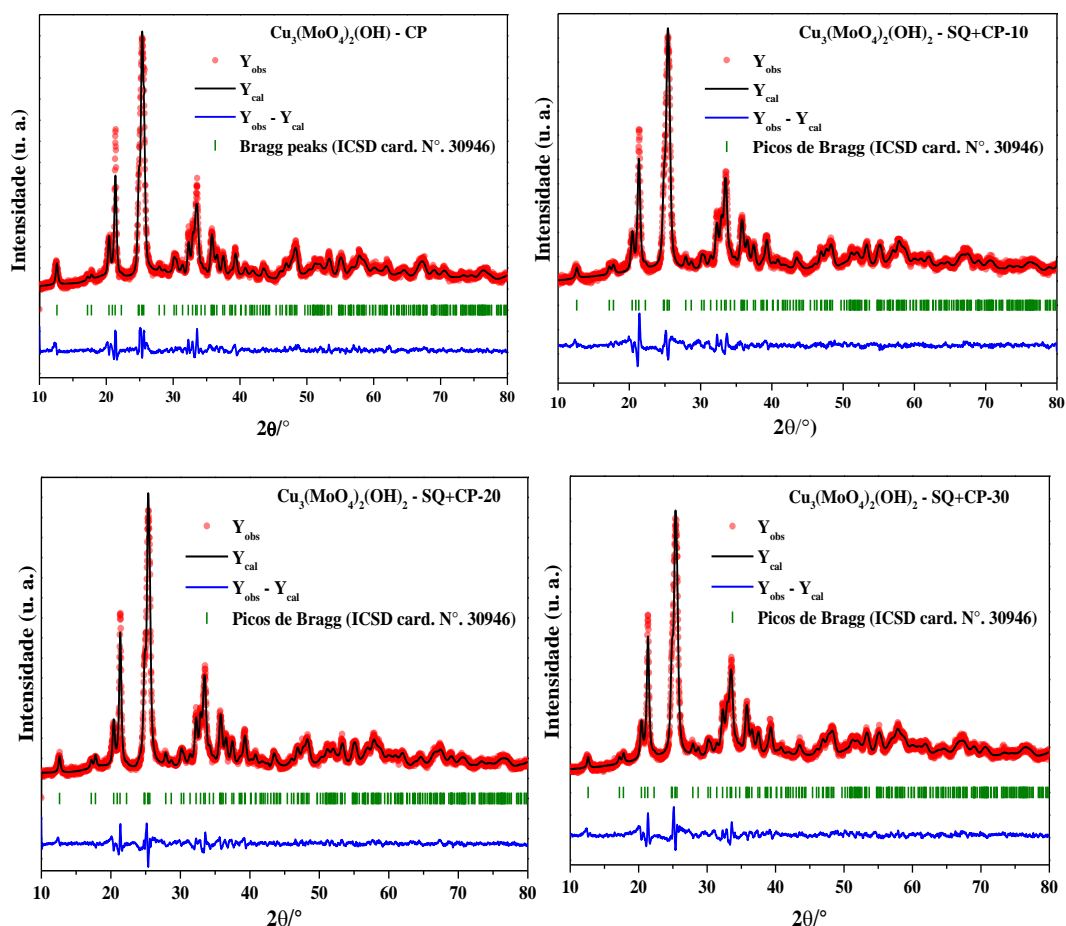
A estrutura da lindgrenita é discutida nos trabalhos reportados por Xue Xue (2007) e Bao et al. (2006). Segundo os referidos autores, cada íon Cu^{2+} está coordenado a duas OH^- e a quatro O^{2-} em um arranjo octaédrico $\text{CuO}_4(\text{OH})_2$. Devido à configuração d^9 do Cu^{2+} , o octaedro sofre o *efeito de Jahn-Teller*, passando a apresentar distorções. Os octaedros ligam-se entre si formando fitas que são unidas (*cross-linked*) pelos tetraedros MoO_4 [FROST et al., 2004; BAO et al., 2006; XU; XUE, 2007]. A distância média da ligação Mo–O é 1,75 Å e as distâncias das ligações Cu–O no octaedro são de 2,43 Å (duas ligações) e 1,96 Å (4 ligações). Cada tetraedro liga três fitas de octaedros e a quarta ligação ocorre ao longo das fitas [FROST et al., 2004; BAO et al., 2006; XU; XUE, 2007]. As ligações na estrutura cristalina da lindgrenita formam-se em etapas ou estágios reacionais diferentes. As ligações de hidrogênio formam-se no final do processo de cristalização da lindgrenita. As ligações Cu–O formam-se durante a cristalização e as ligações Mo–O antes da cristalização [XU; XUE, 2007].

O refinamento estrutural das mesoestruturas de lindgrenita foi realizado utilizando o método de Rietveld. No presente trabalho, utilizou-se o software de disponibilidade gratuita *Fullprof* [MI et al., 2015], versão junho de 2017, utilizando a função Pseudo-Voigt no ajuste do perfil e intensidade dos planos de difração e a função polinomial de ordem seis no ajuste do *background*. Os parâmetros refinados foram as coordenadas atômicas (x , y e z), os parâmetros de rede (a , b e c) e o fator ocupacional (O_{cc}). [CAVALCANTE et al., 2012]. Na Figura 7(a-d) estão apresentados graficamente os perfis dos padrões de difração refinados pelo método de Rietveld para as mesoestruturas de lindgrenita.

O ajuste estatístico para o refinamento estrutural foi realizado utilizando as informações cristalográficas contidas no cartão ICSD N°. 30946. Os dados contidos neste cartão foram computados como arquivo *input*, ou seja, informações teóricas de entrada para o software, resultando por fim, na indexação e ajuste dos parâmetros refinados. O resultado do refinamento estrutural pelo método de Rietveld confirmou a obtenção do mineral lindgrenita com estrutura monoclinica e grupo espacial $P2_1/n$ com elevado grau de pureza para todas as amostras sintetizadas.

Embora o ajuste realizado pelo refinamento estrutural esteja em ótima concordância, como pode ser verificado pela linha residual, nota-se que os picos identificados nos ângulos 2θ aproximadamente iguais a 21,3° e 25,3°, apresentaram uma quantidade significativa de resíduo em todas as amostras de lindgrenita sintetizadas. Os referidos ângulos encontram-se associados com os planos cristalográficos ($\bar{1}01$) e (130) respectivamente.

Figura 7. Refinamento Rietveld para as mesoestruturas de lindgrenita obtidas por coprecipitação (a) e coprecipitação assistida por tratamento ultrassônico nos tempos de 10 (b), 20 (c) e 30 min (d) a temperatura ambiente.



Na Tabela 1 estão apresentadas as informações cristalográficas obtidas a partir do arquivo *output* gerado pelo *software* após a conclusão do refinamento estrutural. Nota-se que os valores das coordenadas atômicas para os átomos de oxigênio foram os que mais sofreram modificações com o aumento gradual do tempo de irradiação ultrassônica empregado na obtenção das mesoestruturas de lindgrenita. O efeito é devido à presença de defeitos cristalinos, deformações dos *clusters*, microdeformação e vacâncias de átomos de oxigênio, em virtude, principalmente, das metodologias de síntese empregadas [ROCA et al., 2015]. Os resultados obtidos para o refinamento encontram-se dentro dos considerados de qualidade e confiáveis, uma vez que os valores de *qui-quadrado*, χ^2 , (Ver Tabela 1) apresentaram-se próximos do valor numérico 2.

O tamanho médio das nanopartículas de lindgrenita foi estimado utilizando a metodologia descrita por Debye-Scherrer [eq. 6] [PANG et al., 2012]. Nessa equação, λ é o

comprimento de onda da radiação utilizada na coleta dos padrões de difração. No presente estudo, utilizou-se a radiação do cobre (Cu-K α = 0,15418 nm).

$$\bar{D}_{hkl} = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad [\text{eq. 6}]$$

O termo β corresponde à largura a meia altura dos picos de difração para cada plano hkl. No entanto, esse termo foi corrigido utilizando a [eq. 7], pela subtração da largura a meia altura instrumental (β_{ins}) da largura a meia altura experimental (β_{exp}) [AKL; HASSANIEN, 2015]. Na obtenção da largura a meia altura instrumental foi utilizado o refinamento Rietveld do padrão de difração do silício puro.

$$\beta = (\beta_{exp}^2 - \beta_{ins}^2)^{1/2} \quad [\text{eq. 7}]$$

Tabela 1. Resultados do refinamento estrutural pelo método de Rietveld das amostras obtidas em diferentes condições de síntese.

Método	Átomo	Wyckoff	Sitio	Coordenadas atômicas			O _{cc}
				x	y	z	
CP	Cu1	2	2a	0	0	0	0,64582
	Cu2	2	4e	0,87118	0,09257	0,48621	1,19417
	Mo1	6	4e	0,47131	0,15195	0,88660	1,04152
	O1	-2	4e	0,94506	0,22454	0,41000	1,71580
	O2	-2	4e	0,60431	0,11220	0,08754	1,41378
	O3	-2	4e	0,52091	0,11407	0,58694	1,61963
	O4	-2	4e	0,29330	0,15722	0,89672	1,82652
	O5	-2	4e	0,10772	0,01696	0,34232	2,07443
	H1	1	4e	1,03068	0,04704	0,00208	1,00000

Parâmetros R refinados: R_p = 20,4%, R_{wp} = 19,6%, Re = 12,4% e $\chi^2 = 2,492$.

Método	Átomo	Wyckoff	Sitio	Coordenadas atômicas			O _{cc}
				x	y	z	
SQ+CP-10	Cu1	2	2a	0	0	0	0,51033
	Cu2	2	4e	0,87917	0,09591	0,48502	0,99134
	Mo1	6	4e	0,45255	0,15612	0,88729	0,98511
	O1	-2	4e	0,96678	0,24025	0,39985	1,03085
	O2	-2	4e	0,64032	0,12285	0,10092	0,96208
	O3	-2	4e	0,51485	0,11390	0,54455	0,99354
	O4	-2	4e	0,14366	0,12560	0,94143	0,97482
	O5	-2	4e	0,11108	0,02037	0,36091	1,00694
	H1	1	4e	3,22853	0,52536	0,17478	1,07695

Parâmetros R refinados: R_p = 17,8%, R_{wp} = 18,2%, Re = 12,5% e $\chi^2 = 2,123$.

