



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUI
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MOLIBDATO DE ESTRÔNCIO (SrMoO₄)
PURO E DOPADO COM NEODÍMIO (Nd)

Mestranda: Priscila Brandão de Sousa

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Rita de Moraes Chaves Santos

Coorientador: Prof. Dr. José Milton Elias de Matos

Teresina – Piauí

2017

PRISCILA BRANDÃO DE SOUSA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MOLIBDATO DE ESTRÔNCIO (SrMoO₄)
PURO E DOPADO COM NEODÍMIO (Nd)**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito complementar à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Rita de Moraes Chaves Santos

Coorientador: Prof. Dr. José Milton Elias de Matos

Teresina – Piauí

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

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

S725s Sousa, Priscila Brandão de.
Síntese e caracterização de Molibdato de Estrôncio (SrMoO_4) puro e dopado com Neodímio (Nd) / Priscila Brandão de Sousa – 2017.
130 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Piauí, 2017.
“Orientação: Prof^a. Dr^a. Maria Rita de Moraes Chaves Santos.”

1. Molibdato de Estrôncio. 2. Neodímio. 3. Fotoluminescência.
I. Matos, José Milton Elias de. II. Título.

CDD 546.394

PRISCILA BRANDÃO DE SOUSA

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MOLIBDATO DE ESTRÔNCIO
(SrMoO₄) PURO E DOPADO COM NEODÍMIO (Nd)”**


Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência dos Materiais.


Aprovada em: 24/02/2017

Banca Examinadora:


Profa. Dra. Maria Rita de Moraes Chaves Santos
Universidade Federal do Piauí
Orientadora


Prof. Dr. José Milton Elias de Matos
Universidade Federal do Piauí
Coorientador


Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa
Universidade Federal do Piauí
Examinador Interno


Prof. Dr. Francisco das Chagas Alves Lima
Universidade Estadual do Piauí
Examinador Externo

“Não temas, porque eu sou contigo; não te assombres, porque eu sou teu Deus; eu te fortaleço, e te ajudo, e te sustento com a destra da minha justiça.” (Isaias 41:10)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, irmãos e avós por todo o incentivo e compreensão. Ao meu amor, por todo o carinho e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, pelas graças alcançadas, pelas misericórdias concedidas, por todo amor, consolo e fidelidade, por ser o alicerce e o autor da minha vida;
- Aos meus familiares, em especial aos meus pais Cicero A. de Sousa e Francinete B. da Silva Sousa, as minhas irmãs Ana Karoline e Maria Clarisse B. de Sousa e aos meus avós Antônia P. da Silva e Sebastião V. Brandão (*in memoriam*) por todo amor, carinho, incentivo e compreensão durante toda a minha jornada acadêmica;
- Ao meu amor Pedro Mateus S. Medeiros pelo carinho, amor e compreensão, por todos os momentos felizes, risadas e momentos de descontração;
- A Prof^a. Dr^a. Maria Rita de M. Chaves Santos pela acolhida, amizade, carinho, confiança e companheirismo, por todas as orientações, interseções, conselhos e troca de ideias, pelas alegrias, experiências e histórias de vida compartilhadas;
- Ao Prof. Dr. José Milton E. de Matos pela co-orientação, até mesmo antes do mestrado, por toda a paciência e por cada tempinho dedicado, seja na sua sala, nos corredores, no laboratório, no Assis... e ainda por me acompanhar durante a disciplina de estágio;
- Ao professor Dr. José Marcos Sasaki e a toda equipe do Laboratório de Raios X da UFC pela contribuição com as análises de Difração e Fluorescência de Raios X, bem como a minha querida amiga Valdivânia Albuquerque, aluna de iniciação científica e do curso de Graduação em Ciência dos Materiais, que providenciou o contato com o referido laboratório e pela parceria nos testes fotocatalíticos;
- Ao Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima, professor do programa de Pós-Graduação em Física, pela disponibilidade e dicas valiosas;

- Ao Prof. Dr. Elson Longo da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Araraquara – e ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) pelas análises de Fotoluminescência;
- Aos demais professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, em especial aos professores Dra. Renata Barbosa, Dra. Tatianny S. Alves, Dr. Edson C. da Silva Filho e Dr. Laécio S. Cavalcante pelo acompanhamento e orientação durante as disciplinas;
- A Ariane Maria da S. Santos, outrora aluna de mestrado do programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, por gentilmente realizar as análises iniciais de Espectroscopia Raman e as de Infravermelho das minhas amostras, bem como ao Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto e ao Laboratório de Física dos Materiais (FisMat) da UFPI por prontamente me atenderem;
- Aos companheiros do mestrado: Suziete Batista S. Gusmão, por gentilmente fazer minhas análises de Espectroscopia Raman na fase final do trabalho, e Alan Ícaro de Sousa Morais, por realizar minhas análises de reflectância difusa, mas principalmente pela amizade e cumplicidade ao longo de todo o curso;
- Aos meus companheiros de laboratório, parceiros da vida e melhores amigos Heldeney Rodrigues de Sousa (Diney, “o rei do histograma”) e Patrícia Alves de Abreu e Sousa (Paty, “co-orientadora adjunta”), pela amizade, compreensão, companheirismo, cumplicidade, contribuições intelectuais, momentos de descontração, acolhimento, por tudo;
- Aos também colegas de laboratório Maura, Rejane, Marcel, Gian, Fernando e Rogério pela amizade e companheirismo;
- Aos meus colegas do Laboratório de Física dos Materiais (FisMat), em especial aos alunos Thalles, Fernando, Joyce, Amanda e Elizete pelo acolhimento e parceria durante os testes de fotocatalise;

- Aos demais colegas da Turma de Mestrado: Ângela, Avilnete, Raquel, Idglan, Wemerson, Pedro e Washington pela amizade, companheirismo e colaborações;
- Aos técnicos do LIMAV: Edgar, Luciano, Heldeney e Elton pela presteza e cuidado em fazer minhas análises;
- Ao grandes amigos Kelson (técnico administrativo) e Kilson pelo cuidado constante com os alunos do programa e zelo pelo bom funcionamento do mesmo;
- A Capes pelo apoio financeiro;
- Àqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho, o meu
MUITO OBRIGADO!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	viii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
1 INTRODUÇÃO.....	1
REFERÊNCIAS.....	5
CAPÍTULO 1: MOLIBDATO DE ESTRÔNCIO (SrMoO₄) DOPADO: UMA PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA BASEADA EM PATENTES E ARTIGOS.....	12
RESUMO.....	14
ABSTRACT.....	15
1 INTRODUÇÃO.....	16
2 METODOLOGIA.....	18
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
3.1 DISCUSSÃO DAS PATENTES.....	19
3.2 DISCUSSÃO DOS ARTIGOS CIENTÍFICOS.....	23
3.3 REVISÃO DOS ARTIGOS PUBLICADOS.....	26
3.3.1 Aspectos fotoluminescentes.....	26
3.3.2 Aspectos morfológicos.....	33
3.3.3 Aplicações.....	36
4 CONCLUSÕES.....	38
REFERÊNCIAS.....	40
CAPÍTULO 2: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MOLIBDATO DE ESTRÔNCIO (SrMoO₄) PURO E DOPADO COM NEODÍMIO (Nd)	46

RESUMO.....	48
ABSTRACT.....	49
1 INTRODUÇÃO.....	50
2 PARTE EXPERIMENTAL.....	55
2.1 MATERIAIS.....	55
2.2 SÍNTESE DOS SrMoO ₄ PURO E DOPADOS COM OS ÍONS Nd ³⁺	55
2.3 CARACTERIZAÇÕES.....	56
2.3.1 Difração de Raios X (DRX).....	56
2.3.2 Refinamento Rietveld.....	57
2.3.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman (Raman).....	57
2.3.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	58
2.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-EC).....	58
2.3.6 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (FRX-DE).....	58
2.3.7 Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Vis.....	59
2.3.8 Espectroscopia de Fotoluminescência (FL).....	59
2.3.9 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta Visível (UV-Vis).....	60
2.4 FOTODEGRADAÇÃO DOS CORANTES AZUL DE REMAZOL E VIOLETA CRISTAL.....	60
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	62
3.2 REFINAMENTO RIETVELD.....	67
3.3 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN.....	73
3.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).....	76

3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM CANHÃO DE ELÉTRONS POR EMISSÃO DE CAMPO (MEV-EC).....	78
3.6 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX).....	84
3.7 CÁLCULO DAS ENERGIA DE <i>BAND GAP</i>	84
3.8 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA (FL).....	87
3.9 FOTOCATÁLISE.....	91
CONCLUSÃO.....	94
REFERÊNCIAS.....	96
PERSPECTIVAS FUTURAS.....	112

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1 – Evolução temporal dos pedidos de depósitos de patentes relacionados a MED na base <i>Derwent Innovations Index</i> ®.....	21
Figura 2 – Distribuição do nº de pedidos de depósitos de patentes por país depositante.....	22
Figura 3 – Distribuição do nº de pedidos de depósitos de patentes por classificação internacional (CIP).....	22
Figura 4 – Evolução temporal dos artigos científicos publicados no <i>Scopus</i>	24
Figura 5 – Número de artigos científicos publicados por países.....	25
Figura 6 – Área de pesquisa de publicação dos artigos científicos.....	25
Figura 7 – Morfologias obtidas para SrMoO ₄ dopados com Pr ³⁺ (a), Sm ³⁺ (b), Dy ³⁺ (c), Tb ³⁺ com NH ₄ F (d), Tb ³⁺ sem NH ₄ F (e), Eu ³⁺ (f e g), Eu ³⁺ e Bi ³⁺ (h), Tb ³⁺ (i), Yb ³⁺ e Tm ³⁺ (j), Yb ³⁺ e Er ³⁺ (l e m) e Ca ²⁺ (n).....	35

CAPÍTULO 2

Figura 1 – Célula unitária tetragonal do SrMoO ₄ , com poliedros verdes representando os clusters [SrO ₈] dodecaédrico e os violetas, os clusters [MoO ₄] tetraédrico.....	51
Figura 2 – Difratoograma do A01006 e ICSD do SrMoO ₄ de nº 28025.....	62
Figura 3 – Difratoogramas de raios X dos cristais A01006, A11006, A21006 e A31006 (a) com ampliação dos picos de difração (112) e (004) (b).....	63
Figura 4 – Difratoograma das amostras A01002, A01006, A01402 e A01406 (a), A11002, A11006, A11402 e A11406 (b), A31002, A31006, A31402 e A31406 (c).....	65
Figura 5 – Difratoograma das amostras A01006, SMO:Nd1 e SMO:Nd3 (a) e ampliação com sobreposição dos picos de difração (112) e (004).....	66
Figura 6 – Difratoograma das amostras A11006, SMO:Nd1, A31006 e SMO:Nd3 (a) e ampliação com sobreposição dos picos de difração (112) e (004).....	67
Figura 7 – Gráficos obtidos após refinamento pelo método Rietveld para o A01006, A11006, A21006 e A31006.....	70
Figura 8 – Representação das células unitárias do SrMoO ₄ puro (A01006) (a) e dopado com 3 mol% de Nd ³⁺ (A31006) (b).....	72
Figura 9 – Espectro Raman do A01006.....	73

Figura 10 – Espectro Raman com representação esquemática dos modos vibracionais ativos do A01006.....	74
Figura 11 - Espectro Raman dos cristais A01006, SMO:Nd1, A11006, SMO:Nd3, A31006 e do Nd ₂ O ₃	75
Figura 12 – Espectro de Infravermelho do materiais A01006, A11006, A21006 e A31006.....	77
Figura 13 – Imagens de MEV (<i>a, c, e e g</i>) e espectros de EDS (<i>b, d, f e h</i>) obtidos para A01006, A11006, A21006 e A31006 respectivamente.....	78
Figura 14 – Imagens de MEV obtidas para os materiais A01002, A11002, A31002, A01006, A11006, A31006, A01402, A11402, A31402, A01406, A11406, A31406, SMO:Nd1 e SMO:Nd3.....	82
Figura 15 – Gráfico da relação entre $[F(R_{\infty})hv]^2$ por hv e energia de <i>band gap</i> (E_{gap}) calculada através da equação de Kubelka-Munk.....	85
Figura 16 – Espectros de fotoluminescência dos materiais A01006, A11006, A21006 e A31006 (a) e espectros ampliados (b).....	88
Figura 17 – Diagrama dos níveis de energia do Nd ³⁺ com algumas das emissões destacadas.....	90
Figura 18 – Taxa de degradação dos corantes azul de remazol e violeta cristal.....	91

