



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUI - UFPI**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E PROPRIEDADES ÓPTICAS DE**  
**PÓS DE TUNGSTATO DE INDIO ( $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ) OBTIDOS EM DIFERENTES**  
**VALORES DE pH**

**Rafael Teixeira de Paiva**  
**Orientador: Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante**

**Teresina-PI**  
**2017**

**RAFAEL TEIXEIRA DE PAIVA**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E PROPRIEDADES ÓPTICAS DE  
PÓS DE TUNGSTATO DE ÍNDIO ( $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ) OBTIDOS EM DIFERENTES  
VALORES DE pH**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

**Orientador: Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante**

**Teresina-PI**

**2017**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí  
Biblioteca Comunitária Jornalista Castelo Branco

P149s Paiva, Rafael Teixeira de.

Síntese, caracterização estrutural e propriedades ópticas de pós de tungstato de índio ( $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ) obtidos em diferentes valores de pH. / Rafael Teixeira de Paiva. - 2017.

81f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2017.

“Orientador: Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante”.

1. Engenharia de Materiais. 2. Pós cerâmicos de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ .  
3. Precipitação. 4. Calcinação. I. Título

CDD 620.112

**RAFAEL TEIXEIRA DE PAIVA**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E PROPRIEDADES ÓPTICAS DE  
PÓS DE TUNGSTATO DE INDIO ( $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ) OBTIDOS EM DIFERENTES  
VALORES DE pH**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

**Aprovada em: 15/09/2017**

*Laécio Santos Cavalcante*

---

**Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante**  
Universidade Estadual do Piauí  
Orientador

*José Milton Elias de Matos*

---

**Prof. Dr. José Milton Elias de Matos**  
Universidade Federal do Piauí  
Examinador Interno

*Reginaldo da Silva Santos*

---

**Prof. Dr. Reginaldo da Silva Santos**  
Universidade Estadual do Piauí  
Examinador Externo

## **DEDICATÓRIA**

*Dedico este trabalho a meus pais Luiz Rodrigues e Maria dos aflitos, a meus irmãos Maria do Amparo, Francisco Daniel e Raimunda Teixeira pela força e apoio nesta minha jornada.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela presença constante em minha vida, fonte de inspiração, motivação e sabedoria nos momentos precisos;

Ao Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante pela oportunidade de realização deste trabalho e confiança a mim depositada. Pela paciência, compreensão, e orientação nos momentos mais difíceis que foram necessárias para a conclusão deste trabalho.

Aos meus pais Luiz Rodrigues de Paiva e Maria dos Aflitos Teixeira de Paiva, pelo suporte moral, ético e espiritual prestado, sem o qual teria chegado até aqui, pois sempre estiveram ao meu lado para me incentivar a sempre seguir em frente;

Aos meus irmãos que sempre me acompanharam em todos os momentos e conquistas da minha vida;

A todos os meus tios e tias, em especial a Maria de Lourdes por me acolher em sua casa como um filho;

A todos os meus familiares que sempre me apoiaram e me incentivaram a nunca desistir;

Aos meus queridos amigos pelo convívio, amizade, paciência, aprendizado e momentos de descontração. Agradeço principalmente ao João, Aline Brandão, Rafael, Fabiana e Rosimery que sempre tiverem ao meu lado apoiando e incentivando nas decisões difíceis, bem como nos momentos de lazer, nas conversas, pelos momentos de descontração.

Agradeço a Família Oliveira, em especial a dona Iracema pelo apoio, amizade, compreensão.

Agradeço a minha turma de mestrado, pela união, cumplicidade, companheirismo que sempre tivemos ao longo do curso.

A meus colegas de laboratório pela companhia e troca de conhecimento;

A Universidade Federal do Piauí, pela formação durante este mestrado e em especial aos professores pela competência e contribuição no aprimoramento da minha formação.

Aos funcionários, técnicos e demais colegas do UFPI, em especial ao Kelson, pelo auxílio, atenção e apoio prestados.

A todos os funcionários do GERATEC em especial a dona Masé pela compreensão e paciência.

A CAPES pelo apoio financeiro.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

“Quando o mundo estiver unido na busca do conhecimento, e não mais lutando por dinheiro e poder, então nossa sociedade poderá enfim evoluir a um novo nível”.

Charles Bukowski

## RESUMO

Nos últimos anos cristais de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  foram sintetizados utilizando o método *top-down*. Registros na literatura mostram que este material é pouco explorado quando sintetizado pelo método de coprecipitação. Neste trabalho, pós de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  foram sintetizados pelo método de coprecipitação a 90 °C por 1 h em diferentes valores de pH pré ajustados (2,0; 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0) e posteriormente calcinados a 800 °C/2 h. As análises de DRX, Refinamento Rietveld e espectroscopia Raman indicaram que os pós sintetizados em valores de pH (2,0 → 3,5), exibem as fases de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ (monoclínica) e  $\gamma\text{-WO}_3$  (monoclínica), enquanto o pó sintetizado em pH = 4,0 exibe as fases  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  (monoclínica) e  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$  (romboédrica). A análise de refinamento Rietveld quantitativo mostrou que a porcentagem de  $\gamma\text{-WO}_3$  diminui (48,89% para 28,05%) e a porcentagem de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  aumenta (51,11% para 71,95%) com o aumento do valor de pH. As porcentagens de  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$  e  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  encontradas para o pó sintetizado em pH = 4,0 foram 55,15% para  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  e 44,85% para  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ . A modelagem das estruturas cristalinas das fases identificadas mostra que há distorções em clusters em todas as fases presentes nos pós sintetizados. As propriedades ópticas estudadas por gráficos da função Kubelka-Munk mostraram um aumento no valor da  $E_{\text{gap}}$  (2,88 → 3,75) com o aumento do pH. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, mostraram aglomerados em todos os pós obtidos e para pH = 2,0 foi possível identificar cristais referentes a fase  $\gamma\text{-WO}_3$  e cristais referentes a fase  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ . Os espectros de fotoluminescência exibiram emissão na faixa entre 455 ↔ 480 nm.

**Palavras-Chave:** Pós cerâmicos de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , precipitação, calcinação, comportamento óptico.

## ABSTRACT

In recent years  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  crystals have been synthesized using the top-down method. Records in the literature show that this material is little explored when synthesized by the coprecipitation method. In this work,  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  powders were synthesized by the coprecipitation method at  $90^\circ\text{C}$  for 1 h at different pre-adjusted pH values (2.0, 2.5, 3.0, 3.5 and 4.0) and then calcined at  $800^\circ\text{C}$  for 2 h. The XRD, Rietveld Refinement and Raman spectroscopy analyzes indicate that the powders synthesized at pH values (2.0  $\rightarrow$  3.5) exhibit the  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  (monoclinic) and  $\gamma\text{-WO}_3$  (monoclinic) phases, while the powder synthesized in pH = 4.0 exhibits the  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  (monoclinic) and  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$  (rhombohedral) phases. Quantitative Rietveld refinement analysis showed that the percentage of  $\gamma\text{-WO}_3$  decreased (48.89% to 28.05%) and the percentage of  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  increased (51.11% to 71.95%) with increasing pH. The percentages of  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$  and  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  found for the powder synthesized at pH = 4.0 were 55.15% for  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  and 44.85% for  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ . The modeling of the crystalline structures of the identified phases showed that there are distortions in clusters in all the phases present in the synthesized powders. The optical properties studied by graphs of the Kubelka-Munk function showed an increase in the value of  $E_{\text{gap}}$  (2.88  $\rightarrow$  3.75) with increasing pH. The micrographs obtained by scanning electron microscopy showed agglomerates in all the obtained powders and for pH = 2.0 it was possible to identify crystals referring to the  $\gamma\text{-WO}_3$  phase and crystals referring to the  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$  phase. Photoluminescence spectra exhibited emission in the range between 455  $\leftrightarrow$  480 nm.

**Keywords:**  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  ceramic powders, Precipitation, Calcination, Optical behavior.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Comportamento de materiais com o aumento da temperatura.....	22
Figura 2.2	Diminuição do espaço entre os clusters formadores da célula unitária de compostos da família $A_2M_3O_{12}$ .....	23
Figura 2.3	Estrutura ortorrômbica e monoclínica para o material cerâmico $In_2W_3O_{12}$	25
Figura 2.4	Emissões radiativas e não radiativas.....	30
Figura 2.5	Interação de um material com propriedades semicondutor com a energia de um fóton. a) excitação de elétron; b) gap de energia do tipo direto; c) gap de energia do tipo indireto.....	31
Figura 2.6	Redes ou retículos de Bravais.....	33
Figura 2.7	Funções de ajuste de pico em um difratograma de uma amostra contendo o composto $FeTa_2O_6$ .....	34
Figura 3.1	Precipitados obtidos na síntese de $In_2W_3O_{12}$ em diferentes valores de pH....	38
Figura 3.2	Precipitados obtidos após a calcinação.....	38
Figura 3.3	Etapas realizadas no procedimento experimental para a obtenção dos pós....	39
Figura 4.1	Padrões de DRX dos pós de $In_2W_3O_{12}$ sintetizados em diferentes valores de pH.....	42
Figura 4.2	Refinamento Rietveld dos pós de $In_2W_3O_{12}$ obtidos em diferentes pH: pH 2,0 (a); pH 2,5 (b); pH 3,0 (c); pH 3,5 (d) e pH 4,0 (e), tratados termicamente a 800°C por 2h.....	45
Figura 4.3	Representação esquemática para: (a) estrutura monoclínica do $In_2W_3O_{12}$ , (b) estrutura monoclínica do $\gamma-WO_3$ e (c) estrutura romboédrica do $In_6WO_{12}$ , respectivamente.....	52
Figura 4.4	Espectros Raman na faixa de 50 a 1100 $cm^{-1}$ para os pós de $In_2W_3O_{12}$ sintetizados em diferentes valores de pH e calcinados a 800°C por 2h: pH 2 a 3,5(a) e pH 4,0 (b).....	55
Figura 4.5	Espectros de UV-Vis com operação em modo de reflectância difusa dos pós de $In_2W_3O_{12}$ obtidos a diferentes valores de pH: pH 2,0 (a), pH 2,5(b), pH 3,0(c), pH 3,5(d), pH 4,0(e) e evolução do intervalo de banda óptica ( $E_{gap}$ ) em função de diferentes valores de pH (f).....	58
Figura 4.6	Micrografia dos pós de $In_2W_3O_{12}$ sintetizados nos valores de pH: pH 2,0 (a-b), pH 2,5 (c-d), pH 3,0 (e-f); pH 3,5 (g-h) e pH 4,0 (i-j), tratados termicamente a 800°C por 2 h.....	60

Figura 4.7 Espectros de FL para os pós de $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ sintetizados em diferentes valores de pH.....	63
--	----

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 3.1	Reagentes utilizados para a síntese dos pós de $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ .....	37
Tabela 4.1	Resultados do refinamento Rietveld para os pós de $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ sintetizados pelo método de precipitação a diferentes valores de pH e tratados termicamente a 800 °C durante 2 h.....	50
Tabela 4.2	Valores das energias de band gap e da região de emissão para os pós de $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ sintetizados em diferentes valores de pH e tratados termicamente a 800°C por 2h.....	64

**LISTA DE SIGLAS**

BC- Banda de Condução

BV- Banda de Valência

CET – Coeficiente Expansão Térmica

CETn - Coeficiente de Expansão Térmica Negativa

CETp - Coeficiente de Expansão Térmica Positiva

DRX - Difração de Raios-X

FL – Fotoluminescência por Emissão

ICSD -Inorganic Crystal Structure Data

LED -Light Emitter Diode

MEV-FEG - Microscopia Eletrônica de Varredura com Força de Campo

Mo – Molibdato

MUR- Modos de Unidades Rietveld

UV-vis - Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível

W - Tungstênio

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

$\Omega_p$  – Função pseudovog

$\Omega_L$  – Função lorentziana

$\Omega_G$  - Funções gaussiana

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>20</b>
2.1	MATERIAIS CERÂMICOS.....	20
2.2	COMPOSTOS DA FAMÍLIA $A_2M_3O_{12}$ .....	21
2.2.1	Tungstatos.....	24
2.2.2	Característica Estrutural para o $In_2W_3O_{12}$ .....	25
2.2.3	Relação dos Modos Raman Ativos com a Estrutura Cristalina do $In_2W_3O_{12}$ ...	26
2.2.4	O Uso da Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta visível no Modo de Reflectância Difusa (Uv-Vis) para o Estudo das Propriedades Ópticas de $In_2W_3O_{12}$ .....	26
2.2.5	Métodos de Síntese Para Pós de $In_2W_3O_{12}$ .....	28
2.3	LUMINESCÊNCIA.....	29
2.4	SÓLIDOS CRISTALINOS E MÉTODO RIETVELD.....	32
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>37</b>
3.1	MATERIAIS .....	37
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	37
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE $In_2W_3O_{12}$ .....	39
3.3.1	Difração de raios X (DRX).....	39
3.3.2	Microscopia Raman.....	40
3.3.3	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	40
3.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	40
3.3.5	Espectroscopia de fotoluminescência (FL).....	40
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>42</b>
4.1	ANÁLISE DOS PADRÕES DE DRX DOS PÓS DE $In_2W_3O_{12}$ .....	42
4.2	ANÁLISE QUANTITATIVA PELO MÉTODO DE REFINAMENTO RIETVELD PARA PÓS $In_2W_3O_{12}$ .....	44
4.3	REPRESENTAÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA, SIMETRIA E COORDENAÇÃO DE CLUSTERS DAS FASES $In_2W_3O_{12}$ , $\gamma$ - $WO_3$ E $In_6WO_{12}$ , ATRAVÉS DOS DADOS OBTIDOS NO REFINAMENTO RIETVELD.....	52
4.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	54
4.5	ESPECTROS UV-VIS E ANÁLISE DE ENERGIA DE BANDA ÓPTICA DE	

	PÓS $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ .....	57
4.6	MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA – MEV.....	60
4.7	FOTOLUMINESCÊNCIA POR EMISSÃO (FL).....	62
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>66</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>67</b>
	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>75</b>
	<b>APÊNDICE</b> .....	<b>76</b>

---

## **CAPÍTULO 1**

### **INTRODUÇÃO**

---

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos cristais de tungstatos trivalentes, incluindo os tungstatos de índio  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ , foram sintetizados utilizando o método *top-down* (de cima para baixo), ou seja, o material é dividido gradualmente para obter tamanhos menores (YADAV, YADAV e SINGH, 2012; KOCH, 2003; GONZALEZ e PIERMARINI, 1999; WILSON, et al. 2004; RICHARDS e EDWARDS, 2004; NEIMAN, KARAPETYAN e PESTEREVA, 2014).

No método *top-down* uma parte do material é dividido em tamanhos cada vez menores para obter partículas de tamanho desejado. Neste método inclui moagem mecânica, elevada temperatura, elevado tempo de reação, processamento crio-químico, síntese por combustão via reação de estado sólido ou mistura de óxidos, o que dificulta na obtenção de nanocristais monofásicos, pois no processo de síntese, o material é submetido a longos períodos de tratamento térmico, o que promove o crescimento de grãos, perda de área superficial, ampla distribuição de tamanho com variadas morfologias e podem conter quantidade significativa de impurezas (MICHEL e KAHN, 1982; SIVASUBRAMANIAN, et al. 2004; LIU, et al. 2015; KÖHLER, IMANAKA e ADACHI, 1999; LOGACHEVA, et al. 2008; CHO, GLICKSMAN e AMARAKOON, 2004).

O método *bottom-up* (de baixo para cima) é uma boa estratégia para preparar óxidos nanocristalinos de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ . Neste método, átomos, íons ou moléculas individualmente são precisamente automontados como blocos de construção para produzir cristais com tamanho, forma e geometria em escala específica (nano, meso ou micro) (DOWLING, 2004; WHITESIDES, 2005). Dentre os métodos de síntese *bottom-up* em que os tungstatos trivalentes  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$  são sintetizados incluem o sol-gel, complexo de citrato, sal fundido (Molten Salt), precursores poliméricos, método hidrotérmico e reações de precipitação (LIU, et al. 2014; DABNEY, et al. 2002; BAIZ, et al. 2012; SHIMANOUCI, et al. 2011). Koseva et al., (2012), sintetizaram pela primeira o  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  utilizando o método de coprecipitação. Na síntese, o pH da solução foi corrigido após a mistura de duas soluções precursoras contendo os íons  $\text{In}^{3+}$  e  $\text{WO}_4^{2-}$ .

Cristais de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  são materiais cerâmicos que pertencem à classe de compostos de fórmula geral  $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ , onde A é um íon trivalente (Y, Sc, In, Al ou lantanídeos de pequeno raio iônico como Ho, Er, Tm, Yb, Lu) e M é um cátion hexavalente como o tungstênio ( $\text{W}^{6+}$ ) e Molibdênio ( $\text{Mo}^{6+}$ ) (EVANS, MARY e SLEIGHT, 1997; MARY e SLEIGHT, 1999). O  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , à temperatura ambiente e baixa pressão, é um membro

importante de tungstato que exibe normalmente uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial  $Pnca$ . Nestes compostos, os cátions trivalentes estão ligados com oxigênio distribuídos espacialmente em forma octaédrica, enquanto que os cátions hexavalente estão ligados com oxigênio na forma de tetraedros (EVANS, MARY e SLEIGHT, 1997). Geralmente à temperatura de 258°C estes cristais sofrem transição de fase para estrutura monoclinica de grupo espacial  $P2_1/a$  (YORDANOVA, et al. 2017; MARY e SLEIGHT, 1999).

Segundo Evans, Mary e Sleight (1997), cristais de  $In_2W_3O_{12}$  na forma cristalina ortorrômbica exibe Coeficiente de Expansão Térmica negativa (CETn) quando submetidos a uma temperatura acima de 250°C e na forma cristalina monoclinica exibe Coeficiente de Expansão Térmica positiva (CETp) para temperaturas inferiores a 250°C. Outra característica importante para esses materiais na forma estrutural ortorrômbica é a capacidade de condução iônica através de cátions trivalente (KOBAYASHI, et al.1998). Isso ocorre porque nesta estrutura os clusters octaédricos e tetraédricos ligam-se em um arranjo na forma de pseudo-camadas, formando espaços com tamanho suficiente para que promova a mobilidade de íons  $A^{3+}$ , com isso, o material exibe a propriedade de condutor iônico (KOSEVA, et al. 2012). Na literatura, algumas propriedades para os compostos de índio  $In_2W_3O_{12}$  e  $In_6WO_{12}$  são relatadas tais como: cintiladores inorgânicos (BORISEVICH, et al. 2005), luminescência (GAEWDANG, et al.1993 ), eletrocromico (NEIMAN e KULIKOVA, 2007), semiconductor tipo com baixa condutividade (KULIKOVA, et al. 2008) e fotocatalise (ZHANG, et al. 2007).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar cristais de  $In_2W_3O_{12}$  pelo método de coprecipitação em diferentes valores de pH (2,0; 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0) a temperatura de 90°C por 1h. Os precipitados obtidos serão calcinados a 800°C por 2h. É importante ressaltar que a correção do pH será realizada em cada solução precursora separadamente contendo os íons  $In^{3+}$  e  $WO_4^{2-}$ , diferentemente da síntese realizado por Koseva et al 2012, que realizou a etapa de correção do pH após a mistura das soluções precursoras. Os precipitados obtidos serão submetidos a tratamento térmico para a cristalização em um forno mufla tradicional. Além disso, os pós calcinados serão estruturalmente caracterizados por espectroscopia Raman e Difração de Raios-X (DRX). Nesta ultima, os dados serão utilizados para a identificação da fase cristalina, refinamento Rietveld e modelamento de clusters. O comportamento óptico será investigado por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e Fotoluminescência (FL). A caracterização por imagem será realizada através da Microscopia Eletrônica de Varredura com Força de Campo (MEV-FEG).

---

## **CAPÍTULO 2**

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 MATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais cerâmicos acompanham o homem há milênios, tendo os primeiros artefatos arqueológicos encontrados com idade de 22.000 a.C. O termo “cerâmica” tem origem do grego “*kéramos*” e significa “argila queimada” ou “terra queimada”. Do ponto de vista conceitual, não há uma definição que seja amplamente aceita. Com isso, a conceituação depende da perspectiva de observação do sujeito que a realiza, de modo que há definições distintas de cerâmica para diversas áreas do conhecimento como química, ciência dos materiais, antropologia etc. (BOCH e BAUMARD, 2017).

Uma definição usual para materiais cerâmicos, levando em consideração a composição química, é que “são compostos formados entre elementos metálicos e elementos não metálicos”. Na maioria das vezes, estes materiais são formados por óxidos de alumínio (como a alumina- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), nitretos (como o nitreto de silício- $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) e carbetos (como o carboneto de silício-SiC). A grande variedade dos materiais que se enquadram incluem os cerâmicos compostos por minerais argilosos, cimento e vidro (CALLISTER JR e RETHWISCH, 2017; PADILHA, 1997).

Quanto às propriedades, os materiais cerâmicos são duros e frágeis. Este comportamento é uma relação direta com a microestrutura do material, a presença de planos de deslizamento independentes, ligações iônicas e/ou covalentes e ordem à longa distância. A ausência de elétrons livres torna-os bons isolantes térmicos e elétricos; geralmente, exibem elevada temperatura de fusão e estabilidade química, o que lhes confere uma boa resistência à corrosão, sendo superiores a de outros materiais como os metais e os polímeros (SMITH, 1998; KINGERY, BOWEN e UHLMANN, 1976; BARSOUM, 1997). A grande maioria das cerâmicas comercialmente importantes são formadas quimicamente por pelo menos um elemento metálico e um dos cinco elementos não metálicos (C, N, O, P ou S) (CALLISTER JR e RETHWISCH, 2017; SHACKELFORD, 2008).

Com o avanço da tecnologia sobre materiais cerâmicos, algumas classificações para a imensa variedade desses materiais foram propostas. A primeira ocorreu por volta de 1800 e divide os materiais cerâmicos em coloridos/brancos e porosos/densos (REH, 2009). Essa classificação, no entanto, não incluía os materiais refratários, ou seja, não resolve o problema em sua totalidade. Posteriormente, novas tentativas de reclassificação dos materiais cerâmicos

foram desenvolvidas e as mais recentes estão relacionadas com a aplicação ou por suas estruturas químico-mineralógicas (REH, 2009).

Os materiais cerâmicos são divididos em dois grandes grupos, as cerâmicas tradicionais e avançadas. As cerâmicas tradicionais, normalmente, são compostas pelos componentes básicos argilo-minerais (silicato de alumínio hidratado  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  com aditivos), sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e feldspato ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) (LINO, 2006; PADILHA, 1997). Em geral, exibem microestruturas polifásicas, no qual suas propriedades dependem fortemente da quantidade, forma e distribuição das diferentes fases presentes. As telhas, tijolos, porcelana, louça sanitária e moldações cerâmicas são exemplos de materiais que pertencem ao grupo das cerâmicas tradicionais (LINO, 2006).

As cerâmicas avançadas geralmente são formados por compostos puros ou quase puros como o óxido de alumínio (alumina -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de zircônio (zircónia -  $\text{ZrO}_2$ ), o carboneto de silício ( $\text{SiC}$ ) e o nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) (LINO, 2006). São caracterizadas por ter um elevado valor de aquisição e funções específicas, sendo utilizadas em aplicações que demandam alta tecnologia como no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, ópticos, biomateriais, entre outros (MAZALI, 2005; CALLISTER JR, 2017; ICHINOSE, et al, 1982). Para que as cerâmicas avançadas possam apresentar as funções específicas, é necessário que a matéria prima utilizada na realização da síntese dos pós cerâmicos ou inorgânicos apresentem algumas características, como elevado grau de pureza, composição química rigorosamente controlada e rigoroso processo de sinterização (MAZALI, 2005). Outras características que é de grande importância que interferem nas propriedades do material, são as referentes aos pós cerâmicos, como área superficial, tamanho de partícula, homogeneidade química na distribuição de dopantes, minimização de formação de aglomerados e agregados, controle e estabilização da fase cristalina desejada (MAZALI, 2005).

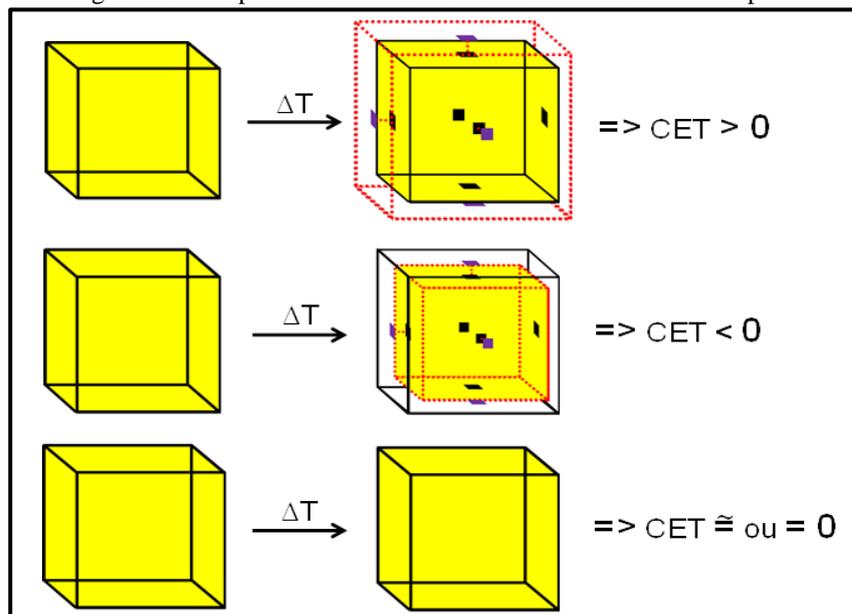
## 2.2 COMPOSTOS DA FAMÍLIA $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$

Uma variedade de compostos é observada para materiais cerâmicos pertencentes à família de fórmula  $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ . Nesta família de materiais, o A é um cátion trivalente podendo pertencer aos elementos Al, Ga, Sc, In, Y e lantanídeos Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu. O M é um cátion hexavalente de Mo ou W. Além dos compostos puros, também são encontrados soluções solidas tendo em sua composição mais de um cátion trivalente, como é

o caso do composto  $A^{3+}_{(2-x)}B^{3+}_xM_3O_{12}$ , onde  $0 \geq x \leq 2$  (LIND, 2012; KOSEVA, et al. 2012; EVANS, MARY e SLEIGHT, 1997).