Método	Átomo	Wyckoff	Sitio	Coordenadas atômicas			O _{cc}
				x	y	z	
SQ+CP-20	Cu1	2	2a	0	0	0	0,54467
	Cu2	2	4e	0,87267	0,09667	0,47923	1,05440
	Mo1	6	4e	0,45561	0,15728	0,89069	1,05323
	O1	-2	4e	0,95867	0,23871	0,43254	0,96213
	O2	-2	4e	0,64095	0,11779	0,10358	0,87728
	O3	-2	4e	0,53408	0,12869	0,58154	0,86459
	O4	-2	4e	0,16288	0,11381	0,88558	0,98972
	O5	-2	4e	0,13983	0,01939	0,37624	1,31223
	H1	1	4e	0,47756	0,34996	0,70616	0,78311

Parâmetros R refinados: R_p = 15,6, R_{wp} = 15,7%, Re = 11,1% e $\chi^2 = 1,890$.

Método	Átomo	Wyckoff	Sitio	Coordenadas atômicas			O _{cc}
				x	y	z	
SQ+CP-30	Cu1	2	2a	0	0	0	0,53067
	Cu2	2	4e	0,87424	0,09625	0,48666	1,03034
	Mo1	6	4e	0,45283	0,15446	0,88529	0,97197
	O1	-2	4e	0,97534	0,24313	0,40667	1,30531
	O2	-2	4e	0,62058	0,11857	0,10831	1,17905
	O3	-2	4e	0,52904	0,11210	0,57270	0,92866
	O4	-2	4e	0,16692	0,12710	0,91783	0,94939
	O5	-2	4e	0,11556	0,02290	0,36409	1,22859
	H1	1	4e	0,76447	0,03467	0,91935	0,10000

Parâmetros R refinados: R_p = 17,4%, R_{wp} = 17,3%, Re = 12,0% e $\chi^2 = 2,067$.

A Tabela 2 resume os valores dos parâmetros de rede, do volume de célula unitária, do tamanho médio das nanopartículas e outros parâmetros pertinentes às mesoestruturas de lindgrenita obtidas experimentalmente no presente estudo. Nota-se que o tempo de irradiação ultrassônica empregado nas sínteses teve influência no tamanho dos parâmetros de rede, no volume da célula unitária e no tamanho médio dos cristalitos. Observou-se que houve uma diminuição do tamanho dos nanocristais com o aumento do tempo de irradiação ultrassônica, uma vez que o tamanho médio dos cristalitos diminuiu na ordem de 14,310, 14,167 e 12,273 nm, para os tempos de síntese de 10, 20 e 30 minutos, respectivamente.

Tabela 2. Valores dos parâmetros de rede, volume de célula unitária, tamanho médio das nanopartículas e outros parâmetros pertinentes às mesoestruturas de lindgrenita obtidas experimentalmente.

Identificação	\bar{D}_{hkl} (nm)	T (°C)	t (min)	Parâmetros de rede (Å)			V(Å ³)
				a	b	c	
CP	13,551	25	0	5,383(5)	14,042(4)	5,602(9)	418,91(22)
SQ+CP-10	14,310	25	10	5,395(1)	14,011(1)	5,607(7)	419,29(66)
SQ+CP-20	14,167	25	20	5,390(7)	14,021(5)	5,608(9)	419,39(76)
SQ+CP-30	12,273	25	30	5,389(2)	14,020(9)	5,605(3)	418,96(65)
ICSD	-	-	-	5,394(1)	14,023(3)	5,608(1)	419,53(14)

5.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN E NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO – IVTF

5.2.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma ferramenta muito utilizada para verificar a ordem e a desordem a longo e a curto alcance na rede cristalina. No espectro Raman de cristais desordenados é observado o alargamento das linhas Raman, o deslocamento de picos proporcional à concentração dos elementos constituintes, o aparecimento de bandas largas refletindo a densidade de estados de fônons, o desdobramento de picos envolvendo diferentes elementos que compartilham os mesmos sítios na rede e a ativação de fônons Raman proibidos [MARQUES et al., 2011].

Na Figura 8 estão apresentados os espectros Raman experimentais das mesoestruturas de lindgrenita obtidas por precipitação química e precipitação química assistida por sonicação nos tempos de 10, 20 e 30 min. Os modos ativos na espectroscopia Raman dos molibdatos são

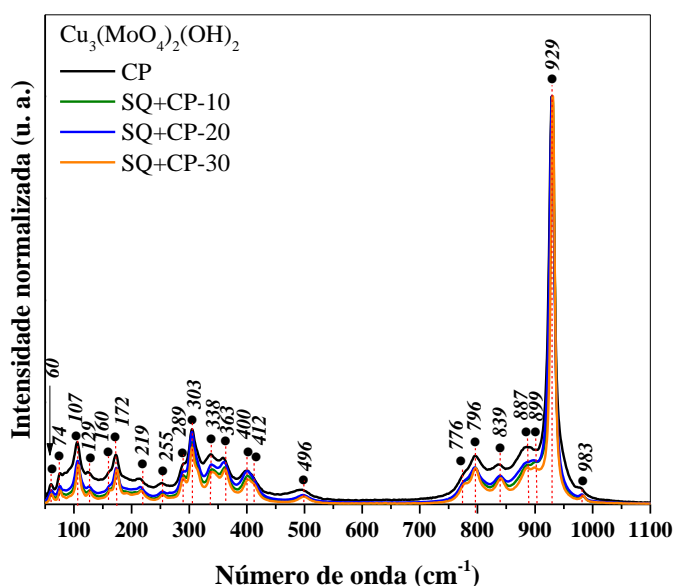
classificados em dois tipos: os *modos internos* e os *modos externos* ou *fônons da rede*. Os modos internos são causados pelas vibrações dentro do grupo iônico tetraédrico $[\text{MoO}_4^{2-}]$ com um centro de massa imóvel. O segundo tipo é a vibração da rede e resulta da movimentação dos *clusters* $[\text{CuO}_8]$ e da unidade molecular rígida dos grupos $[\text{MoO}_4^{2-}]$ com simetria T_d no espaço livre [PHURUANGRAT et al., 2009; MARQUES et al., 2011].

De acordo com Frost et al. (2004) a banda intensa observada em torno de 929 cm^{-1} é assinalada ao modo de estiramento ν_1 , associado ao estiramento simétrico das ligações $[\leftarrow\text{O}-\text{Mo}-\text{O}\rightarrow]$ presentes nos clusters $[\text{MoO}_4]$ de simetria tetraédrica. Nesta mesma região do espectro (750 a 1000 cm^{-1}), encontram-se modos ativos associados aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações O-Mo-O.

A banda de baixa intensidade em 887 cm^{-1} é atribuída à vibração $\nu_1(\text{B}_u)$. Essa banda deveria ser inativa no espectro Raman. No entanto, a tensão no cristal pode ter causado a sua ativação [FROST et al., 2004]. As duas bandas em torno de 796 e 776 cm^{-1} são interpretadas como modos A_g simétricos e antissimétricos, respectivamente [FROST et al., 2004].

A região limitada entre 300 a 500 cm^{-1} também apresenta modos ativos na espectroscopia Raman relacionados às vibrações das ligações O-Mo-O. As bandas em 400 e 496 cm^{-1} são referentes às vibrações associadas com o modo A_u [FROST et al., 2004]. As bandas em 338 e 363 cm^{-1} são interpretadas como modos ν_2 com 338 cm^{-1} associada ao modo A_g e 363 cm^{-1} associada ao modo B_g [FROST et al., 2004]. As bandas entre 60 cm^{-1} e 219 cm^{-1} são interpretadas como modos de rede e modos de estiramento Cu-O e Mo-O [FROST et al., 2004].

Figura 8. Espectros Raman experimentais das mesoestruturas de lindgrenita.



Frost e colaboradores (2004) analisaram uma série de minerais contendo ânions molibdato - koechlinita, iriginita e lindgrenita - por espectroscopia Raman. As amostras de lindgrenita utilizadas foram obtidas do *South Australian Museum* e da *The Mineral Research Company*. As amostras intituladas G16506 e M21019 são originárias respectivamente da Pinal Co. Arizona, USA e Broken Hill, NSW, Austrália. Com base no referido estudo, identificou-se os modos Raman ativos nos espectros obtidos experimentalmente para as mesoestruturas de lindgrenita sintetizada por precipitação química e precipitação química assistida por sonicação durante 10, 20 e 30 min.

A Tabela 3 relaciona os números de onda dos picos Raman observados nesse trabalho e os relatados no artigo produzido por Frost et al. (2004). Nota-se que a posição dos picos identificados nos espectros Raman experimentais, encontram-se em concordância com os reportados pela literatura consultada, havendo poucos deslocamentos para a maioria dos modos identificados. Segundo Ansari e Alam (2015), os deslocamentos, as mudanças nas formas e nas intensidades das bandas podem ser devido às modificações estruturais induzidas por diferentes métodos de síntese, como a distorção dos grupos $[\text{MoO}_4^{2-}]$, as variações nos ângulos e nos comprimentos de ligação, o grau de interação entre as ligações O–Mo–O e/ou quebra de simetria induzida pela ordem-desordem estrutural na rede.

Tabela 3. Posições dos picos Raman observados nesse trabalho e no artigo publicado por Frost et al. (2004) (número de onda, cm^{-1}).