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1. Número de pedidos de depósito de patentes por base de dados.....19

Tabela 2. Número de artigos científicos encontrados nas bases de dados *Web of Science* e *Scopus*.....23

CAPÍTULO 2

Tabela 1. Resultado dos parâmetros de rede e dos coeficientes de confiabilidade dos refinamentos obtidos pelo método de Rietveld para A01006, A11006, A21006 e A31006.....71

Tabela 2. Quantificação dos elementos químicos presentes nos materiais A01006, A11006, A21006 e A31006.....84

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A01002	Molibdato de estrôncio puro sintetizado a 100 °C por 2 h
A01006	Molibdato de estrôncio puro sintetizado a 100 °C por 6 h
A01402	Molibdato de estrôncio puro sintetizado a 140 °C por 2 h
A01406	Molibdato de estrôncio puro sintetizado a 140 °C por 6 h
A11002	Molibdato de estrôncio com 1 mol% de Nd sintetizado a 100 °C por 2 h
A11006	Molibdato de estrôncio com 1 mol% de Nd sintetizado a 100 °C por 6 h
A11402	Molibdato de estrôncio com 1 mol% de Nd sintetizado a 140 °C por 2 h
A11406	Molibdato de estrôncio com 1 mol% de Nd sintetizado a 140 °C por 6 h
A21006	Molibdato de estrôncio com 2 mol% de Nd sintetizado a 100 °C por 6 h
A31002	Molibdato de estrôncio com 3 mol% de Nd sintetizado a 100 °C por 2 h
A31006	Molibdato de estrôncio com 3 mol% de Nd sintetizado a 100 °C por 6 h
A31402	Molibdato de estrôncio com 3 mol% de Nd sintetizado a 140 °C por 2 h
A31406	Molibdato de estrôncio com 3 mol% de Nd sintetizado a 140 °C por 6 h
DRX	Difração de Raios X
EDSX	Energia Dispersiva de Raios X
EPO	<i>European Patent Office</i>
FisMat	Laboratório de Física dos Materiais
FL	Espectroscopia de Fotoluminescência
FRX-DE	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia
FT-IR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
ICSD	<i>Inorganic crystal structure database</i>
INPI	Instituto Nacional da Propriedade Industrial
LIEC	Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica
LIMAV	Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados
MEV-EC	Microscopia de Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
MSD	<i>molybdate* AND strontium AND dop*</i>
SMO:Nd1	Molibdato de estrôncio dopado com 1 mol% de Nd sem retirada proporcional em mol de Sr
SMO:Nd3	Molibdato de estrôncio dopado com 3 mol% de Nd sem retirada proporcional em mol de Sr
USPTO	<i>United States Patent and Trademark Office</i>

UV-vis	Ultravioleta visível
VESTA	<i>Visualization for Eletronic and STructural Analysis</i>
WIPO	<i>World Intellectual Property Organization</i>

RESUMO

O desenvolvimento de novas tecnologias que atendam as necessidades atuais da sociedade têm estado intimamente associada com a acessibilidade a materiais com valor agregado. Um avanço na compreensão das propriedades de um dado material é frequentemente o precursor da progressão escalonada de uma tecnologia. Assim, a fabricação de materiais luminescentes é possível graças ao desenvolvimento de materiais semicondutores, tais como, molibdatos e tungstatos que são frequentemente dopados com o intuito de melhorar as propriedades ópticas destes materiais aumentando suas possibilidades de aplicações. Desta forma, este trabalho buscou desenvolver no 1º Capítulo uma prospecção tecnológica, fundamentada na busca de depósito de patentes e publicações de artigos científicos, sobre molibdatos de estrôncio dopados. No 2º Capítulo, o objetivo foi apresentar e discutir sobre a síntese e caracterização de molibdato de estrôncio (SrMoO_4) puro e dopado com neodímio pelo método hidrotérmico convencional. Foram obtidos micro e nanocristais com estrutura scheelita, morfologias tipo fuso, halteres e esféricas e gap óptico variando de 4,13 a 4,18 eV. O espectro fotoluminescente apresentou uma banda larga característica de SrMoO_4 em torno de 450 nm (emissão azul) bem como as transições $f-f$ características do neodímio nas regiões do espectro visível e infravermelho próximo, comprovando as propriedades luminescentes destes materiais.

Palavras-Chaves: Molibdato de estrôncio, neodímio, fotoluminescência.

ABSTRACT

The development of new technologies that meet the current needs of society have been intimately associated with the accessibility to value-added materials. A breakthrough in understanding the properties of a given material is often the precursor to the staggered progression of a technology. Thus the manufacture of luminescent materials is possible thanks to the development of semiconductor materials such as molybdates and tungstates which are often doped with the intention of improving the optical properties of these materials increasing their applications possibilities. In this way, this work sought to develop in the first chapter a technological prospection, based on the search of patent deposit and publications of scientific articles, on doped strontium molybdates. In the second chapter, the objective was to present and discuss the synthesis and characterization of pure and doped neodymium strontium molybdate (SrMoO_4) by the conventional hydrothermal method. Micro and nanocrystals with scheelite structure, spindle, dumbbell and spherical morphologies and optical gap ranging from 4.13 to 4.18 eV were obtained. The photoluminescent spectrum presented a characteristic band of SrMoO_4 around 450 nm (blue emission) as well as the neodymium f-f characteristic transitions in the regions of the visible and near infrared, proving the luminescent properties of these materials.

Key-words: Strontium molybdate, neodymium, photoluminescence.

1 INTRODUÇÃO

Durante as últimas décadas, materiais inorgânicos nano/micro estruturados, de tamanho, morfologia e organização estrutural particulares, vêm despertando grande interesse, tanto nas áreas de ciência dos materiais no que diz respeito ao desenvolvimento de materiais funcionais inorgânicos, quanto nas grandes indústrias no que compete a fabricação de novos dispositivos com propriedades ópticas, elétricas, magnéticas ou catalíticas, que dependem fortemente da morfologia, tamanho das partícula e tipo de estrutura cristalina (Zhang, et al. 2017).

Dentre as estruturas cristalinas obtidas para esses tipos de materiais estão as estruturas monoclinicas e tetragonais do tipo scheelita encontradas em tungstatos, molibdatos e vanadatos, que também podem assumir uma estrutura tetragonal do tipo zirconita; e estrutura monoclinica do tipo volframita encontrada também em alguns tungstatos (Huo, et al. 2017; Khan, et al. 2017; Yan, et al. 2017; Errandonea, et al. 2016; Shanmugapriya, et al. 2016; Hartmanova, et al. 2009).

A família das scheelitas é composta por materiais com fórmula química ABO_4 onde A são cátions com coordenação tetraédrica e B são cátions coordenados a 8 íons oxigênio (O^{2-}) equivalentes. A rede cristalina é construída por estruturas AO_8 deltaédricas e BO_4 tetraédricas conectadas em três dimensões. Os compostos $CaWO_4$, $BiVO_4$ e $PbMoO_4$ são alguns dos materiais com estruturas do tipo scheelita (Barbosa, et al. 2017; Gurgel, et al. 2017; Khan, et al. 2017; Nie, et al. 2016).

Tais materiais têm sido extensivamente estudados no que diz respeito às suas potenciais aplicações como luminescentes (Bakovets, et al. 2016), eletrônicos (Grón, et al. 2016), ópticos (Rendón-Angeles, et al. 2016), bactericidas (Sharma et al. 2016), condutores iônicos (Shukaev, Mukhanova & Lupeiko, 2016), fotocatalisadores (Wang, et al. 2017a; Wang, et al. 2017b), fotoanodos para eletrólise da água (Khan, et al. 2017), sensores de gás (Liu, et al. 2016a) de umidade (Jeseentharani, et al. 2016) e de temperatura (Soni, Rai & Kuma, 2016), podendo

também serem aplicados em dispositivos magnéticos (Tomaszewicz, et al. 2016), em displays eletrônicos (Mahalingam, et al. 2016), em iluminação e lasers de estado sólido (Liu, et al. 2016b; Mahalingam & Thirumalai, 2016) e em aplicações biomédicas em geral (Auffray, et al. 2016; Li, et al. 2016).

Molibdatos de metais alcalinos terrosos fazem parte da família das scheelitas, possuindo formula geral $AMoO_4$, onde A = íons bivalentes como Sr^{2+} , Ba^{2+} e Ca^{2+} de raio iônico $> 1,0 \text{ \AA}$, grupo espacial tetragonal $I4_1/a$ e simetria C_{4h}^6 (metais alcalinos com raio iônico $< 1,0 \text{ \AA}$ como Mg^{2+} assumem estrutura volframita) (Braziulis, et al. 2014; Erradonea, et al. 2008).

Constituem uma classe importante de materiais funcionais nas áreas de conversão e armazenamento de energia, possuindo uma excelente matriz hospedeira para íons luminescentes devido sua alta estabilidade química, possibilidades de sínteses a baixas temperaturas, matéria prima de baixo custo e propriedades luminescentes próprias (Jena, et al. 2015).

Íons lantanídeos, também conhecidos como íons de terras raras, são muito utilizados como íons ativadores (luminescentes) em procedimentos de dopagem que utilizam molibdatos como matriz hospedeira na produção de materiais luminescentes tais como diodos emissores de luz (LEDs) (Barbosa, et al. 2017), sensores óticos de temperatura (Kolesnikov, et al. 2017), lasers de estado sólido (Kuz'micheva, et al. 2017), células fotovoltaicas (Tyminski, Grzyb & Lis, 2016), dentre outros.

Suas propriedades luminescentes são atribuídas as possibilidades de emissão nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo e a presença de linhas de emissão espectrais estreitas relativa as transições $f-f$ induzidas por absorção de fótons (Pereira, et al. 2015; Khanna, & Dutta, 2013).

Como membro da família dos molibdatos, molibdato de estrôncio ($SrMoO_4$) apresenta excelentes propriedades luminescentes dentro das regiões espectrais azul e verde, possuindo

alto potencial em aplicações como em lasers Raman, cintiladores, catalisadores, dispositivos fotoluminescentes, dentre outros (Zhu, et al. 2017; Hosseinpour-mashkani, Sobhani-Nasab & Mehrzad, 2016).

Muitas metodologias têm sido desenvolvidas para sua síntese, sendo as mais comumente utilizadas os métodos de coprecipitação, sol-gel, hidrotérmico convencional e por micro-ondas, Czochralski, reação no estado sólido e sonoquímico (Xia, et al. 2017; Jia, et al. 2016; Mikhailik, et al. 2015; Jena, et al. 2015; Adya, et al. 2016; Hosseinpour-Mashkani, Sobhani-Nasab & Mehrzad, 2016).

Assim como a estrutura cristalina, a superfície morfológica também afeta significativamente tanto as propriedades óticas quanto as elétricas dos molibdatos de metais alcalinos terrosos (Braziulis, et al. 2014). Algumas das morfologias já obtidas para SrMoO₄ puro ou dopado foram quadrangular (Wu, et al. 2015), flor (Zhang, et al. 2016), fuso (Zhu, et al. 2016), halteres (Bai, Bai e Mo, 2015) e esféricas (Niu, et al. 2011).

Dentre as terras-raras mais utilizadas nas sínteses de SrMoO₄ dopados estão európio (Eu), érbio (Er), itérbio (Yb), praseodímio (Pr), samário (Sm), túlio (Tm) e disprósio (Dy) (Du, & Yu, 2015; Cho & Huh, 2015; Cao, et al. 2015; Park, et al. 2015).