A maioria dos materiais tende a expandir após o aquecimento, ou seja, o Coeficiente de expansão térmica (CET) é positivo, isto é, maior que zero. No entanto, alguns materiais são conhecidos por exibirem a propriedade incomum de contraírem-se com o aumento da temperatura, ou seja, o CET é negativos, próximos ou iguais à zero, como mostra a Figura 2.1.

Figura 2.1 Comportamento de materiais com o aumento da temperatura



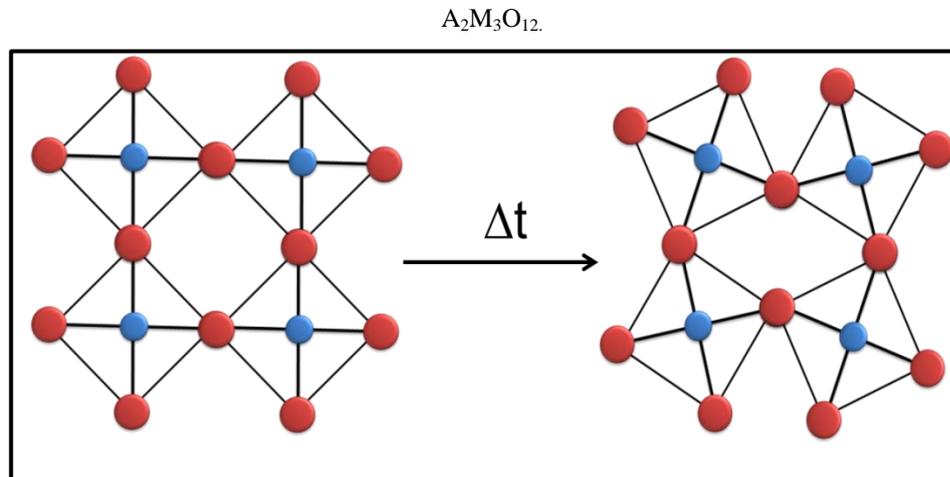
Fonte: Autor, 2017

Alguns materiais cerâmicos de fórmula  $A_2M_3O_{12}$  apresentam a propriedade de reduzirem o volume com o aumento da temperatura, ou seja, o grau de expansão térmica do material exibe valores negativos (CTEn), característica que o restringe de algumas aplicações. Esta propriedade depende do cátion empregado na composição química desta família de materiais e podem exibir valores fortemente negativo ou fracamente negativo (ESTEVES, 2004). Uma alternativa para obter-se o controle da propriedade de CET, visando uma determinada aplicação, é a síntese de soluções solidas, como é o caso da  $Al_{1,68}Sc_{0,02}In_{0,3}(WO_4)_3$  que exibe CET igual a zero e tem aplicação na área da optoeletrônica (MARY e ISLEIGHT, 1999).

Para explicar a propriedade incomum de contração do volume de materiais, como é o caso do  $ZrW_2O_8$ , o modelo de Modos de Unidades Rígidas- MUR é bem aceito. Neste modelo, os blocos rígidos formadores da célula unitária, sítios tetraédricos e octaédrico, são distorcidos. Esta distorção diminui o espaço entre as unidades rígidas e uma diminuição do

volume é observado com o aumento da temperatura (MILLER et al., 2009), como mostra a Figura 2.2.

Figura 2.2 Diminuição do espaço entre os clusters formadores da célula unitária de compostos da família



Fonte: Autor, 2017

Compostos pertencentes às famílias  $AM_2O_7$  e  $A_2M_3O_{12}$ , exibem CET abaixo de zero e a contração do volume pode ser observado através do modelo MUR, porém, diferentemente do comportamento observado para o composto  $ZrW_2O_8$ , os clusters não são totalmente rígidos. Neste caso, observa-se uma pequena distorção nas estruturas poliédricas formadoras do material, sendo denominadas de modos quase rígidos (MURs). Esta condição permite uma leve distorção nas ligações formadoras dos poliedros permitindo a rotação. Quanto mais flexíveis forem as unidades poliédricas, menores serão os espaços entre as unidades rígidas formadoras do material e menor será o CET (MILLER et al., 2009).

Compostos da família  $A_2M_3O_{12}$  possuem em geral, estrutura monoclinica a baixas temperaturas (grupo pontual  $C_{2h}$ , grupo espacial  $P2_1/a$ ) e a altas temperaturas a estrutura ortorrômbica (grupo pontual  $D_{2h}$ , grupo espacial  $Pnca$ ). Nestas estruturas, o cátion A está coordenado com seis átomos de oxigênio, formando sítios octaédricos, e o cátion M, está coordenado com quatro átomos de oxigênio, formando sítios tetraédricos. Estes sítios interagem através dos átomos de oxigênio presente nos vértices dos poliedros formadores da célula unitária. A estrutura ortorrômbica exibe CET negativo enquanto que a monoclinica exibe CET positivo (LIND, 2012; ROMAO, et al, 2013; MILLER et al., 2009)

A temperatura de transição de fase e o CET de compostos da família  $A_2M_3O_{12}$  dependem respectivamente da eletronegatividade e do tamanho do cátion A. Quando A é muito eletronegativo (raio pequeno), o material tende a se organizar em uma estrutura

monoclínica. Isso ocorre por conta da diminuição da intensidade da carga negativa sobre os átomos de oxigênio, minimizando a repulsão entre O-O, favorecendo a cristalização do material na estrutura cristalina monoclínica. Além disso, a tendência em formar poliedros menos flexíveis aumenta, portanto maior será o CET. (LIND, 2012; ROMAO, et al, 2015).

### 2.2.1 TUNGSTATOS

Os primeiros registros sobre os tungstatos são datados nos anos de 1742 a 1783 através do estudo de minérios conhecidos na época como tungstenita (scheelita,  $\text{CaWO}_4$ ) e volframita ( $\text{Fe,MnWO}_4$ ). Neste período, o elemento tungstênio foi isolado pela primeira vez por meio da redução do ácido túngstico com carvão vegetal (PAULINO e AFONSO, 2013).

A volframita é caracterizada pela cor escura, preto ao castanho, brilho submetálico, clivagem perfeita, fratura irregular e dureza intermediária. É encontrada com maior frequência em depósitos em filões hidrotermais de quartzo, mas também pode estar em depósitos associados a pórfiros graníticos e a granitos graisenizados (como coproduto ou subproduto com outros metais), e em outros depósitos menos importantes (CANO, COSTA e NESI, 2017).

A scheelita é caracterizada por exibir cores branca, amarela, verde ou castanha, brilho vítreo, fratura conchoidal (quebra própria de materiais frágeis), clivagem imperfeita, diferentemente da volframita, e dureza intermediária. É encontrada em depósitos estratiformes de skarns ou rochas calcissilicáticas, mas também pode estar em depósitos filões hidrotermais de quartzo e em pegmatitos (CANO, COSTA e NESI, 2017).

O elemento tungstênio apresenta como principais características: estado de oxidação variando de 2+ a 6+, coloração cinza-azul, elevado ponto de fusão, menor coeficiente de expansão térmico negativo entre todos os metais, estável a temperatura ambiente, porém queima formando o óxido  $\text{WO}_3$ . Na forma solúvel, o tungstênio apresenta-se na forma de tungstatos sendo mais estável na forma de  $\text{WO}_4^{2-}$ , onde o estado de oxidação do W é 6+ (PAULINO e AFONSO, 2013; LEE, 2013). Os íons tungstatos podem ser encontrados tanto em solução quanto em sólidos. Estes ânions são oxidantes muito fracos e podem ser reduzidos formando óxidos azuis. Quando presentes em meio ácido, ocorrem a formação de uma extensa série de politungstatos. Para valores de pH muito baixos,  $\text{pH} < 1$ , ocorrem a precipitação do óxido hidratado de cor branco  $\text{WO}_3$  (LEE, 2013).

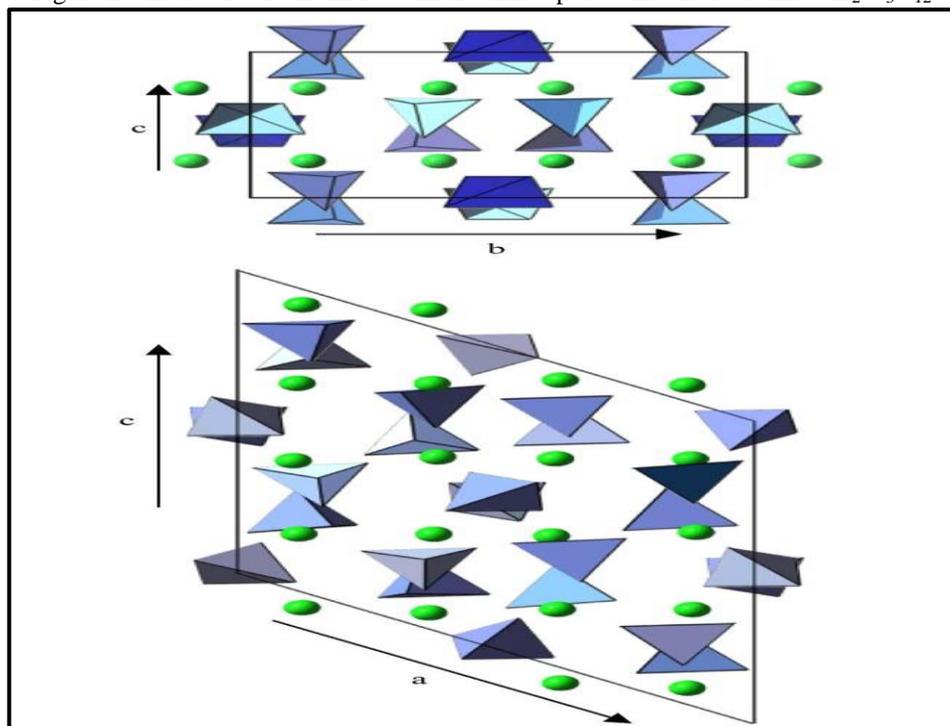
Atualmente são conhecidos cerca de 20 minerais contendo tungstênio, mas quatro deles sobressaem, são eles: volframita ( $\text{Fe,Mn} \text{WO}_4$ ), scheelita ( $\text{CaWO}_4$ ), ferberita ( $\text{FeWO}_4$ )

e hübnerita ( $\text{MnWO}_4$ ), sendo os dois primeiros os maiores a serem explorados e de maior importância econômica, porque são responsáveis pela maior quantidade de tungstênio produzida no mundo (CANO, COSTA e NESI, 2017).

### 2.2.2 CARACTERÍSTICA ESTRUTURAL PARA O TUNGSTATO DE ÍNDIO $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

O tungstato de Índio -  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , é um material cerâmico pertencente a família de materiais de fórmula geral  $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ , onde A pode ser cátions trivalentes como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  e  $\text{In}^{3+}$ , e M pode ser os metais de transição Molibdênio (Mo) ou Tungstênio (W) (MARY e SLEIGHT, 1999; EVANS, MARY e SLEIGHT, 1997). São formados pela reação dos óxidos  $\text{WO}_3$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$  a altas temperaturas (SIVASUBRAMANIAN, 2004). Acima de  $250^\circ\text{C}$  exibe estrutura ortorrômbica com grupo espacial  $Pnca$  e grupo pontual  $D_{2h}$  (RICHARDS e EDWARDS, 2004; KOHLER, IMANAKA e ADACHI, 1999; HAHN, 2005). A temperatura ambiente a estrutura do material é monoclinica de grupo espacial  $P2_1/a$  e grupo pontual  $C_{2h}$  (EVANS e MARY, 2000; HAHN, 2005). As estruturas cristalinas ortorrômbica e monoclinica são formadas pelos mesmos conjuntos de clusters, ou seja, sítios tetraédricos, formados por W coordenados com quatro oxigênios [ $\text{WO}_4$ ] e sítios octaédricos, formados por In coordenado por seis oxigênios [ $\text{In}_6$ ]. A Figura 2.3 exibe a representação da célula unitária do tipo ortorrômbica e monoclinica para o composto  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ .

Figura 2.3 Estrutura ortorrômbica e monoclinica para o material cerâmico  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$



Fonte: RICHARDS e EDWARDS, 2004

### 2.2.3 RELAÇÃO DOS MODOS RAMAN ATIVOS COM A ESTRUTURA CRISTALINA DO $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

De acordo com a teoria de grupo, o tungstato  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , da família dos compostos de fórmula geral  $\text{A}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , exibe estrutura monoclinica, grupo espacial  $P2_1/a$ , grupo pontual  $C_{2h}$ , com 8 fórmulas moleculares por unidade de célula, resultando em 136 átomos por célula (SIVASUBRAMANIAN, et al., 2004). De acordo com as características do grupo espacial e por ter um elevado numero de átomos por célula unitária, a estrutura monoclinica do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  exibe 408 modos vibracionais, que podem ser calculados de acordo com a equação

$$1. \quad \Gamma_{\text{total}} = (102A_g + 102B_g + 102A_u + 102B_u) \quad (1)$$

Onde o índice “g” representa os modos ativos Raman e o índice “u” representa os modos ativos no infravermelho. De acordo com o número de modos vibracionais do tipo g observados na equação 1, apenas 204 modos ativos são esperados serem identificados no espectro Raman. Para a fase ortorrômbica do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , a quantidade de modos vibracionais ativos Raman é de 102 do tipo g que segundo Sivasubramanian et al., 2004 é calculado de acordo com a equação 2.

$$\Gamma_{\text{total}} = (25A_g + 26B_{1g} + 25B_{2g} + 26B_{3g} + 25A_u + 26B_{1u} + 25B_{2u} + 26B_{3u}) \quad (2)$$

Há dois tipos de modos vibracionais observados para os tungstatos em geral: Os modos internos e externos. Os modos internos estão relacionados às vibrações de clusters tetraédricos  $[\text{WO}_4]$ , sendo o átomo de W um centro de massa estacionário, enquanto que os modos vibracionais externos estão relacionados com os clusters formados por um cátion metálico e oxigênio, como é o caso dos clusters octaédricos  $[\text{InO}_6]$  da estrutura monoclinica da fase  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  (CAVALCANTE, et al. 2012).

### 2.2.4 O USO DA ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETAVISÍVEL NO MODO DE REFLECTÂNCIA DIFUSA (UV-Vis) PARA O ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

A energia de band gap ( $E_{gap}$ ) é uma propriedade muito importante dos materiais semicondutores. A  $E_{gap}$  pode ser calculada pelo tratamento dos espectros de reflectância difusa utilizando a equação de Kubelka-Munk (KUBELKA e MUNK, 1931), que se baseia na transformação de medidas de reflectância difusa para estimar os valores de  $E_{gap}$  (MYRICK, et al., 2011). Particularmente, é usada em casos limitados de amostras infinitamente grossas. O

óxido de magnésio (MgO) geralmente é adotado como amostra padrão em medidas de reflectância. A equação de Kubelka-Munk para qualquer comprimento de onda é descrita pela equação 3:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (3)$$

Onde  $F(R_{\infty})$  é a função Kubelka-Munk ou reflectância absoluta da amostra;  $R_{\infty} = R_{\text{amostra}}/R_{\text{MgO}}$  ( $R_{\infty}$  é a reflectância),  $k$  é o coeficiente de absorção molar e  $s$  é o coeficiente de dispersão (SMITH, 1978). Em uma estrutura de banda parabólica, o intervalo de banda óptica e o coeficiente de absorção de óxidos semicondutores, podem ser calculados pela equação 4.

$$\alpha h\nu = C_1 (h\nu - E_{gap})^n \quad (4)$$

Onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção linear do material,  $h\nu$  é a energia do fóton,  $C_1$  é uma constante de proporcionalidade,  $E_{gap}$  é o intervalo de banda óptica e  $n$  é uma constante associada a diferentes tipos de transições eletrônicas ( $n = 0,5$  é permitido para uma transição direto,  $n = 2$  é permitido para transição indireto,  $n = 1,5$  para uma transição proibida direta e  $n = 3$  para uma transição proibida indireta). De acordo com Batista, et al., 2015; Bacha, et al., 2017; Shi, et al., 2017, os tungstatos trivalentes, tais como:  $A_{12}W_3O_{12}$ ,  $Gd_2W_3O_{12}$  e  $Y_2W_3O_{12}$ , incluindo os pós de  $In_2W_3O_{12}$ , podem exibir um espectro de absorção óptica regido por transições eletrônicas diretas ou indiretas. Em transições eletrônicas diretas, após o processo de absorção eletrônica, os elétrons localizados em estados de energia mínimos na banda de condução (BC) podem retornar aos estados de energia máxima da banda de valência (BV) nos mesmos pontos na zona de Brillouin (ROCA, et al., 2015). Enquanto as transições eletrônicas indiretas, este processo eletrônico ocorre em pontos distintos na zona de Brillouin (CUNHA, et al., 2015). Com base nessa informação e de acordo com Tang, Zou e Ye, 2003, os valores de  $E_{gap}$  dos pós  $In_2W_3O_{12}$  foram calculados usando  $n = 0,5$  na equação 4. Finalmente, usando a função de reflectância absoluta descrita na equação 3, com  $k = 2\alpha$ , obtem-se a equação Kubelka-Munk modificada como indicado na equação 5

$$[F(R_{\infty})h\nu]^2 = C_2 (h\nu - E_{gap}) \quad (5)$$

A partir dos valores encontrando para  $F(R_{\infty})$  a partir da equação 5 e traçando um gráfico de  $[F(R_{\infty})h\nu]^2$  em função de  $h\nu$ , os valores de  $E_{gap}$  de um materil pode ser calculado a partir da extrapolação da região linear das curvas UV-Vis obtidas em modo de reflectância difusa.

### 2.2.5 MÉTODOS DE SÍNTESE PARA PÓS DE $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

Para a preparação de nanomateriais, são utilizados diversos métodos, classificados em dois grupos: "bottom-up" e "top-down". O método "top-down", converte material cristalino em material de dimensões nanométricas, ou seja, reduzem o tamanho de partículas iniciais maiores até que elas tenham dimensões nanométricas, que são realizadas através de reações de alta energia no estado sólido; e para o método "bottom-up" os nanomateriais são sintetizados a partir de átomos ou moléculas formando nanopartículas, nanoestruturas e nanocristais (LALENA; CLEARY, 2010). De acordo com Corriu e Anh (2009), os métodos "top-down" são aplicados essencialmente na pesquisa de processos de miniaturização para fabricação de microprocessadores, e a metodologia "bottom-up" permite a obtenção de materiais com propriedades ópticas, magnéticas, mecânicas, e químicas bem definidas.

Vários métodos têm sido propostos para desenvolver nanopartículas com os mais diversos formatos, como por exemplo, os métodos: sol-gel, coprecipitação, reações no estado sólido, entre outros (DAREZERESHKI e BAKHTIARI, 2011).

O método sol-gel envolve a hidrólise e condensação de precursores moleculares, tais como alcóxidos e íons hidroxilatos metálicos em solução aquosa. Esse processo constitui um importante meio de preparação de materiais baseados em óxidos nanoestruturados, cerâmicas nanoporosas e materiais híbridos, em que espécies orgânicas ou biológicas instáveis podem ser adicionadas a óxidos refratários (BOYD, et al., 2005). Durante a formação do gel, é possível reter moléculas estranhas em sua estrutura. Em particular, biomoléculas e microrganismos podem ser inseridos na matriz sol-gel, permitindo o desenvolvimento de novos nanocompósitos bioativos, empregados como substâncias inibidoras de atividade parasitológica. Dessa forma, são obtidas nanopartículas com tamanho e dispersão adequados em função das diferentes estruturas, funcionalidade e reatividade do precursor utilizado (AKOLEKAR, et al., 2005).

Já o método de Coprecipitação, os materiais são dissolvidos em um solvente e precipitados pela adição de outro composto químico. Esse método é um dos mais eficientes e eficazes para a preparação de nanomateriais. Neste processo, um hidróxido, carbonato, tungstato ou molibdato entre outros, são obtido através da adição simultânea das soluções dos sais precursores. Em seguida, o precipitado obtido é lavado, seco e calcinado. Este método é frequentemente usado para preparar nanopartículas de metais da primeira série de transição nos grupos 4 a 12 da tabela periódica. Em especial, nanopartículas de ouro

suportadas em óxidos de cério, ferro, cobalto e manganês são preparadas por este método (THAKUR, et al, 2007).

Este método fornece vantagens, como baixa temperatura de síntese, partícula pequena e simplicidade de processamento (MUKHTAR, MUNISA e SALEH, 2012). Em geral, os parâmetros que devem ser controlados para os processos de coprecipitação incluem ajuste da concentração da solução de alimentação, concentração de precipitação e métodos de adição, pH, temperatura, método de mistura e tempo, ajuste de valência, separação de precipitado sólido do filtrado, geralmente por meio de centrifugação ou filtração, temperaturas e tempos de secagem, calcinação e redução do pó do produto (COLLINS, VOIT e VEDDER, 2011).

### 2.3 LUMINESCÊNCIA

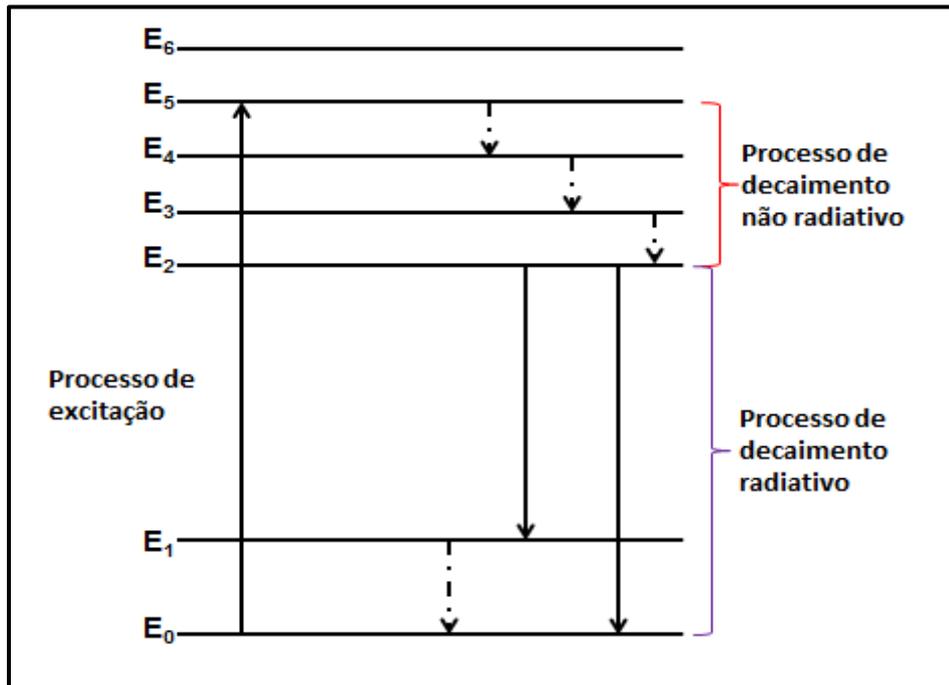
A luminescência é um fenômeno que foi registrado pela primeira vez por volta de 1500-1000 a.C através da luz emitida por insetos, como os vaga-lumes. A observação deste fenômeno em sólidos ocorreu em 1603 por meio da observação da emissão de luz tendo como origem pedras aquecidas, composição química composta por sulfato de bário (SILVA, 2000). Por volta de 1700, diversos tipos de luminescência foram observados e suas origens reportadas a fenômenos distintos como eletroluminescência, catodoluminescência, bioluminescência, luminescência química, fotoluminescência, entre outros (LUCENA, et al.2004; SILVA, 2000).

O uso da luminescência como ferramenta de investigação de compostos sólidos através de métodos analíticos deu-se por meio do uso da fluorescência (um dos tipos de luminescência conhecidos) onde, em 1867, Goppelsröder propôs a análise do Al por meio da fluorescência de uma de suas ligas metálicas (SILVA, 2000). Atualmente, esta propriedade é utilizada para a caracterização qualitativa ou quantitativa por meio de métodos ópticos como: fluorescência molecular, fosforescência e quimiluminescência (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002). A luminescência esta presente em uma variedade de componentes eletrônicos, tais como lâmpadas fluorescentes, LED (Light Emitter Diode), displays de relógios, calculadoras, celulares; painéis eletrônicos, entre outros (CAMARGO, et al. 1999; CMDMC, 2017).