Observados nesse trabalho	G16506	M21019	MinResCo
983	982		987
929	929	932	933
899	883	887	902
887			886
839	837	839	839
796	795	798	798
776	772	775	
496			
412	493	496	500
400	398	399	412
363	354	342	400
	335	335	361
338			339
303	300	313	313
289	284	302	303
		287	287
255		251	253
219	210	217	215
	198	190	205
	188		
172	167	171	172
160	155	158	159
	139	123	142
129	120		126
107			
74			
60			

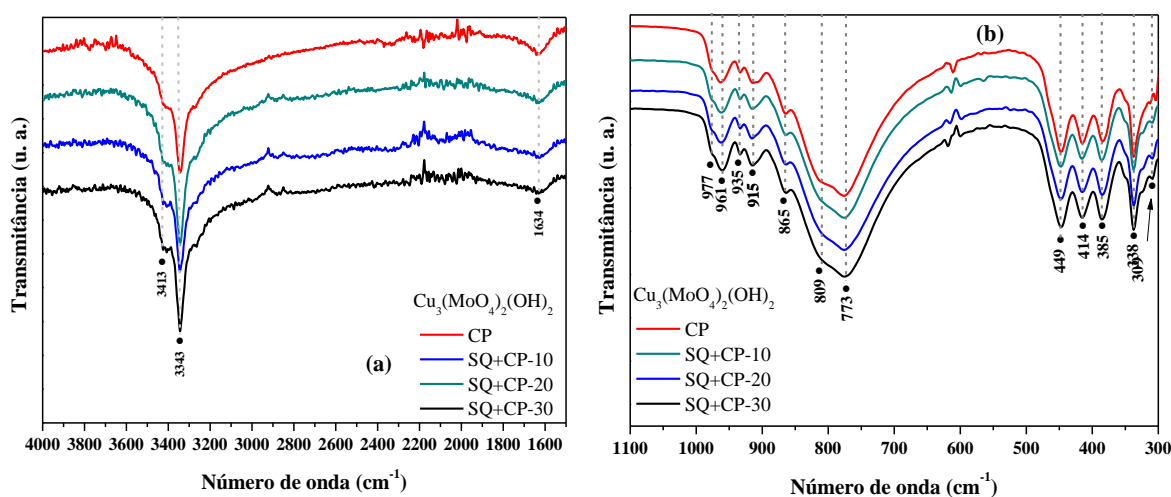
5.2.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO – IVTF

Os espectros vibracionais experimentais na região do infravermelho das mesoestruturas de lindgrenita estão mostrados em partes na Figura 9 (a-b). As bandas de baixa intensidade em 1634 e 3343 cm^{-1} (Figura 9(a)) estão associadas com as vibrações do O–H e H–OH (ligação de hidrogênio), respectivamente. Nota-se que essas duas referidas bandas não são intensas e largas como descrito por Shahri et al. (2014). Além disso, não foram observadas bandas relacionadas às vibrações das ligações C–C, C–H ou C=O presentes nas

moléculas de acetona, utilizada para a lavagem das amostras. A ausência destas bandas confirma a eficiência da temperatura e do tempo de secagem utilizados na lavagem das mesoestruturas de lindgrenita.

De acordo com Swain et al. (2017), as bandas localizadas entre 809 e 977 cm^{-1} , evidenciadas na Figura 9(b), correspondem aos modos vibracionais do grupo MoO_4^{2-} . A banda em 961 cm^{-1} é atribuída ao modo $\nu_1\text{MoO}_4^{2-}$ ($\text{Mo}=\text{O}$) e as bandas localizadas em 915 ($\text{Mo}=\text{O}$), 865 e 809 cm^{-1} correspondem ao modo $\nu_3\text{MoO}_4^{2-}$ [SWAIN et al., 2017].

Figura 9. Espectros de IVTF das mesoestruturas de lindgrenita no intervalo de (a) 1600 a 4000 cm^{-1} e (b) 300 a 1100 cm^{-1} .



As três bandas que aparecem em 449, 414 e 385 cm^{-1} (Figura 9(b)) são características das vibrações da ligação $\text{Cu}-\text{O}$. Essa atribuição foi feita com base no espectro de IV apresentado por Ghotbi e Rahmati (2015). Os autores observaram três bandas intensas bem semelhantes ao perfil observado nesse trabalho. No entanto, a faixa na qual as bandas apareceram é de 440 a 600 cm^{-1} . Swain et al. (2017) reporta a existência de uma banda em torno de 450 cm^{-1} como sendo referente a vibração da ligação $\text{Cu}-\text{OH}$, o que está de acordo com o trabalho anteriormente citado. A banda identificada nos espectros IV de todas as mesoestruturas de lindgrenita sintetizadas no número de onda 338 cm^{-1} , pode estar relacionada com as vibrações internas dos grupos MoO_4^{2-} [SWAIN et al., 2017].

5.3 ESPECTROSCOPIA UV-VIS POR REFLECTÂNCIA DIFUSA

A caracterização óptica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) foi realizada utilizando a espectroscopia UV-Vis, sob módulo de reflectância difusa, coletando os espectros da reflectância percentual (%R) em função do comprimento de onda, λ .

Os espectros coletados foram utilizados na obtenção do *band gap* (E_{gap}) óptico das mesoestruturas de lindgrenita empregando o modelo proposto por Kubelka e Munk-Aussing [CAVALCANTE et al., 2012; ROCA et al., 2015]. A metodologia consiste inicialmente na conversão dos valores de comprimento de onda em energia do fóton (E_{fot}), usando a equação de Max Planck, mostrada na [eq. 8].

$$E_{fot} = \frac{hc}{\lambda} \quad [\text{eq. 8}]$$

Nessa equação, h é a constante de Planck ($h=4,135 \times 10^{-15}$ eVs) e c , a velocidade da luz no vácuo ($c \cong 2,99 \times 10^8$ ms⁻¹).

Quando um semiconductor é submetido à absorção do fóton de energia variando o comprimento de onda da radiação, nota-se que as transições eletrônicas sofridas pelos elétrons presentes na banda de valência (BV), local com maior densidade de elétrons, para a banda de condução (BC), região com menor densidade de elétrons, é proporcionada quando a energia entre estas duas regiões for menor ou igual à energia absorvida, ou seja, $h\nu \geq E_{gap}$ [NOGUEIRA; JARDIN, 1998]. A natureza da transição eletrônica que leva o elétron a saltar da BV para a BC pode obedecer a um dos quatro tipos fundamentais de transições eletrônicas, são esses: transição permitida direta ($n = 1/2$), permitida indireta ($n = 2$), proibida direta ($n = 3/2$) e proibida indireta ($n = 3$) [ZHANG et al., 2014b].

Na obtenção dos valores da E_{gap} experimentais para as mesoestruturas de lindgrenita foi utilizada a equação de Kubelka-Munk [eq. 9]. Nessa equação, α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência, A é uma constante de proporcionalidade e E_{gap} é a energia da *band gap* [CAVALCANTE et al., 2012; CHEN et al.; GE et al., 2012; ZHANG et al., 2014b].

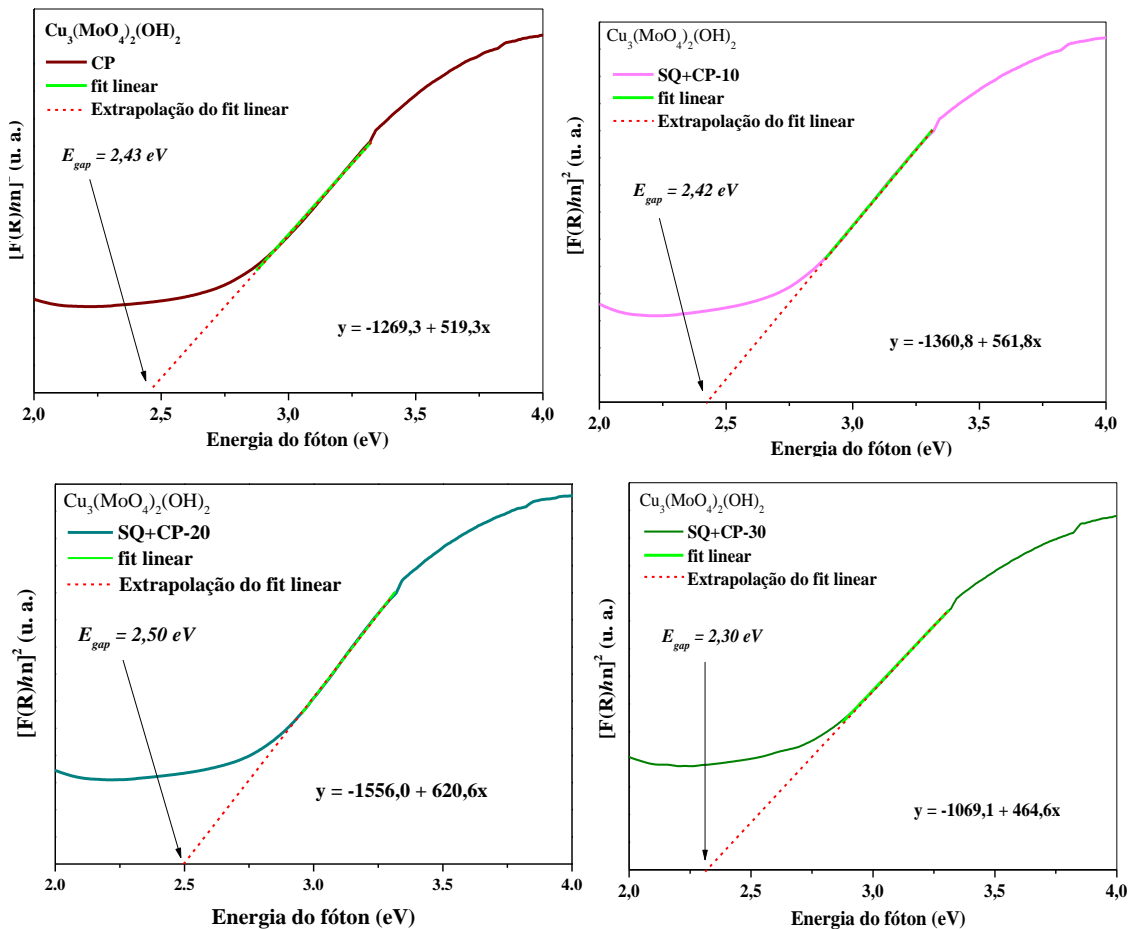
A literatura reporta as transições eletrônicas para grande parte dos molibdatos como sendo do tipo permitida direta, ou seja, $n = 1/2$ [ZHANG et al., 2014b]. Assim, os valores de E_{gap} foram obtidos ao plotar os valores de $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia do fóton, extrapolando

em seguida a seção reta da curva parabolóide gerada e verificando o valor correspondente no eixo das abscissas [ZHANG et al., 2014b].

$$\alpha hv = A(hv - E_{gap})^n \quad [\text{eq. 9}]$$

Na Figura 10 estão dispostos em partes os gráficos dos *plots* para a obtenção dos valores de E_{gap} experimentais das mesoestruturas de lindgrenita. Os valores obtidos para o E_{gap} dos materiais encontram-se na faixa de 2,3 a 2,5 eV, como mostrado na Tabela 4.