Não foram encontrados na literatura procedimentos de síntese e caracterização de SrMoO₄ dopado com neodímio (Nd), contudo sabe-se que este material é promissor na aplicação de lasers Raman (Smetanin, et al. 2016; Basiev, et al. 2009; Sulc, et al. 2008; Kaminskii, et al. 2002).

Desta forma, relata-se no primeiro capítulo da seguinte dissertação uma breve prospecção tecnológica baseada na busca de patentes e artigos científicos sobre SrMoO₄ dopados e no segundo capítulo é descrita a síntese, caracterização e propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas de cristais de SrMoO₄ dopado com íons Nd³⁺ utilizando o método hidrotérmico convencional.

As técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Espalhamento Raman, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV) com Energia Dispersiva de Raios X (EDSX), Fluorescência de Raios X (FRX), Reflectância Difusa e Espectroscopia de Fotoluminescência (FL) foram as utilizadas nas caracterizações dos cristais sintetizados.

REFERÊNCIAS

- Adya, V. C., Mohapatra, M., Bhide, M. K. & Natarajan, V. (2016). Observation of “cool daylight” white light emission from Eu and Tb co-doped SrMoO₄ nano ceramics. *Materials Science and Engineering B*, 203, 35–40.
- Auffray, E., Korjik, M., Lucchini, M. T., Nargelas, S., Sidletskiy, O., Tamulaitis, G., Tratsiak, Y. & Vaitkevicius, A. (2016). Free carrier absorption in self-activated PbWO₄ and Ce-doped Y₃(Al_{0.25}Ga_{0.75})₃O₁₂ and Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ garnet scintillators. *Optical Materials*, 58, 461-465.
- Bai, Y., Bai, C. & Mo, G. (2015). Effects of Bi³⁺ ions on luminescence of dumbbell-like SrMoO₄ and SrMoO₄:Eu³⁺ microcrystals. *Chemical Physics Letters*, 637, 127–131.
- Bakovets, V. V., Zolotova, E. S., Antonova, O. V., Korol'kov, I. V. & Yushina, I. V. (2016). Possibility of Adjusting the Photoluminescence Spectrum of Ca Scheelites to the Emission Spectrum of Incandescent Lamps: [nCaWO₄-(1-n)CaMoO₄]:Eu³⁺ Solid Solutions. *Technical Physics*, 61, 12, 1868–1875.
- Barbosa, H., Silva, I. G. N., Felinto, M. C. F. C., Teotonio, E. E. S., Malta, O. L. & Brito, H. F. (2017). Photoluminescence of single-phased white light emission materials based on simultaneous Tb³⁺, Eu³⁺ and Dy³⁺ doping in CaWO₄ matrix. *Journal of Alloys and Compounds*, 696, 820-827.
- Basiev, T., Doroshenko, M., Ivleva, L., Voronina, I., Konjushkin, V., Osiko, V. & Vasilyev, S. (2009). Demonstration of high self-Raman laser performance of a diode-pumped SrMoO₄:Nd³⁺ crystal. *Optics Letters*, 34, 1102-1104.
- Braziulis, G., Janulevicius, G., Stankeviciute, R. & Zalga, A. (2014). Aqueous sol-gel synthesis and thermoanalytical study of the alkaline earth molybdate precursors. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118, 613–621.

- Cao, R., Chen, K., Hu, Q., Li, W., Ao, H., Cao, C. & Liang, T. (2015). Synthesis and luminescence properties of $\text{Sr}_{(1-x-y-z)}\text{MoO}_4:\text{xEu}^{3+}, \text{yBi}^{3+}, \text{zR}^+$ ($\text{R}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{and K}^+$) phosphors. *Advanced Powder Technology*, 26, 500–504.
- Cho, Y-S. & Huh, Y-D. (2015). Preparation and Photoluminescence Properties of Red-Emitting $\text{SrMoO}_4:\text{Eu}$ Nanophosphor Microcapsules. (2015). *Electronic Materials Letters*, 11, 1102-1108.
- Du, P. & Yu, J. S. (2015). Dual-enhancement of photoluminescence and cathodoluminescence in Eu^{3+} -activated SrMoO_4 phosphors by Na^+ doping. *Royal Society of Chemistry Advances*, 5, 60121.
- Errandonea, D., Kumar, R. S., Ma, X. & Tu, C. (2008). High-pressure X-ray diffraction study of SrMoO_4 and pressure-induced structural changes. *Journal of Solid State Chemistry*, 181, 355–364.
- Errandonea, D., Lacomba-Perales, R., Mishra, K. K. & Polian, A. (2016). In-situ high-pressure Raman scattering studies in PbWO_4 up to 48 GPa. *Journal of Alloys and Compounds*, 667, 36-43.
- Groń, T., Tomaszewicz, E., Berkowski, M., Sawicki, B., Urbanowicz, P., Kusz, J., Duda, H. & Oboz, M. (2016). *Ceramics International*, 42, 4185 – 4193.
- Gurgel, G. M., Lovisa, L. X., Conceição, O. L. A., Longo, E., Paskocimas, C. A., Motta, F. V., Bomio, M. R. D. (2017). Evaluation of morphology and photoluminescent properties of PbMoO_4 crystals by ultrasonic amplitude. *Journal of Materials Science*, 52, 4608–4620.
- Hartmanova, M., Le, M. T., Jergel, M., Smatko, V. & Kundracik, F. (2009) Structure and Electrical Conductivity of Multicomponent Metal Oxides Having Scheelite Structure. *Russian Journal of Electrochemistry*, 45, 6, 621–629.

- Hosseinpour-mashkani, S. M. Sobhani-Nasab, A. & Mehrzad, M. Controlling the synthesis SrMoO₄ nanostructures and investigation its photocatalyst application. (2016). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 5758–5763.
- Huo, R., Yang, X-L., Liu, Y-Q. & Xu, Y-H. (2017). Visible-light photocatalytic degradation of glyphosate over BiVO₄ prepared by different co-precipitation methods. *Materials Research Bulletin*, 88, 56–61.
- Jena, P., Gupta, S. K., Natarajan, V., Padmaraj, O., Satyanarayana, N. & Venkateswarlu, M. (2015). On the photo-luminescence properties of sol–gel derived undoped and Dy³⁺ ion doped nanocrystalline Scheelite type AMoO₄ (A = Ca, Sr and Ba). *Materials Research Bulletin*, 64, 223–232.
- Jeseentharani, V., Jeyaraj, B., Dayalan, A. & Nagaraja, K. S. (2016). Fabrication and characterisation of nanocrystalline composites of Ca_{1-x}Co_xMoO₄ (x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1) prepared by co-precipitation method as a humidity sensor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 3548–3559.
- Jia, G., Liu, J., Qin, X., Zhang, M., Chen, L., Sun, Y., Gao, L. & Zhang, C. (2016). Uniform SrMoO₄:Ln³⁺ (Ln = Eu, Tb, Dy, and Sm) hierarchical microspheres: Facile synthesis and luminescence properties. *Materials Letters*, 165, 160–164.
- Kaminskii A. A. Bagaev, S. N., Ueda, E., Takaichi, K., Eichler, H. J. (2002). High-Order Picosecond SRS and Self-SRS Generation in Nd³⁺-doped CaMoO₄, SrMoO₄, and SrWO₄ Laser Crystals. *Crystallography Reports*, 47, 4, 653–657.
- Khan, I., Ali, S., Mansha, M. & Qurashi, A. (2017). Sonochemical assisted hydrothermal synthesis of pseudo-flower shaped Bismuth vanadate (BiVO₄) and their solar-driven water splitting application. *Ultrasonics Sonochemistry*, 36, 386–392.

- Khanna, A. & Dutta, P. S. (2013). Narrow spectral emission $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphor crystals for white light emitting diodes. *Journal of Solid State Chemistry*, 198, 93–100.
- Kolesnikov, I. E., Golyeva, E. V., Lähderanta, E., Kurochkin, M. A., & Mikhailov, M. D. (2016). Ratiometric thermal sensing based on Eu^{3+} -doped YVO_4 nanoparticles *Journal of Nanoparticle Research*, 18, 354–362.
- Kuz'micheva, G. M., Kaurova, I. A., Ivleva, L. I., Eistrikh-Geller, P. A., Rybakov, V. B. and Khramov, E. V. (2017). New structural effects in $\text{SrMoO}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ Crystals. *Crystal Engineering Communications*, 19, 295-303.
- Li, Z., Wang, Y., Cao, J., Jiang, Y., Zhao, X. & Meng, Z. (2016). Hydrothermal synthesis and luminescent properties of $\text{BaMoO}_4:\text{Sm}^{3+}$ red Phosphor. *Journal of Rare Earths*, 34, 143-147.
- Liu, C., Liu, Y., Lyu, Y. & Lyu, C. (2016). Morphology and photoluminescence properties of $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ synthesized by a molten salt method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 5735–5740.
- Liu, L., Wang, H., Zhang, X. & Lin, Z. (2016). Synthesis of novel $\text{RuO}_2/\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ nanosheets composite and its gas sensing performances towards ethanol. *Sensors and Actuators B*, 237, 275–283.
- Mahalingam, V. & Thirumalai, J. (2016). Photoluminescence, Judd–Ofelt analysis and photometric characterization of Eu^{3+} activated $\text{Ca}_{0.5}\text{Gd}(\text{WO}_4)_2$ red phosphor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 8884–8890.
- Mahalingam, V., Thirumalai, J., Krishnan, R. & Mantha, S. (2016). Up/down conversion luminescence and charge compensation investigation of $\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_{1-x}(\text{WO}_4)_2:\text{xLn}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb/Er}$) phosphors. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 152, 172–180.

- Mikhailik, V. B. Elyashevskiy, Y., Kraus, H., Kim, H. J., Kapustianyk, V. & Panasyuk, M. (2015). Temperature dependence of scintillation properties of SrMoO₄. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 792, 1–5.
- Nie, X., Wulayin, W., Song, T., Wu, M. & Qiao, X. (2016). Surface, optical characteristics and photocatalytic ability of Scheelite-type monoclinic Bi₃FeMo₂O₁₂ nanoparticles. *Applied Surface Science*, 387, 351–357.
- Niu, N., Yang, P., Wang, W., He, F., Gai, S., Wang, D. & Lin, J. (2011). Solvothermal synthesis of SrMoO₄:Ln (Ln = Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺) nanoparticles and its photoluminescence properties at room temperature. *Materials Research Bulletin*, 46, 333–339.
- Park, S. W., Moon, B. K., Jeong, J. H., Bae, J. S. & Kim, J. H. (2015). Crystal structure, electronic structure, and photoluminescent properties of SrMoO₄:Tb³⁺ phosphors. *Materials Research Bulletin*, 70, 403–411.
- Pereira, A. F., Kumar, K. U., Silva, W. S., Santos, W. Q., Jaque, D. & Jacinto, C. (2015). Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped NaNbO₃ nanocrystals as three-photon-excited luminescent nanothermometers. *Sensors and Actuators B*, 213, 65–71.
- Rendón-Angeles, J. C., Matamoros-Veloza, Z. Gonzalez, L. A., López-Cuevas, J., Ueda, T., Yanagisawa, K., Hernández-Calderón, I. & Garcia-Rocha, M. (2016). Rapid hydrothermal synthesis of SrMo_{1-x}W_xO₄ powders: Structure and luminescence characterization. *Advanced Powder Technology*, xxx, xxx–xxx.
- Shanmugapriya, S., Surendran, S., Nithya, V. D., Saravanan, P. & Selvan, R. K. (2016). (2016). Temperature dependent electrical and magnetic properties of CoWO₄ nanoparticles synthesized by sonochemical method. *Materials Science and Engineering B*, 214, 57–67.
- Sharma, R., Uma, Singh, S., Verma, A. & Khanuja, M. (2016). Visible light induced bactericidal and photocatalytic activity of hydrothermally synthesized BiVO₄ nano-octahedrals. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*, 162, 266–272.