A fotoluminência é uma propriedade luminescente observada quando radiação eletromagnética (fótons) é insidida sobre um material. No processo de fotoluminescência a luz que incide sobre o material é absorvida por elétrons e um excesso de energia é acumulada no

material. Por conta da energia absorvida, os elétrons são promovidos de um nível menos energético para níveis de maior energia e, ao retornarem para a camada de origem, liberam a energia absorvida em forma de luz, processo de emissão radiativa ou não radiativa (CALLISTER JR, 2017; RODRIGUES e GALZERANI, 2012), como pode ser observado na Figura 2.4.

Figura 2.4 Emissões radiativas e não radiativas



Fonte: Autor, 2017.

Na Figura acima,  $E_0$  é o estado de menor energia, estado fundamental, e de  $E_1$  a  $E_5$  representam os estados de energia excitados ou de maior energia. Como pode ser observado na Figura 2.4, o intervalo de energia entre os níveis  $E_2$  ao  $E_5$  é pequeno, enquanto que o intervalo entre  $E_2$  e  $E_1$  é grande. No primeiro caso, a emissão tende a ser um processo não radiativo e é realizada através da emissão de fônons, ou seja, liberação de energia na forma de calor. Por outro lado, no segundo caso, a emissão tende a ser um processo radiativo, isto é, liberação de fótons. Para que ocorra a emissão radiativa o intervalo entre o nível excitado e o nível fundamental deverá ser acima de um valor crítico, caso observado na Figura 2.4 na transição eletrônica do nível 2 para o nível 1 ou 0 (CMDMC, 2017).

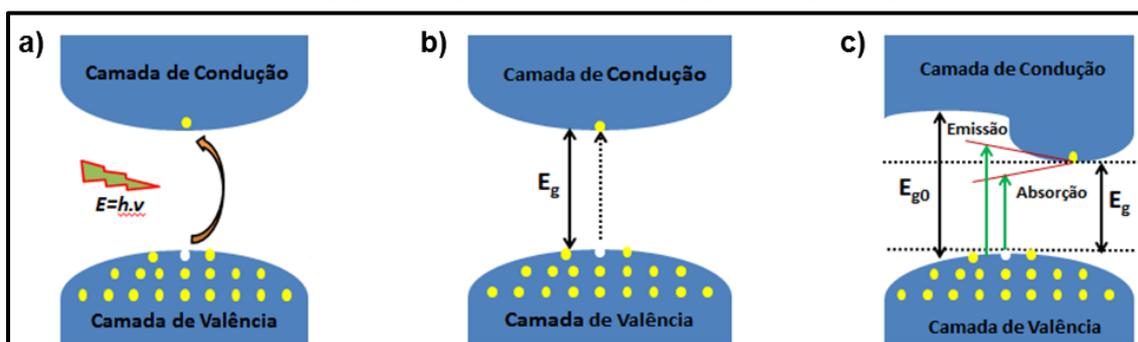
A energia da radiação eletromagnética emitida por meio de um processo radiativo, em uma transição eletrônica de um nível de maior energia para um nível de menor energia, através da emissão de um fóton, esta relacionada com a diferença entre os dois estados envolvidos na transição eletrônica e podem acontecer em intervalos de tempo superior ou igual a  $10^{-8}$  segundos, sem mudança de spin eletrônico, estado singleto, caracterizada com

fluorescência, e  $10^{-3}$  segundos, mudança de spin eletrônico, estado tripleto, caracterizado como fosforescência (CHANG, 2010).

Dentre as transições eletrônicas que podem ocorrer quando um material absorve fótons, a transição denominada banda a banda ou interbanda, é uma das que podem ser estudadas pela espectroscopia de fotoluminescência. Neste processo de transição interbanda, a luminescência é produzida pela emissão de um fóton resultante do processo em que um elétron livre da banda de condução (BC) transpõe a banda de energia proibida ( $E_{gap}$ ) para recombinar com um buraco livre da banda de valência (BV), como mostra a Figura 2.5a. Neste caso, espera-se que a emissão ocorra para energias iguais ou maiores do que a energia gap (RODRIGUES e GALZERANI, 2012; <http://www.if.ufrj.br/~capaz/fmc/cap8-semicondutores.pdf>, 2017).

Em muitos materiais de interesse tecnológico, o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência, região onde a transição eletrônica interbandas é mais provável de ocorrer, encontram-se no mesmo ponto do espaço, Figura 2.5b. Com isso, a transição eletrônica ocorre diretamente com facilidade. Este tipo de transição eletrônica é denominada de transição direta e os materiais que possuem essa estrutura de banda são ditos como materiais de gap direto (RODRIGUES e GALZERANI, 2012; <http://www.if.ufrj.br/~capaz/fmc/cap8-semicondutores.pdf>, 2017). Por outro lado, alguns materiais possuem o mínimo da banda de condução deslocada em relação ao máximo da banda de valência, Figura 5c. Com isso, a transição eletrônica ocorre de forma intermediária através da absorção ou emissão de fônons. Neste caso, esse tipo de transição é denominada de transição indireta e os materiais deste tipo de transições interbandas recebem o nome de materiais de gap indireto (RODRIGUES e GALZERANI, 2012; <http://www.if.ufrj.br/~capaz/fmc/cap8-semicondutores.pdf>, 2017).

Figura 2.5 Interação de um material com propriedades semicondutor com a energia de um fóton. a) excitação de elétron; b) gap de energia do tipo direto; c) gap de energia do tipo indireto.



Fonte: Autor, 2017

## 2.4 SÓLIDOS CRISTALINOS E MÉTODO RIETVELD

Os sólidos são materiais que exibem as seguintes características como baixa compressão, volume bem definido e distância entre átomos menores do que as encontradas para os líquidos e os gases. Quanto à organização dos seus constituintes, átomos, íons ou moléculas, podem ser denominados de cristalinos ou amorfos. Nos sólidos amorfos, os átomos, íons ou moléculas encontram-se de forma desorganizada (ATKINS e JONES, 2006).

Por outro lado, nos sólidos cristalinos, podem ser moleculares, metálicos, reticulares ou covalentes de acordo com a natureza das ligações entre as unidades constituintes do material, a organização atômica possui ordem de longo alcance, ou seja, o arranjo dos átomos em torno de um ponto qualquer do material cristalino é idêntico ao arranjo em outro ponto qualquer equivalente do mesmo material cristalino, com exceção de possíveis defeitos locais (TILLER, 2014; ATKINS e JONES, 2006). Em geral, materiais cristalinos exibem superfícies planas bem definidas, chamadas de faces do cristal, em ângulos bem definidos uns em relação aos outros.

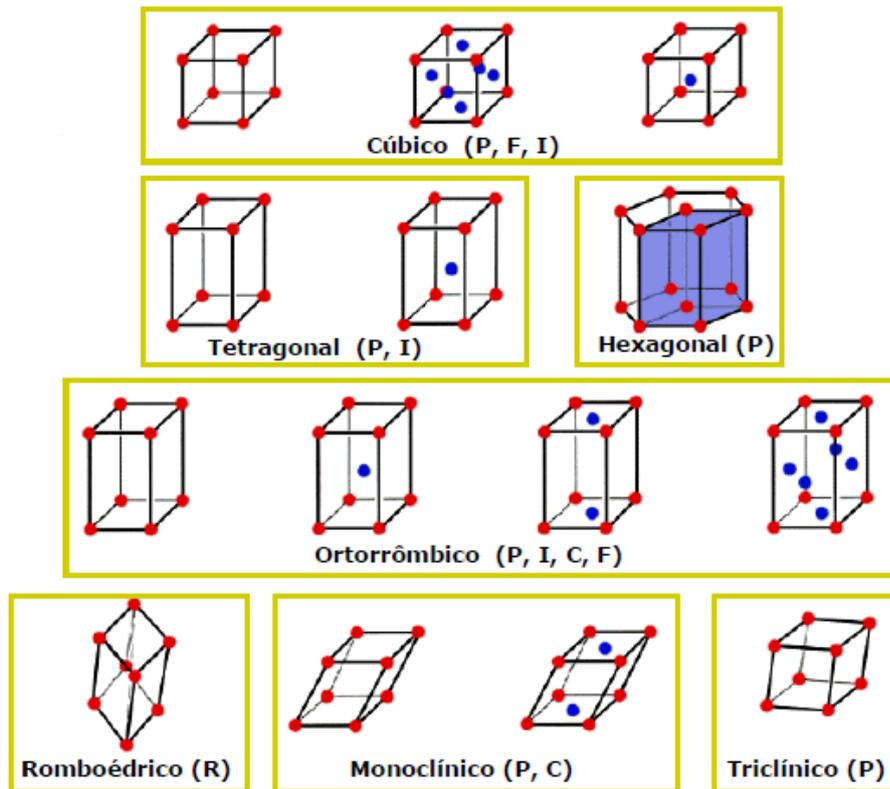
A determinação experimental do arranjo de átomos, íons ou moléculas de um material cristalino, pode ser determinada por meio da técnica conhecida como Difração de Raios X (DRX) em pó, uma técnica eficiente para a determinação da estrutura de sólidos cristalinos, por apresentar rapidez e simplicidade na coleta de dados (WILL, 2006).

Na técnica de DRX em pó, a radiação de raios X é incidida sobre uma amostra, geralmente em pó onde ocorre o fenômeno de espalhamento da radiação. Para os casos em que o comprimento de onda da radiação é da mesma ordem de grandeza da distância entre os átomos do material cristalino (condição da lei de Bragg,  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , com  $n$ ,  $\lambda$ ,  $d$  e  $\theta$  sendo respectivamente, um número inteiro, comprimento de onda da radiação, distância entre planos e ângulo de Bragg), o espalhamento dar origem a um conjunto bem definido de feixes difratados, conhecido como padrão de difração, e que pode ser entendido como sendo uma impressão digital do material analisado (SHACKELFORD, 2008; TILLER, 2014). A posição e intensidade dos feixes difratados são função do arranjo espacial dos átomos. Portanto, se a posição e a intensidade dos feixes são registradas é possível deduzir o arranjo dos átomos no cristal (TILLER, 2014).

De acordo com os estudos sobre a determinação da estrutura cristalina em minerais, observou-se que cada uma das milhares de estruturas cristalinas encontradas em materiais naturais e sintéticos podem ser encontradas dentro de um conjunto de sete sistemas cristalinos distintos (cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrômbico, romboédrico, monoclinico e triclinico),

que dá origem a um conjunto de quatorze retículos cristalinos conhecido como redes ou retículos de Bravais, Figura 2.6. Os compostos semicondutores possuem estrutura cristalina semelhante a alguns dos compostos cerâmicos mais simples (TILLER, 2014; SHACKELFORD, 2008).

Figura 2.6 Redes ou retículos de Bravais



Fonte: LQES, 2017

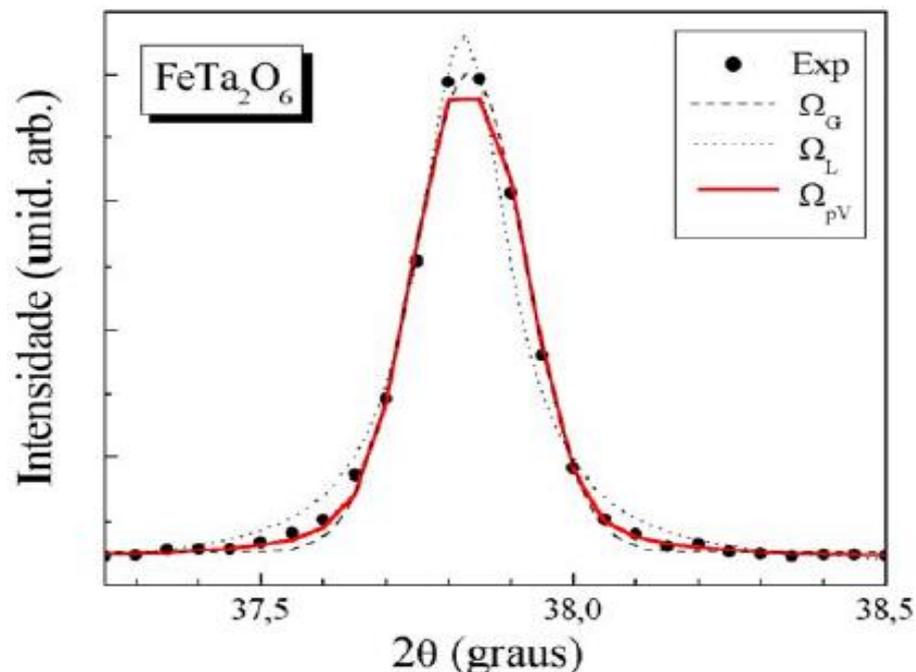
O método Rietveld é um procedimento de refinamento baseado no método matemático dos mínimos quadrados em que os valores experimentais digitalizados são adaptados aos calculados. Os perfis são considerados conhecidos para um modelo de uma determinada estrutura (SAHU e PANIGRAHI, 2011). Este método de refinamento apresenta várias vantagens em relação aos métodos convencionais de análise quantitativa. Como o método usa um algoritmo de ajuste do padrão inteiro, todas as linhas para cada fase são explicitamente consideradas, e até mesmo as linhas severamente sobrepostas. Assim, não é necessário decompor os padrões em picos de Bragg separados, como é no caso dos métodos tradicionais. O uso de todas as reflexões em um padrão ao invés de apenas os mais visíveis minimizam as incertezas relacionadas as frações de peso das fases, efeitos da orientação preferencial de crescimento do cristal, entre outros (ESTEVE, et al. 2000).

Para realização do refinamento, inicialmente, parte de um modelo cristalino definido, isto é, posições atômicas, parâmetros de rede e grupo espacial estabelecidos, que seja semelhante com a estrutura real, pois o padrão de difração calculado ao final do método é gerado com base no modelo inicial. Em seguida, é realizado o ajuste das posições dos picos difratados, indexação das reflexões de Bragg. Para isso, basta ser conhecido o grupo espacial e os parâmetros de rede do composto (KINAST, 2000).

Através do método Rietveld, torna-se possível a determinação de parâmetros de rede, posições atômicas, fatores de vibração térmica, número de ocupação, identificação de impurezas, tamanho de grão e quantificação de múltiplas fases presente na amostra (KINAST, 2000; WILL, 2006).

A função matemática de ajuste de pico mais usada é a pseudovog (combinação linear junção da função gaussiana e a função de lorentz), pois é a que mais se adequa com os picos de difração experimentais, como pode ser observado na Figura 2.7, representada pela linha vermelha ( $\Omega_{pV}$ ) comparada com as outras funções gaussianas ( $\Omega_G$ ) e lorentziana ( $\Omega_L$ ) em um refinamento com uma amostra de composição química  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  (KINAST, 2000).

Figura 2.7 Funções de ajuste de pico em um difratograma de uma amostra contendo o composto  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ .



Fonte: KINAST, 2000

No final do refinamento é necessário verificar a eficiência dos resultados obtidos. Os indicadores que permitem analisar a eficiência do refinamento são denominados de índices  $R_s$ :  $R_p$ ,  $R_{wp}$  e  $R_b$ , representados pelas equações 6, 7 e 8, respectivamente (KINAST, 2000;

WILL, 2006). Cada índice, estabelece os resíduos ou desvios entre os pontos experimentais e os pontos calculados.

Dos índices  $R_s$  utilizados para verificar a qualidade do ajuste de pico e refinamento, o  $R_{wp}$  é estatisticamente o indicador mais significativo, ou seja, o mais importante a ser analisado, pois o numerador é o residual que é minimizado no procedimento de mínimos quadrados (KINAST, 2000; WILL, 2006).

$R_p$ : é a diferença entre as intensidades observadas e calculadas em um ponto:

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum_i |y_i(obs)|} \quad (6)$$

$y_i(obs)$ : intensidade experiemntal na posição  $2\theta_i$ .

$y_i(calc)$ : intensidade calculada na posição  $2\theta_i$ .

$R_{wp}$ : é a média ponderada das intensidades calculada e observada em cada ponto. É o fator que indica a qualidade do refinamento.

$$R_{wp} = 100 \left[ \frac{\sum_i w_i |y_i(obs) - y_i(calc)|^2}{\sum_i w_i |y_i(obs)|^2} \right]^{1/2} \quad (7)$$

$w_i$ : peso estatístico observado no ponto  $2\theta_i$ .

$R_b$ : é a função das intensidades integradas. Este índice esta relacionado com a estrutura do material.

$$R_b = 100 \frac{\sum_k |I_k(obs) - I_k(calc)|}{\sum_k |I_k(obs)|} \quad (8)$$

$I_k(obs)$ : intensidade integrada observada da reflexão com índices de Miller (hkl) contida no índice k.

$I_k(calc)$ : intensidade integrada calculada da reflexão com índices de Miller (hkl) contida no índice k.

Outro fator muito utilizado é o  $\chi^2$  representado pela equação 9.

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_e} \right)^2 \quad (9)$$

Onde  $R_e$  corresponde ao menor valor de  $R_{wp}$ .

---

## **CAPÍTULO 3**

### **MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

---

### 3 MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 MATERIAIS

Para a síntese dos pós de tungstato de índio ( $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ), foram utilizados os reagentes com as seguintes informações: fórmula química, fabricante e concentração, listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Reagentes utilizados para a síntese dos pós de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ .

Reagentes	Fórmula	Fabricante	Concentração
Tungstato de sódio di-hidratado	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,0
Nitrato de índio monohidratado	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99,9
Hidróxido de amônio	$\text{NH}_4\text{OH}$	Vetec	30
Ácido nítrico	$\text{HNO}_3$	Merck	65

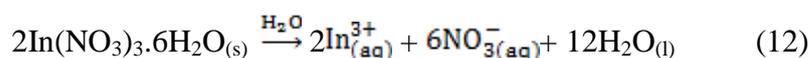
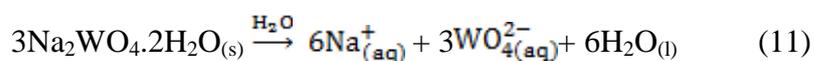
Fonte: Autor, 2017

#### 3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A síntese dos cristais de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  foi realizada da seguinte maneira:  $3 \times 10^{-3}$  mols de tungstato de sódio Dihidratado ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e  $2 \times 10^{-3}$  mols de nitrato de índio hidratado [ $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ] foram adicionados em tubos de plástico distintos, com capacidade de 50 mL, em seguida, foi adicionado água deionizada até completar o volume total do recipiente. Os sistemas foram agitados até completar a dissolução dos reagentes.

A solução contendo os íons  $\text{Na}_{(\text{aq})}^+$  e  $\text{WO}_{4(\text{aq})}^{2-}$  foi transferida para um béquer com capacidade de 250 mL e em seguida foi adicionado 50 mL de água deionizada, totalizando um volume de 100 mL. O mesmo procedimento foi realizado para a solução contendo os íons  $\text{In}_{(\text{aq})}^{3+}$  e  $\text{NO}_{3(\text{aq})}^-$ .

Os íons presentes em ambas às soluções são originalmente formados por meio da dissolução completa dos precursores químicos  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , como mostra as equações 11 e 12:



O pH de ambas as soluções foi medido com o pHmetro QUIMIS®, onde foram obtidos os valores de pH 9,6 para a solução contendo os íons  $\text{Na}_{(\text{aq})}^+$  e  $\text{WO}_{4(\text{aq})}^{2-}$  e pH 3,31 para a solução contendo os íons  $\text{In}_{(\text{aq})}^{3+}$  e  $\text{NO}_{3(\text{aq})}^-$ . Como a faixa de pH estudada foi de 2,0 a 4,0, o pH de ambas as soluções foram corrigidos para a primeira síntese para o valor de pH 2,0 através da adição de gotas de ácido nítrico. Realizada a etapa de ajuste de pH, a solução de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (volume total 100 mL) foi transferida para o béquer contendo a solução de  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (100 mL), tendo 200 mL o volume final da mistura. A mistura resultante foi aquecida a uma temperatura constante de  $90^\circ\text{C}$  por 1h. O mesmo procedimento realizado para a síntese do pó de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  em pH 2,0, foi realizado para a obtenção de pós nas condições de pH 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0. No entanto, nas sínteses com pH 3,5 e 4,0, a correção do pH das soluções de  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram corrigidas com a adição de gotas de hidróxido de amônio.

Após a síntese, observou-se a formação de um precipitado de cor branca, com exceção do precipitado obtido em pH igual a 4,0 (Figura 3.1) que obteve cor cinza claro. A equação 13 mostra a reação esperada para a formação dos precipitados.

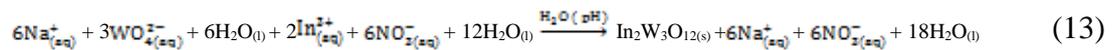
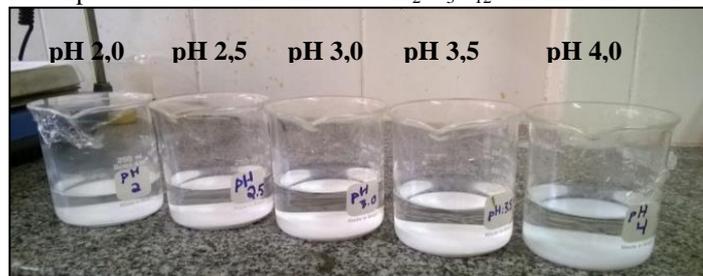


Figura 3.1 Precipitados obtidos na síntese de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  em diferentes valores de pH



Fonte: Autor, 2016

As suspensões contendo os precipitados foram lavadas quinze vezes (água e acetona), centrifugada (8.500 rpm por 10min) e seca a  $65^\circ\text{C}$  em um forno mufla por 10h. Finalmente, os cinco pós obtidos foram calcinados a  $800^\circ\text{C}$  por 2h (Figura 3.2), com taxa de aquecimento de  $1^\circ\text{C}$  por minuto ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

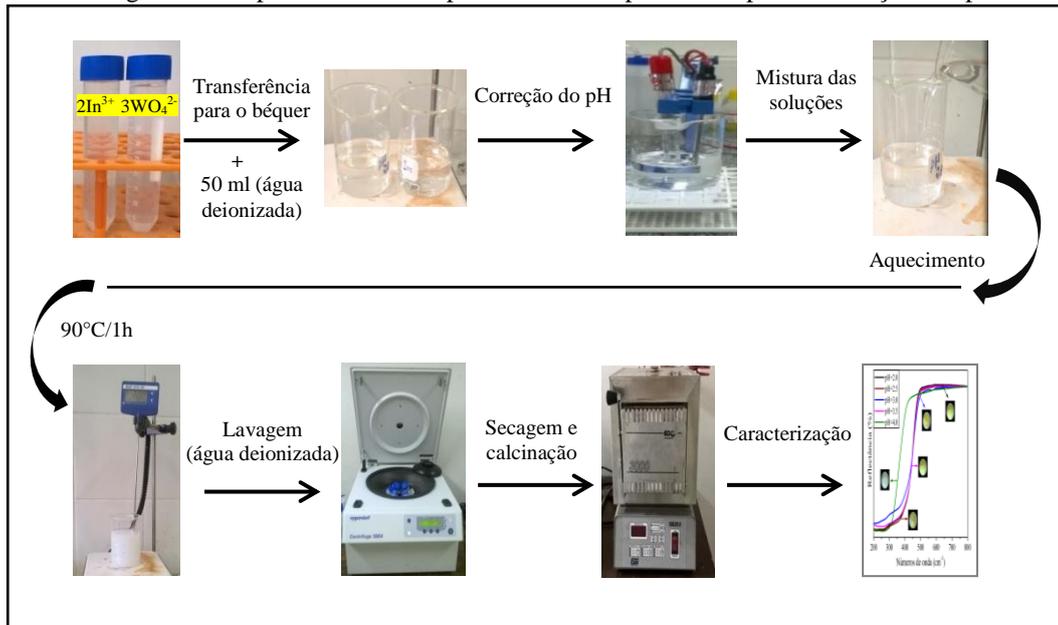
Figura 3.2. Precipitados obtidos após a calcinação.



Fonte: Autor, 2016

Realizada todas as etapas, desde a síntese até a calcinação, todos os pós foram caracterizados por Difração de Raios X-(DRX), Espectroscopia Raman (ER), Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), Microscopia Eletrônica de Varredura com Força Atômica (MEV-FEG) e Espectroscopia de Fotoluminescência (FL). A Figura 3.3 mostra, de forma simplificada, as etapas realizadas na síntese dos pós de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ .

Figura 3.3 Etapas realizadas no procedimento experimental para a obtenção dos pós



Fonte: Autor, 2016

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

#### 3.3.1 Difração de raios X (DRX)

Os pós foram caracterizados por Difração de Raios X em dois intervalos de varreduras distintos. Na primeira varredura, foi utilizado um difratômetro LabX XDR-600 (Shimadzu®, Japan) com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm), faixa  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $40^\circ$  com velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ . Esta análise foi realizada para a identificação de fases presente nos pós sintetizados. A segunda análise foi realizada na faixa  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $110^\circ$  com velocidade de varredura de  $1^\circ/\text{min}$  e passo de  $0,02^\circ$ , utilizando um difratômetro DMax/2500PC (Rigaku, Japan), radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm). Na segunda análise, os dados foram coletados e utilizados para o a análise de refinamento Rietveld. Os difratogramas obtidos foram comparados com as fichas pertencentes ao banco de dados do ICSD (Inorganic Crystal Structure Data).

### 3.3.2 Microscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada em um espectrômetro SENTERRA (Bruker, Alemanha), com microscópio Olympus BX50, monocromador ligado a um dispositivo de carga acoplada (CCD – “*Charged-Coupled Device*”), na região espectral de 50 a 1100  $\text{cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas a temperatura ambiente, utilizando um *laser* de 532 nm com uma potência de saída de 5mW, com um tempo de integração de 5s.