Figura 10. Espectros UV-Vis por reflectância difusa experimental das mesoestruturas de lindgrenita sintetizadas no presente estudo.



Diversos fatores são responsáveis por modificações na E_{gap} . Resultados experimentais indicam que os valores da *band gap* do CuO e do Cu₂O dependem tanto do tamanho do cristalito quanto da espessura do filme fino que, por sua vez, dependem do método de síntese empregado [CHEN et al., 2018]. Sugere-se que as diferenças observadas nos valores de E_{gap}

obtidos para as mesoestruturas encontrem-se associados com a existência de defeitos cristalinos, densidade de vacâncias de átomos de oxigênio (V_o^x), morfologia e tamanho das estruturas, além das deformações das ligações presentes nos *clusters* [ROCA et al., 2015; CHEN et al., 2018]. Essas modificações devem-se, principalmente, às diferentes condições de síntese empregadas.

Os óxidos metálicos são frequentemente utilizados como fotocatalisadores devido à sua eficiente absorção óptica [BAZARGANIPOUR, 2016]. Após o processo de absorção de fótons, o par elétron-buraco formado pode migrar para a superfície do catalisador ou recombinar-se internamente [NOGUEIRA, 2014]. No primeiro caso, pode ocorrer uma recombinação externa ou os portadores de carga fotogerados podem participar de reações de oxirredução com a H_2O , O_2 , CO_2 ou com compostos orgânicos adsorvidos em sua superfície [NOGUEIRA, 2014]. O fator principal para a redução da eficiência fotocatalítica é a alta taxa de recombinação entre os elétrons e os buracos fotogerados [JUNPLOY et al., 2014]. Variações nos valores da *band gap* podem exercer influência em tais processos de recombinação [NOGUEIRA, 2014].

Com base na faixa de valores da *band gap* calculadas para as amostras sintetizadas, sugere-se que esses materiais sejam sensíveis a luz visível e, portanto, apresentam uma possível fotoatividade nessa faixa do espectro [NOGUEIRA, 2014]. No entanto, outros fatores como área superficial, tamanho e porosidade, também são importantes para a avaliação da eficiência do fotocatalisador [JUNPLOY et al., 2014].

Tabela 4. Valores da E_{gap} das mesoestruturas de lindgrenita obtidas em diferentes condições de síntese.

Molibdato	$E_{gap}(eV)$
$Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ (CP)	2,43
$Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2(SQ+CP-10)$	2,42
$Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2(SQ+CP-20)$	2,50
$Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2(SQ+CP-30)$	2,30

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

Os trabalhos de Xue Xue (2007) e Swain et al. (2017) ilustram bem o efeito das condições de síntese na morfologia da lindgrenita. No trabalho de Xu e Xue (2007) a morfologia geral das amostras foi de microesferas ou “dentes de leão” com tamanho médio de

55 μm e com uma cavidade oca. Tais microesferas são constituídas de fitas de cristais alinhadas perpendicularmente à superfície das esferas e que apontam na direção de um centro comum. Foi observado também que a superfície interior das microesferas é mais compacta que a superfície exterior. Swain et al. (2017) reportaram a obtenção de mesoestruturas com formato de flores com dimensões de aproximadamente 10 μm , compostas por nanofolhas com espessura de cerca de 20 nm.

Na Figura 11 estão dispostas em partes as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG (*Field Emission Gun*)) para as mesoestruturas de lindgrenita obtidas por coprecipitação (CP) e precipitação assistida por sonicação durante 10 min, 20 min e 30 min e a constituição química elementar obtida por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS). As mesoestruturas obtidas por coprecipitação (Figura 11(a-b)) consistem de aglomerados compostos por microplacas com formato irregular, padrão não homogêneo e pouca dispersividade. Porém, quando aplicado o tempo de 10 min de irradiação ultrassônica ao meio reacional, houve a obtenção de mesoestruturas de lindgrenita com formato de “ouriço-do-mar” (Figura 11(d-e)), resultante da organização de micro e nanoplacas, partindo de um ponto comum. Houve, também, um padrão regular de obtenção das mesoestruturas não evidenciando outras morfologias. No entanto, quando se elevou o tempo de irradiação ultrassônica para 20 min (Figura 11(g-h)) notou-se a modificação da morfologia das mesoestruturas, obtendo-se esferas deformadas compostas por microplacas com distribuição heterogênea de tamanho e formato. Já para as mesoestruturas obtidas no tempo de 30 min de irradiação ultrassônica (Figura 11(j-k)), observaram-se aglomerados condensados bastante densos de microplacas. Não houve um padrão regular de morfologia e tamanho dos aglomerados.

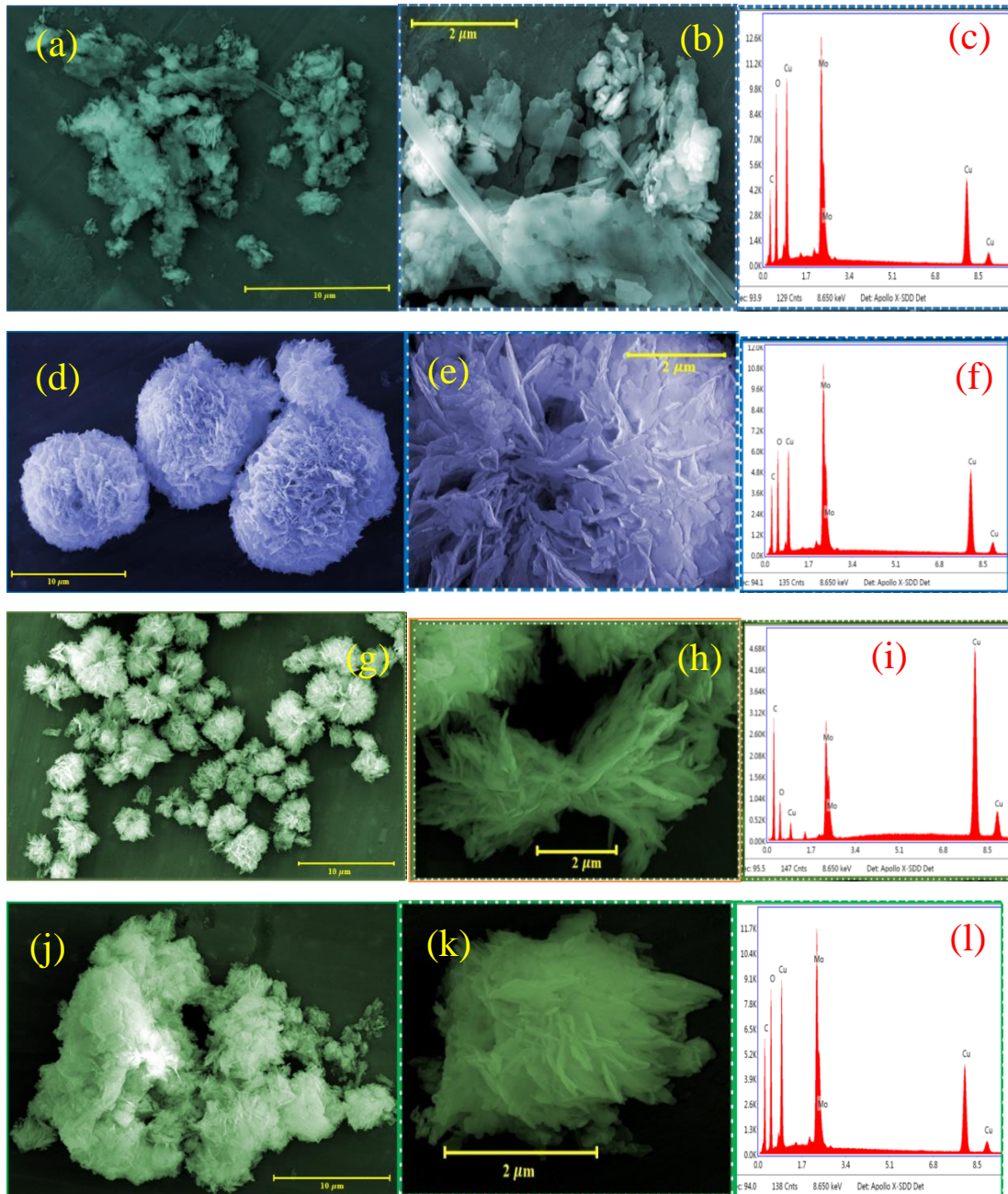
A literatura traz resultados semelhantes aos observados nesse trabalho. Zhang e colaboradores (2014b) utilizaram a síntese sonoquímica para a obtenção do SrMoO_4 em diferentes tempos de irradiação ultrassônica. Sem a influência do ultrassom o produto obtido não apresentou uma morfologia bem definida. No entanto, após cerca de 20 min de processamento ultrassônico, as microesferas tornaram-se o produto predominante.