- Shukaev, I. L., Mukhanova, E. A. & Lupeiko, T. G. (2016). Conductivity pathways and ionic transport in Na₅YW₄O₁₆. *Solid State Ionics*, 298, 51–56.
- Smetanin, S. N., Jelínek Jr, M., Kubeček, V., Jelínková, H., Ivleva, L. I. & Shurygin, A. S. (2016). Four-wave-mixing and nonlinear cavity dumping of 280 picosecond 2nd Stokes pulse at 1.3 μm from Nd:SrMoO₄ self-Raman laser. *Laser Physics Letters*, 13, 1-7.
- Soni, A. K., Rai, V. K. & Kumar, S. (2016). Cooling in Er³⁺:BaMoO₄ phosphor on codoping with Yb³⁺ for elevated temperature sensing. *Sensors and Actuators B*, 229, 476–482.
- Sulc, J., Jelínková, H., Nejezchleb, K., Škoda, V., Basiev, T. T. Doroshenko, M. E., Ivleva, L. I., Osiko, V. V. & Zverev, P. G. (2008). Pulsed self-Raman laser operation in Nd:SrMoO₄ at 1.57 μm. *Proceedings of SPIE*, 6875, 68751- 68757.
- Tomaszewicz, E., Piątkowska, M., Pawlikowska, M., Groń, T., Oboz, M. & Sawicki, B. (2016). New vacancied and Dy³⁺-doped molybdates – Their structure, thermal stability, electrical and magnetic properties. *Ceramics International*, 42, 18357–18367.
- Tyminski, A., Grzyb, T. & Lis, S. (2016). REVO₄-Based Nanomaterials (RE = Y, La, Gd, and Lu) as Hosts for Yb³⁺/Ho³⁺, Yb³⁺/Er³⁺, and Yb³⁺/Tm³⁺ Ions: Structural and Up-Conversion Luminescence Studies. *Journal of the American Ceramic Society - Wiley Online Library*, 99, 3300–3308.
- Wang, G-L., Shan, L-W., Wu, Z. & Dong, L-M. (2017). Enhanced photocatalytic properties of molybdenum-doped BiVO₄ prepared by sol–gel method. *Rare Metals*, 36, 129–133.
- Wang, Y., Xu, H., Shao, C. & Cao, J. (2017). Doping induced grain size reduction and photocatalytic performance enhancement of SrMoO₄:Bi³⁺. *Applied Surface Science*, 392, 649–657.
- Wu, W., Xuan, Y., Yin, J. & Xie, J. (2015). Influence of praseodymium doping concentration on the structural and optical properties of strontium molybdate crystals. *Research on Chemical Intermediates*, 41, 2479–2488.

- Xia, W., Xiao, S., Yang, X. & Jin, X. (2017). Quantum cutting and tunable luminescence properties in Pr³⁺/Sm³⁺, Yb³⁺ co-doped SrMoO₄ powders. *Materials Research Bulletin*, 89, 5–10.
- Yan, Y., Xing, H., Han, C. & Yang, A. (2017). Synthesis and photocatalytic activity of Ag-CdWO₄ nanorods. *Ceramics International*, 43, 3905–3909.
- Zhang, C., Zhang, J., Li, Y., Zhao, J., Wei, W., Yao, R., Jia, G. & Shen, S. (2017). Fabrication, characterization, and luminescence properties of highly uniform PbWO₄:Ln³⁺ (Ln = Tb, Eu, Dy, and Sm) hierarchical microspheres. *Journal of Alloys and Compounds*, 698, 33-38.
- Zhang, L. Y., Fu, W. W., Zheng, G. H., Dai, Z. X., Zhu, Y. N. & Mu, J. J. (2016). Morphology and luminescent properties of SrMoO₄:Eu³⁺, Dy³⁺. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 5164–5174.
- Zhu, Y., Zheng, G., Dai, Z., Zhang, L. & Mu, J. (2016). Core–Shell Structure and Luminescence of SrMoO₄:Eu³⁺ (10%) Phosphors. *Journal of Materials Science & Technology*, 32, 1361–1371.
- Zhu, Y., Zheng, G., Dai, Z., Zhang, L. & Ma, Y. (2017). Photocatalytic and Luminescent Properties of SrMoO₄ Phosphors Prepared via Hydrothermal Method with Different Stirring Speeds. *Journal of Materials Science & Technology*, 33, 23–29.

CAPÍTULO 1: MOLIBDATO DE ESTRÔNCIO (SrMoO_4) DOPADO: UMA PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA BASEADA EM PATENTES E ARTIGOS

**MOLIBDATO DE ESTRÔNCIO (SrMoO₄) DOPADO: UMA PROSPECÇÃO
TECNOLÓGICA BASEADA EM PATENTES E ARTIGOS**

Priscila Brandão de Sousa^{1}, José Milton Elias de Matos¹, Maria Rita de Moraes Chaves
Santos¹*

*¹Programa de pós-graduação em ciência dos materiais, Laboratório Interdisciplinar de
Materiais Avançados – LIMAV, Centro de Tecnologia – CT, Universidade Federal do Piauí,
CEP 64049-550*

RESUMO

Molibdatos metálicos, como molibdato de estrôncio (SrMoO_4), representam uma classe de materiais com potencial aplicação em dispositivos óptico-eletrônicos, cintiladores, diodos emissores de luz (LEDs), dentre outros, devido suas propriedades estruturais e fotoluminescentes únicas, atraindo, portanto, grande interesse científico e tecnológico. Tais propriedades são comprovadamente potencializadas após dopagem destes molibdatos, principalmente, com íons de terras-raras (lantanídeos). Deste modo, o objetivo deste capítulo foi apresentar uma prospecção tecnológica sobre molibdatos de estrôncio dopados baseada na busca por pedidos de depósitos de patentes nas bases INPI, USPTO, EPO, WIPO, *Patent Inspiration* e *Derwent Innovations Index*® e de publicações científicas nas bases *Web of Science* e *Scopus*. *Derwent Innovations Index*® e *Scopus* são as bases que detém o maior número de patentes depositadas e publicações científicas, respectivamente, sendo ambos, em sua maioria, de origem chinesa e os produtos patenteados classificados como materiais luminescentes (C09K). Os molibdatos pesquisados foram dopados predominantemente por íons de terras-raras e sintetizados objetivando aplicações óptico-eletrônicas, luminescentes, fotocatalíticas e farmacológicas.

Palavras-chave: Molibdato de estrôncio, dopagem, aplicações.

ABSTRACT

Metal molybdates as strontium molybdate (SrMoO_4) represent a class of materials with potential applications in optical-electronic devices, scintillators, light emitting diodes (LEDs), among others, due to their unique structural and photoluminescent properties attracting therefore great scientific and technological interest. These properties are proven potentiated after doping of these molybdates, mainly, with rare-earth ions (lanthanides). Thus, the objective of this chapter was to introduce a technology prospection about doped strontium molybdates based on the search for request for patent deposits in the INPI, USPTO, EPO, WIPO, Patent Inspiration and Derwent Innovations Index® patents basis and for scientific publications in the Web of Science and Scopus scientific publications basis. Derwent Innovations Index® and Scopus are the bases that hold the largest number of deposited patents and scientific publications, respectively, both of which were mostly of Chinese origin and the patented products classified as luminescent materials (C09K). The molybdates researched were predominantly doped with rare-earth ions and were synthesized aiming optical-electronic, luminescent, photocatalytic and pharmacological applications.

Keywords: Strontium molybdate, doping, application.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente molibdatos de metais alcalinos terrosos, tais como molibdato de estrôncio (SrMoO_4), tem sido extensivamente estudados devido as suas propriedades diferenciadas em relação a estrutura tetraedral estável, estabilidade química, notáveis propriedades luminescentes e possibilidade de síntese a baixas temperaturas com utilização de matéria prima de baixo custo. Tais características possibilitam a aplicação destes materiais em dispositivos óptico-eletrônicos, lasers de estado sólido, dispositivos fotoluminescentes, cintiladores e filtros ópticos-acústico (Jena, et al. 2015a; Zhang, et al. 2015 e Yang, et al. 2009).

Os molibdatos pertencem à família das scheelitas com o íon molibdênio (Mo) central coordenado por quatro íons oxigênio (O) equivalentes formando o cluster $[\text{MoO}_4]$ e cada metal bivalente, como estrôncio (Sr), é cercado por oito átomos de O pertencentes aos clusters de $[\text{MoO}_4]$ formando o cluster $[\text{SrO}_8]$ em uma estrutura tetragonal relativamente estável de grupo espacial $I4_1/a$ (Jena, et al. 2015a).

Tal estabilidade possibilita, por exemplo, que íons de terras raras trivalentes – também com potencial aplicação luminescentes e óptico-eletrônicas, dentre outras, atribuída as suas transições $f-f$ características – ocupem seu sítios hospedeiros, potencializando suas propriedades e ampliando a aplicabilidade destes materiais, que por conseguinte são amplamente relatados na literatura (Jena, et al. 2015b; Wang, et al. 2013).

As propriedades de emissão destes íons tem sido usadas no desenvolvimento de lâmpadas fosforescentes, painéis de plasma, diodos emissores de luz (LED), displays tridimensionais, sensores de temperatura e aplicações biotecnológicas, tais como detecção de DNA e análises biológicas (Zhou, et al. 2015; Adhikari, et al. 2014). Estes íons, quando excitados por um comprimento de onda adequado, produzem um alto rendimento luminescente com a cromaticidade desejada (Gupta, et al. 2013).

Assim, o presente capítulo trata-se de uma prospecção tecnológica sobre molibdatos de estrôncio dopados, por meio de mapeamento de depósitos de patentes e artigos científicos publicados até a presente data (jan/2017), avaliar suas principais aplicações, propriedades e características, principalmente luminescentes, bem como os íons lantanídeos mais empregados nestas dopagens.

2 METODOLOGIA

A atividade de busca por patentes depositadas foi feita nas bases de dados do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), do Escritório de Patentes e Marcas dos Estados Unidos (USPTO), do Escritório Europeu de Patentes (EPO), da Organização Mundial de Propriedade Intelectual (WIPO), do website belgo *Patent Inspiration* e do *Derwent Innovations Index*® (base de patentes do *Web of Science*). A busca pelos artigos científicos foi feita na base de dados *Web of Science* e no *Scopus*.

Foram utilizados os termos SrMoO_4 and *dop** (que inclui as palavras *doped* e *doping*) combinados e o conjunto de palavras-chave *molybdate** (que inclui as palavras *molybdate* e *molybdates*) and *strontium and dop**, onde, na base nacional, foram utilizadas as palavras-chave em português.

Esta prospecção foi feita entre julho de 2015 e janeiro de 2017 e inclui todas os artigos publicados e patentes depositadas em todos os anos anteriores a janeiro de 2017.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 DISCUSSÃO DAS PATENTES

A Tabela 1 traz os números de pedidos de depósito de patentes encontradas nas diferentes bases de dados de acordo com cada conjunto de palavras-chave.

Tabela 1. Número de pedidos de depósito de patentes por base de dados

Base de dados	SrMoO ₄ and dop*	Molybdate* and strontium and dop* (MSD)
INPI	0	0
USPTO	0	0
EPO	8	12
WIPO	6	12
<i>Patent Inspiration</i>	8	11
<i>Derwent Innovations Index®</i>	7	89

Fonte: autoria própria (2017)

De acordo com o que se pode observar na referida tabela, nenhum pedido de depósito de patente foi registrado nas bases de dados do INPI e USPTO sobre molibdatos de estrôncio dopado até a presente data.