### 3.3.3 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis) foi realizada utilizando um espectrofotômetro Cary 5G (Varian, USA) operando em modo de reflectância difusa. A faixa de comprimento de onda analisada foi de 200 a 800nm e tendo como padrão o óxido de magnésio (MgO). A partir dos espectros obtidos, foi possível calcular o valor da energia de band gap óptico dos pós-sintetizados.

### 3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias dos pós foram investigadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FEG-SEM) da Carl Zeiss, modelo 35 supra-VP, operado a 6 kV.

### 3.3.5 Espectroscopia de fotoluminescência (FL)

As medidas de FL foram realizadas através de um monocromador Monospec 27 Thermal Jarrel Ash acoplado a um fotomultiplicador R446 da Hamamatsu Phorotics (Japão). Um laser de íon criptônio da Coherent Innova 90 K ( $\lambda = 350 \text{ nm}$ ) foi usada como uma fonte de excitação, mantendo uma potência máxima de 500 mW com energia máxima de 40 mW.

---

## **CAPÍTULO 4**

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---

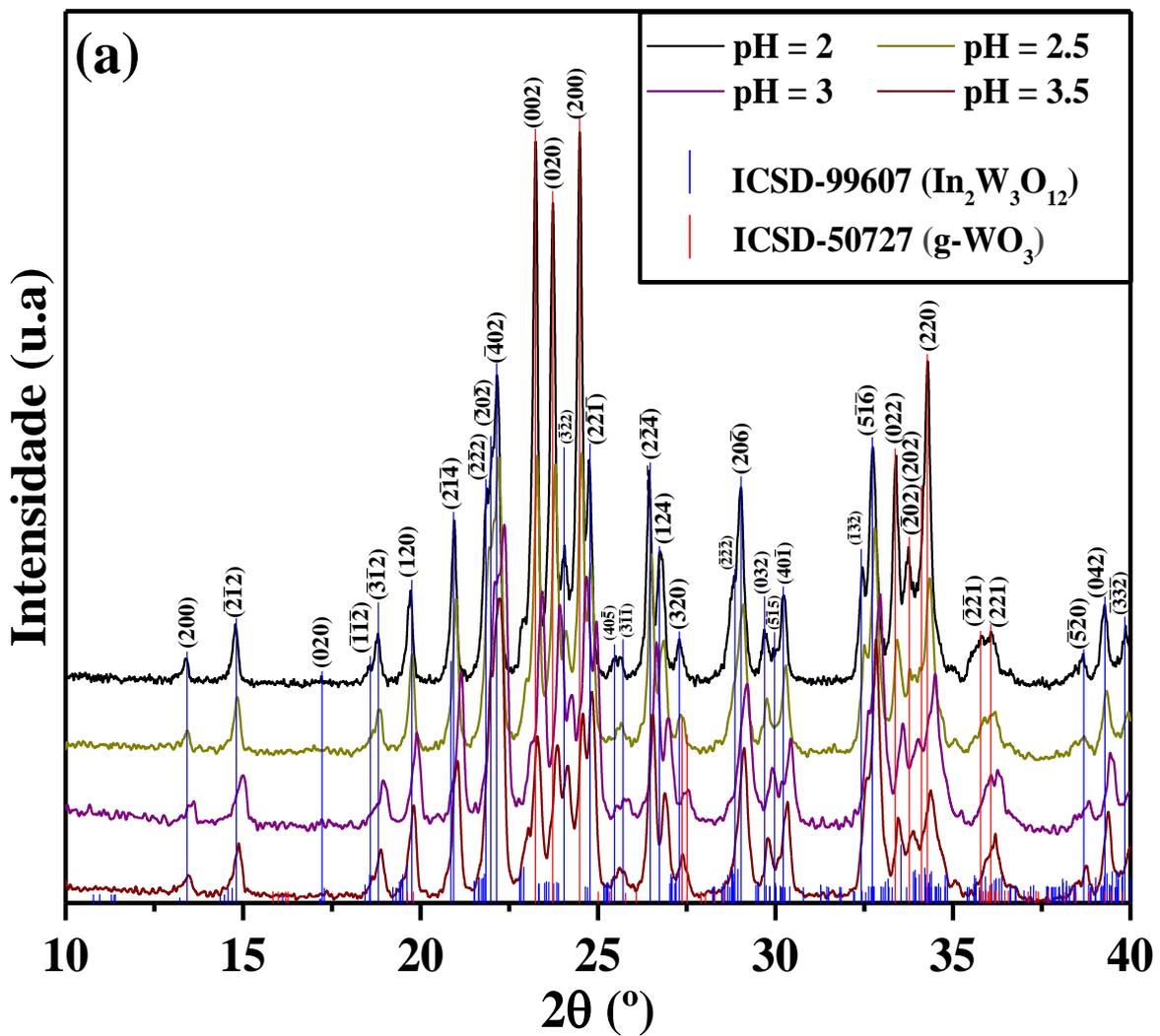
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

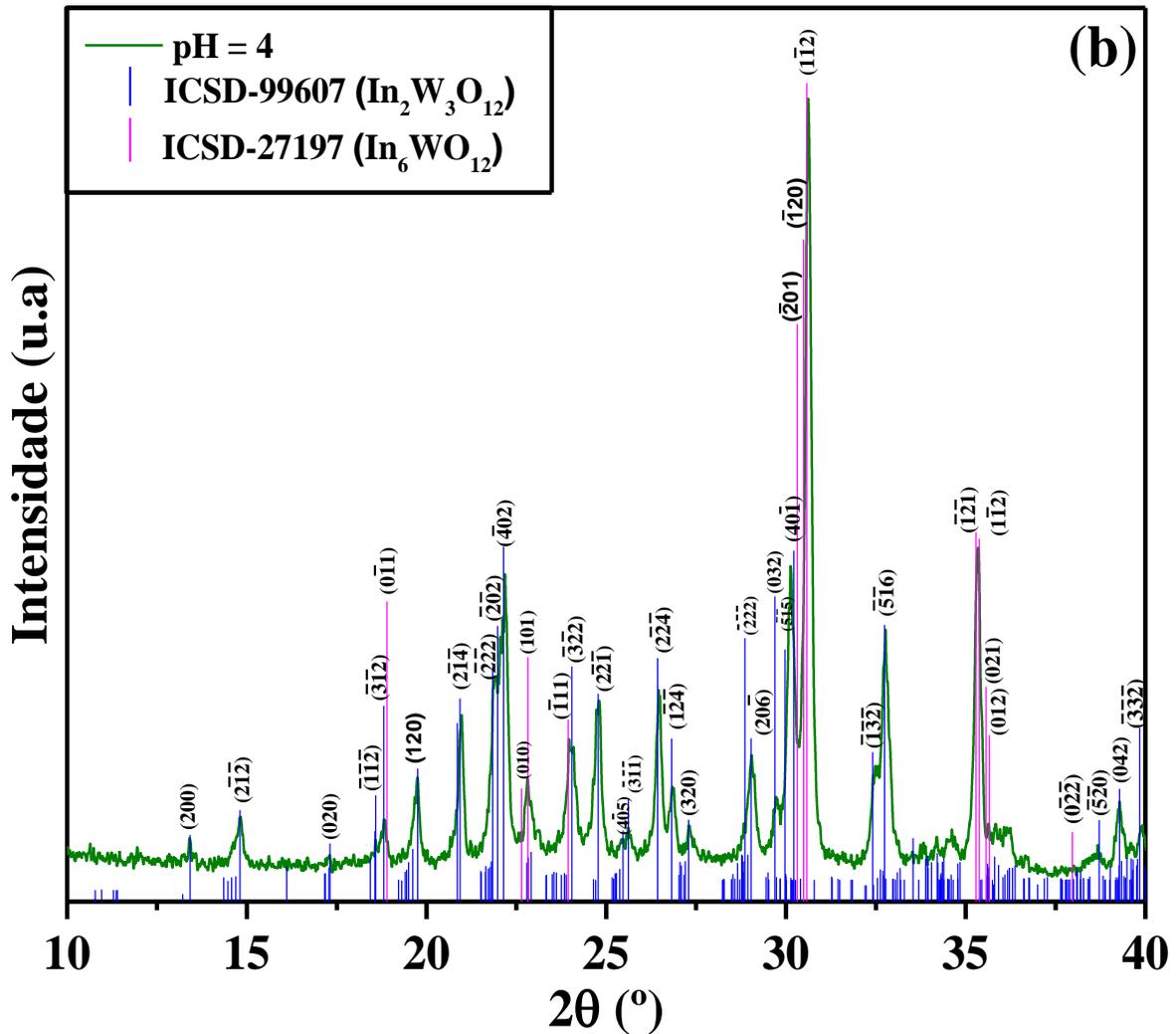
### 4.1 ANÁLISE DOS PADRÕES DE DRX DOS PÓS DE $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

O grau de ordem-desordem estrutural à longa distância ou a periodicidade da rede dos pós cerâmicos de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  pode ser confirmado através da técnica de DRX. A identificação das fases foi realizada por meio do software *Powder Cell* (Versão 2.4 para Windows-32bits) (KRAUS e NORLZE, 1996).

As Figuras 4.1(a,b) ilustram os padrões de DRX, respectivamente, das amostras sintetizadas em valores de pH na faixa de 2 a 4, tratadas termicamente a  $800^\circ\text{C}$  por 2h.

Figura 4.1 Padrões de DRX dos pós de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  sintetizados em diferentes valores de pH





Fonte: Autor, 2017

De acordo com as Figuras 4.1 (a,b), observa-se que em todos os pós sintetizados nas condições de pH estudado apresentaram duas fases, sendo uma delas a fase desejada  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ . Como pode ser observado na Figura 4.1(a), os pós cerâmicos preparados em valores de pH 2,0 a 3,5 exibem a presença das fases  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  e  $\gamma\text{-WO}_3$ . A fase em maior porcentagem esta relacionada à de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  (linhas verticais em azul - |) que, de acordo com a ficha cristalográfica “Inorganic Crystal Structure Data” (ICSD) n°. 99607 (RICHARDS e EDWARDS, 2004), exibe estrutura cristalina do tipo monoclinica e grupo espacial  $P2_1/a$ . A fase secundária, que é isoestrutural com a fase de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , porém com uma diferença no grupo espacial  $P2_1/n$  que, de acordo com a ficha cristalográfica de N°. 50727 do banco de dados ICSD (VOGT, WOODWARD e HUNTER, 1999), esta relacionada com a fase  $\gamma\text{-WO}_3$  (linhas verticais em vermelho - |).

Na Figura 4.1(b), ilustra o DRX do pó cerâmico obtido em pH 4,0 que, de acordo com a ficha cristalográfica de nº. 27197, pertencente ao banco de dados ICSD, observa-se, além da fase  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , a presença da fase de  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$  (linhas verticais em rosa - |) com estrutura cristalina romboédrica ou trigonal e grupo espacial ( $R\bar{3}$ ) (MICHEL e KHAN, 1982). Nota-se que nesta faixa de pH não foi identificado a presença da fase  $\gamma\text{-WO}_3$ .

Levando em consideração que os pós de cor branca antes da calcinação sejam formados pelos óxidos  $\text{WO}_3$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$ , é possível considerar que não exista ainda a formação de nenhuma das fases de índio  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ . Neste caso, a cristalização das fases  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$  só ocorrerão após o tratamento térmico.

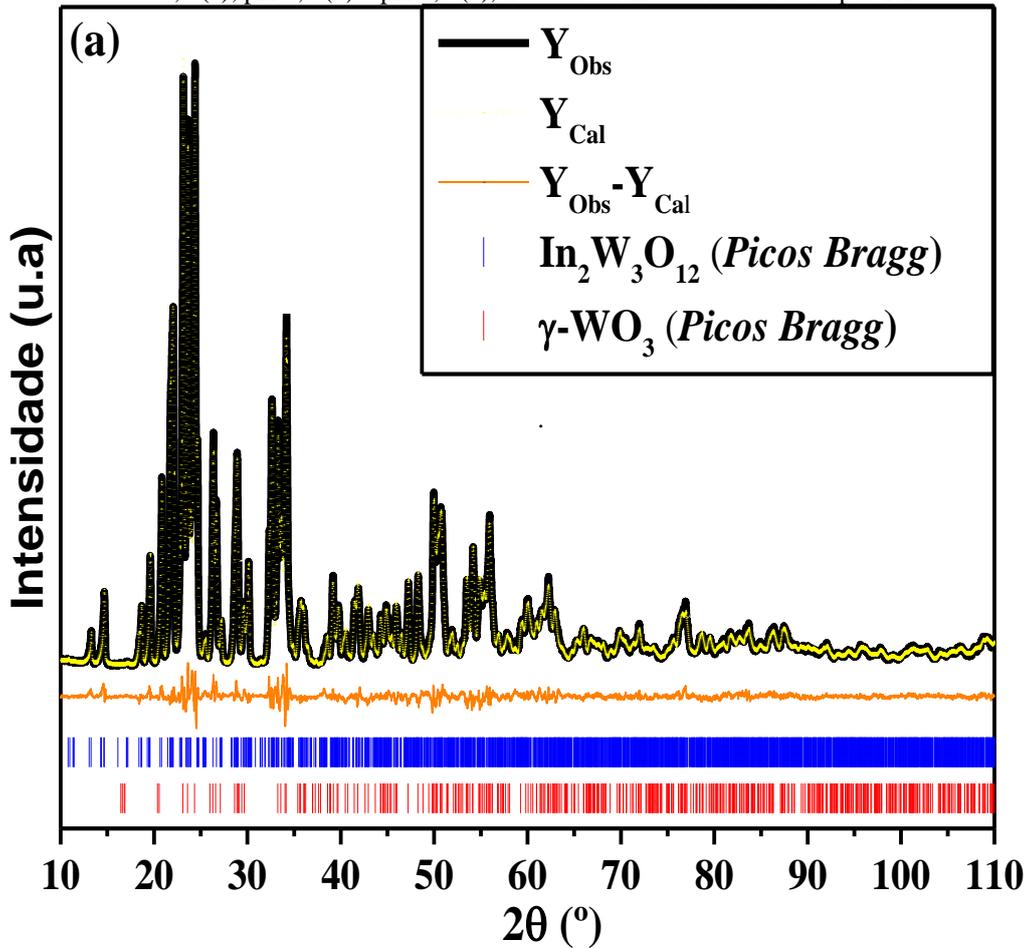
#### 4.2 ANÁLISE QUANTITATIVA PELO MÉTODO DE REFINAMENTO RIETVELD PARA OS PÓS DE $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

O método de refinamento de estrutura Rietveld (RIETVELD, 1967) é o método desenvolvido por Hugo Rietveld e utilizado mundialmente na caracterização de materiais cristalinos na forma de pó. Neste método, que faz uso do método matemático de mínimos quadrados, as informações como posições angulares  $2\theta$ , altura e largura, referentes as reflexões de Bragg, são utilizadas para determinar com precisão a estrutura do material cristalino. Atualmente, o refinamento estrutural Rietveld é implementado por meio de softwares como REX, FULLPRO, POWDERCELL, GSAS, entre outros (BORTOLOTTI, LUTTEROTTI e LONARDELLI, 2009; RODRIGUES-CARBAJAL, 1998; KRAUS, W e NOLZE, G. 2000; LARSON, VON DREELE, 1994).

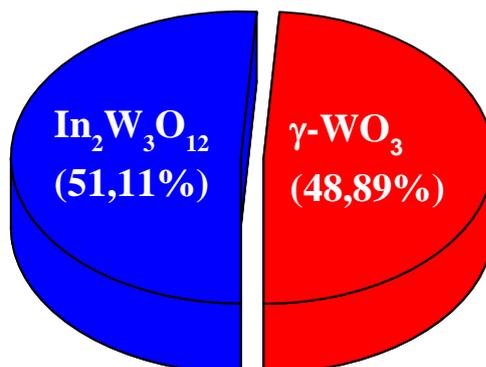
Através dos dados de caracterização estrutural obtidos por padrões de DRX, dados experimental e comparados com os respectivos dados teóricos, arquivos de Informação Cristalográfica (CIF) de N° 99607, fase  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , N° 50727, fase  $\gamma\text{-WO}_3$ , e N° 27197, fase  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ , ambos do banco de dados do ICSD, foi possível indexar, as fases presentes nos pós sintetizados utilizando o software ReX.Cell (BORTOLOTTI e LONARDELLI, 2013). Além disso, o uso da versão do software de Análise Geral de Estrutura (GSAS) (LARSON, VON DREELE, 1994), versão para Windows 7-64Bits em um notebook intel core i7 da 6ª geração, foi possível realizar a análise quantitativa pelo método de refinamento Rietveld das fases presentes nos pós sintetizados. Através do refinamento Rietveld, foram obtidos os parâmetros experimentais da rede cristalina, volume da célula unitária, porcentagem de fase, comprimento e ângulos das ligações O-In-O e O-W-O das fases de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ,  $\gamma\text{-WO}_3$  e  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$  identificadas nos pós obtidos em diferentes valores de pH.

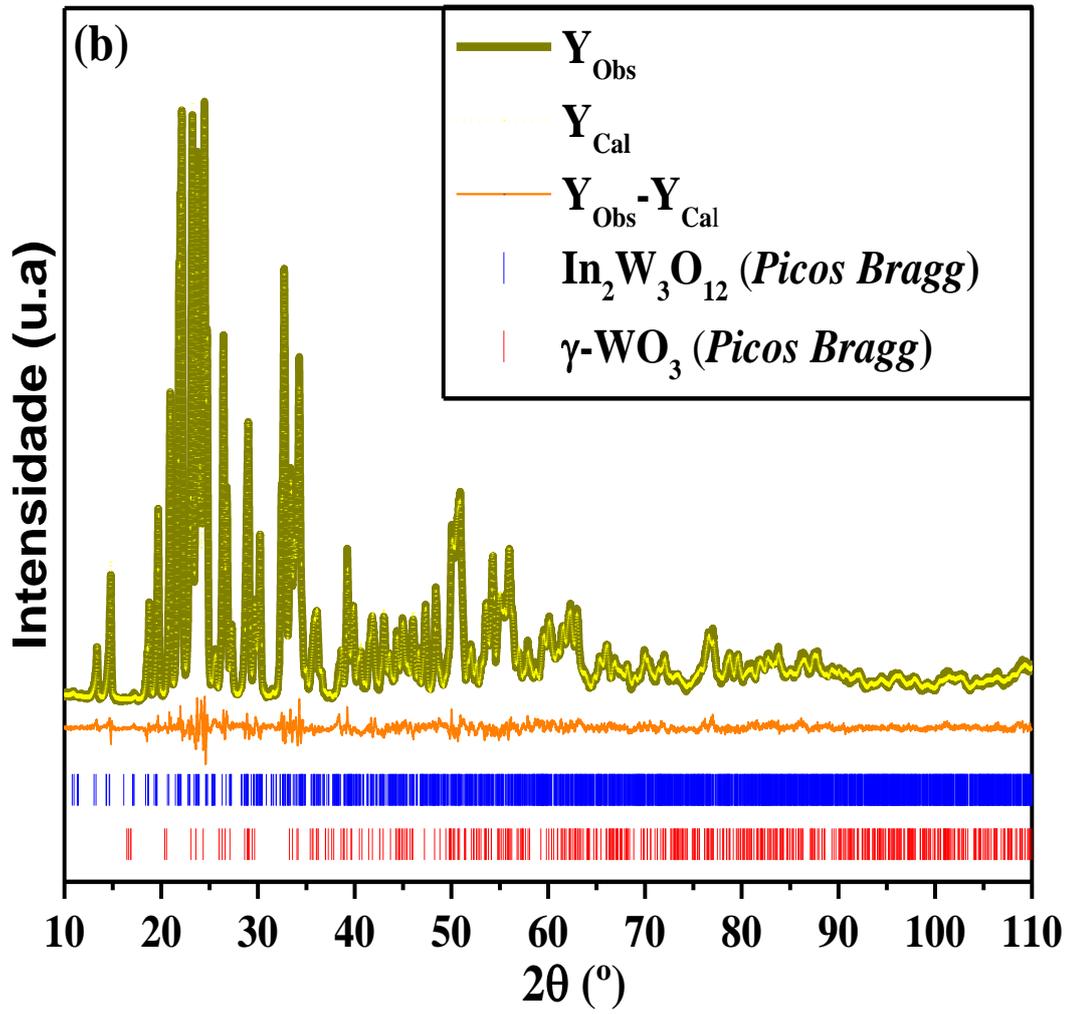
Os resultados do refinamento estrutural para os pós obtidos a diferentes valores de pH (2,0; 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0), tratados termicamente a 800 °C durante 2 h, são ilustrados nas Figuras 4.2 (a-e), respectivamente. Os dados como posições atômicas, símbolos de Wyckoff e sítios atômicos, estão contidos nas Tabelas (a-e) via Apêndice.

Figura 4.2 Refinamento Rietveld dos pós de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  obtidos em diferentes pH: pH 2,0 (a); pH 2,5 (b); pH 3,0 (c); pH 3,5 (d) e pH 4,0 (e), tratados termicamente a 800°C por 2 h.