Embora o processo real de formação das mesoestruturas ainda não esteja totalmente esclarecido, acredita-se que as ondas ultrassônicas exerçam forte influência cooperativa na modulação morfológica das referidas estruturas. As ondas de choque formadas durante a cavitação acústica induzem colisões intrapartículas de alta velocidade, provocando defeitos na superfície dos cristais obtidos [ZHANG et al., 2014b]. A frequência do banho ultrassônico (\cong 40 kHz) utilizado no presente estudo encontra-se no intervalo de baixa frequência (20-100

kHz), considerado adequado para a ocorrência da cavitação acústica [CASTRO et al., 2011; PATIL et al., 2013]. Em virtude disso, acredita-se que as ondas ultrassônicas contribuíram significativamente para a modulação morfológica das estruturas obtidas e, conseqüentemente, nas características estruturais e ópticas dos materiais sintetizados. Outro fator extremamente importante a ser considerado tanto na aplicação do método de coprecipitação convencional quanto na coprecipitação assistida pelo tratamento ultrassônico é o envelhecimento dos precipitados. O *envelhecimento* ou *digestão do precipitado* é o conjunto de transformações irreversíveis que ocorrem no precipitado quando ele é deixado em repouso na água-mãe [BACCAN et al., 1979]. Durante o repouso podem ocorrer o *amadurecimento de Ostwald* e o *amadurecimento interno de Ostwald* [BACCAN et al., 1979]. No *amadurecimento de Ostwald* ocorre o crescimento das partículas maiores a partir da dissolução e reprecipitação das partículas menores, que são mais solúveis, sobre a superfície das primeiras [XU; XUE, 2007]. Já no *amadurecimento interno de Ostwald* ocorre a dissolução e precipitação dos vértices e arestas do cristal sobre a superfície do mesmo [BACCAN et al., 1979]. Portanto, o tempo de envelhecimento do precipitado pode induzir modificações tanto no tamanho quanto na morfologia das partículas formadas, como demonstrado no trabalho de Song et al. (2014) acerca da síntese do $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

Sugere-se que as mudanças morfológicas observadas em cada condição empregada sejam resultantes da ação cooperativa da irradiação ultrassônica e do tempo de contato do precipitado com a água-mãe.

Figura 11. Micrografias e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das mesoestruturas de lindgrenita obtidos por CP (a-c) e CP+SQ-10 (d-f), CP+SQ-20 (g-i), CP+SQ-30(j-l).

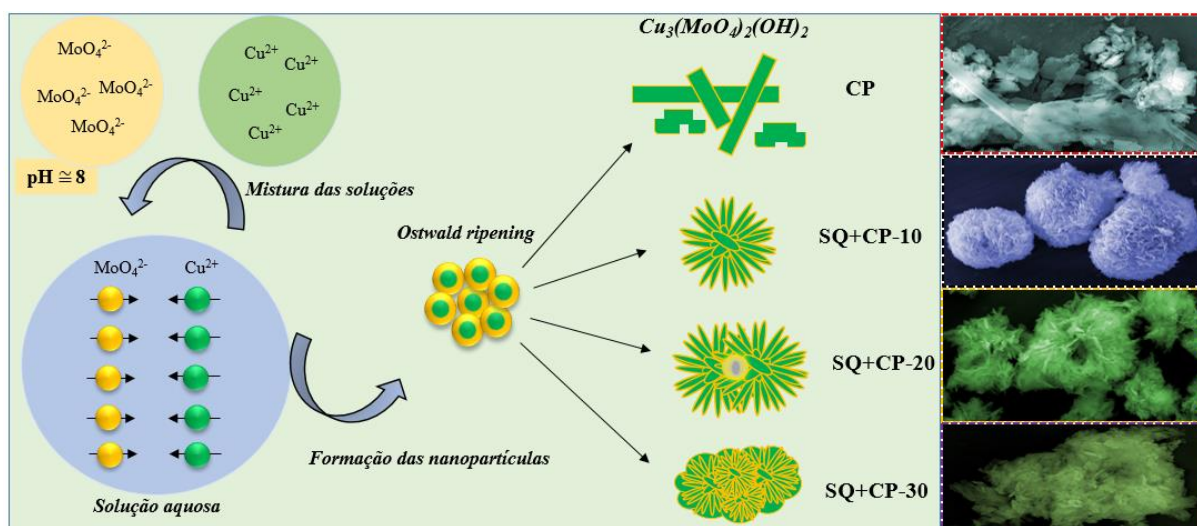


Os resultados obtidos por EDS de todas as amostras (Figura 11(c, f, i, l)) revela que todas são constituídas pelos elementos químicos Cu, Mo e O, descartando, portanto, a presença de impurezas no processo de obtenção. A presença de carbono na composição identificada se deve ao substrato a base de carbono utilizado para depositar as amostras a serem alisadas.

A partir das imagens obtidas por MEV sugerimos um mecanismo de formação para as microesferas de lindgrenita (Figura 12). Sugere-se que as unidades básicas formadoras das microesferas sejam nanopartículas que sofrem coalescência, dando origem a microplacas. Essas se agregam em um centro comum, formando mesoestruturas de tamanhos variados com formato de “ouriço-do-mar”. Acredita-se que a autorganização das unidades menores para formar estruturas maiores resulte em uma redução da energia superficial para estabilizar as mesoestruturas formadas [SONG et al., 2014].

Em um estágio posterior a 10 minutos de sonicação, houve a formação de mesoestruturas com formato de “ouriço-do-mar” com aspecto deformado e combinando *dois lobos*. Para o tempo de 30 minutos de irradiação ultrassônica já é verificado uma total desorganização das mesoestruturas em placas condensadas. Isso sugere uma desestabilização das mesoestruturas devido, provavelmente, à elevada taxa de colisões induzidas pelo processo de cavitação acústica, modificando a superfície das micropartículas.

Figura 12. Esquema de formação das mesoestruturas de lindgrenita elaborado a partir das informações extraídas das micrografias.

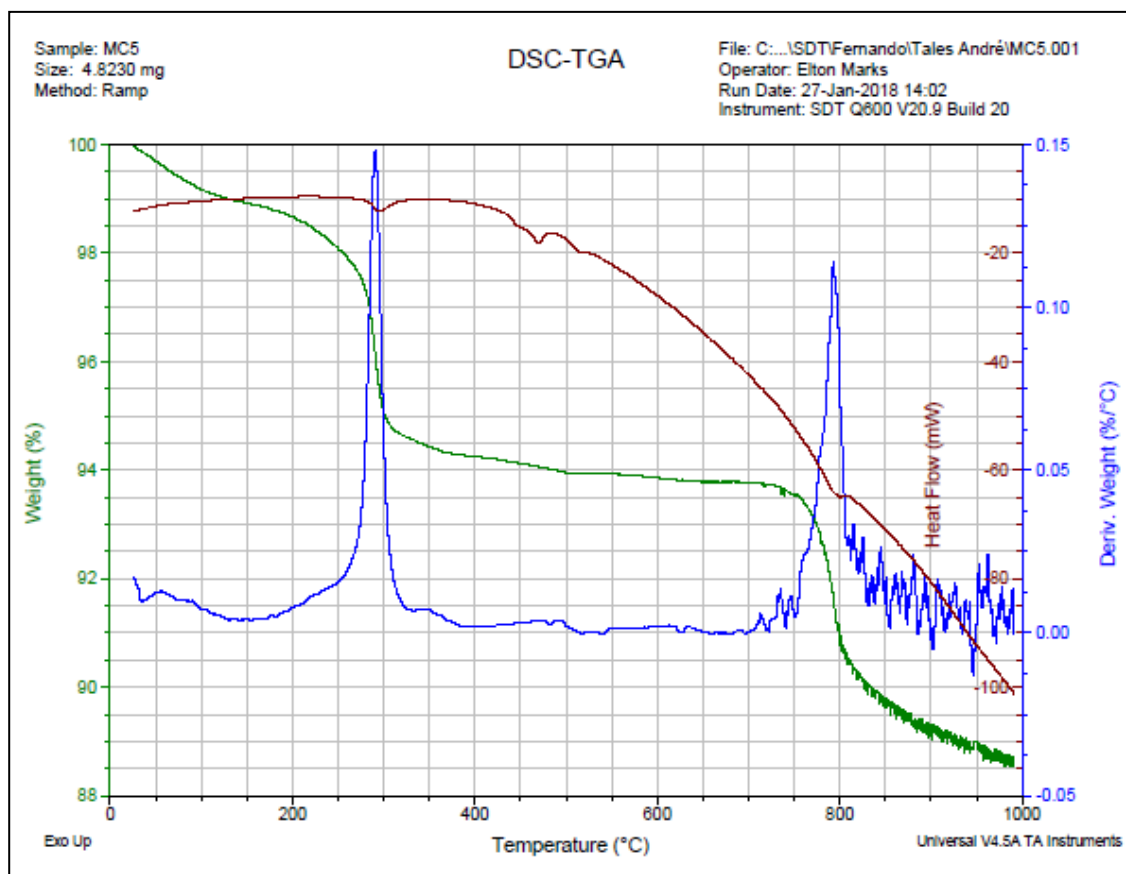


5.5 TERMOGRAVIMETRIA (TG) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

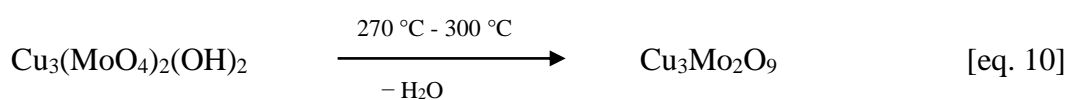
A estabilidade térmica da lindgrenita foi investigada por termogravimetria. A curva de TG-DSC da amostra obtida com o emprego do tempo de 10 minutos de irradiação

ultrassônica (Figura 13) apresenta perfil bastante semelhante aos de trabalhos disponíveis na literatura [BAO et., 2006; XU; XUE, 2007; SWAIN et al., 2017].

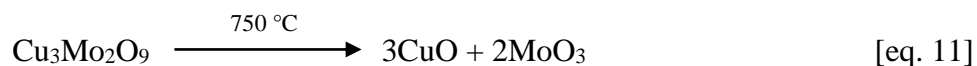
Figura 13. Curva de TG-DSC para a amostra obtida com o emprego do tempo de 10 min de irradiação ultrassônica



Os dados indicam que o $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ é estável termicamente até cerca de 270 °C. Na faixa de temperaturas de 270 a 300 °C observa-se uma perda de massa acentuada próxima do valor teórico de 3,31% [BAO et., 2006], indicando que o resultado obtido é bastante satisfatório. Essa primeira etapa de perda de massa está relacionada à desidratação da lindgrenita. A perda de uma molécula de água leva a formação do $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ [eq. 10] [BAO et., 2006], cuja estrutura cristalina consiste de fitas de octaedros CuO_6 ligadas por pirâmides quadradas CuO_5 e tetraedros MoO_4 [XU; XUE, 2007].



Entre 300 e 750 °C a massa manteve-se aproximadamente constante. Segundo Bao et al. (2006), para temperaturas a partir de 700 °C ocorre a decomposição térmica do $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ em CuO e MoO_3 , como mostrado na equação 11 [eq. 11].