Das 12 patentes depositadas no EPO relacionadas ao conjunto de palavras-chave MSD, somente 6 tratam-se de molibdato de estrôncio dopado, descrevendo seus métodos de obtenção. As dopagens descritas ocorrem com Sm³⁺ (CN102181289) e Eu³⁺ (CN101284989), depositadas por universidades chinesas, e Nd³⁺ (CN101498046), Yb³⁺ (CN101498045), Tm³⁺ (CN101498043) e Yb³⁺/Na⁺ (CN101457398), depositadas por empresas chinesas. Os materiais

são classificadas como luminescentes (CIP: C09K11), mono ou policristais de estrutura definida (CIP: C30B29) ou ainda a classificação ocorre por a patente tratar do crescimento de monocristais (CIP: C30B15).

Das 8 patentes depositadas no EPO relacionados ao termo SrMoO_4 *and dop** combinados, 6 estavam incluídas na busca com o conjunto de palavras-chave MSD, as duas não inclusas tratam do método de síntese de SrMoO_4 dopado com Eu^{3+} (CN102391863) e codopado com $\text{Eu}^{3+}/\text{Y}^{3+}/\text{Na}^+$ /silicone (CN101619216), ambas desenvolvidas em universidades chinesas e os materiais classificados internacionalmente como luminescentes (IPC: C09K11).

Das 12 patentes encontradas na WIPO mediante busca com o conjunto de palavras-chave MSD, todas correspondem as mesmas depositadas no EPO. Os 6 pedidos de depósitos de patentes encontrados nesta base mediante busca com os termos SrMoO_4 *and dop** então dentre as 12 patentes encontradas com as palavras-chaves MSD.

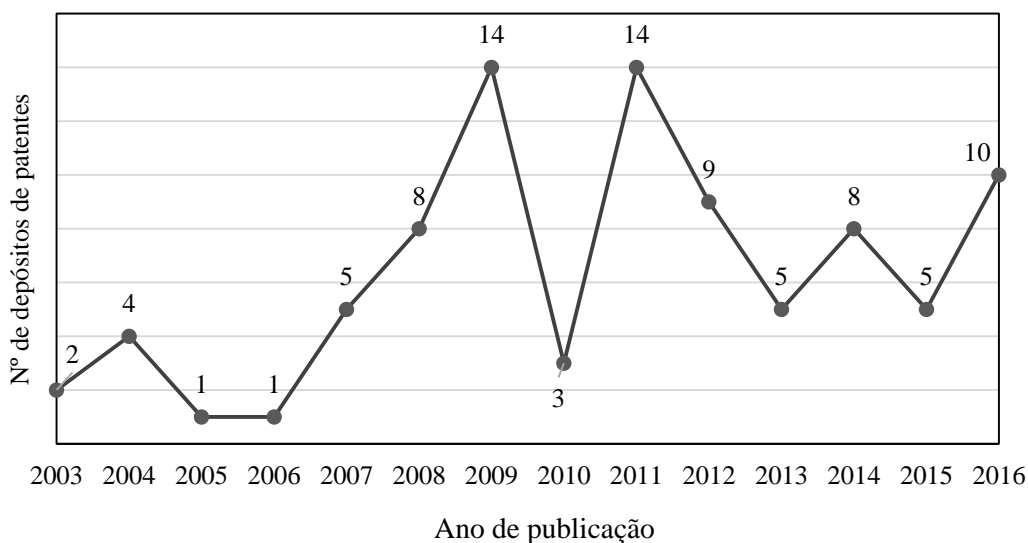
As 11 patentes encontradas no *Patent Inspirations* também correspondem as mesmas patentes encontradas no EPO relacionadas a busca com as palavras-chave MSD. As 8 patentes depositadas relacionadas aos termos SrMoO_4 *and dop**, também são as mesmas 8 encontradas no EPO, onde somente 6 estão incluídas na busca com as palavras-chave MSD.

As patentes encontradas na base *Derwent Innovations Index*® com os termos SrMoO_4 *and dop** estão entre as 89 patentes encontradas com o conjunto de palavras-chave MSD, porém nenhuma dentre estas 89 patentes são comuns as patentes encontradas nas demais bases de dados.

Os dados das Figuras a seguir trazem a distribuição por ano (evolução temporal), por países e por código de classificação internacional de patentes (CIP) dos 89 pedidos de depósito de patentes encontrados na base *Derwent Innovations Index*® relacionadas ao conjunto de palavras MSD, por ser esta a base que contém o maior número de pedidos.

Segundo a Figura 1, é possível constatar que os pedidos de depósito de patentes tiveram início em 2003 com 2 patentes, sendo que o maior número foi alcançado nos anos de 2009 e 2011 com 14 patentes em cada ano.

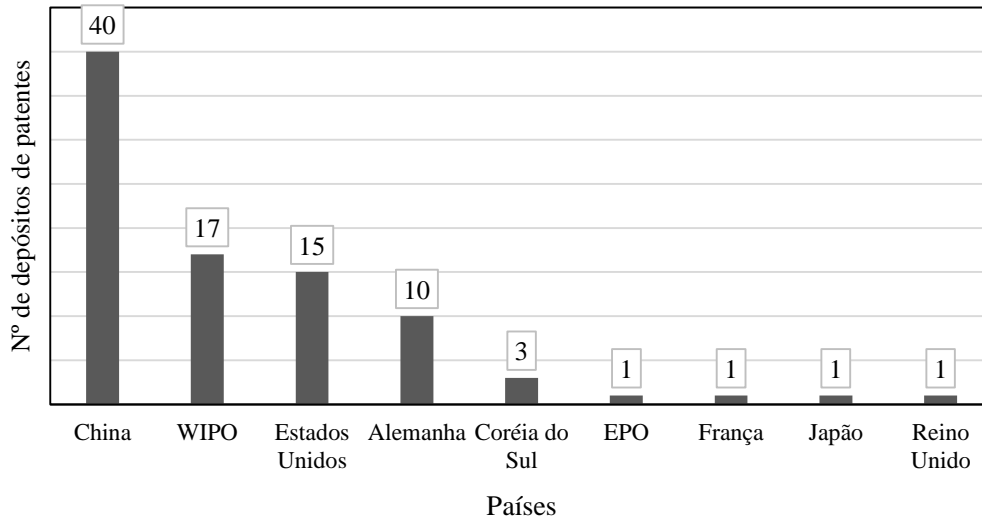
Figura 1 – Evolução temporal dos pedidos de depósitos de patentes relacionados a MED na base *Derwent Innovations Index*®.



Fonte: Autoria própria (2017)

Como é possível observar através da Figura 2, a China detém a maioria dos pedidos de depósito de patentes (Figura 2), cerca de 45% (40 patentes). A Organização Mundial de Propriedade Intelectual (WIPO) apresenta-se como a segunda maior detentora dos pedidos de depósitos (17 patentes), seguida pelos Estados Unidos (15 patentes) e depois Alemanha (10 patentes).

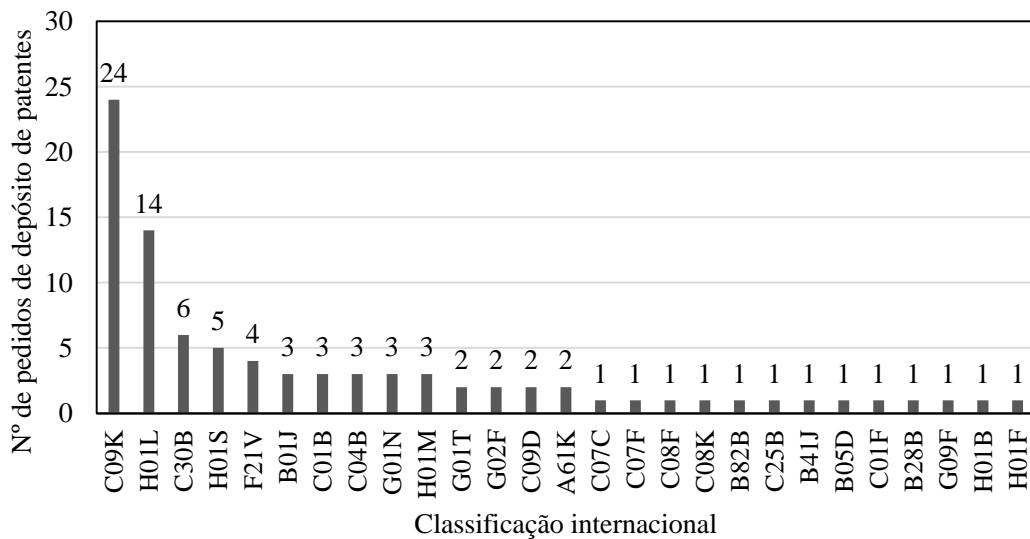
Figura 2 – Distribuição do nº de pedidos de depósitos de patentes por país depositante



Fonte: Autoria própria (2017)

Segundo a distribuição das patentes por classificação internacional (Figura 3), cerca de 43% das patentes depositadas são classificadas como materiais luminescentes (C09K, 24 patentes) e dispositivos semicondutores (H01L, 14 patentes).

Figura 3 – Distribuição do nº de pedidos de depósitos de patentes por classificação internacional (CIP)



Fonte: Autoria própria (2017)

3.2 DISCUSSÃO DOS ARTIGOS CIENTÍFICOS

A Tabela 2 traz o número de artigos científicos publicados no *Web of Science* e *Scopus* para molibdatos de estrôncio dopado.

Tabela 2. Número de artigos científicos encontrados nas bases de dados *Web of Science* e *Scopus*

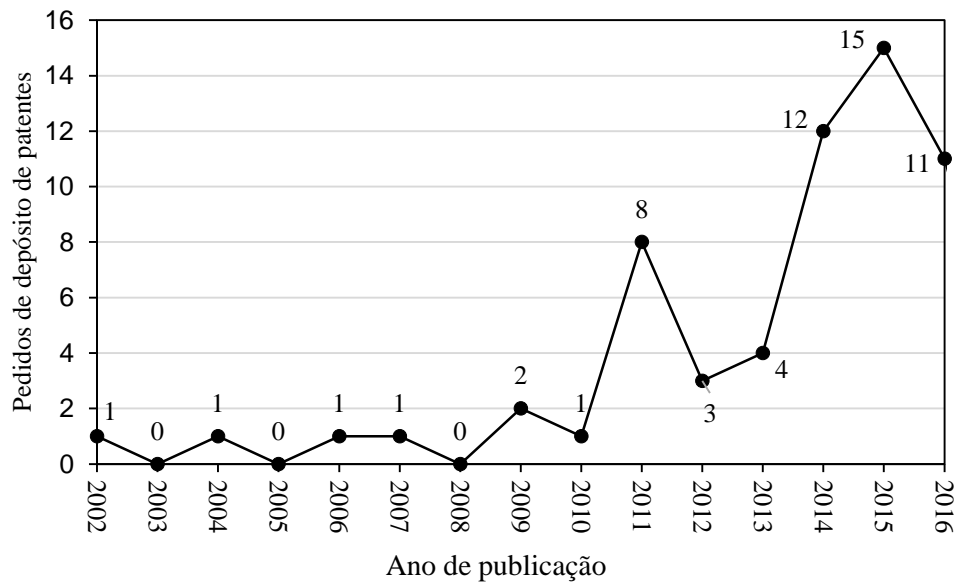
Base de artigos	SrMoO ₄ and dop*	<i>Molybdate* and strontium and dop* (MSD)</i>
<i>Web of Science</i>	60	22
<i>Scopus</i>	64	33

Fonte: Aatoria própria (2017)

De acordo com a tabela acima, as buscas por artigos científicos com as palavras-chave *molybdate* and strontium and dop** resultaram em menores números de artigos publicados em comparação as buscas realizadas com os termos SrMoO₄ and dop* nas duas bases de dados (o inverso do ocorrido com a busca pelas patentes), tendo a base *Scopus* o maior número de artigos publicados, sendo por isso a base escolhida para realização dos gráficos de evolução temporal (Figura 4), distribuição por países (Figura 5) e de distribuição por área de pesquisa (Figura 6) referentes a combinação dos termos SrMoO₄ and dop*.