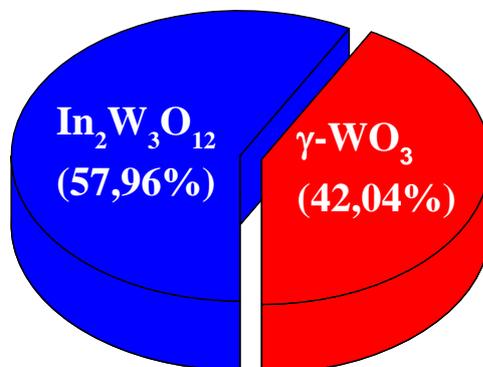


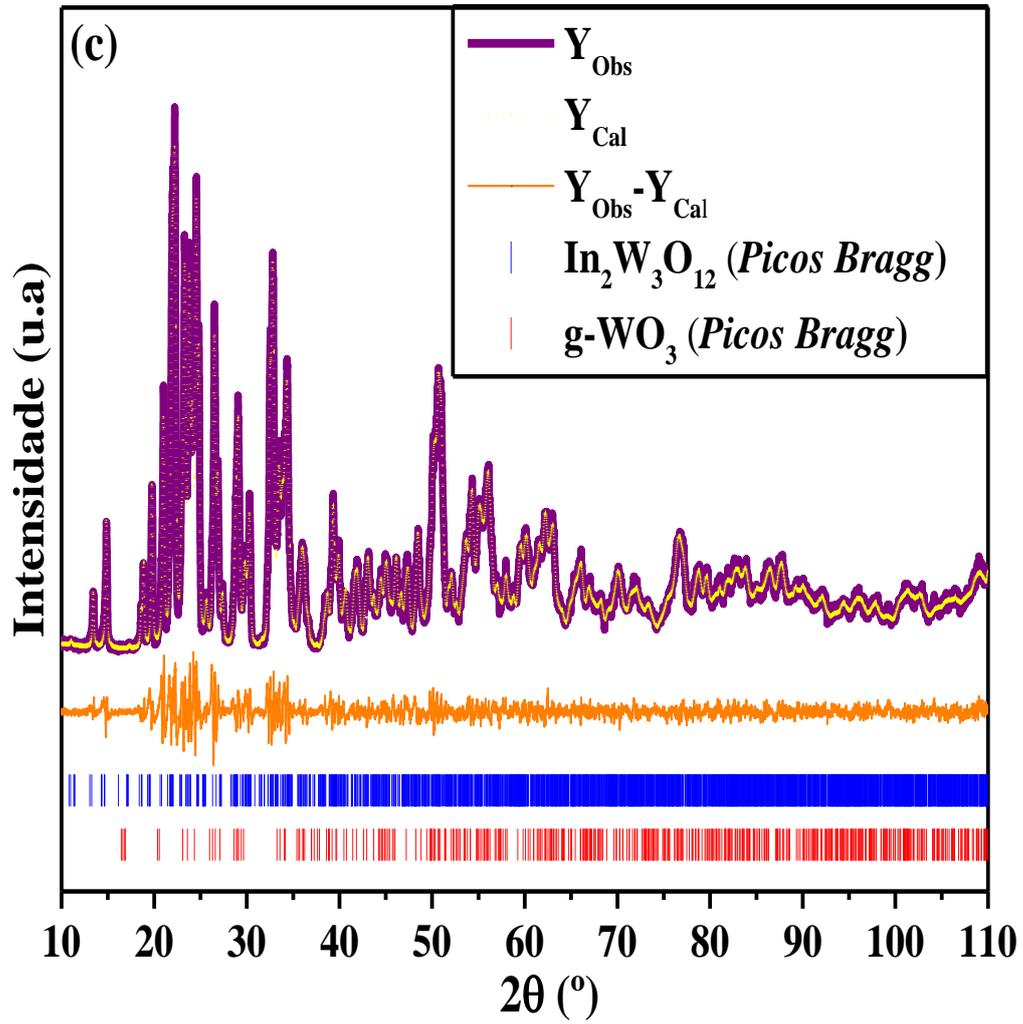
pH 2,0



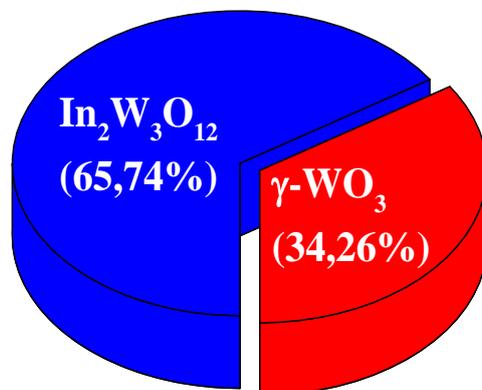


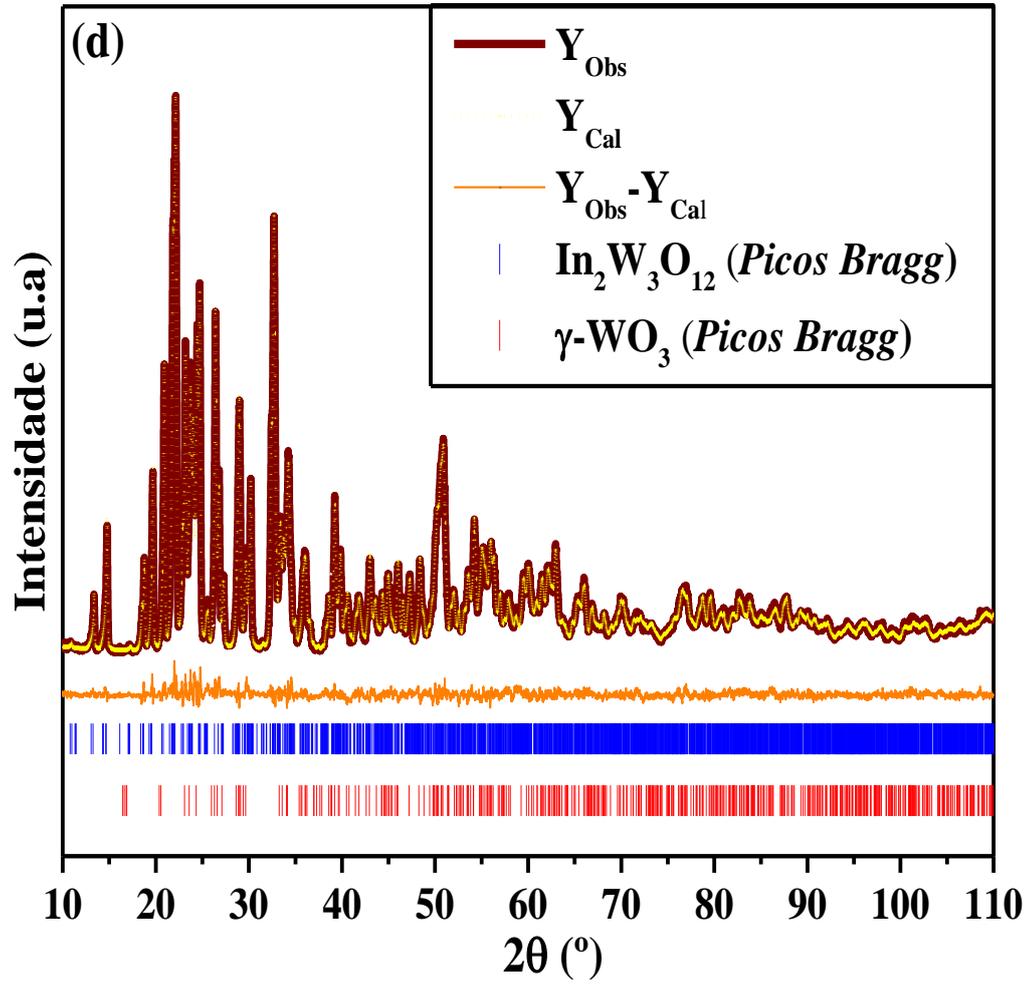
pH 2,5



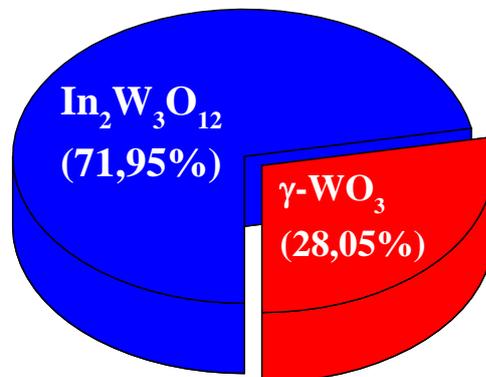


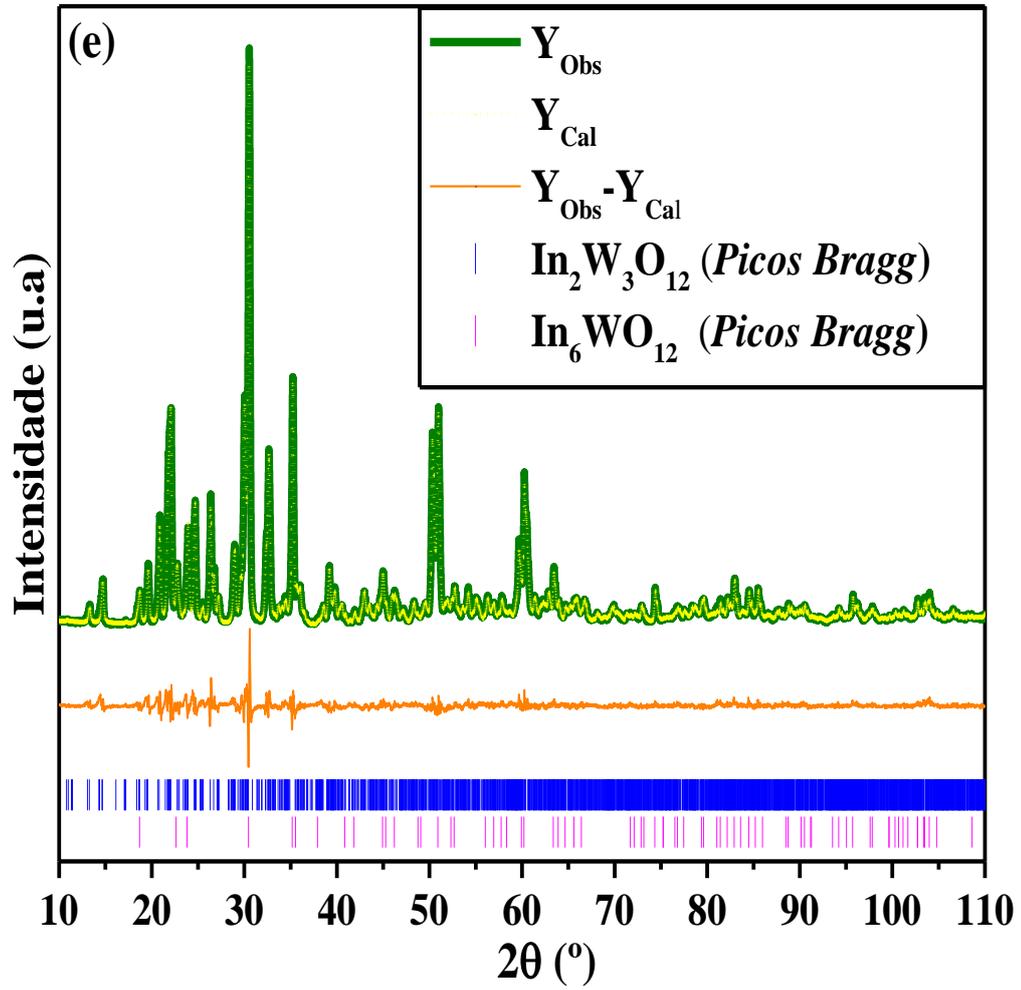
pH 3,0



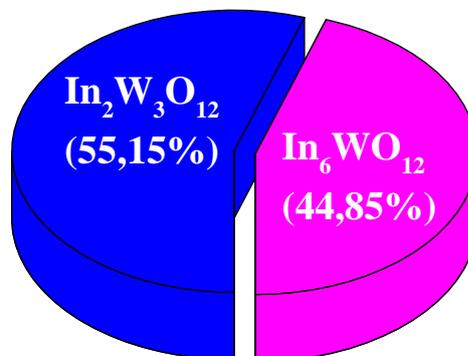


pH3,5





pH 4,0

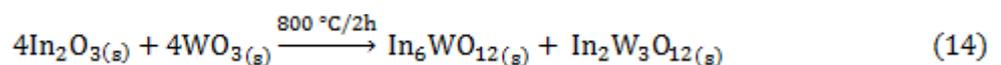


Fonte: Autor, 2017

Os resultados obtidos mostram um bom acordo entre os padrões de DRX observados e os resultados teóricos. Além disso, os perfis dos padrões de DRX observados experimentalmente e os calculados teoricamente, exibem uma pequena diferença, próximas de zero na escala de intensidade, conforme ilustrado pela linha  $Y_{\text{Obs}} - Y_{\text{Cal}}$ . As Figuras 4.2 (a-e) ilustram os resultados do refinamento Rietveld obtido a partir de uma análise quantitativa de fase com duas estruturas monoclinicas referentes à  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  e  $\gamma\text{-WO}_3$ , referente as amostras obtidas nos valores de pH 2,0; 2,5; 3,0 e 3,5, usando uma melhor aproximação e indexação de arquivo CIFs, onde foram utilizados dois arquivos CIFs, o de N°. 99607, para a fase  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , e o arquivo de N° 50727, para a fase  $\gamma\text{-WO}_3$ , ambos do banco de dados ICSD (RICHARDS e EDWARDS, 2004; VOGT, WOODWARD e HUNTER, 1999).

Através dos graficos pizza de quantificação de fase, presentes nas Figuras 4.2 (a-e), observa-se que o percentual da fase de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  aumenta com o aumento do valor de pH, estes resultados estão de acordo com Koseva, et al.2012. A formação da fase secundaria  $\gamma\text{-WO}_3$  na faixa de pH estudado, pode estar relacionada com a acidez desta faixa de pH pois na literatura, é reportado que a reação de formação da fase de óxidos  $\text{WO}_3$  é favorecida em meio ácido (LEE, D. 2013).

Na Figura 4.2 (e), é possível observar a presença de duas fases relacionadas às estruturas monoclinicas ( $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ) e a romboédrica ou tetragonal ( $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ ) usando uma melhor aproximação e indexação de arquivos CIF do banco de dados ICSD, onde os arquivos CIFs utilizados foram os de N° 99607, para a fase  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , e de N° 27197, para a fase  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$  (RICHARDS e EDWARDS, 2004; MICHEL e KAHN, 1982). De acordo com os graficos pizza, observa-se que na faixa de pH 4,0, a fase desejada diminui seu valor percentual quando comparado com as amostras obtidas nos outros valores de pH estudado. Este comportamento na faixa de pH 4,0, provavelmente deve aumentar a percentagem da fase de  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ , o que indica a transformação de certa quantidade da fase de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  para  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ . Com base nos resultados experimentais e nos dados de refinamento Rietveld, foi possível propor a seguinte reação de estado sólido, equação 14, no decorrer do processo de sinterização a 800 °C por 2 h.



Um possível caminho da reação de estado sólido a pH 4,0, pode estar relacionado à formação das fases sólidas estequiométricas  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{WO}_3$ , mostrado na equação 14. Mais detalhes sobre os resultados obtidos no refinamento Rietveld estão exibidos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Resultados do refinamento Rietveld para os pós de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  sintetizados pelo método de precipitação a diferentes valores de pH e tratados termicamente a 800 °C durante 2 h.

pH de síntese	Fases	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha = \gamma$ (°)	$\beta$ (°)	$R_p$ (%)	$R_{wp}$ (%)	$R_{Bragg}$ (%)	$\chi^2$
pH 2,0	$\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	16.3624	9.6366	19.0316	90	125.315	5.88	7.79	4.12	2.89
	$\gamma\text{-WO}_3$	7.3072	7.5376	7.6961	90	90.735				
pH 2,5	$\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	16.3664	9.6372	19.0353	90	125.322	5.57	7.46	4.29	2.22
	$\gamma\text{-WO}_3$	7.3106	7.5343	7.6991	90	90.613				
pH 3,0	$\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	16.3752	9.6415	19.0521	90	125.309	7.60	10.16	3.20	1.99
	$\gamma\text{-WO}_3$	7.3126	7.5398	7.7023	90	90.615				
pH 3,5	$\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	16.3679	9.6402	19.0454	90	125.333	5.46	7.30	3.30	1.59
	$\gamma\text{-WO}_3$	7.30724	7.5376 4	7.69613	90	90.735				
pH 4,0	$\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	16.3757	9.6365	19.0385	90	125.346	8.22	10.93	4.70	3.80
	$\text{In}_6\text{WO}_{12}$	6.2344	6.2344	6.2344	90					

Fonte: Autor, 2017

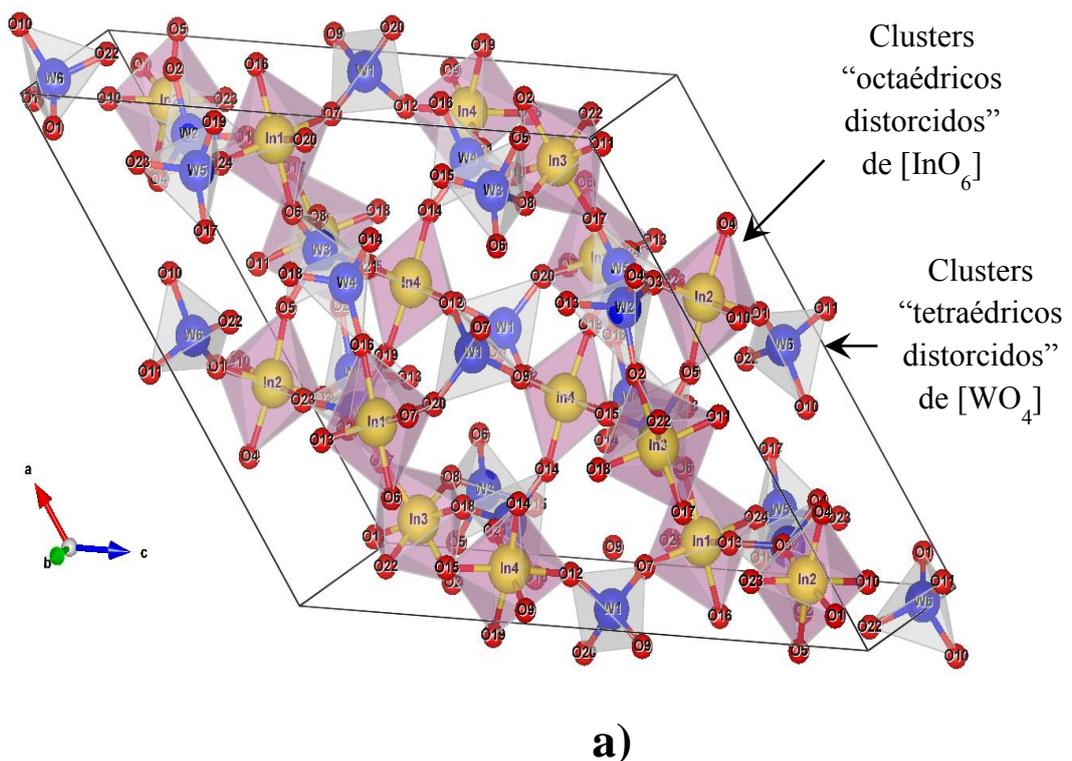
Na Tabela 4.1, os parâmetros estatísticos ( $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{Bragg}$ ,  $\chi^2$ ) apresentam pequenos desvios, que indicam a boa qualidade do refinamento estrutural. Os dados de refinamento confirmaram que para todos os pós sintetizados, a fase de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  foi cristalizada em uma estrutura monoclinica com grupo espacial  $P2_1/a$ , grupo pontual  $C_{2h}^5$  e oito unidades de fórmula molecular por unidade de célula ( $Z = 8$ ). E uma fase secundária de óxido  $\gamma\text{-WO}_3$  presente nos pós sintetizados nos valores de pH 2,0; 2,5; 3,0 e 3,5 com estrutura monoclinica, grupo espacial  $P2_1/n$ , grupo pontual  $C_{2h}^5$  e oito unidades de fórmula molecular por unidade de célula ( $Z = 8$ ). Portanto, esses pós são isoestruturais com uma pequena diferença em seu grupo espacial devido a uma inversão no centro de simetria que leva a mudanças nas coordenadas atômicas ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) (TILLEY, 2006).

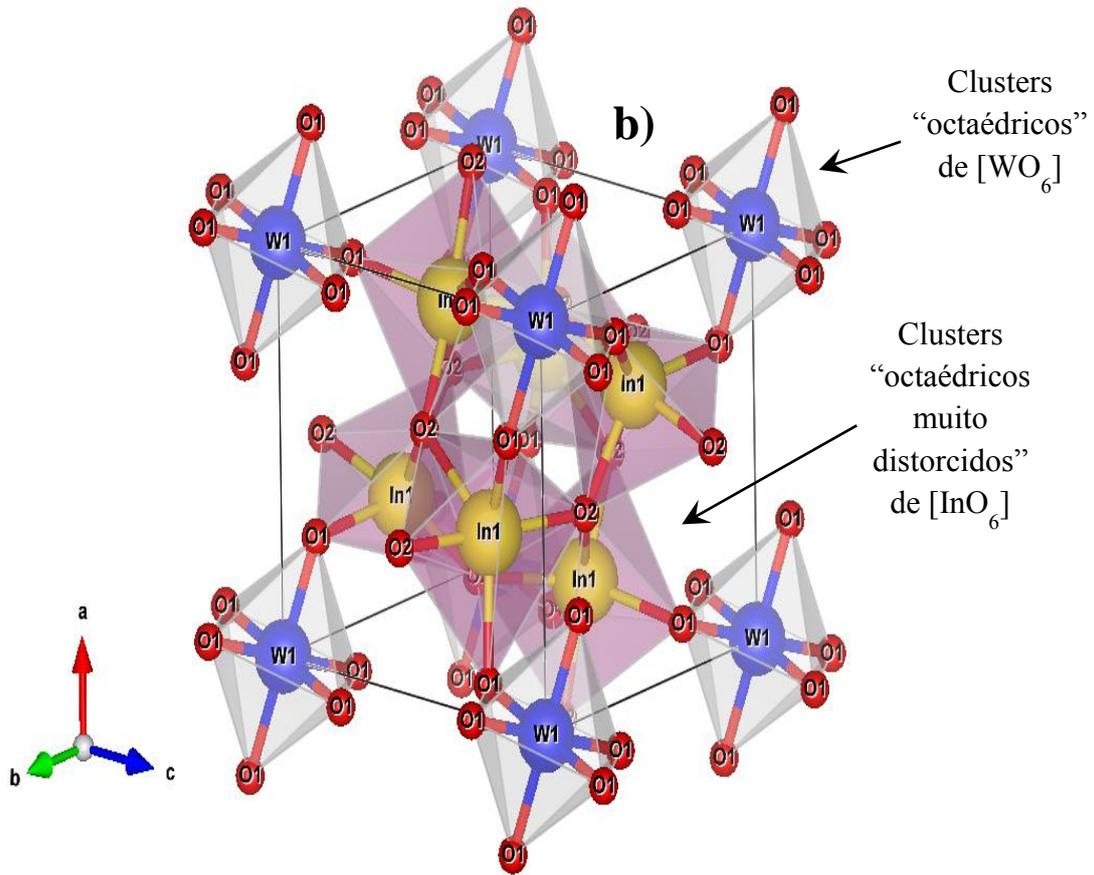
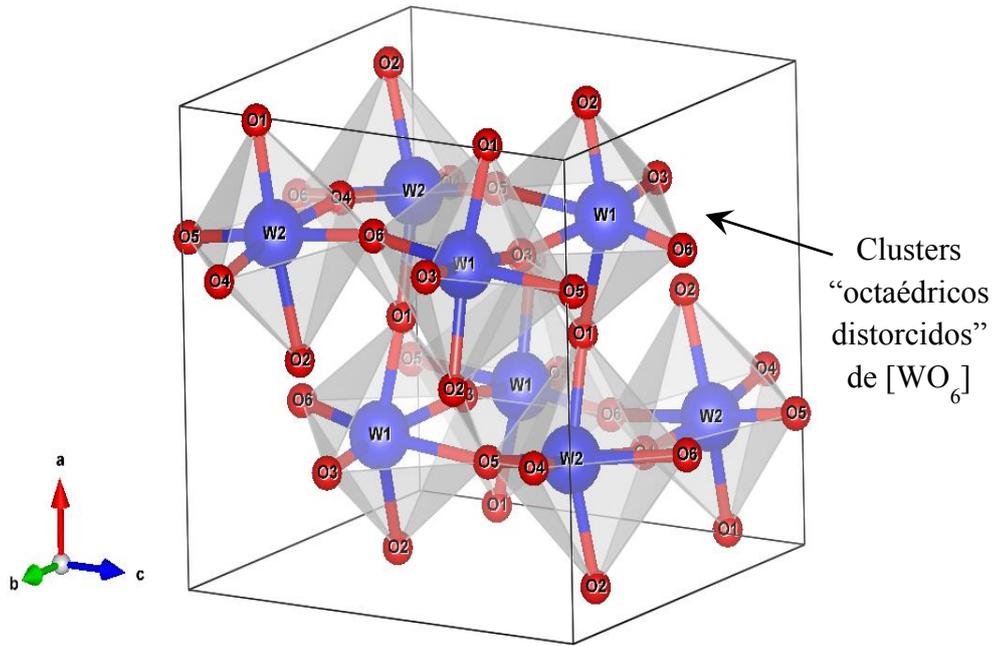
Os dados de refinamento estrutural confirmaram que o pó sintetizado a pH 4,0 exibe a fase secundária relacionada ao  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$  que apresenta uma estrutura romboédrica com grupo espacial  $R\bar{3}$ , grupo pontual  $S_6$  e uma unidade de fórmula molecular por unidade de célula ( $Z=1$ ) (MICHEL e KAHN, 1982). Além disso, algumas pequenas variações nas posições atômicas dos átomos In, W e O foram observadas. Estes resultados indicam variações importantes na posição de átomos de oxigênio devido a distorções consideráveis de rede. Neste caso, essas variações levam à formação de distorções nas ligações In-O ou W-O, onde originam aglomerados (clusters) distorcidos, tais como: clusters octaédrico  $[\text{InO}_6]$  e clusters tetraédricos  $[\text{WO}_4]$  a longo alcance.

#### 4.3 REPRESENTAÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA, SIMETRIA E COORDENAÇÃO DE CLUSTERS DAS FASES $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , $\gamma\text{-WO}_3$ E $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ , ATRAVÉS DOS DADOS OBTIDOS NO REFINAMENTO DE RIETVELD

As Figuras 4.3 (a-c) ilustram as representações esquemáticas das células unitárias, simetria, geometria e coordenação dos clusters modelados a partir dos dados de refinamento Rietveld para as fases de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ,  $\gamma\text{-WO}_3$  e  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ , respectivamente.

Figura 4.3 Representação esquemática para: (a) estrutura monoclinica do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , (b) estrutura monoclinica do  $\gamma\text{-WO}_3$  e (c) estrutura romboédrica do  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ , respectivamente.





c)

Fonte: Autor, 2017

As três estruturas foram modeladas através do software VESTA (versão 3.4.0 para Windows 7-64-bit) (MOMMA<sup>a</sup>, 2011; MOMMA<sup>b</sup>, 2011), usando os parâmetros de rede e as posições atômicas obtidas através dos dados de refinamento Rietveld listados na Tabela via apêndice (a-e).