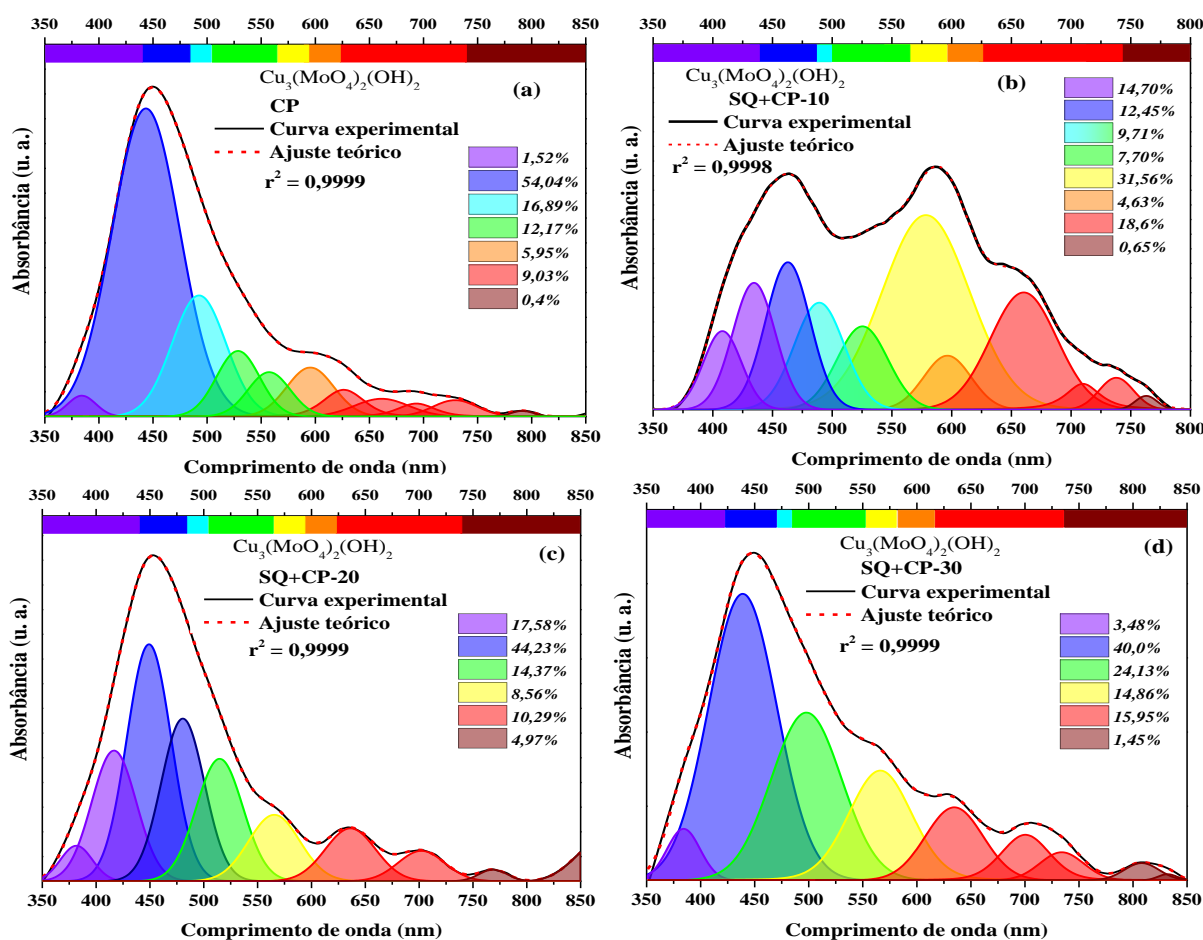
5.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

As propriedades FL dos compostos inorgânicos são intrinsecamente dependentes da morfologia, tamanho, cristalinidade, grau de organização estrutural, presença de espécies dopantes e vacâncias de oxigênio [ZHANG et al., 2014a; AMINI et al., 2015; BAI et al., 2017; PERERIRA et al., 2017]. Essa dependência é bem evidente no trabalho desenvolvido por Song et al. (2014), que aborda a síntese do $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$. As amostras com elevada cristalinidade e com superfície pouco rugosa exibiram maior intensidade fotoluminescente. O oposto foi observado para os materiais com menor grau de cristalinidade e maior densidade de defeitos superficiais. A maior intensidade FL exibida pelas amostras com menos defeitos superficiais se deve ao menor efeito de espalhamento de radiação na superfície. Essa relação entre a intensidade FL e a morfologia das partículas também foi evidenciada no trabalho de Zhang et al. 2014a, ao sintetizarem o $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Nesse trabalho, o material com partículas em forma de alvear apresentou a maior intensidade FL devido à menor quantidade de defeitos superficiais em relação às demais morfologias obtidas. Em ambos os trabalhos citados, os espectros de emissão FL para os compostos obtidos em diferentes condições foram similares na forma e diferiram apenas nas intensidades de emissão. Portanto, está claro que mudanças nas morfologias e tamanhos das partículas influenciam a estrutura eletrônica do material e, conseqüentemente, a excitação dos portadores de carga da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), bem como o número de fótons liberados a partir da superfície.

Na Figura 14(a-d) estão dispostos em partes os espectros de FL das mesoestruturas de lindgrenita obtidas por CP e SQ+CP para os tempos de 10, 20 e 30 min de irradiação ultrassônica à temperatura ambiente. A natureza das transições ópticas dos molibdatos ainda não foi bem esclarecida. No entanto, sabe-se que os molibdatos e os tungstatos possuem similaridades estruturais e, por analogia com os cristais de tungstatos, essas bandas presentes nos espectros de FL podem ser interpretadas como a recombinação de pares elétron-buraco dentro do ânion molecular $[\text{MoO}_4^{2-}]$ [SHAHRI et al., 2014].

Acredita-se que as distorções dos complexos tetraédricos $[\text{MoO}_4^{2-}]$ levem à formação de níveis intermediários de energia dentro da *band gap*, que são essencialmente compostos pelos orbitais 2p do O (localizados acima da banda de valência) e pelos orbitais 4d do Mo (localizados abaixo da banda de condução) [AMINI et al., 2015]. A existência de estados de energia intermediários pode também estar associada à presença de vacâncias de oxigênio na estrutura [PERERIRA et al., 2017]. Durante o processo de excitação à temperatura ambiente, os elétrons localizados nos níveis intermediários de energia mais baixos são promovidos para níveis intermediários de maior energia. Quando ocorre o retorno dos elétrons aos níveis de mais baixa energia por meio de um processo de decaimento radiativo, energia é liberada na forma de radiação eletromagnética [AMINI et al., 2015].

Figura 14. Espectros FL das mesoestruturas de lindgrenita obtidas por coprecipitação (a) e coprecipitação assistida por sonicção nos tempos de 10 (b), 20 (c) e 30 min (d).



Todos os espectros de FL obtidos, com exceção do composto sintetizado após 10 min de irradiação ultrassônica, apresentaram perfis semelhantes, exibindo uma banda com

máximo próximo de 450 nm. Essa banda é atribuída às transições eletrônicas relacionadas às transferências de cargas entre os orbitais 2p do O e os orbitais 4d do Mo dentro do grupo $[\text{MoO}_4^{2-}]$ [SHAHRI et al., 2014; ZHANG et al., 2014b; NASRABADI et al. 2015]. A forte emissão em aproximadamente 575nm, característica da cor amarela, foi observada para todas as mesoestruturas sintetizadas atribuindo a irradiação ultrassônica. No entanto, para o tempo de 10min essa banda aparece de maneira mais intensa.

O grau de agregação das partículas, as características superficiais e as diferenças nos tamanhos e nas morfologias são fatores importantes que estão envolvidos na emissão FL das amostras [PERERIRA et al., 2017]. Diferentes aspectos morfológicos podem levar a deslocamentos dos planos cristalinos na rede bem como das partículas adjacentes nos agregados [PERERIRA et al., 2016]. Sugere-se que esses fatores sejam responsáveis pelas diferenças nas intensidades e diferentes porcentagens de emissão em cada região do espectro observadas nos perfis de emissão FL obtidos para os compostos sintetizados em diferentes tempos de irradiação ultrassônica.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos por DRX e pelo refinamento Rietveld indicaram que o composto sintetizado se trata da lindgrenita, um mineral de fórmula $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$, com estrutura monoclinica de grupo espacial $P2_1/n$ com duas fórmulas por célula unitária ($Z = 2$). Portanto, o procedimento de síntese simples, rápido e de baixo custo empregado mostrou-se adequado para a obtenção de amostras puras de lindgrenita. Os espectros Raman e de IVTF obtidos nesse trabalho estão de acordo com os relatados na literatura. Os valores da *band gap* calculados pelo método de Kubelka-Munk para as amostras de lindgrenita estão na faixa de 2,3 a 2,5 eV. Estas variações no valor da *band gap* podem exercer influência nos processos de recombinação dos pares elétron-buraco foto gerados e, conseqüentemente, na eficiência fotocatalítica das amostras obtidas. As micrografias obtidas por MEV evidenciaram a intensa modulação morfológica promovida pela ação cooperativa das ondas ultrassônicas e do tempo restante de coprecipitação convencional. A análise térmica indicou que a lindgrenita é termicamente estável até cerca de 270 °C. Tal fato possibilita a utilização do composto em altas temperaturas. De todas as condições de síntese empregadas, a coprecipitação assistida por 10 minutos de irradiação ultrassônica foi a que levou à obtenção de mesoestruturas de lindgrenita com morfologia mais bem definida. Esse resultado sugere que esse curto período de irradiação ultrassônica mostrou-se adequado para a obtenção de mesoestruturas de lindgrenita com morfologia de ouriço do mar. Todos os espectros de PL obtidos para as mesoestruturas sintetizadas com o emprego do tratamento ultrassônico apresentaram uma banda de emissão na região do amarelo não observada para a mesoestrutura obtida por coprecipitação convencional. Esse fato pode indicar que a ação cooperativa da irradiação ultrassônica promoveu a formação de níveis de energia intermediários dentro da *band gap*, favorecendo o surgimento de novos sítios de emissão.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A lindgrenita possui uma ampla gama de aplicações potenciais por apresentar o íon Cu^{2+} e o grupo $[\text{MoO}_4^{2-}]$ em sua estrutura. Estudos acerca de sua toxicidade, propriedades fungicidas e antimicrobianas, dopagem com íons terras-raras e exploração de suas propriedades catalíticas ainda são muito escassos ou mesmo inexistentes na literatura.