Conforme é possível observar pela Figura 4, as publicações de artigos científicos tiveram início no ano de 2002 com a publicação de 1 artigo, sendo o ano de 2015 o ano com o maior número de publicações (15 artigos) e o ano de 2017 já se inicia com a publicação de 3 artigos.

Figura 4 – Evolução temporal dos artigos científicos publicados no *Scopus*

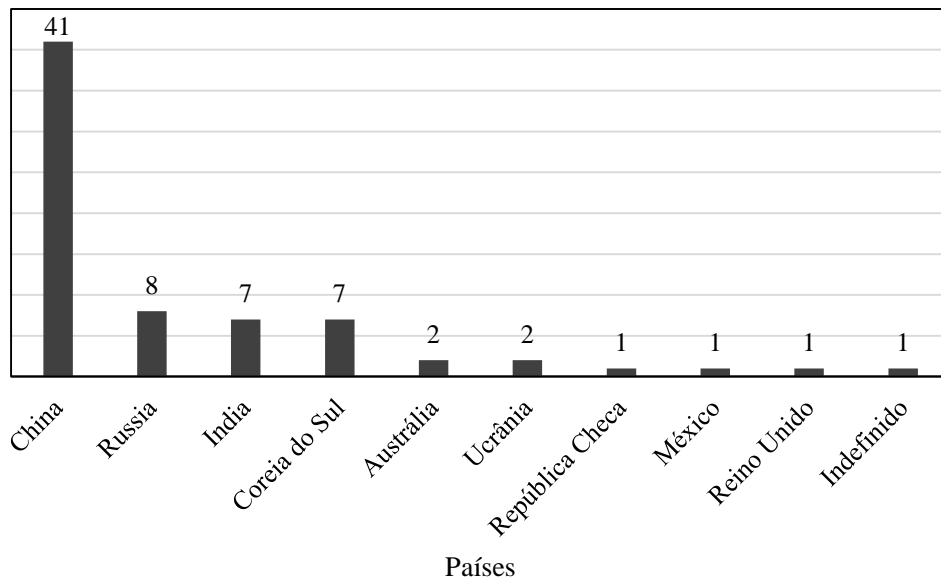


Fonte: Autoria própria (2017)

Vale destacar o contraste entre os anos em que houve os maiores números de pedidos de depósito de patentes (2009 e 2011) e os anos com os maiores números de publicações científicas (2014-2016), sugerindo uma redução no interesse pela proteção das pesquisas científicas desenvolvidas após 2011 e até 2015, sendo observada uma redução deste contraste em 2016.

A China também lidera as publicações científicas sobre molibdatos de estrôncio dopados, conforme observado na Figura 5, mostrando seu interesse tanto pelas produções científicas, quanto pela proteção dos resultados de suas pesquisas, cujo comportamento também se observa para a Coreia do Sul (parcialmente) e para o Reino Unido. O mesmo não ocorre para países como Estados Unidos e Alemanha que aprestam pedidos expressivos de pedidos de depósitos, mas não apresentaram publicações científicas, e o inverso se observa para Índia e Rússia.

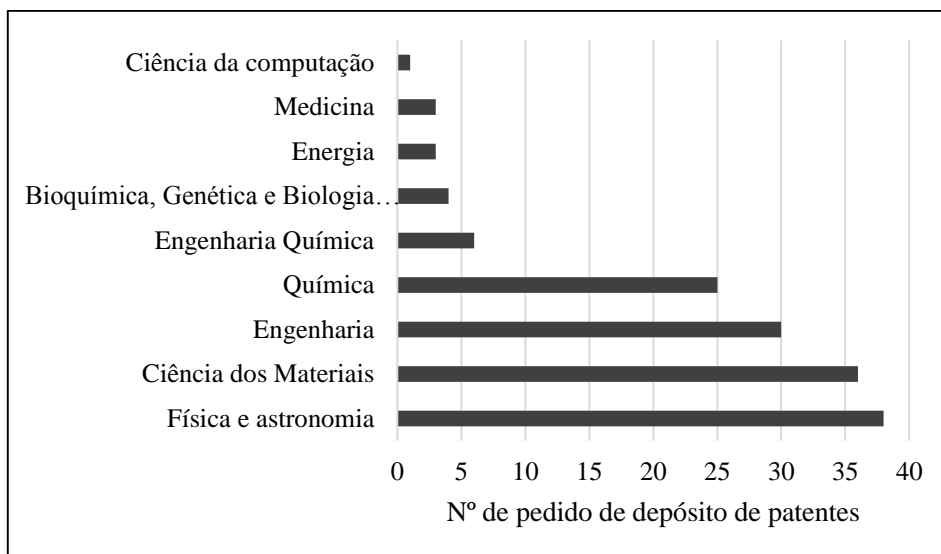
Figura 5 – Número de artigos científicos publicados por países



Fonte: Autoria própria (2017)

Física, Astronomia, Ciência dos Materiais, Engenharia e Química são as áreas de pesquisa onde os artigos científicos são mais publicados (Figura 6), apresentando juntos quase 90% do total de publicações.

Figura 6 – Área de pesquisa de publicação dos artigos científicos



Fonte: Autoria própria (2017)

A discussão que se segue trata-se de uma breve revisão sobre os artigos científicos publicados no *Scopus* e no *Web of Science* sobre molibdatos de estrôncio dopados encontrados por meio das buscas com os termos SrMoO_4 and *dop**, que apresentou o maior número de artigos. Entretanto nem todos os artigos puderam ser acessados por seus originais por terem sido removidos em sua grande maioria. As discussões centram-se principalmente nos aspectos fotoluminescentes, morfológicos e de aplicação contidos em cada artigo, sendo mencionados também os métodos de síntese utilizados.

3.3 REVISÃO DOS ARTIGOS PUBLICADOS

3.3.1 Aspectos fotoluminescentes

Dunaeva et al. (2015a), pelo método Czochralski e Wu et al. (2015), pelo método dos precursores poliméricos, sintetizaram SrMoO_4 dopado com íons praseodímio (Pr^{3+}) e ambos detectaram emissão vermelha característica de Pr^{3+} em 645 nm. O primeiro constatou também que o tempo de vida máximo de luminescência seria alcançado com 1,5% em massa de dopagem e o segundo, que a máxima eficiência luminescente seria obtida com dopagem de 4 mol%. Cao et al. (2011) também sintetizaram os mesmos cristais pelo método Czochralski com o fim de comprovar a eficiência quântica que mostrou ser de 93,39% com tempo de vida fluorescente de 92,88 μs sob concentração (em massa) de dopante de 0,34%.

Doroshenko et al. (2017) e Dunaeva et al. (2016) sintetizaram pelo método Czochralski SrMoO_4 dopado com íons túlio (Tm^{3+}), no qual os primeiros obtiveram cristais com emissão luminescente em 1,94 μm característico do íon Tm^{3+} com tempo de vida de 1,5 ms, enquanto Doroshenko et al. (2017) detectaram uma forte emissão em 475,5 nm e tempo de vida fluorescente de 105 μs .

Dunaeva et al. (2015b) sintetizaram pelo método Czochralski SrMoO₄ codopado com Tm³⁺ e íons hólmio (Ho³⁺) com emissão em torno de 2 μm e tempo de vida fluorescente de 6 ms.

Popov et al. (2015) testaram a dependência da condutividade térmica com a temperatura e com a quantidade de dopante em cristais de SrMoO₄ dopado com Pr³⁺, Nd³⁺, Ho³⁺ e Ho³⁺/Tm³⁺ (codopagem) sintetizado pelo método Czochralski, chegando a conclusão de que a introdução de metais de terras raras na rede cristalina reduz a condutividade térmica destes cristais, conseqüentemente, quanto maior a quantidade de dopante, menor a condutividade térmica, fenômeno ocasionado (segundo os autores) pela grande diferença de massas entre os íons Sr²⁺ e os de terras raras. A condutividade térmica também diminuía com o aumento da temperatura.

Wang et al. (2013), pelo método hidrotérmico convencional, sintetizaram 1) SrMoO₄ codopado com íons itérbio (Yb³⁺) e Tm³⁺, apresentando este material forte emissão luminescente de coloração azul em 475 nm e duas fracas emissões vermelhas em 650 e 700 nm, 2) SrMoO₄ codopado com Yb³⁺ e Ho³⁺ que apresentou emissões características em 547 nm e 655 nm resultando em uma coloração amarelada devido à combinação das colorações verde e vermelha, e 3) SrMoO₄ codopado com Yb³⁺, Ho³⁺ e Tm³⁺ que possuía emissão de coloração azulada variando entre as regiões de verde a vermelho, cuja intensidade dependia da quantidade de Ho³⁺ presente: com o aumento da concentração de Ho³⁺, as intensidades relativas dos componentes verde e vermelho tornavam-se mais fortes e o componente azul tornava-se mais fraco. Estes resultados mostraram que uma emissão branca poderia ser produzida apenas ajustando-se as concentrações dos íons.

Adicionalmente Ivleva, Kozlova e Kir'yanov (2010) constataram que o espectro de transmissão ótica de cristais de SrMoO₄ dopado com Yb³⁺ apresentava uma banda forte entre 910-1030 nm.

Li et al. (2013) também sintetizaram, utilizando o processo sol-gel, nanocristais de SrMoO_4 codopado com Yb^{3+} , Tm^{3+} e Ho^{3+} com possibilidade de emissão branca, resultado da união das emissões azul, atribuída a presença do íon Tm^{3+} , verde e vermelha, atribuída a presença do íon Ho^{3+} , com tempo de vida de 0,31 ms.

Zhuang et al. (2016) determinaram o decaimento não radioativo de cristais de SrMoO_4 codopado com Yb^{3+} e Er^{3+} , bem como sua eficiência quântica. Os cristais possuíam tempo de vida fluorescente de 874 μs e apresentaram emissões violeta, verde (a mais forte) e vermelha, localizados nas regiões de 398 – 427 nm, 514 – 570 nm e 646 – 677 nm, respectivamente, atribuídas as transições dos íons Er^{3+} .

Du, Luo e Yu (2015); Choi, Kim e Kim (2015); Kim et al. (2014), pelo método de reação no estado sólido, e Li et al. (2015a), pelo método sol-gel, sintetizaram SrMoO_4 codopado com Yb^{3+} e Er^{3+} obtendo cristais com uma emissão vermelha discreta em aproximadamente 660 nm e uma forte emissão verde em 525 – 550 nm, cuja intensidade de emissão aumentava gradualmente com o aumento da concentração do íon Yb^{3+} , com temperatura de concentração em 5 mol%, segundo Du, Luo e Yu (2015).

Acima desta concentração, a distância entre os íons dopantes diminuía, fazendo com que as transferências não radioativas entre estes íons aumentassem, diminuindo, portanto, segundo os autores, a intensidade de emissão luminescente dos cristais dopados. Todos os autores atribuíram ambas as emissões aos íons Er^{3+} : a energia absorvida pelos íons Yb^{3+} eram transferidas para os íons Er^{3+} , com exceção de Du, Luo e Yu (2015), que atribuíram as emissões aos íons Yb^{3+} .

Choi, Kim e Kim (2015) e Kim et al. (2014) também testaram íons de lítio (Li^+) como compensadores de carga e concluíram que a sua presença, bem como o aumento da sua concentração, também aumentava a intensidade luminescente dos cristais, por reduzir as distorções da rede hospedeira.

Lim (2013a) e Lim (2012) sintetizaram SrMoO_4 dopado com Er^{3+} e codopado com Yb^{3+} e Er^{3+} por uma rota meta-técnica assistida por micro-ondas. Ambos cristais exibiram uma forte banda de emissão fotoluminescente em 525 nm e uma mais fraca em 550 nm, ambas na região verde, e uma fraca emissão vermelha em 655 nm, todas atribuídas a presença dos Er^{3+} . Porém, as bandas de emissões dos cristais codopados com Yb^{3+} e Er^{3+} apresentaram-se mais intensas que a do cristal dopado somente com Er^{3+} , devido a presença do íon Yb^{3+} que funcionou como um sensibilizador, transferindo sua energia absorvida para o íon ativador, neste caso, Er^{3+} , melhorando sua eficiência luminescente.