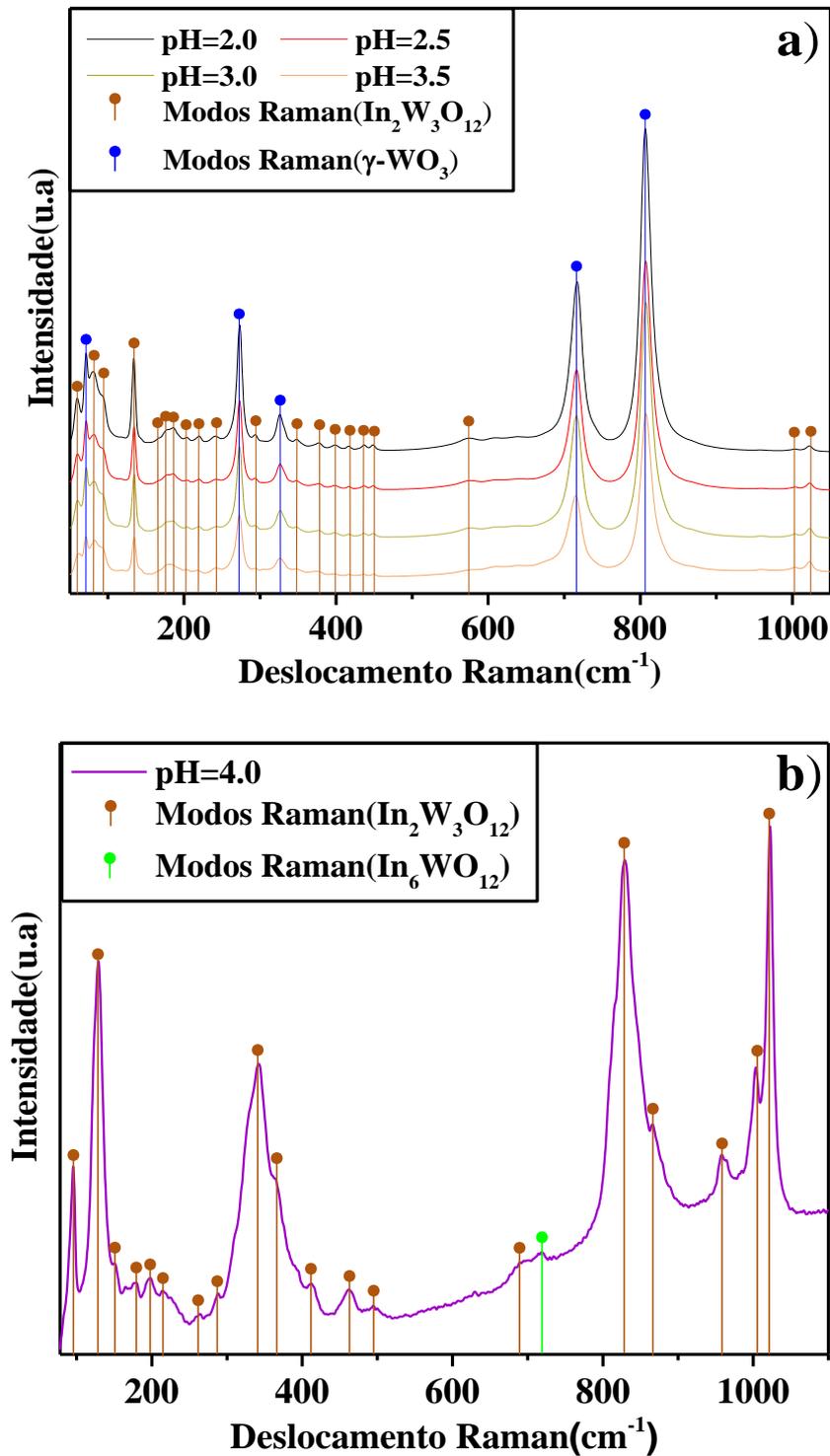
Na Figura 4.3(a), a rede do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  é formada por átomos de índio coordenados por seis átomos de oxigênio, formando aglomerados octaédricos distorcidos  $[\text{InO}_6]$  de grupo pontual  $O_h$ . Os aglomerados octaédricos são poliedros formados por 6 vértices, 8 faces e 12 arestas (CAVALCANTE<sup>a</sup>, et al. 2012). Por outro lado, os átomos de tungstênio são coordenados por quatro átomos de oxigênio formando aglomerados tetraédricos distorcidos  $[\text{WO}_4]$ , com grupo pontual  $T_d$ . Os aglomerados tetraédricos são poliedros formados por 4 vértices, 4 faces e 6 arestas (CAVALCANTE<sup>b</sup>, et al. 2012).

Na Figura 4.3 (b), a rede do  $\gamma\text{-WO}_3$  é formada apenas por átomos de tungstênio coordenados com seis átomos de oxigênio, formando aglomerados octaédricos distorcidos  $[\text{WO}_6]$ . Foi observado também a presença de inclinações entre os clusters  $[\text{WO}_6]/\wedge[\text{WO}_6]$ . No entanto, a rede  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$  é formada por átomos de índio coordenados com seis átomos de oxigênio, formando clusters octaédricos altamente distorcidos  $[\text{InO}_6]$ , enquanto que os átomos de tungstênio são coordenados por seis átomos de oxigênio formando um conjunto de octaédricos regulares ou não distorcidos  $[\text{WO}_6]$ , como pode ser visto na Figura 4.3 (c). Portanto, os efeitos das distorções nos clusters, conhecido como efeito Jahn-Teller (JT), são observados em clusters octaédricos  $[\text{InO}_6]$ , na rede cristalina do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , clusters octaédricos  $[\text{WO}_6]$ , na rede cristalina do  $\gamma\text{-WO}_3$  e em dois aglomerados octaédricos  $[\text{InO}_6] / [\text{WO}_6]$ , na rede cristalina do  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$  (ALMEIDA, et al., 2012). O efeito JT ocorre por meio da quebra de simetria espontânea em octaédricos como  $[\text{InO}_6]/[\text{WO}_6]$ , onde as duas ligações axiais podem ser menores ou maiores que as ligações equatoriais, o que reduz a simetria e energia na rede (LEE, 2013; SOUZA et al., 2017) .

#### 4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As Figuras 4.4 (a,b) exibem os espectros Raman na faixa de 50 a 1100  $\text{cm}^{-1}$  dos pós de sintetizados em diferentes valores de pH(2 a 3,5) e pH=4,0, ambos calcinados a 800°C por 2h.

Figura 4.4 Espectros Raman na faixa de 50 a 1100  $\text{cm}^{-1}$  para os pós de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  sintetizados em diferentes valores de pH e calcinados a 800°C por 2h: pH 2 a 3,5(a) e pH 4,0 (b).



Fonte: Autor, 2017

De acordo com a Figura 4.5(a), 25 modos vibracionais foram identificados, dentre os 204 modos ativos para a fase monoclinica de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  ( $\Gamma = 102A_g + 102B_g$ ) e os 48 modos

Raman ativos para a fase monoclinica de  $\gamma$ - $\text{WO}_3$  ( $\Gamma = 24_g + 24B_g$ ) (SIVASUBRAMANIAN, et al., 2004; SALJE, E. 1975). Dentre os 25 modos Raman identificados, 20 estão relacionados a fase monoclinica de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  e 5 estão relacionados a fase monoclinica de  $\gamma$ - $\text{WO}_3$ , dados que corroboram com os resultados de DRX e Refinamento Rietveld. A identificação desta quantidade de picos, mesmo com o elevado número de modos ativos Raman esperados, pode estar relacionado com a degenerescência accidental dos modos vibracionais das fases  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  e  $\gamma$ - $\text{WO}_3$ , ou seja, alguns modos vibracionais Raman ativos, para estas duas fases, podem exibir energias tão próximas que o equipamento não consegue distingui-las. Outro fator que pode ter contribuído para esta quantidade de modos Raman observados é o efeito de polarização de vários modos Raman que resulta em uma diminuição de intensidade, tornando-os não observáveis.

Segundo Sivasubramanian, et al., 2004, o maior número possível de bandas Raman para a fase monoclinica de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  pode ser identificado em baixas temperaturas, mais precisamente em 10K(-263,15°C). Nesta temperatura, são identificados 40 modos vibracionais na faixa de 50 a 1100  $\text{cm}^{-1}$ . A temperatura ambiente, apenas 20 modos vibracionais Raman são identificados para a fase monoclinica do  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ . Isso ocorre devido a sensibilidade a temperatura de alguns modos Raman ocorrendo o fenômeno de alargamento e sobreposição das bandas próximas, causando a observação de poucas bandas no espectro obtido.

Para clusters tetraédricos  $[\text{WO}_4]$ , quatro modos internos são observados: alongamentos simétricos ( $\nu_1$ ), alongamentos antissimétrico ( $\nu_3$ ), flexão antissimétrica ( $\nu_4$ ) e flexão simétrica ( $\nu_2$ ) (TURREL, 1972). De acordo com a Figura 4.4 (a), os modos vibracionais encontrados na faixa de 930-1050 $\text{cm}^{-1}$  podem estar associados aos alongamentos simétrico ( $\nu_1$ ) e na faixa de 670-930 $\text{cm}^{-1}$  podem estar associadas ao estiramento antissimétrico. Estas vibrações estão associadas ao deslocamento de oxigênio contra o átomo de tungstênio central do cluster tetraédricos  $[\text{WO}_4]$ . Os modos localizados na faixa de 250-600  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídos aos modos de flexão simétricos ( $\nu_4$ ), e flexão antissimétrica ( $\nu_2$ ) de clusters tetraédricos  $[\text{WO}_4]$ . Os fônons abaixo de 250  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídos a modos de vibrações de rede, translacional e libracional (SIVASUBRAMANIAN, et al., 2004). Na faixa de números de onda entre 510 – 670  $\text{cm}^{-1}$  não foram encontrados modos vibracionais. Este resultado foi semelhante ao resultado obtido por Sivasubramanian, et al., 2004. A ausência de bandas nesta região de números de onda também é observado em outros tungstatos como o  $\text{Zr}(\text{WO}_4)_3$  (RAVINDRAN, ARORA e MARY, 2000).

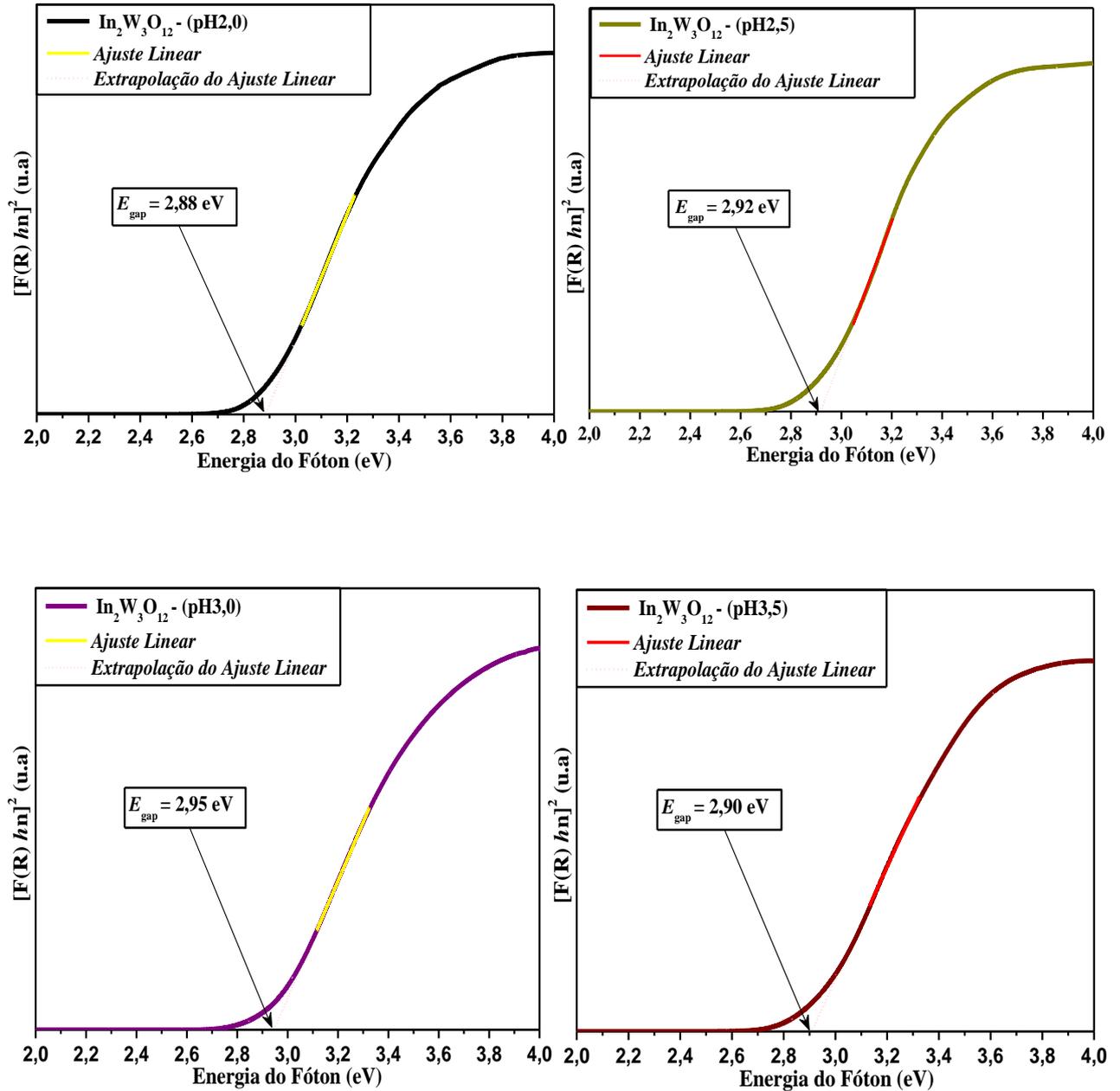
As bandas centralizadas em 71, 272, 326, 717, 807  $\text{cm}^{-1}$ , correspondem a modos vibracionais relacionados ao  $\gamma\text{-WO}_3$  na fase monoclínica. As bandas localizadas na faixa de 272, 326, 717 e 807  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionados com flexões e estiramento em ligações do tipo W-O-W, correspondente ao  $\text{WO}_3$  para a estrutura monoclínica (CHERNG-YUH SU, HSUAN-CHING e CHUNG-KWEILIN, 2009). As duas bandas mais intensas são as que caracterizam a cristalização da estrutura monoclínica da fase  $\gamma\text{-WO}_3$ . A banda em 71  $\text{cm}^{-1}$  está relacionado a vibrações da rede cristalina  $\gamma\text{-WO}_3$  (ADHIKARI, 2017).

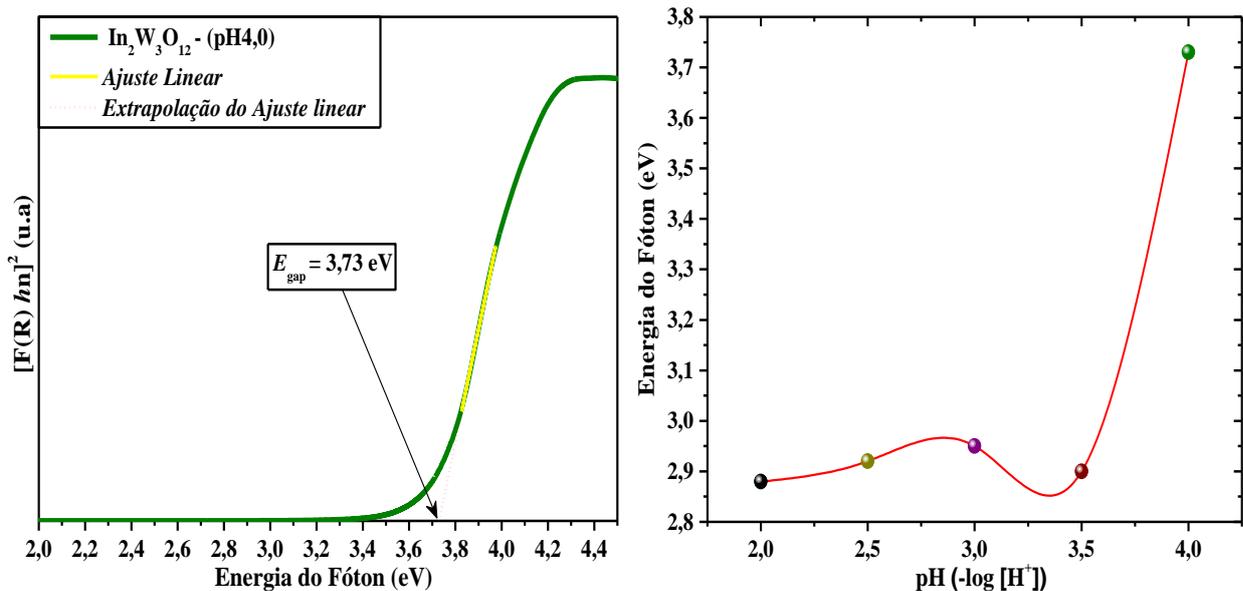
De acordo com a Figura 4.4 (b), 20 modos vibracionais foram identificados, sendo as três bandas entre 50 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e as duas bandas entre 800 a 1100  $\text{cm}^{-1}$  as mais intensas. Esses resultados foram similares aos obtidos por Sivasubramanian, et al., 2004 para pós de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  puro, porém com uma maior intensidade das cinco bandas em destaque. Esse aumento de intensidade pode estar relacionado à sobreposição de bandas das fases de  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$  e  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  presentes no pó. Como a posição dos modos vibracionais observados no espectro Raman coincidem com os observados para a fase pura de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , exceto a banda localizado em 715  $\text{cm}^{-1}$ , isso pode indicar que os modos vibracionais relacionados a fase de  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$  podem ser muito próximas aos modos ativos para a fase  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  ou podem ser muitos fracos para serem observados nas condições experimentais realizadas. A banda localizada em 715  $\text{cm}^{-1}$  pode estar relacionada a vibrações antissimétricas de ligações O-W-O da fase  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ . Os modos vibracionais para a fase pura do  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$  não foram encontrado na literatura.

#### 4.5 ESPECTROS UV-VIS E ANÁLISE DE ENERGIA DE BANDA ÓPTICA DE PÓS $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

As Figuras 4.5 (a-f) exibem os valores da energia de band gap calculadas a partir dos resultados dos espectros de UV-Vis obtidos no modo de reflectância difusa das amostras sintetizados em diferentes valores (pH 2,0 a 4,0) e calcinados a 800°C por 2h.

Figura 4.5 Espectros de UV-Vis com operação em modo de reflectância difusa dos pós de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  obtidos a diferentes valores de pH: pH 2,0 (a), pH 2,5(b), pH 3,0(c), pH 3,5(d), pH 4,0(e) e evolução do intervalo de banda óptica ( $E_{\text{gap}}$ ) em função de diferentes valores de pH (f).





Fonte: Autor, 2017

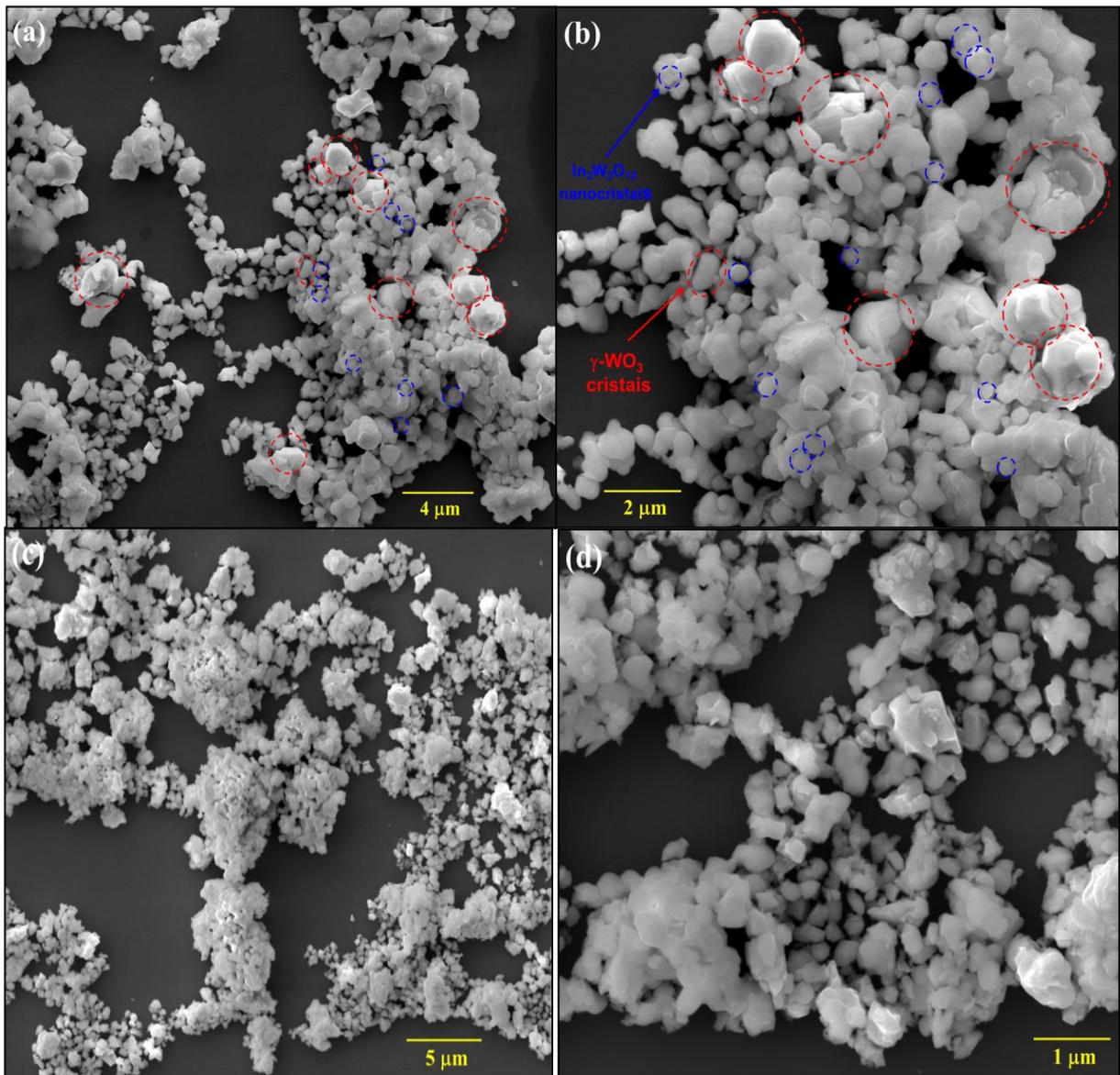
As Figuras 4.4 (a-c) mostram um aumento na  $E_{\text{gap}}$  com um aumento nos valores de pH. Em princípio, acredita-se que esse comportamento pode estar relacionado com a redução nos níveis de energia intermediários entre a BV e a BC, uma vez que o limite exponencial de absorção óptica e  $E_{\text{gap}}$  são controlados pelo grau de desordem estrutural na rede (GOUVEIA, et al., 2014). A diminuição nos valores da  $E_{\text{gap}}$ , observada para a amostra sintetizada em pH 3,5, Figura 4.4 (d), pode ser atribuída a defeitos estruturais em médias distâncias e distorções locais de ligações que produzem níveis eletrônicos localizados dentro do intervalo da banda proibida. Com base nos resultados de refinamento Rietveld (gráfico pizza da Figura 4.2 (d)), observou-se uma alta porcentagem de fase desejada  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  em relação à fase secundária de  $\gamma\text{-WO}_3$  para o pó sintetizado em pH 3,5. Portanto, estima-se que o valor da  $E_{\text{gap}}$  referente à fase de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  puro pode ser encontrado entre 3,0 e 3,5 eV.

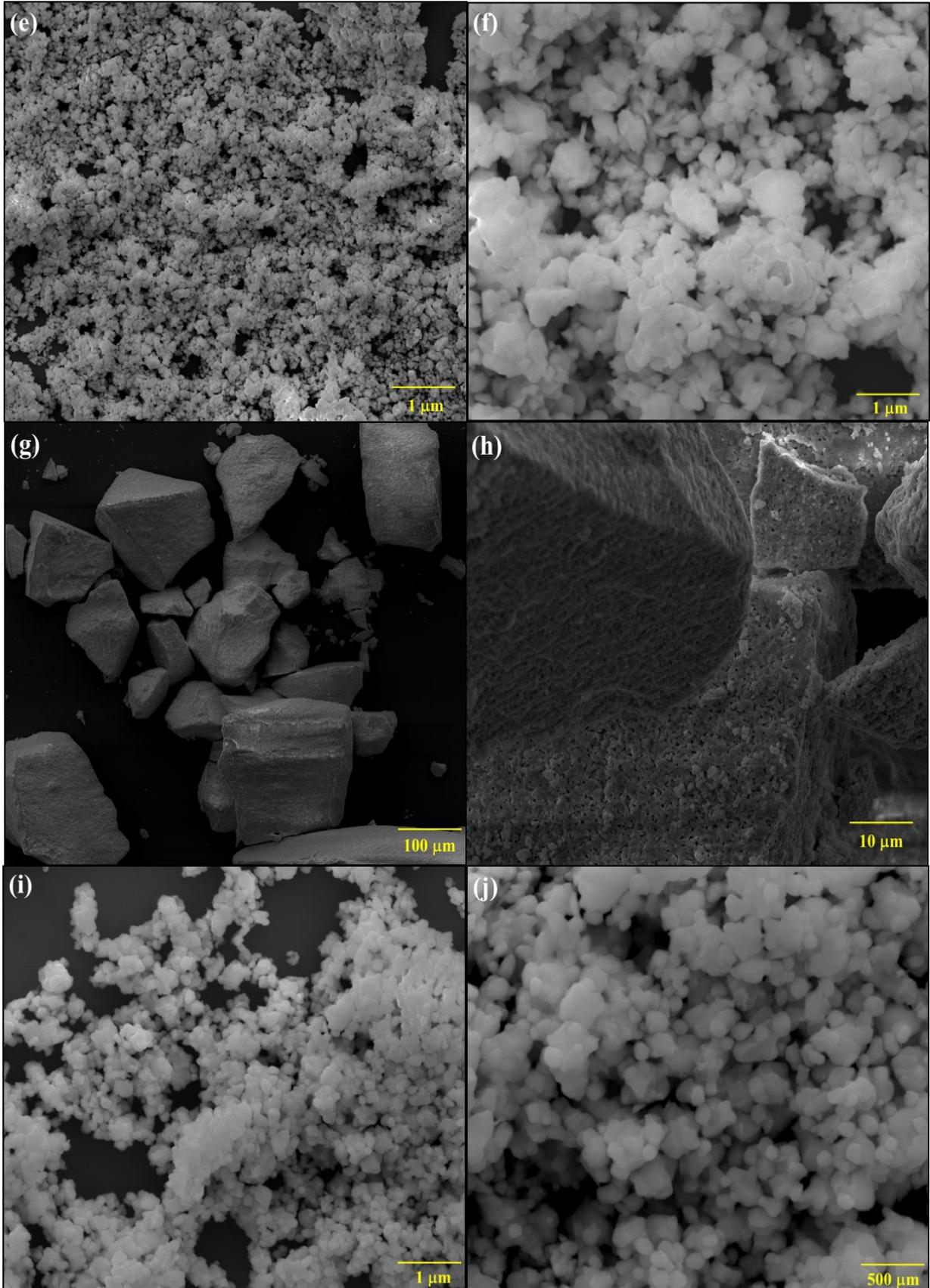
Segundo Zhu, et al., 2017; Albanese, et al., 2017 é mostrado que os valores de  $E_{\text{gap}}$  para a fase  $\gamma\text{-WO}_3$  são encontrados entre 2,6 e 2,8 eV, enquanto que para a fase  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$  a  $E_{\text{gap}}$  intervalo encontra-se em torno de 3,3 eV (ZHANG et al., 2007). De acordo com a Figura 4.4 (e, f), nota-se que o maior valor de  $E_{\text{gap}}$  de 3,73 eV. Este comportamento pode estar relacionado com a presença simultânea das fases complexas  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$  e que a mudança de coloração de branco, da mistura das fases  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ , para verde claro, da mistura das fases  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  e  $\gamma\text{-WO}_3$ , pode promover uma alta reflectância e consequentemente uma variação significativa no valor da  $E_{\text{gap}}$ .