A síntese da lindgrenita utilizando outros valores de pH e tempos de irradiação ultrassônica além de contribuir para o entendimento do mecanismo de formação das mesoestruturas obtidas, ajudaria no aperfeiçoamento de uma metodologia de síntese para a obtenção de mesoestruturas com morfologias de interesse e dentro de uma faixa de tamanhos desejada.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMINI, G. M.; BZARGANIPOUR, M.; NIASARI-S., M. Calcium molybdate octahedral nanostructures, hierarchical self-assemblies controllable synthesis by coprecipitation method: Characterization and optical properties. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 1089-1097, 2015.

ANSARI, A. A.; ALAM, M. Optical and structural studies of $\text{CaMoO}_4:\text{Sm}$, $\text{CaMoO}_4:\text{Sm}@ \text{CaMoO}_4$ and $\text{CaMoO}_4:\text{Sm}@ \text{CaMoO}_4@ \text{SiO}_2$ core-shell nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 157, p. 257 – 263. 2015.

AKL, A. A.; HASSANIEN, A. S. Microstructure and crystal imperfections of nanosized $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ thermally evaporated thin films. **Superlattices and Microstructures**, v. 85, p. 67–81, 2015.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. Materiais 2: O estado sólido. In: **Físico-Química**. 8. ed. v. 2. LTC, 2008. cap. 20. p. 130 - 172.

ATKINS, P.; JONES, L. Materiais Inorgânicos. In: **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**, 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. cap. 6, p. 205 – 234.

ATKINS, P.; JONES, L. Técnica principal 3: difração de raios X. In: **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**, 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. p. 203-204.

ATKINS, P.; JONES, L. Técnica principal 2: espectrometria de ultravioleta e visível. In: **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**, 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. p. 130- 131.

ATKINS, P.; OVERTON, T.; ROURKE, J.; WELLER, M.; ARMSTRONG, F.; HAGERMAN, M. Métodos físicos em química inorgânica. In: **Química Inorgânica**, 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. cap. 6, p. 191- 217.

ATKINS, P.; OVERTON, T.; ROURKE, J.; WELLER, M.; ARMSTRONG, F.; HAGERMAN, M. Nanomaterials, nanoscience, and nanotechnology. In: **Inorganic Chemistry**, 5. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2010. cap. 25, p. 653- 689.

ATKINS, P.; OVERTON, T.; ROURKE, J.; WELLER, M.; ARMSTRONG, F.; HAGERMAN, M. Physical techniques in inorganic chemistry. In: **Inorganic Chemistry**, 5. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2010. cap. 8, p. 223- 254.

ATKINS, P.; OVERTON, T.; ROURKE, J.; WELLER, M.; ARMSTRONG, F.; HAGERMAN, M. The structures of simple solids. In: **Inorganic Chemistry**, 5. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2010. cap. 3, p. 65 – 110.

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. Natureza física dos precipitados. In: **Química analítica quantitativa elementar**, 1. ed. Campinas: Edgar Blücher, 1979. cap. 2, p. 30-40.

BAI, Y.; DENG, K.; KAN, E. Band gap engineering and visible light response for GaS monolayer by isovalent anion-cation codoping. **Materials Chemistry and Physics**, v. 198. p. 275-282. 2017.

BAO, R. L.; KONG, Z. P.; GU, M.; YUE, B.; WENG, L. H.; HE, H. Y. Hydrothermal Synthesis and Thermal Stability of Natural Mineral Lindgrenite. **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 22. n. 6. p. 679-683. 2006.

BARBOZA, J. C. S.; SERRA, A. A. Ultrassom: influência do ultrassom na química. **Química Nova na Escola**, v. 15. n. 4. p. 302-316, 1992.

BAZARGANIPOUR, M. Synthesis and characterization of BaMoO₄ nanostructures prepared via a simple sonochemical method and their degradation ability of methylene blue. **Ceramics International**, v. 42. p. 12617-12622. 2016.

BENCHIKHI, M.; OUATIB, R. E.; FRITSCH, S. G.; CHING, J. Y. C.; RAKHO, L.; E.; DURAND, B. Sol-gel synthesis and sintering of submicronic copper molybdate (α -CuMoO₄) powders. **Ceramics International**, v. 40, p. 5371-5377, 2014.

BHANVASE, B. A.; PATEL, M. A.; SONAWANE, S. H.; PANDIT, A. B. Intensification of ultrasound-assisted process for the preparation of spindle-shape sodium zinc molybdate nanoparticles. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 28. p. 311-318, 2016.

CASTRO, M. D. L.; CAPOTE, F. P.; MOLINA, A. P. The role of ultrasound in analytical derivatizations. **Journal of Chromatography B**, v. 879. p. 1189-1195, 2011.

CAVALCANTE, L. S.; ALMEIDA, M. A. P.; AVANSI JR., W.; TRANQUILIN, R. L.; LONGO, E.; BATISTA, N. C.; MASTELARO, V. R.; SIU LI, M. Cluster Coordination and Photoluminescence Properties of α -Ag₂WO₄ Microcrystals. **Inorganic Chemistry**, v. 51. p. 10675–10687, 2012.

CHEN, Y. J.; TSENG, C. S.; TSENG, P. J.; HUANG, C. W.; WU, T.; LIN, Y. W. Synthesis and characterization of Ag/Ag₃PO₄ nanomaterial modified BiPO₄ photocatalyst by

sonochemical method and its photocatalytic application. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, DOI 10.1007/s10854-017-6997-0.

CHEN, Y.; ZHANG, L.; ZHANG, H.; ZHONG, K.; ZHAO, G.; CHEN, G.; LIN, Y. CHEN, S.; HUANG, Z. Band gap manipulation and physical properties of preferred orientation CuO thin films with nano wheatear array. **Ceramics International**, v. 44. p. 1134-1141. 2018.

CHITARRA, G. S. **Aplicação do método da sonoquímica na avaliação da degradabilidade de polímeros**. 2013. 34 f. Trabalho de diplomação em Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

CHUNG, J. H.; RYU, J. H.; EUN, J. W.; LEE, J. H.; LEE, S. Y.; HEO, T. H.; SHIM, K. B. High enhancement of green upconversion luminescence of Li⁺/Er³⁺/Yb³⁺ tri-doped CaMoO₄. **Materials Chemistry and Physics**, v. 134. p. 695-699, 2012.

DING, S. S.; LEI, M.; XIAO, H.; ZHANG, Y. C.; HUANG, K.; LIANG, C.; WANG, Y. J.; ZHANG, R.; FAN, D. Y.; YANG, H. J.; WANG, Y. G. Morphology evolution and photoluminescence of barium molybdate controlled by poly (sodium-4-styrenesulfonate). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 579. p. 549-552, 2013.

DRAWANZ, B. B.; RIBEIRO, C. S.; MASTELOTO, H. G.; NEUENFELDT, P. D.; PEREIRA, C. M. P.; SIQUEIRA, G. M.; CUNICO, W. Sonochemistry: A good, fast and clean method to promote the synthesis of 5-arylidene-2,4-thiazolidinediones. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, p. 1615-1617, 2014.

FROST, R. L.; DUONG, L.; WEIER, M. Raman microscopy of the molybdate minerals koehlinite, iriginite and lindgrenite. **Journal of Mineralogy and Geochemistry**, v. 180. n. 3. p. 245-260. 2004.

GE, M.; ZHU, N.; ZHAO, Y.; LI, J.; LIU, L. Sunlight-Assisted Degradation of Dye Pollutants in Ag₃PO₄ Suspension. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51. p. 5167-5173. 2012.

GHOTBI, M. Y.; RAHMATI, Z. Nanostructured copper and copper oxide thin films fabricated by hydrothermal treatment of copper hydroxide nitrate. **Materials and Design**, v. 85. p. 719-723. 2015.

GIELEN, B.; MARCHAL, S.; JORDENS, J.; THOMASSEN, L. C. J.; BRAEKEN, L.; GERVEN, T. V. Influence of dissolved gases on sonochemistry and sonoluminescence in a flow reactor. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 31. p. 463-472, 2016.

GOFMAN, I. A.; PUSTOVAROV, V. A.; LOBACHEVSKAYA, N. I.; V. D. ZHURAVLEV. Intrinsic and radiation-induced defect luminescence of gadolinium molybdate under UV- and VUV-excitation. **Radiation Measurements**, v. 56. p. 44-48, 2013.

GUARNIERI, A. A. **Utilização do Método de Rietveld no Estudo Estrutural dos Compostos $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$** . 2005. 100 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de Minas Gerais, [S.l.], 2005.

JHUANG, Y. Y.; CHENG, W. T. Fabrication and characterization of silver/titanium dioxide composite nanoparticles in ethylene glycol with alkaline solution through sonochemical process. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 28, p. 327-333, 2016.

JUNPLOY, P.; THONGTEN, S.; THONGTEM, T.; PHRUANGRAT, A. Photocatalytic activity of $Zn_2SnO_4-SnO_2$ nanocomposites produced by sonochemistry in combination with high temperature calcinations. **Superlattices and Microstructures**, v. 74. p. 173-183, 2014.

KIANPOUR, G.; NIASARI, M. S.; EMADI, H. Sonochemical synthesis and characterization of $NiMoO_4$ nanorods. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20. p. 418-424. 2013.

KINAST, E. J. **Refinamento Estrutural com o método Rietveld: implementação e ensaios com o programa FULLPROF**. 2000. 95 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre, 2000.

LEOFANTI, G.; TOZZOLA, G.; PADOVAN, M.; PETRINI, G.; BORDIGA, S.; ZECCHINA. Chapter 4 - Catalyst characterization: characterization techniques. **Catalysis Today**, v. 34. p. 307-327, 1997.