Lim (2013b), também utilizando a rota meta-técnica assistida por micro-ondas, sintetizaram SrMoO_4 codopado com Yb^{3+} e Er^{3+} com nanopartículas de ferro altamente paramagnéticas incorporadas, que exibiu emissão fotoluminescente no comprimento de onda azul de 370-430 nm.

Soni e Rai (2017), Soni e Rai (2016) e Sun et al. (2016) sintetizaram pelo método sol-gel, coprecipitação e coprecipitação seguida de calcinação, respectivamente, nanopartículas de SrMoO_4 co-dopado com Yb^{3+} e Er^{3+} de intensa emissão fotoluminescente verde com duas bandas característica em torno de 520 e 550 nm, atribuídas ao Er^{3+} , cuja intensidade aumentava proporcionalmente com o aumento da quantidade de Yb^{3+} adicionados até 2 mol% para apenas 0,3 mol% de Er^{3+} (acima desta concentração, a intensidade luminescente diminui progressivamente).

Li et al. (2011) sintetizaram pelo método de reação no estado sólido SrMoO_4 dopado com íons de disprósio (Dy^{3+}) que exibiu forte emissão amarela em torno de 575 nm, cuja intensidade aumentava com o aumento da concentração do íon Dy^{3+} , com têmpera de concentração em 5 mol%, respectivamente, contudo a intensidade luminescente de tais cristais tornavam-se ainda maior (1,43 vezes) com a adição de íons sódio (Na^+) como compensador de carga na mesma proporção do íon Dy^{3+} .

Jena et al. (2015a) também sintetizaram SrMoO_4 dopado com íons Dy^{3+} , porém pelo método sol-gel assistido por acrilamida. Contudo, além da emissão verde localizada em torno de 572 nm, também identificou as emissões azul e vermelha em 486 e 666 nm, respectivamente, e tempo de vida luminescente de 230 μs .

Lin, Qiao e Fan (2011), pelo método de reação no estado sólido, sintetizaram SrMoO_4 dopado com íons Sm^{3+} obtendo emissão laranja-avermelhada em 606 nm com t ê mpera de concentração de 2 mol% de Sm^{3+} . Entretanto, concluíram ainda que a introdução de um compensador de carga (Li^+ , Na^+ ou K^+) aumentava eficientemente a intensidade luminescente, por reduzirem os defeitos de rede.

Zhai et al. (2014) sintetizou SrMoO_4 dopado com Tb^{3+} por irradiação de micro-ondas e estudou os efeitos do fluxo de NH_4F sobre a luminescência do material. Um pico de emissão verde em 544 nm também foi observado, cuja intensidade luminescente aumentava em 58% com a presença do fluxo e tornava-se ainda maior (até 1,58 vezes) com o aumento da sua concentração até uma concentração ótima de 4% em massa.

Zhai et al. (2014) e Li et al. (2009) sintetizaram pelo método de reação no estado sólido e por irradiação de micro-ondas, respectivamente, SrMoO_4 dopado com Tb^{3+} , com emissão verde-amarelado em 548 nm, cuja intensidade aumentava com o aumento da concentração do íon dopante até t ê mpera de concentração em 5 mol%. Adicionalmente, verificou-se que, com adição de íon Na^+ na mesma proporção do íon Tb^{3+} , a intensidade luminescente tornava-se ainda maior.

Maji, Jena e Kutty (2014) sintetizaram SrMoO_4 dopado com íons de lantânio (La^{3+}) pelo método de reação no estado sólido esperando obter um aumento na condutividade elétrica dos cristais puro com a presença e o aumento da quantidade de dopante, porém o observado foi o inverso, uma diminuição da condutividade elétrica devido a presença do dopante,

possivelmente (segundo os autores), devido a diminuição de espaços livres na rede hospedeira ocasionado pela substituição dos íons Sr^{2+} pelos íons La^{3+} ligeiramente menor.

Zhu et al. (2016) por coprecipitação e pelo método hidrotérmico, Shivakumari e Saraf (2015) pelo método de combustão gel de nitrato-citrato, Gupta et al. (2015) por polimerização, Du e Yu (2015) e Xu et al. (2007), pelo método de reação no estado sólido, sintetizaram SrMoO_4 dopado com íons de európio (Eu^{3+}) com intensa emissão vermelha em torno de 615 nm.

Du e Yu (2015) também estudaram os efeitos do íon Na^+ como compensador de carga e observaram que a intensidade luminescente dos cristais aumentava com o aumento da sua concentração até concentração igual à do íon de terra-rara, obtendo cristais com tempo de vida luminescente de até 562 μs . Xu et al. (2007) também concluíram que a intensidade de emissão luminescente aumentava com o aumento da quantidade de dopante até uma concentração ótima variando de 15 a 25 mol% com o aumento da temperatura de calcinação até uma temperatura ótima de 800 °C, sendo esta a temperatura na qual foi alcançado o máximo de cristalinidade.

Bai, Bai e Mo (2015) avaliaram, dentre outros aspectos, o efeito da codopagem com íon Bi^{3+} sobre a intensidade luminescente de SrMoO_4 dopado com Eu^{3+} sintetizados pelo método de coprecipitação a temperatura ambiente. Foram obtidos cristais com emissão característica em 615 nm, cuja intensidade luminescente aumentava com a presença do íon bismuto (Bi^{3+}), causado pelas transferências de energia entre os dois íons dopantes, até concentração ótima do Bi^{3+} de 2 mol% quando a concentração de Eu^{3+} era de 3 mol%. Tais cristais apresentaram tempo de vida luminescente de 2,33 ms.

Além da influência do íon Bi^{3+} , Cao et al. (2015) também avaliaram a presença dos íons Li^+ , Na^+ e K^+ como compensadores de carga. Além do aumento da intensidade luminescente com a presença do íon Bi^{3+} , os autores também comprovaram um aumento ainda mais significativo com a presença dos íons compensadores, sendo o efeito do íon K^+ maior que o do íon Na^+ e o efeito deste maior que o do íon Li^+ .

Zhang et al. (2016) sintetizaram pelo método de coprecipitação SrMoO₄ codopado com Eu³⁺ e Dy³⁺, com emissões vermelha em 616 nm e amarela em 576 nm, atribuídas às transições dos íons Eu³⁺ e Dy³⁺, respectivamente, tornando-se mais intensas com o aumento da concentração dos dopantes, com concentração ótima destes de 10 mol%.

Li et al. (2015b) sintetizaram SrMoO₄ codopado com Eu³⁺ e Tb³⁺ pelo método hidrotérmico convencional e obtiveram cristais cujas emissões luminescentes variavam entre vermelho (615 nm) e verde (544 nm), passando pelo espectro do amarelo, apenas ajustando-se as razões entre as concentrações dos dopantes.

Niu et al. (2011) sintetizaram SrMoO₄ dopado com Eu³⁺, Tb³⁺ e Dy³⁺ (separadamente) pelo método hidrotérmico convencional, obtendo emissões vermelha em 617 nm com tempo de vida de 0,51 ms, verde em 544 nm com tempo de vida de 0,76 ms e amarela em 573 nm com tempo de vida 0,87 ms, respectivamente.

Zhang et al. (2014) utilizando a rota sonoquímica também sintetizaram SrMoO₄ dopado com os íons Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ e Sm³⁺ (separadamente), alcançando as mesmas emissões vermelha (615 nm), verde (544 nm) e amarela (573 nm) para os íons Eu³⁺, Tb³⁺ e Dy³⁺, respectivamente, e para os cristais dopados com o íon Sm³⁺ a emissão alcançada foi também amarela (596 nm).

Adya et al. (2016), por coprecipitação, Cho (2014), utilizando o método de reação no estado sólido, e Yang et al. (2009), pelo processo solvotérmico, sintetizaram SrMoO₄ dopado com Eu³⁺ e Tb³⁺ (separadamente) e todos obtiveram, respectivamente, as emissões vermelha entre 612 e 619 nm e verde entre 542 e 550 nm. Adya et al. (2016) também analisaram o tempo de vida luminescente dos cristais sintetizados, sendo estes de 700 µs para os cristais dopados com Eu³⁺ e de 460 µs para os cristais dopados com Tb³⁺.

Li et al. (2014) sintetizaram pelo método hidrotérmico convencional SrMoO₄ codopado com Eu³⁺ e Sm³⁺ com emissão vermelha em 614 nm característica das transições do íon Eu³⁺

somente (íon ativador), porém intensificada (em comparação a emissões de cristais dopados somente com íon Eu^{3+}) devido a presença do íon Sm^{3+} que transferiu eficientemente a energia absorvida proveniente da excitação para o íon ativador.

Sun et al. (2011) sintetizaram por processo eletroquímico SrMoO_4 dopado com íons de cálcio (Ca^{2+}), cuja presença e aumento da concentração aumentava a intensidade luminescente dos cristais. Tal emissão apresentou uma ligeira tendência para o vermelho na região de 500-509 nm, que pode ser atribuída, segundo os autores, a relaxação estrutural local devido a substituição do íon Sr^{2+} por Ca^{2+} .

Muralidharan et al. (2016) sintetizaram por precipitação química SrMoO_4 dopado com íons de cromo (Cr^{3+}) que exibiu uma forte emissão verde azulada próximo a 432 nm, porém foi constatado que a presença do íon Cr^{3+} suprimia as características luminescentes dos cristais de SrMoO_4 , um dos motivos apontados seria a redução da natureza cristalina do composto dopado e pelo fato dos íons Cr^{3+} ocuparem os centros de emissões.

3.3.2 Aspectos morfológicos

Para SrMoO_4 dopado com Pr^{3+} , Wu et al. (2015) obtiveram partículas com morfologia quadrangular bem definida (Figura 7 a) quando a concentração de dopante era de 1 mol%, já com concentração de 8 mol%, as partículas encontravam-se aglomeradas e com formas irregulares, concluindo com isso que a concentração de dopante tem grande influência na morfologia.

Lin, Qiao e Fan (2011) sintetizaram micropartículas de SrMoO_4 dopado com Sm^{3+} com morfologia tipo bola (Figura 7 b) e 2 μm de diâmetro aproximadamente, enquanto Zhang et al. (2016) obtiveram morfologia tipo flor para SrMoO_4 dopado com Dy^{3+} (Figura 7 c), onde cada pétala assemelha-se a uma estrutura tipo fuso.

Zhai et al. (2014) estudaram o efeito do fluxo de NH_4F durante a síntese em microondas de SrMoO_4 dopado com Tb^{3+} e observaram que a adição do fluxo promoveu um aumento no tamanho das partículas (Figura 7 d), bem como no grau de cristalização e diminuiu os defeitos superficiais, em comparação as partículas não sintetizadas com efeito do fluxo.