#### 4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM CANHÃO DE EMISSÃO DE CAMPO (MEV-FEG)

A observação da forma e tamanho médio dos pós de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  obtidos em diferentes valores de pH (2,0; 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0), foram obtidas por MEV-FEG. Estas imagens foram de fundamental importância para a compreensão do processo de evolução morfológica dos cristais de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  com as variações nos valores de pH. As Figuras 4.6 (a-j) ilustram os aspectos morfológicos dos pós de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  sintetizados em diferentes valores de pH (2 a 3,5) e pH 4 e tratadas termicamente a 800 °C por 2 h.

Figura 4.6 Micrografia dos pós de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  sintetizados nos valores de pH: pH 2,0 (a-b), pH 2,5 (c-d), pH 3,0 (e-f); pH 3,5 (g-h) e pH 4,0 (i-j), tratados termicamente a 800°C por 2 h.





As Figuras 4.6 (a-j), com exceção das Figuras 4.6 (g e h), indicam a formação de uma grande quantidade de cristais e aglomerados, tendo uma maior quantidade de aglomerado com o aumento do valor de pH. No entanto, as micrografias referentes ao pó sintetizado em pH 2,0 exibe a predominância de duas morfologias distintas para os cristais observados. A primeira morfologia são referentes a cristais grandes com contorno de grão bem definido, com faces planas e diâmetro variando de 120 a 505 nm (círculos em vermelho nas Figuras 4.6 a e b), e que, de acordo com Anithaa, et al., 2015 e Faleiros, 2016 acredita-se pertencer a cristais da fase de  $\gamma$ - $\text{WO}_3$ . Já para a segunda morfologia, são observados aglomerados de cristais menores com forma aproximadamente esférica e diâmetro variando de 57 a 102 nm (círculos em azul), cristais que podem estar relacionados com a fase de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ .

Para o pó obtido em pH=3,5, observou-se a formação de blocos cerâmicos com superfície porosa (faixa aproximada para o tamanho de poro variando de 58 a 583nm). Superfície semelhante observada por Yang, et. al., 2007 para filmes de  $\text{WO}_3$  preparados através do método Sol-Gel, porém, mais compacto, com espaçamento e tamanho de poros maiores. Para os pós obtidos em pH(2,5; 3,0 e 4,0), observa-se a formação de aglomerados e cristais com diferentes tamanhos e formas irregulares, tendo o pó obtido em pH 4,0 melhor uniformidade e contorno de grão. Além disso, obteve grãos de menor tamanho quando comparados com as demais amostras. As morfologias mais regulares obtidas para os pós sintetizados em pH(2,5; 3,0 e 4,0) assemelham-se a pequenas esferas.

Na literatura são encontradas diversas morfologias para a fase de  $\text{WO}_3$  que dependem do método de síntese utilizado. As morfologias mais comuns são pacotes de nanofios (GU, et al., 2005), nanovaretas e hexágonos (GU, et al., 2006), entre outras. De acordo com Koseva et al, 2012, para a fase pura de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  com estrutura monoclinica, verificou-se, através de análises de Microscopia eletrônica de transmissão (MET), a formação de partículas e aglomerados, resultados semelhantes aos encontrados em alguns dos pós obtidos neste trabalho. Para a fase de  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ , foi encontrado por GA EW DANG, 1993, cristais transparentes com morfologia octaédrica com tamanho na escala milimétrica.

#### 4.7 FOTOLUMINESCÊNCIA POR EMISSÃO (FL)

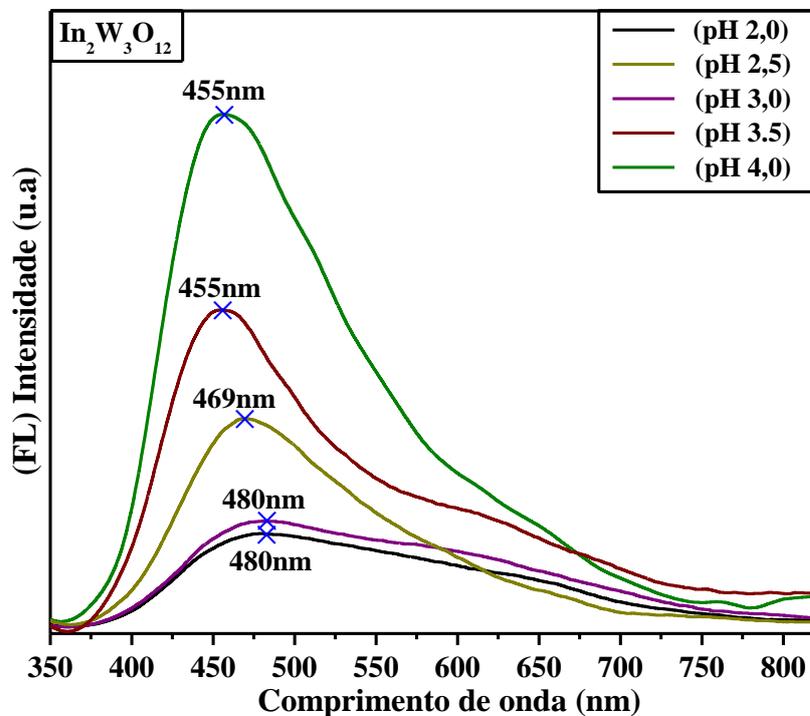
A fotoluminescência é uma ferramenta utilizada para a caracterização de materiais que permite obter, de forma rápida e efetiva, informações sobre a estrutura eletrônica e o grau de organização estrutural em curto e médio alcance, ou seja, presença ou não de defeitos. Se o material apresenta defeitos em sua estrutura, podem surgir níveis de energia intermediários

entre a BV e BC, favorecendo a propriedade de fotoluminescência a temperatura ambiente (MOTA, 2008).

A luminescência de íons altamente carregados com configuração  $W^{6+}$  é bem conhecida e tem sido estudada a muitos anos (KRTIGER, 1948; BLASSE, 1980). As transições ópticas envolvidas podem ser atribuídas às transferências de carga do ânion  $O^{2-}$  para o cátion metálico  $W^{6+}$ .

A Figura 4.7 exibe os espectros de FL para os pós sintetizados em diferentes valores de pH e tratados termicamente a  $800^{\circ}C$  por 2h.

Figura 4.7 Espectros de FL para os pós de  $In_2W_3O_{12}$  sintetizados em diferentes valores de pH.



FONTE: Autor, 2017

De acordo com a Figura 4.7, os espectros de FL exibem bandas largas cobrindo uma grande área do espectro eletromagnético. Esse comportamento pode indicar que no processo de emissão fotoluminescente há a participação de vários níveis de energia intermediários que participam no processo de luminescência, ou seja, o processo de emissão ocorre por multifóton dos vários níveis eletrônicos intermediários diferentes (LIMA, et al., 2007; ROSA, et al., 2008). Além disso, foi observado que para todos os pós sintetizados em diferentes valores de pH, o máximo de emissão fotoluminescência ocorre na região azul do espectro eletromagnético, ou seja, comprimento de onda próximo de 470nm. Esses resultados estão de

acordo com a emissão observadas para compostos de tungstatos (GILLET, 2004), porém não estão de acordo com as regiões observadas para a fase pura dos compostos  $\gamma$ -WO<sub>3</sub> e In<sub>6</sub>WO<sub>12</sub>, a região de fotoluminescência para a fase In<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>12</sub> não foi encontrada na literatura. Outra observação importante é que o aumento do pH promove um leve desvio na região de emissão para valores menores de comprimento de onda. Portanto, um leve aumento na E<sub>gap</sub> dos pós, como pode ser observado, Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Valores das energias de band gap e da região de emissão para os pós de In<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>12</sub> sintetizados em diferentes valores de pH e tratados termicamente a 800°C por 2h.

pH	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
E <sub>gap</sub> (eV)	2,88	2,92	2,95	2,90	3,73
PL(nm)	480	469	480	455	455

Fonte: Autor, 2017

Para as fases de In<sub>6</sub>WO<sub>12</sub>,  $\gamma$ -WO<sub>3</sub>, as transições eletrônicas ocorrem entre orbitais da banda ocupada por elétrons, BV contendo orbitais 2p do íon O<sup>2-</sup>, e a banda de orbitais vazios, BC contendo orbitais vazios 5d do íon W<sup>6+</sup> (GULLAPALLI, VEMURI e RAMANA, 2010; ZHANG, et al., 2007; GAUWDANG, et al., 1993). Para as fases In<sub>6</sub>WO<sub>12</sub>, o máximo de emissão fotoluminescente ocorre na região de número de onda igual a 500nm e para a fase  $\gamma$ -WO<sub>3</sub> ocorre na região do azul, região do espectro eletromagnético próximo de 470nm. O valor da E<sub>gap</sub> para a fase de  $\gamma$ -WO<sub>3</sub> equivale a 2,60 eV.

---

## **CAPÍTULO 5**

### **CONCLUSÃO**

---

## 5 CONCLUSÃO

Os pós de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  sintetizados pelo método de coprecipitação a  $90^\circ\text{C}$  por 1h em diferentes valores de pH (2,0; 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0), apresentaram fases secundárias em todos os valores de pH estudados. As caracterizações por DRX, Refinamento Rietveld e espectroscopia Raman indicaram que os pós sintetizados em valores de pH 2,0 a 3,5, exibem, além da fase desejada  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , a fase secundária  $\gamma\text{-WO}_3$  cristalizado na estrutura monoclínica, enquanto que o pó sintetizado em pH 4,0, além da fase desejada, a fase secundária de tungstato de índio  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$  cristalizado na estrutura romboédrica.

As estruturas cristalinas das fases  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ,  $\gamma\text{-WO}_3$  e  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ , desenvolvidas através dos dados obtidos na análise de refinamento Rietveld distorções de clusters octaédricos,  $\text{InO}_6$ , e tetraédricos,  $\text{WO}_4$ , pertencentes a rede cristalina da fase de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , distorções em sítios octaédricos,  $\text{WO}_6$ , pertencentes a rede cristalina da fase  $\gamma\text{-WO}_3$  e distorções em cluster octaédricos,  $\text{InO}_6$ , pertencentes a rede cristalina da fase  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ .

Os gráficos da função de Kubelka-Munk em função dos valores da energia do fóton, mostraram um aumento no  $E_{\text{gap}}$  com o aumento do valor de pH. A ligeira diminuição no valor  $E_{\text{gap}}$  do pó de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  preparado a pH 3,5 e a maior percentagem da fase desejada  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  nesta faixa de pH pode indicar que o valor da  $E_{\text{gap}}$  referente à fase de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  puro pode ser encontrado entre 3.0 e 3.5 eV.

As micrografias obtidas pela técnica Microscopia eletrônica de varredura mostraram grãos e aglomerados em todos os valores de pH estudado. O pó obtido em pH 2,0 foi possível identificar os cristais pertencentes a fase  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  (cristais pequenos com morfologia esférica) e  $\gamma\text{-WO}_3$  (cristais maiores com faces planas). Além disso, observou-se a aglomeração intensa para o pó obtido em pH 3,5, de modo que as micrografias obtidas mostraram blocos cerâmicos porosos.

A fotoluminescência mostrou que os materiais exibem emissão na região do azul do espectro eletromagnético. A curva de luminescência para o pó sintetizado em pH 4,0 exibiu a maior intensidade. Observou-se também, um pequeno deslocamento para valores menores de comprimento de onda com o aumento do valor de pH, tendo como consequência um leve aumento nas energias de gap óptico. Por fim, os resultados obtidos nas condições de síntese realizada neste trabalho, mostra que a faixa de pH ideal para obter o  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  na fase pura encontra-se entre 3,5 e 4,0.

## REFERÊNCIAS

- ADHIKARI, S. et al. Kinetics and mechanism of dye adsorption on WO<sub>3</sub> nanoparticles. **Applied Surface Science**. Vol. 420. p.472-482, 2017.
- AKOLEKAR, D. B. et al. Studies of gold nanoparticles supported on iron, cobalt, manganese, and cerium oxide catalytic materials. **J. Mol. Catal. A: Chem.** Vol. 238, p.78-87, 2005.
- ALBANESE, E.; VALENTIN, C.D.; PACCHIONI, G. H<sub>2</sub>O Adsorption on WO<sub>3</sub> and WO<sub>3-x</sub>(001) Surfaces. **ACS Appl. Mater. Interfaces**. Vol. 9, p.23212–23221, 2017.
- ALMEIDA, M. A. P. et. al. Electronic structure and magnetic properties of FeWO<sub>4</sub> nanocrystals synthesized by the microwave-hydrothermal method. **Materials Characterization**. Vol. 73, p.124–129, 2012
- ATKINS, P.W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006
- BACHA, F.B. et al. Optical and complex impedance analysis of double tungstates of mono- and trivalent metals for LiGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> compound. **J. Alloys and Compd.** Vol. 712, p. 657–665, 2017.
- BAIZ, T.I. et. al. In-situ non-ambient X-ray diffraction studies of indium tungstate. **Journal of Solid State Chemistry**. Vol. 187, p.195-199, 2012.
- BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. McGraw-Hill International Editions, Materials Science Series, International Editions, 1997.
- BATISTA, F.M.C. et al. A joint experimental and theoretical study on the electronic structure and photoluminescence properties of Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> powders. **J. Molecular Struct.** Vol. 1081, p. 381–388, 2015.
- BLASSE, G. **Luminescence and Energy Transfer (Structure and Bonding 42)**. Published by Springer, 1980.
- BOCH, P.; BAUMARD, J. F. **Ceramic compounds: ceramic materials**. In: Boch, P. & Niepce, J. C. Ceramic materials: processes, properties and applications. London: ISTE Ltd., 2007.
- BORISEVICH, A. E. et. al. Newclass of indium-containing room temperature inorganic scintillators. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A**. Vol. 537, p. 228–231, 2005.
- BORTOTTI, M.; LONARDELLI, I. ReX.Cell: a user-friendly program for powder diffraction indexing. **Journal of Applied Crystallography**. Vol.46, p. 259–261, 2013.
- BORTOLOTTI, M.; LUTTEROTTI, L.; LONARDELLI, I. ReX: a computer program for structural analysis using powder diffraction data. **Journal of Applied Crystallography**. Vol. 42, p. 538–539, 2009.

CALLISTER JR, W.D e RETHWISCH, D.G. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. 4ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

CAMARGO, A. S. S. et al. Investigação de  $\text{Er}^{3+}$  nos dois sítios cristalográficos de  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  através da fotoluminescência resolvida no tempo. **Química Nova**, Vol. 23, p. 742-748, 2000.

CANO, T. M.L; COSTA, J. L.; NESI, J. R. **Tungstênio**. 2017. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/3-4-tungstenio/view>>. Acesso em 30/08/2017.

CAVALCANTE, L. S<sup>a</sup>. et. al. Cluster Coordination and Photoluminescence Properties of  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  Microcrystals. **Inorganic Chemistry**. Vol. 51, p. 10675–10687, 2012.

CAVALCANTE, L. S<sup>b</sup>. et. al. Structural refinement, growth process, photoluminescence and photocatalytic properties of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_{2x/3})\text{WO}_4$  crystals synthesized by the coprecipitation method. **RSC Advances**. Vol. 2, p. 6438-6454, 2012.

CHANG, R. **Físico-química para as ciências químicas e biológicas**, 3ed. São Paulo: McGraw-Hill Education, 2010.

CHO, Y. S.; GLICKSMAN, H. D.; AMARAKOON, V. R. W. Ceramic nanopowders, In H. S. Nalwa (Eds.), **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**. Valencia: American Scientific Publishers, p.727-743, 2004.

CMDMC - **Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos** -. Disponível em <<http://www.cmdmc.com.br/pesquisa/luminescencia/page2.php>>. Acesso em 02/09/17.

COLLINS, E. D. VOIT, S. L. VEDDER, R. J. **Evaluation of Co-precipitation Processes for the Synthesis of Mixed-Oxide Fuel Feedstock Materials**. Oak Ridge National Laboratory (ORNL), 2011.

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

CUNHA, F. S. et al. Structural, morphological and optical investigation of  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  microcrystals obtained with different polar solvents. **CrystEngComm**. Vol.17, p. 8207–8211, 2015.

DABNEY, W.S. et. al. Sol–gel deposition and characterization of  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$  thin films. **Thin Solid Films**, Vol. 411, p. 192–197, 2002.

DAREZERESHKI, E.; BAKHTIARI, F. A novel technique to synthesis of tenorite ( $\text{CuO}$ ) nanoparticles from low concentration  $\text{CuSO}_4$  solution. **Journal of Mining and Metallurgy**, Section B: Metallurgy, vol. 47, n. 1, p. 73-78, 2011.

DOWLING, A. **Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties**. London: The Royal Society. p. 1-127, 2004.

ESTEVE, V. et al. Quantitative phase analysis of mixtures of three components using rietveld and Rius Standardless Methods. Comparative results. **Cryst. Res. Technol.** Vol. 35, p.1183-1192, 2000.

ESTEVES, A. C. C., BARROS, A. T. e TRINDADE, T. Polymer Based Nanocomposites: Synthetic Strategies for Hybrid Materials. **Química nova**, Vol. 27. P. 798-806, 2004.

EVANS, J. S. O; MARY, T. A. Structural phase transitions and negative thermal expansion in  $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_2$ . **International Journal of Inorganic Materials**. Vol. 2. p. 143–151, 2000.

EVANS, J.S.O.; MARY, T.A.; SLEIGHT, A.W. Negative Thermal Expansion in a Large Molybdate and Tungstate Family. **Journal of Solid State Chemistry**. Vol. 133, p. 580–583, 1997.

GAEWDANG, T. et. al. Crystal growth and luminescence properties of  $\text{In}_6\text{W}_{12}$ . **Materials Letters**. Vol. 18, p. 64–68, 1993.

GILLET, M. The structure and electrical conductivity of vacuum-annealed  $\text{WO}_3$  thin films **Thin Solid Films**. Vol. 467, p. 239, 2004.

GOUVEIA, A.F. et al. Experimental and theoretical investigations of electronic structure and photoluminescence properties of  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  microcrystals. **Inorg. Chem.** Vol. 53, p. 5589–5599, 2014.

GONZALEZ, E. J.; PIERMARINI, G. J. Low-Temperature Compaction of Nanosize Powders. In H. S. Nalwa (Eds.), **Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology**. USA: Five-Volume Set. Academic Press, p. 213-269, 1999.

GU, Z. et al. Self-assembly of highly oriented one-dimensional  $\text{h-WO}_3$  nanostructures. **Chem. Commun.** Vol. 28, p. 3597-3599, 2005.

GU, Z. et al. Controllable Assembly of  $\text{WO}_3$  Nanorods/Nanowires into Hierarchical Nanostructures. **J. Phys. Chem. B**. Vol. 110, p. 23829, 2006.

GULLAPALLI, S. K.; VEMURI, R. S.; RAMANA, C. V. Structural transformation induced changes in the optical properties of nanocrystalline tungsten oxide thin films. **Appl. Phys. Lett.** Vol. 96, p. 171903-171905 2010.

HAHN, T. **International Tables for Crystallography**. D Reidel Publishing Company, Springer, 2005.

ICHINOSE, N., KOMEYA, K., OGINO, N., Tsuge, YOKOMIZO, Y. **Fundamentals of ceramics: questions answers**. In: introduction to fine ceramics. 2ed., New York : John Wiley & Sons, p. 1-41, 1987.

KINAST, E.J. **Refinamento Estrutural com o Método Rietveld**: Implementação e Ensaio com o Programa Fullprof. Dissertação (Mestre em Física). Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2000.

KINGERY, W. D., BOWEN, H. K. e UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. New York, 2ed. John Wiley e Sons, 1976.

KOBAYASHI, Y. et. al. Quantitative demonstration of Al ion conduction in  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  solids. **Solid State Ionics**. Vol. 113–115, p. 545–552, 1998.

KOCH, C.C. Top-Down synthesis of nanostructured materials: mechanical and thermal processing. **Reviews On Advanced Materials Science**. Vol. 5, p. 91- 99, 2003.

KÖHLER, J.; IMANAKA, N.; ADACHI, G. Y. Indiumwolframat,  $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3 \pm \text{ein In}^{3+}$  leitender Festkörperelektrolyt. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**. Vol. 625, p.1890-1896, 1999.

KOSEVA, I. et. al. Nanosized pure and Cr doped  $\text{Al}_{2-x}\text{In}_x(\text{WO}_4)_3$  solid solutions. **Materials Chemistry and Physics**. Vol. 132, p. 808–814, 2012.

KRAUS, W.; NOLZE, G., Powdercell: a program for the representation and manipulation of Crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. **J. Appl. Cryst.** vol. 29, p. 301-303, 1996.

KRÖGER, F. A.; URBACH, F. Some Aspects of the Luminescence of Solids. **Phys. Today**. Vol. 1, p. 24, 1948.

KULIKOVA, T. et. al. Charge transfer in  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$  ceramics. **Solid State Ionics**. Vol. 178, p.1714–1718, 2008.

KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. **Z. Fur Tech. Phys.** (Leipzig). Vol.12, p. 593–601, 1931.

LALINA, J. N.; CLEARY, D. A. **Principles of Inorganic Materials Design**. New Jersey: John Wiley and Sons, 2010.

LARSON, A.C.; VON DREELE, R.B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory Report LAUR. p. 86–748, 1994.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgard Blucher, 2013.

LIMA, R. C. et al. Photoluminescent property of mechanically milled  $\text{BaWO}_4$  powder. **J. lumen**. Vol. 126, p. 741-746, 2007.

LIND, C. Two Decades of Negative Thermal Expansion Research: Where Do We Stand? **Materials**. Vol. 5. Pg. 1125-1154, 2012.

LINO, J.F. **Cerâmicos: Materiais que valem a pena pensar**. 2006. Disponível em <<https://web.fe.up.pt/~falves/materiaisceramicos.pdf>> Acesso em: jan. 2017.

LIU, H. et. al. Effect of isovalent substitution on phase transition and negative thermal expansion of  $\text{In}_{2-x}\text{Sc}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$  ceramics. **Ceramics International**. Vol. 41, p. 9873-9877, 2015.

LIU, H. et al. Phase transition and negative thermal expansion in  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  ceramics. **Journal of the Chinese Ceramic Society**. Vol. 42, p.1116–1120, 2014.

LOGACHEVA, V. A. et al. Phase Composition and Electrical Conductivity of Indium Tungstate Films Produced from Bilayer Structures. **Inorganic Materials**. Vol. 44, p. 311-315, 2008.

LQES- Laboratório de Química do Estado Sólido – Instituto de Química –*UNICAMP*. **Retículos Cristalinos e grupos espaciais cristalográficos**. Disponível em <[http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia\\_lqes\\_index\\_reticulos\\_cristalinos.pdf](http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_index_reticulos_cristalinos.pdf)> Acessado em 30/08/2017.

LUCENA, P. R. et al. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**. Vol. 50, p. 138-144, 2004.

MARY, T.A.; SLEIGHT, A.W. Bulk thermal expansion for tungstate and molybdates of the type  $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ . **Journal of Materials Research**. Vol. 14, p. 912–915, 1999.

MAZALI, I.O. **Processos químicos de pós inorgânicos para a produção de cerâmicas avançada**. Revista científica do IMAPES, Maio, 2005. Disponível em <[IO Mazali](http://www.io-mazali.com.br) - Diretor Geral, 2005 - [lqes.iqm.unicamp.br](http://lqes.iqm.unicamp.br)> Acesso em: jun. 2017.

MICHEL, D.; KAHN, A. The structure of indium tungstate  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ : its relation with the fluorite structure. **Acta Crystallographica Section B**. Vol. 38, p. 1437–1441, 1982.

MILLER, W. et al. Negative thermal expansion: a review. **Journal of materials Science**. Vol. 44, p. 5441-5451, 2009.

MOMMA<sup>a</sup>, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**. Vol. 44, p. 1272–1276, 2011.

MOMMA<sup>b</sup>, K.; IZUMI, F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. **Journal of Applied Crystallography**. Vol. 41, p. 653–658, 2011.

MOTA, F. V. **Estrutura e propriedade fotoluminescente do titanato de bário e cálcio obtido pelo método de polimerização de complexos (MPC)**. 102f. Tese (Doutor em Química). Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, 2008.

MUKHTAR, M.; MUNISA, L.; SALEH, R. Co-Precipitation Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Zinc Oxide Particles Doped with  $\text{Cu}^{2+}$  Ions. **Materials Sciences and Applications**. Vol. 3, p. 543-551, 2012.

MYRICK, M. L. et al. The Kubelka-Munk Diffuse Reflectance Formula Revisited. **Appl. Spectrosc. Rev.** Vol. 46, p. 140–165, 2011.