LEE, J. D. Grupo II: o grupo do cobre. In: **Química Inorgânica não tão concisa**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2003. cap. 27. p. 130-172.

LI, X.; ZHOU, S.; JIANG, G.; WEI, X.; CHEN, Y.; YIN, M. Blue upconversion of Tm^{3+} using Yb^{3+} as energy transfer bridge under 1532 nm excitation in Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} tri-doped $CaMoO_4$. **Journal of Rare Earths**, v. 33. p. 475-479, 2015.

LUCENA, P. R.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANTI, P. S.; LÁZARO, S.; SOUZA, A. G.; DOS SANTOS, M. G. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, v. 50, p. 138-144, 2004.

LV, L.; WANG, J.; WANG, J.; WANG, W.; HAN, L. Microstructure control by Y³⁺ ions doping in CaMoO₄:Eu³⁺: Tunable optical and luminescent performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 635. p. 25-33, 2015.

MARQUES, A. P. A.; MOTTA, F. V.; CRUZ, M. A.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; ROSA, I. L. V. BaMoO₄:Tb³⁺ phosphor properties: Synthesis, characterization and photophysical studies. **Solid State Ionics**, v. 202. p. 54-59, 2011.

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

MIESLLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. The Crystalline Solid State. In: **Inorganic Chemistry**. 5. ed. Pearson, 2014. cap 7, p. 215 – 248.

MI, J. L.; JENSEN, K. M. Ø.; TYSRSTED, C.; BREMHOLM, M.; IVERSEN, B. B. In situ total X-ray scattering study of the formation mechanism and structural defects in anatase TiO₂ nanoparticles under hydrothermal conditions. **CrystEngComm**, 2015. DOI: 10.1039/c5ce00544b.

NASRABADI, M. R.; POURMORTAZAVI, S.; SHALAMZARI, M. K. Facile chemical synthesis and structure characterization of copper molybdate nanoparticles. **Molecular Structure**, v. 1083. p. 229-235. 2015.

NOGUEIRA, A. E. **Síntese e propriedades fotocatalíticas do titanato de bismuto obtido pela rota dos complexos oxidantes de peróxido**. 2014. 88 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21. n.1. p. 69-72, 1998.

PANG, H. F.; XIANG, X.; LI, Z. J.; FU, Y. Q.; ZU, X. T. Hydrothermal synthesis and optical properties of hexagonal tungsten oxide nanocrystals assisted by ammonium tartrate. **Physica Status Solidi A**, v. 209. n. 3. p. 537–544, 2012.

PARK, J. Y.; SHIM, K. S.; YANG, H. K. Synthesis and photoluminescence properties of CaGd₂(MoO₄)₄:Eu³⁺ red phosphors. **Ceramics International**, v. 42. p. 5737-5742, 2016.

PATIL, R.; BHOIR, P.; DESHPANDE, P.; WATTAMWAR, T.; SHIRUDE, M.; CHASKAR, P. Relevance of sonochemistry or ultrasound (US) as a proficient means for the synthesis of fused heterocycles. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20. p. 1327-1336, 2013.

PAVANI, K.; SINGH, M.; RAMANAM, A.; LOFLAND, S. E.; RAMANUJACHARY, K. V. Engineering of copper molybdates: Piperazine dictated pseudopolymorphs. **Journal of Molecular Structure**, v. 933. p. 156-162, 2009.

PAZ, S. P. A. DA. **Desenvolvimento e otimização de métodos de controle de qualidade e de processo de beneficiamento para bauxitas gibbsíticas tipo-Paragominas**. 2016. 202 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

PEREIRA, P. F. S.; SANTOS, C. C.; GOUVEIA, A. F.; FERRER, M. M.; PINATTI, I. M.; BOTELHO, G.; SAMBRANO, J. R.; ROSA, I. L. V.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. α - $\text{Ag}_{2-2x}\text{Zn}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) Solid Solutions: Structure, Morphology, and Optical Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 56. p. 7360–7372, 2017.

PEREIRA, W. DA S.; FERRER, M. M.; BOTELHO, G.; GRACIA, L.; NOGUEIRA, I. C.; PINATTI, I. M.; ROSA, I. L. V.; LA PORTA, F. A.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. Effects of chemical substitution on the structural and optical properties of α - $\text{Ag}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.08$) solid solutions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18. p.21966-21975, 2016.

PHURUANGRAT, A.; THOGTEN, T.; THONGTEM, S. Preparation, characterization and photoluminescence of nanocrystalline calcium molybdate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 481, p. 568-572, 2009.

POKHREL, N.; VABBINA, P. K.; PALA, N. Sonochemistry: Science and Engineering. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 29. p. 104-128, 2016.

RADI, A. M.; NASIRIZADEH, N.; MOGHADAM, M. R.; DEHGHANI, M. The comparison of sonochemistry, electrochemistry and sonoelectrochemistry techniques on decolorization of C.I Reactive Blue 49. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 27. p. 609-615, 2015.

RAKOVAN, J.; WAYCHUNAS, G. Luminescence in Minerals. **The Mineralogical Record**, v. 27, p. 7 – 19. 1996.

REZENDE, S. M. Materiais e Dispositivos Opto-Eletrônicos. In: **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**, 2. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004. cap. 8, p. 287 – 382.

ROCA, R. A.; SCZANCOSKI, J. C.; NOGUEIRA, I. C.; FABBRO, M. T.; ALVES, H. C.; GRACIA, L.; SANTOS, L. P. S.; DE SOUSA, C. P.; ANDRÉS, J.; LUZ JR., G. E.; LONGO, E.; CAVALCANTE, L. S. Facet-dependent photocatalytic and antibacterial properties of α - Ag_2WO_4 crystals: combining experimental data and theoretical insights. **Catalysis Science & Technology**, v. 5. p. 4091- 4107, 2015.

RODRIGUES, M. A.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. Cobre. **Química Nova na Escola**, v. 34. n. 3. p. 161-162, 2012.

RUSSEL, J. B. Sólidos. In: **Química Geral**, v. I. 2. ed. São Paulo; Makron Books, 1994. cap. 9, p. 433 – 477.

SADEGHI, M. Facile chemical synthesis and structure characterization of copper molybdate nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27. p. 5796-5801, 2016.

SANTOS, C. O. P. **Aplicações do método de Rietveld e potencialidades do método de Scarlett-Madsen**. [2009]. Disponível em: <http://labcacc.net.br/PDF/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf>. Acesso em 23 jan. 2018, 22:50.

SANTOS, V. DOS. **Propriedades fotoluminescentes do CuMoO₄**. 2011. 91 f. Tese (Doutorado em Ciências, área de concentração Físico-Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

SEN, A.; PRAMANIK, P. A chemical synthetic route for the preparation of fine-grained metal molybdate powders. **Materials Letters**, v. 52. p. 140-146, 2002.

SHAHRI, Z.; SALAVATI-NIASARI, M.; MIR, NOSHIN.; KIANPOUR, G. Facile synthesis and characterization of nanostructured flower-like copper molybdate by the co-precipitation method. **Journal of Crystal Growth**, v. 386. p. 80-87. 2014.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Espectrometría de luminescencia molecular. In: **Principios de Análisis Instrumental**, 5. ed. Madrid: McGrawHill, 2001. cap. 15, p. 381 – 407.

SONG, J.; XU, L.; LI, H.; WANG, Y.; HE, D.; JIAO, H. Morphology-controlled synthesis of Eu³⁺-doped calcium molybdate red phosphors via a facile room temperature precipitation route. **Powder Technology**, v. 254. p. 527-537, 2014.

SUN, A.; WANG, D.; WU, Z.; ZAN, X. Synthesis of ultra-fine Mo–Cu nanocomposites by coreduction of mechanical-activated CuMoO₄–MoO₃ mixtures at low temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 505. p. 588-591, 2010.

SWAIN, B.; LEE, D. H.; PARK, J. R.; LEE, C. G.; LEE, K. J.; KIM, D. W.; PARK, K. S. Synthesis of Cu₃(MoO₄)₂(OH)₂ nanostructures by aqueous precipitation: understanding the fundamental chemistry and growth mechanism. **CrystEngComm**, v. 19. p.154- 165. 2017.

WANG, Y.; SONG, J.; ZHAO, Y.; XU, L.; HE, D.; JIAO, H. Effects of organic additives on morphology and luminescent properties of Eu^{3+} -doped calcium molybdate red phosphors. **Powder Technology**, v. 275. p. 1-11, 2015.

XIONG, J.; MENG, Q.; SUN, W. Luminescent properties and energy transfer mechanism from Tb^{3+} to Eu^{3+} in $\text{CaMoO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ phosphors. **Journal of Rare Earths**, v. 34. p. 251-258, 2016.

XU, J.; XUE, D. Hydrothermal synthesis of lindgrenite with a hollow and prickly sphere-like architecture. **Journal of Solid Chemistry**, v. 180. p. 119-126. 2007.

YANASE, I.; MIZUNO, T.; KOBAYASHI, H. Structural phase transition and thermochromic behavior of synthesized W-substituted CuMoO_4 . **Ceramics International**, v. 39. p. 2059-2064, 2013.

YOUNG, R. A.; MACKIE, P. E.; DREELE, R. B. Application of the Pattern-Fitting Structure-Refinement Method to X-ray Powder Diffractometer Patterns. **Journal of Applied Crystallography**, v. 10. p. 262-269, 1977.

ZHANG, J.; LI, L.; ZI, W.; GUO, N.; ZOU, L.; GAN, S.; JI, G. Self-assembled CaMoO_4 and $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ hierarchical superstructures: Facile sonochemical route synthesis and tunable luminescent properties. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 75, p. 878-887, 2014.

ZHANG, J.; LI, R.; LIU, L.; LI, L.; ZOU, L.; GAN, S.; JI, G. Self-assembled 3D sphere-like SrMoO_4 and $\text{SrMoO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}$) microarchitectures: Facile sonochemical synthesis and optical properties. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21. p. 1736-1744, 2014.

ZHANG, Y.; WANG, L.; CHU, D.; WANG, L.; WANG, Z.; WANG, Z. Controllable synthesis and luminescent properties of hierarchical flowerlike CaMoO_4 microspheres. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 6, p. 46-51, 2016.