NEIMAN, A.Y.; KARAPETYAN, A.V.; PESTEREVA, N.N. Conductivity of composite materials based on  $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$  and  $\text{WO}_3$  (Me = Sc, In). **Russian Journal of Electrochemistry**. Vol. 50, p. 58-69, 2014.

NEIMAN, A.Y.; KULIKOVA, T.E. Electrochemistry of Solid-phase Reactions: Phase Formation in the  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  System. Processes at the  $\text{WO}_3|\text{In}_2\text{O}_3$  and  $\text{WO}_3|\text{In}_6\text{WO}_{12}$  Interfaces. **Russian Journal of Electrochemistry**. Vol. 43, p. 682–693, 2007.

PADILHA, A.F. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. São Paulo: Hemus Livraria, Distribuidora e Editora S.A, 1997.

PAULINO, J. F.; AFONSO J. C. Elemento Químico: Tungstênio. **Química Nova na Escola**. Vol. 35, p. 141-142, 2013.

RAVINDRAN, T. R.; ARORA, A. K.; MARY, T. A. High pressure behavior of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ : Gruneisen parameter and thermal properties. **Phys. Rev. Lett.** Vol.84, p.3879-3882, 2000.

REH, H. **Current classification of ceramic materials**. In: Händle, F. Extrusion in ceramics. p. 45-47. New York: Springer, 2009.

RICHARDS, A.P.; EDWARDS, D.D. Subsolidus phase relations and crystal structures of the mixed-oxide phases in the  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  system. **Journal of Solid State Chemistry**. Vol. 177, p. 2740–2748, 2004.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**. Vol. 2, p. 65–71, 1969.

ROCA, R.A. et al. Facet-dependent photocatalytic and antibacterial properties of  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  crystals: combining experimental data and theoretical insights. **Catal. Sci. Technol.** Vol. 8, p. 4091–4107, 2015.

RODRIGUES, A. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. Vol. 34, p. 4309, 2012.

RODRIGUES-CARBAJAL, J. **short reference guide of the program fullProf. Version 3.5**. Disponível em <[ftp://charybde.saclay.ccea.fr](ftp://charybde.saclay cea.fr)> 1998.

ROMAO, C. P. et al. Zero Thermal Expansion in  $\text{ZrMgMo}_3\text{O}_{13}$ : NMR Crystallography Reveals Origins of Thermoelastic Properties. **Chemistry of Materials**. Vol 27, p. 2633-2646, 2015.

ROMAO, C. P. Negative Thermal Expansion (thermomimetic) Materials. *Comprehensive inorganic Chemistry II*, Oxford, **Elsevier**. Vol. 4, p. 127-151, 2013.

ROSA, I. L. V. et al. Synthesis, characterization and photophysical properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped in  $\text{BaMoO}_4$ . **J. Fluoresc.** Vol.18, p. 239-245, 2008.

SAHU, N.; PANIGRAHI, S. Mathematical aspects of Rietveld refinement and crystal structure studies on  $\text{PbTiO}_3$  ceramics. **Bull. Mater. Sci.** Vol.34, p.1495–1500, 2011.

SALJE, E. lattice dynamics of  $\text{WO}_3$ . **Acta cryst.** Vol 31, p. 360, 1975.

SIVASUBRAMANIAN, V. et. al. Structural phase transition in indium tungstate. **Journal of Applied Physics**. Vol. 96, p.387-392, 2004.

SHACKELFORD, J.F. **Introdução à ciência dos materiais para engenheiros**. 6ed. Pearson Prentice Hall, 2008.

SHIMANOUCI, R.F. et. al. Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of Ionic Conductive Metal Tungstates. IOP Conf. Series: **Materials Science and Engineering**. Vol. 18, p. 032025–032028, 2011.

SMITH, W. F. **Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais**. Portugal: McGraw-Hill, 1998.

SMITH, R.A. **Semiconductors**. 2nd ed.; Cambridge University Press: London, p. 434, 1978.

SILVA, I. F. **Espectroscopia de fotoluminescência**. Campinas, 2000. Disponível em Acessado <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/Pl.pdf>> Acessado em: 02/09/17

SKOOG, D.A, HOLLER, F.J e NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental**. 5ed. Porto alegre: Bookman, 2002.

SOUZA, E . et. al. Structural evolution, growth mechanism and photoluminescence properties of CuWO<sub>4</sub> nanocrystals. **Ultrasonics Sonochemistry**. Vol. 38, p. 256–270, 2017.

SU, C. Y.; LIN, H. C.; LIN, C. K. Fabrication and optical properties of Ti-doped W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> nanorods using a modified plasma-arc gas-condensation technique. **J. of Vac. Sci. and Tech. B**. vol.27, p. 2170-2174, 2009.

TILLER, R. J. D. **Cristalografia: cristais e estrutura cristalina**. São Paulo: Oficina de Textos, 2014.

TANG, J.W.; ZOU, Z.G.; YE, J.H. Photophysical and Photocatalytic Properties of AgInW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. **J. Phys. Chem. B**. Vol.107, p. 14265–14269, 2003.

THAKUR, S. K.; SRIVATSAN, T.S.; GUPTA, M. Synthesis and mechanical behavior of carbon nanotube–magnesium composites hybridized with nanoparticles of alumina. **Mater. Sci. Eng. A**. Vol. 466, p.32-37, 2007.

TURREL, G. **Infrared and Raman Spectra of Crystals**. Academic: New York, 1972.

VOGT, T., WOODWARD, P. M., e HUNTER, B.A. The High-Temperature Phases of WO<sub>3</sub>. **Journal of Solid State Chemistry**. Vol. 144, p.209-215, 1999.

WILL, G. **Powder diffraction: the Rietveld method and the Two-stage Method**. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.

WHITESIDES, G. M. Nanoscience, Nanotechnology, and Chemistry. **Small**, Vol. 1, p. 172–179, 2005.

WILSON, M. et. al. **Nanotechnology: Basic Science and Emerging Technologies**. New York: CRC Press Company. p. 1-264, 2004.

YADAV, T.P.; YADAV, R.M.; SINGH, D.P. Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites. **Nanoscience and Nanotechnology**. Vol. 2, p. 22-48, 2012.

YANG, B. et al. Enhanced Photoelectrochemical Activity of Sol-Gel Tungsten Trioxide Films through Textural Control. **Chem. Mater.** Vol. 19, p. 5664-5672, 2007.

YORDANOVA, A.S. et. al. Synthesis of nanosized pure and Cr doped  $\text{Sc}^{2-x}\text{In}_x(\text{WO}_4)_3$  solid solutions. **Bulgarian Chemical Communications**. Vol. 49, p. 91-97, 2017.

ZHANG, H. et. al. Electronic structure and photocatalytic properties of  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ . **Journal of Physics: Condensed Matter**. Vol. 19, p. 376213-3762118, 2007.

<<http://www.if.ufrj.br/~capaz/fmc/cap8-semicondutores.pdf>>, Acessado em 30/08/2017

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar se os materiais bifásicos ( $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12} + \gamma\text{-WO}_3$ ) e ( $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12} + \text{In}_6\text{WO}_{12}$ ), apresentam potencial como fotocatalisadores, através de ensaios envolvendo o corante orgânico alaranjado de metila ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ );
- Realizar novas sínteses utilizando o método de coprecipitação, tendo como valores de pH na faixa entre 3,5 e 4,0, indício mostrado na pesquisa como faixa de pH ideal para obter-se a fase de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  puro;
- Realizada a etapa de obtenção de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  puro, realizar as etapas de caracterização e posteriormente estudos sobre as propriedades luminescentes, potencial fotocatalítico e propriedades ópticas, como a energia de band gap.

## APÊNDICE

Resultados do refinamento Rietveld para os pós de  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  sintetizados pelo método de precipitação a diferentes valores de pH: (a) pH = 2, (b) pH = 2,5, (c) pH = 3, (d) pH = 3,5 e (e) pH = 4, tratados termicamente a 800 °C durante 2 h, respectivamente.

(a) Atomos	Wyckoff	Sítio atômico	x	y	z
In1	4e	1	0.38100	0.96400	0.31700
In2	4e	1	0.37200	0.45700	0.05100
In3	4e	1	0.37200	0.47300	0.18700
In4	4e	1	0.10700	0.98400	0.41900
W1	4e	1	-0.00800	0.24900	0.48560
W2	4e	1	0.35620	0.11100	0.13040
W3	4e	1	0.14010	0.11300	0.25580
W4	4e	1	0.14900	0.61500	0.38260
W5	4e	1	0.35160	0.63000	0.21690
W6	4e	1	-0.00200	0.74900	0.01840
O1	4e	1	0.58170	0.38720	-0.00010
O2	4e	1	0.98820	0.40750	0.17150
O3	4e	1	0.82800	0.19370	0.09490
O4	4e	1	0.77440	0.49740	0.05440
O5	4e	1	0.52250	0.42530	0.14430
O6	4e	1	0.73210	0.51940	0.27280
O7	4e	1	0.42040	0.10990	0.41390
O8	4e	1	0.18430	0.28540	0.24640
O9	4e	1	0.54820	0.30880	0.44370
O10	4e	1	0.38770	0.30880	0.97530
O11	4e	1	0.06440	0.38180	0.06740
O12	4e	1	0.41150	0.36270	0.50100
O13	4e	1	0.41150	0.38290	0.23250
O14	4e	1	0.24840	0.03960	0.51280
O15	4e	1	0.11640	0.10650	0.33240
O16	4e	1	0.53270	0.94320	0.36260
O17	4e	1	0.74220	0.95970	0.19260
O18	4e	1	0.66540	0.93780	0.30070
O19	4e	1	0.96190	0.93390	0.31160
O20	4e	1	0.09450	0.31110	0.59390
O19	4e	1	0.15680	0.80620	0.39130
O22	4e	1	0.04510	0.65770	0.12100
O23	4e	1	0.36290	0.60270	0.12280
O24	4e	1	0.34380	0.81710	0.22570
W1	4e	1	0.25300	0.02600	0.28300
W2	4e	1	0.24600	0.03300	0.78110
O1	4e	1	0.00000	0.03000	0.21800
O2	4e	1	0.00200	0.46400	0.22100
O3	4e	1	0.28200	0.26400	0.27700
O4	4e	1	0.21400	0.25700	0.74200
O5	4e	1	0.27700	0.02800	0.00020
O6	4e	1	0.28800	0.49800	0.00000

[Fase1:  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ;  $P2_1/a$  (14) – Monoclínica ( $a = 16.3624(8)$  Å,  $b = 9.6366(3)$  Å,  $c = 19.0316(8)$  Å;  $V = 2448.7(2)$  Å<sup>3</sup>;  $\beta = 125.3149(3)^\circ$ ,  $Z = 8$  e  $\rho = 5.27932$  g/cm<sup>3</sup>]; [Fase 2:  $\gamma\text{-WO}_3$ ;  $P2_1/n$  (14) – Monoclínica ( $a = 7.3072(2)$  Å,  $b = 7.5376(2)$  Å,  $c = 7.6961(2)$  Å,  $V = 423.86(1)$  Å<sup>3</sup>;  $\beta = 90.735(4)^\circ$ ,  $Z = 8$  e  $\rho = 7.26599$  g/cm<sup>3</sup>];  $R_p = 5.88\%$ ;  $R_{wp} = 7.79\%$ ;  $R_{\text{Bragg}} = 4.12\%$ ;  $\chi^2 = 2.89$  e  $S = 1.70$ ; Fase com maior percentagem:  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  com = 51.11% e  $\gamma\text{-WO}_3 = 48.89\%$ .

(b) Átomos	Wyckoff	Sítio atômico	x	y	Z
In1	4e	1	0.38100	0.96400	0.31700
In2	4e	1	0.37200	0.45700	0.05100
In3	4e	1	0.12000	0.47300	0.18700
In4	4e	1	0.10700	0.98400	0.41900
W1	4e	1	-0.00800	0.24900	0.48560
W2	4e	1	0.35620	0.11100	0.13040
W3	4e	1	0.14010	0.11300	0.25580
W4	4e	1	0.14900	0.61500	0.38260
W5	4e	1	0.35160	0.63000	0.21690
W6	4e	1	-0.00200	0.74900	0.01840
O1	4e	1	0.58170	0.38720	-0.00010
O2	4e	1	0.98820	0.40750	0.17150
O3	4e	1	0.82800	0.19370	0.09490
O4	4e	1	0.77440	0.49740	0.05440
O5	4e	1	0.52250	0.42530	0.14430
O6	4e	1	0.73210	0.51940	0.27280
O7	4e	1	0.42040	0.10990	0.41390
O8	4e	1	0.18430	0.28540	0.24640
O9	4e	1	0.54820	0.35360	0.44370
O10	4e	1	0.38770	0.30880	0.97530
O11	4e	1	0.06440	0.38180	0.06740
O12	4e	1	0.41150	0.36270	0.50100
O13	4e	1	0.85750	0.38290	0.23250
O14	4e	1	0.24840	0.03960	0.51280
O15	4e	1	0.11640	0.10650	0.33240
O16	4e	1	0.53270	0.94320	0.36260
O17	4e	1	0.74220	0.95970	0.19260
O18	4e	1	0.66540	0.93780	0.30070
O19	4e	1	0.96190	0.93390	0.31160
O20	4e	1	0.09450	0.31110	0.59390
O19	4e	1	0.15680	0.80620	0.39130
O22	4e	1	0.04510	0.65770	0.12100
O23	4e	1	0.36290	0.60270	0.12280
O24	4e	1	0.34380	0.81710	0.22570
W1	4e	1	0.25300	0.02600	0.28300
W2	4e	1	0.24600	0.03300	0.78110
O1	4e	1	0.00000	0.03000	0.21800
O2	4e	1	0.00200	0.46400	0.22100
O3	4e	1	0.28200	0.26400	0.27700
O4	4e	1	0.21400	0.25700	0.74200
O5	4e	1	.27700	0.02800	0.00020
O6	4e	1	0.28800	0.49800	0.00000

[Fase1:  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ;  $P2_1/a$  (14) – Monoclínica ( $a = 16.3664(7)$  Å,  $b = 9.6372(3)$  Å,  $c = 19.0353(7)$  Å;  $V = 2449.7(1)$  Å<sup>3</sup>;  $\beta = 125.3216(25)^\circ$ ,  $Z = 8$  e  $\rho = 5.27708$  g/cm<sup>3</sup> g/cm<sup>3</sup>] e [fase 2:  $\gamma\text{-WO}_3$ ;  $P2_1/n$  (14) – Monoclínica ( $a = 7.3106(3)$  Å,  $b = 7.5343(2)$  Å,  $c = 7.6991(2)$  Å,  $V = 424.05(2)$  Å<sup>3</sup>;  $\beta = 90.613(7)^\circ$ ,  $Z = 8$  e  $\rho = 7.26282$  g/cm<sup>3</sup>];  $R_p = 5.57\%$ ;  $R_{wp} = 7.46\%$ ;  $R_{\text{Bragg}} = 4.29\%$ ;  $\chi^2 = 2.22$  e  $S = 1.49$ .  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12} = 57.96\%$  e  $\gamma\text{-WO}_3 = 42.04\%$ .

(c) Átomos	Wyckoff	Sitio atômico	x	y	z
In1	4e	1	0.38100	0.96400	0.31700
In2	4e	1	0.37200	0.45700	0.05100
In3	4e	1	0.12000	0.47300	0.18700
In4	4e	1	0.10700	0.98400	0.41900
W1	4e	1	-0.00800	0.24900	0.48560
W2	4e	1	0.35620	0.11100	0.13040
W3	4e	1	0.14010	0.11300	0.25580
W4	4e	1	0.14900	0.61500	0.38260
W5	4e	1	0.35160	0.63000	0.21690
W6	4e	1	-0.00200	0.74900	0.01840
O1	4e	1	0.58170	0.38720	-0.00010
O2	4e	1	0.98820	0.40750	0.17150
O3	4e	1	0.82800	0.19370	0.09490
O4	4e	1	0.77440	0.49740	0.05440
O5	4e	1	0.52250	0.42530	0.14430
O6	4e	1	0.73210	0.51940	0.27280
O7	4e	1	0.42040	0.10990	0.41390
O8	4e	1	0.18430	0.28540	0.24640
O9	4e	1	0.54820	0.35360	0.44370
O10	4e	1	0.38770	0.30880	0.97530
O11	4e	1	0.06440	0.38180	0.06740
O12	4e	1	0.41150	0.36270	0.50100
O13	4e	1	0.85750	0.38290	0.23250
O14	4e	1	0.24840	0.03960	0.51280
O15	4e	1	0.11640	0.10650	0.33240
O16	4e	1	0.53270	0.94320	0.36260
O17	4e	1	0.74220	0.95970	0.19260
O18	4e	1	0.66540	0.93780	0.30070
O19	4e	1	0.96190	0.93390	0.31160
O20	4e	1	0.09450	0.31110	0.59390
O19	4e	1	0.15680	0.80620	0.39130
O22	4e	1	0.04510	0.65770	0.12100
O23	4e	1	0.36290	0.60270	0.12280
O24	4e	1	0.34380	0.81710	0.22570
W1	4e	1	0.25300	0.02600	0.28300
W2	4e	1	0.24600	0.03300	0.78110
O1	4e	1	0.00000	0.03000	0.21800
O2	4e	1	0.00200	0.46400	0.22100
O3	4e	1	0.28200	0.26400	0.27700
O4	4e	1	0.21400	0.25700	0.74200
O5	4e	1	0.27700	0.02800	0.00020
O6	4e	1	0.28800	0.49800	0.00000

[Fase 1:  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ;  $P2_1/a$  (14) – Monoclínica ( $a = 16.3752(2)$  Å,  $b = 9.6415(6)$  Å,  $c = 19.0521(2)$  Å;  $V = 2454.65(2)$  Å<sup>3</sup>;  $\beta = 125.309(6)^\circ$ ,  $Z = 8$  and  $\rho = 5.26644$  g/cm<sup>3</sup>)] e [Fase 2:  $\gamma\text{-WO}_3$ ;  $P2_1/n$  (14) – Monoclínica ( $a = 7.3126(6)$  Å,  $b = 7.5398(7)$  Å,  $c = 7.7023(7)$  Å,  $V = 424.65(6)$  Å<sup>3</sup>;  $\beta = 90.615(15)^\circ$ ,  $Z = 8$  e  $\rho = 7.25259$  g/cm<sup>3</sup>];  $R_p = 7.60\%$ ;  $R_{wp} = 10.16\%$ ;  $R_{\text{Bragg}} = 3.20\%$ ;  $\chi^2 = 1.99$  e  $S = 1.41$ .  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12} = 65.74\%$  e  $\gamma\text{-WO}_3 = 34.26\%$ .

(d)Átomos	Wyckoff	Sítio atômico	x	y	z
In1	4e	1	0.38100	0.96400	0.31700
In2	4e	1	0.37200	0.45700	0.05100
In3	4e	1	0.12000	0.47300	0.18700
In4	4e	1	0.10700	0.98400	0.41900
W1	4e	1	-0.00800	0.24900	0.48560
W2	4e	1	0.35620	0.11100	0.13040
W3	4e	1	0.14010	0.11300	0.25580
W4	4e	1	0.14900	0.61500	0.38260
W5	4e	1	0.35160	0.63000	0.21690
W6	4e	1	-0.00200	0.74900	0.01840
O1	4e	1	0.58170	0.38720	-0.00010
O2	4e	1	0.98820	0.40750	0.17150
O3	4e	1	0.82800	0.19370	0.09490
O4	4e	1	0.77440	0.49740	0.05440
O5	4e	1	0.52250	0.42530	0.14430
O6	4e	1	0.73210	0.51940	0.27280
O7	4e	1	0.42040	0.10990	0.41390
O8	4e	1	0.18430	0.28540	0.24640
O9	4e	1	0.54820	0.35360	0.44370
O10	4e	1	0.38770	0.30880	0.97530
O11	4e	1	0.06440	0.38180	0.06740
O12	4e	1	0.41150	0.36270	0.50100
O13	4e	1	0.41150	0.38290	0.23250
O14	4e	1	0.24840	0.03960	0.51280
O15	4e	1	0.11640	0.10650	0.33240
O16	4e	1	0.53270	0.94320	0.36260
O17	4e	1	0.74220	0.95970	0.19260
O18	4e	1	0.66540	0.93780	0.30070
O19	4e	1	0.96190	0.93390	0.31160
O20	4e	1	0.09450	0.31110	0.59390
O19	4e	1	0.15680	0.80620	0.39130
O22	4e	1	0.04510	0.65770	0.12100
O23	4e	1	0.36290	0.60270	0.12280
O24	4e	1	0.34380	0.81710	0.22570
W1	4e	1	0.25300	0.02600	0.28300
W2	4e	1	0.24600	0.03300	0.78110
O1	4e	1	0.00000	0.03000	0.21800
O2	4e	1	0.00200	0.46400	0.22100
O3	4e	1	0.28200	0.26400	0.27700
O4	4e	1	0.21400	0.25700	0.74200
O5	4e	1	0.27700	0.02800	0.00020
O6	4e	1	0.28800	0.49800	0.00000

[Fase 1:  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ;  $P2_1/a$  (14) – Monoclínica ( $a = 16.3679(6)$  Å,  $b = 9.6402(3)$  Å,  $c = 19.0454(7)$  Å;  $V = 2451.63(9)$  Å<sup>3</sup>;  $\beta = 125.3327(3)^\circ$ ,  $Z = 8$  e  $\rho = 5.27292$  g/cm<sup>3</sup>] e [Fase 2:  $\gamma\text{-WO}_3$ ;  $P2_1/n$  (14) – Monoclínica ( $a = 7.30724(2)$ ,  $b = 7.53764(2)$  Å,  $c = 7.69613(2)$  Å,  $V = 423.863(2)$  Å<sup>3</sup>;  $\beta = 90.735(4)$ ,  $Z = 8$  e  $\rho = 7.26628$  g/cm<sup>3</sup>];  $R_p = 5.46\%$ ;  $R_{wp} = 7.30\%$ ;  $R_{\text{Bragg}} = 3.30\%$ ;  $\chi^2 = 1.59$  e  $S = 1.26$ .  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12} = 71.95\%$  e  $\gamma\text{-WO}_3 = 28.05\%$ .

(e)Átomos	Wyckoff	Sitio atômico	x	y	z
In1	4e	1	0.38100	0.96400	0.31700
In2	4e	1	0.37200	0.45700	0.05100
In3	4e	1	0.12000	0.47300	0.18700
In4	4e	1	0.10700	0.98400	0.41900
W1	4e	1	-0.00800	0.24900	0.48560
W2	4e	1	0.35620	0.11100	0.13040
W3	4e	1	0.14010	0.11300	0.25580
W4	4e	1	0.14900	0.61500	0.38260
W5	4e	1	0.35160	0.63000	0.21690
W6	4e	1	-0.00200	0.74900	0.01840
O1	4e	1	0.58170	0.38720	-0.00010
O2	4e	1	0.98820	0.40750	0.17150
O3	4e	1	0.82800	0.19370	0.09490
O4	4e	1	0.77440	0.49740	0.05440
O5	4e	1	0.52250	0.42530	0.14430
O6	4e	1	0.73210	0.51940	0.27280
O7	4e	1	0.42040	0.10990	0.41390
O8	4e	1	0.18430	0.28540	0.24640
O9	4e	1	0.54820	0.35360	0.44370
O10	4e	1	0.38770	0.30880	0.97530
O11	4e	1	0.06440	0.38180	0.06740
O12	4e	1	0.41150	0.36270	0.50100
O13	4e	1	0.41150	0.38290	0.23250
O14	4e	1	0.24840	0.03960	0.51280
O15	4e	1	0.11640	0.10650	0.33240
O16	4e	1	0.53270	0.94320	0.36260
O17	4e	1	0.74220	0.95970	0.19260
O18	4e	1	0.66540	0.93780	0.30070
O19	4e	1	0.96190	0.93390	0.31160
O20	4e	1	0.09450	0.31110	0.59390
O19	4e	1	0.15680	0.80620	0.39130
O22	4e	1	0.04510	0.65770	0.12100
O23	4e	1	0.36290	0.60270	0.12280
O24	4e	1	0.34380	0.81710	0.22570
In1	3a	1	0.13970	0.32140	0.60440
W1	18f	1	0	0	0
O1	18f	1	-0.04260	0.09740	0.29690
O2	18f	1	0.40570	0.58380	0.82190

[Fase 1:  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ;  $P2_1/a$  (14) – Monoclínica ( $a = 16.3757(11)$  Å,  $b = 9.6365(4)$  Å,  $c = 19.0385(1)$  Å;  $V = 2450.56(2)$  Å<sup>3</sup>;  $\beta = 125.3465(3)^\circ$ ,  $Z = 8$  e  $\rho = 5.27522$  g/cm<sup>3</sup>] e [Fase 2:  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ ;  $R\bar{3}$  (148) – Trigonal ( $a = b = 6.2344(1)$  Å,  $c = 6.2344$  Å,  $V = 232.19(1)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 1$  e  $\rho = 7.61446$  g/cm<sup>3</sup>];  $R_p = 8.22\%$ ;  $R_{wp} = 10.93\%$ ;  $R_{\text{Bragg}} = 4.70\%$ ;  $\chi^2 = 3.80$  and  $S = 1.95$ .  $\text{In}_2\text{W}_3\text{O}_{12} = 55.15\%$  e  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$  Trigonal = 44.85%.