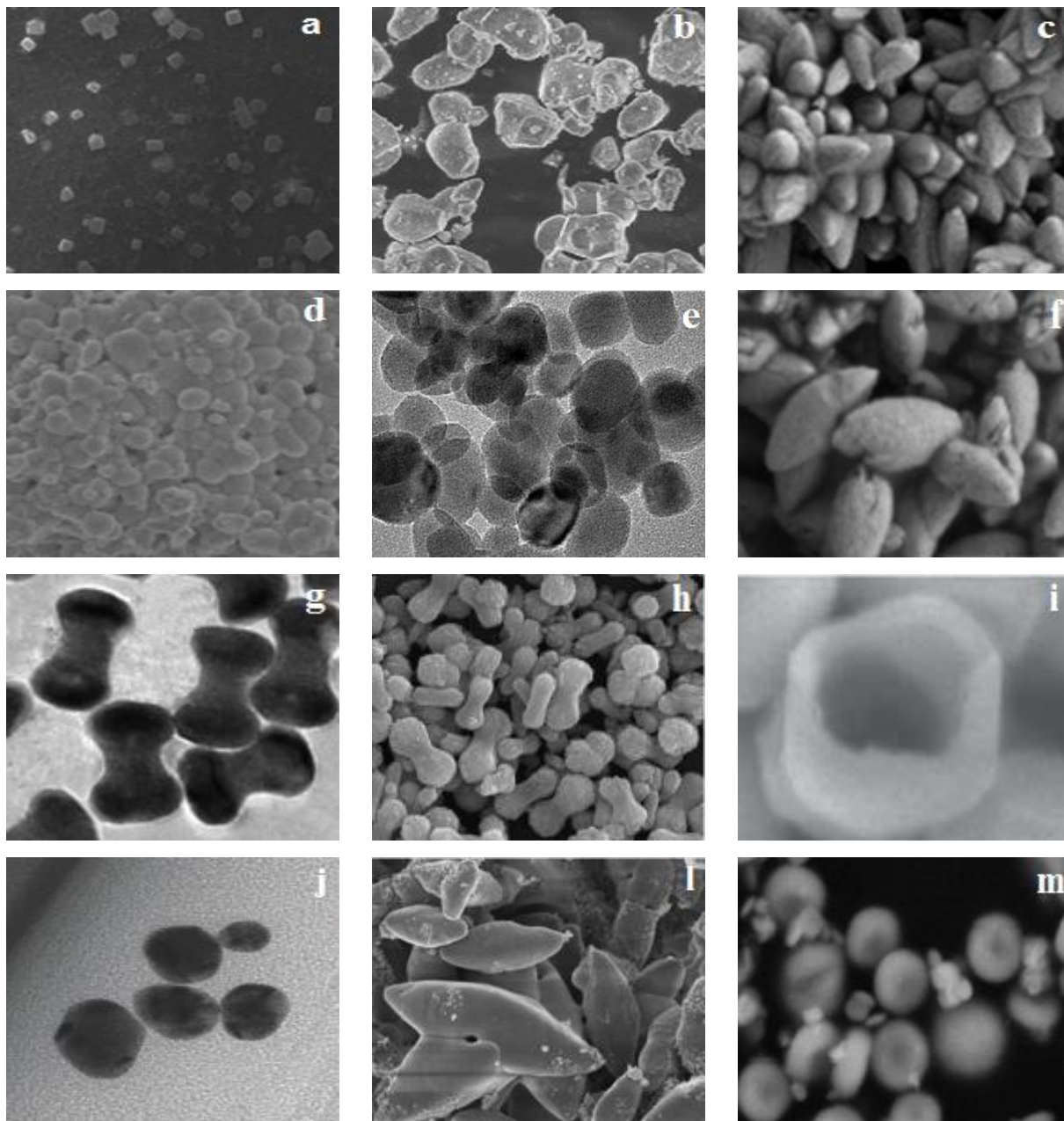
Para SrMoO_4 dopado com Eu^{3+} , Niu et al. (2011) obtiveram morfologia esférica de 3 μm de diâmetro (Figura 7 e) e Zhang et al. (2016) e Zhu et al. (2016) obtiveram morfologia tipo fuso de 200–500 μm de comprimento (Figura 7 f).

Bai, Bai e Mo (2015) obtiveram morfologia tipo halter (Figura 7 g) para SrMoO_4 codopado com Eu^{3+} e Bi^{3+} com cerca de 2 μm de comprimento. Yang et al. (2009) também obtiveram morfologia tipo halter tanto para SrMoO_4 dopado com Eu^{3+} quanto para o dopado com Tb^{3+} (Figura 7 h) de 800-1000 nm de comprimento, composta de inúmeras partículas nanométricas aglomeradas.

Wang et al. (2013) obtiveram uma interessante estrutura oca de SrMoO_4 codopado com Yb^{3+} e Tm^{3+} (Figura 7 i) com cerca de 70 nm de espessura, segundo os autores, ideal para utilização como transportadores de fármacos. Sun et al. 2016 obtiveram nanopartículas esféricas com diâmetro de 15-30 nm para SrMoO_4 codopado com Yb^{3+} e Er^{3+} (Figura 7 j). Enquanto Soni e Rai (2016) obtiveram estrutura tipo fuso (Figura 7 l).

SrMoO_4 dopado com Ca^{2+} sintetizado por Sun et al. (2011) apresentou uma estrutura em forma de disco (Figura 7 m) de 20 nm de diâmetro aproximadamente.

Figura 7 – Morfologias obtidas para SrMoO₄ dopados com Pr³⁺ (a), Sm³⁺ (b), Dy³⁺ (c), Tb³⁺ com NH₄F (d), Eu³⁺ (e e f), Eu³⁺ e Bi³⁺ (g), Tb³⁺ (h), Yb³⁺ e Tm³⁺ (i), Yb³⁺ e Er³⁺ (j e l) e Ca²⁺ (m).



Fonte: Soni e Rai (2016); Sun et al. (2016); Zhang et al. (2016); Zhang et al. (2016); Bai, Bai e Mo (2015); Wu et al. (2015); Zhai et al. (2014); Wang et al. (2013); Lin, Qiao e Fan (2011); Niu et al. (2011); Sun et al. (2011); Yang et al. (2009)

3.3.3 Aplicações

Wang et al. (2017) comprovaram o potencial fotocatalítico de SrMoO₄ dopado com Bi³⁺ frente a degradação do corante azul de metileno sob luz UV, removendo 100% do corante em 120 min de reação.

Sun et al. (2016) incorporaram nanopartículas de SrMoO₄ co-dopado com Yb³⁺ e Er³⁺ em filmes de TiO₂ de células solares híbridas visando aumentar a coleta de luz. A taxa de transferência de elétrons foi aumentada bruscamente de 0,59 para 1,35x10⁻⁹ s⁻¹, aumentando a eficiência do processo em 28%.

Dunaeva et al. (2016) testaram a aplicação laser de SrMoO₄ dopado com Tm³⁺ bombeado por um laser diodo ($\lambda = 790$ nm) a temperatura ambiente e obteve um laser com emissão de 1,94 μm . Dunaeva et al. (2015b), sob as mesmas condições, obteve um laser de SrMoO₄ codopado com Tm³⁺ e Ho³⁺, com potência máxima de saída de 1,62 mW e 2,0 μm de emissão.

Wang et al. (2013) aplicaram esferas ocas de SrMoO₄ codopado com Yb³⁺ e Tm³⁺ como transportadores de fármacos anticâncer utilizando cloridrato de doxorubicina como droga modelo. As esferas ocas mostraram boa biocompatibilidade e um comportamento de liberação controlada do fármaco após endocitose pelas células cancerígenas, uma vez que a intensidade luminescente dos cristais aumentava com o aumento da quantidade de fármaco liberado, comprovando a possibilidade de monitoramento de tal mecanismo, rastreando a mudança da intensidade de emissão.

Basiev et al. (2006) e Kaminskii et al. (2002) estudaram as propriedades de lasers Raman de cristais de SrMoO₄ dopados com Nd³⁺ comprovando sua eficiência e um material com potencial aplicação industrial. Basiev et al. (2006) obtiveram laser Raman com emissão em 1168 nm, energia de pulso de 1,05 mJ e eficiência de 16,4%, quando excitado por laser diodo

e 1 mol% de dopagem. Enquanto Kamisniskii et al. (2002) obtiveram um laser com emissão em 1167 nm, duração de pulso de 20 ns e potência de 3 mW, estimulado por laser de 750 nm e 1 mol% de dopagem.

CONCLUSÃO

Dentre as bases de dados acessadas, a base nacional (INPI) e a do escritório americano (USPTO) não apresentaram pedido de depósito de patentes e a base que apresentou o maior número de pedidos de depósito foi a *Derwent Innovations Index*[®], com 89 registros, utilizando o conjunto de palavras-chave *molybdate* and strontium and dop**.

A china apresentou-se como o país com o maior número de pedidos de depósitos, seguida pela WIPO, Estados Unidos e Alemanha, que tiveram início de desenvolvimento em 2003, sendo 2009 e 2011 o ano com o maior número de pedidos, recebendo os materiais apresentados em sua maioria classificação internacional de materiais luminescentes (C09K) ou dispositivos semicondutores (H01L).

Quanto aos artigos científicos, suas publicações tiveram início em 2002, mas 2015 mostrou ser o ano com o maior número de publicações até o presente momento, contrastando com o ano em que houve o maior número de pedidos de depósito, sugerindo uma redução no interesse pela proteção das pesquisas científica de 2011 a 2016, sendo este o ano em que se tem início a diminuição deste contrate. A China também possui a maioria das autorias dos artigos, mostrando seu interesse tanto pela contribuição científica quanto pela proteção tecnológica.

Dos artigos científicos publicados, 26% correspondem as áreas de Física e Astronomia; 24,66% a de Ciência dos Materiais; 20,55% a de Engenharia e 17% a de Química, comprovando o interesse da aplicação dessas tecnológicas em dispositivos óptico-eletrônicos.

Dentro os íons citados nas publicações científicas utilizados na dopagem de molibdatos de estrôncio (SrMoO_4) estão os íons de praseodímio (Pr^{3+}), túlio (Tm^{3+}), itérbio (Yb^{3+}), érbio (Er^{3+}), hólmio (Ho^{3+}), neodímio (Nd^{3+}), disprósio (Dy^{3+}), samário (Sm^{3+}), térbio (Tb^{3+}), lantânio (La^{3+}), európio (Eu^{3+}), cálcio (Ca^{2+}), cromo (Cr^{3+}) e bismuto (Bi^{3+}), sendo em sua grande maioria íons de terras-raras.

Dentre as metodologias de síntese citadas, estão os métodos Czochralski, dos precursores poliméricos, de reação no estado sólido, sol-gel, hidrotérmico convencional, coprecipitação, por irradiação de micro-ondas, combustão gel, sonoquímico, solvotérmicos e eletroquímico.

Cristais de diferentes tamanhos e morfologias foram sintetizados combinando-se diferentes métodos de síntese, tipos e quantidades de íons dopantes. Dentre estas encontram-se morfologias quadrangular, esférica, oca, fuso, halter, disco e tipo flor.

Os diversos materiais sintetizados apresentaram aplicações como em liberação controlada de fármacos, materiais fotocatalíticos, células solares híbridas e lasers Raman.

Diante disto, molibdato de estrôncio (SrMoO_4) dopado mostrou ser um material com potenciais aplicações nas mais diversas áreas, sendo conhecidas diversas metodologias de síntese, possibilitando a obtenção de materiais com as mais variadas morfológicas e propriedades.

REFERÊNCIAS

- Adhikari, R., Choi, J., Narro-García, R., De La Rosa, E., Sekino, T. & Lee, S. W. (2014). Understanding the infrared to visible upconversion luminescence properties of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped BaMoO₄ nanocrystals. *Journal of Solid State Chemistry*, 216, 36–41.
- Bai, Y., Bai, C. & Mo, G. (2015). Effects of Bi³⁺ ions on luminescence of dumbbell-like SrMoO₄ and SrMoO₄:Eu³⁺ microcrystals. *Chemical Physics Letters*, 637, 127-131.
- Cao, J., Wang, Y., Ma, X., Li, J., Zhu, Z., You, Z., Yang, F., Sun, C., Cao, T., Ji, Y. & Tu, C. (2011). Spectroscopic properties of Pr³⁺:SrMoO₄ crystal. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 185-189.
- Cao, R., Chen, K., Hu, Q., Li, W., Ao, H., Cao, C. & Liang, T. (2015). Synthesis and luminescence properties of Sr_(1-x-y-z)MoO₄:xEu³⁺, yBi³⁺, zR⁺ (R⁺ = Li⁺, Na⁺, and K⁺) phosphors. *Advanced Powder Technology*, 26, 500-504.
- Cho, S. (2014). Synthesis and Luminescence Properties of SrMoO₄:RE³⁺ (RE = Eu or Tb) Phosphors. *Journal of the Korean Physical Society*, 64, 1529-1534.
- Choi, H., Kim, B. K. & Kim, J. H. (2015). Green Upconversion Luminescence of Yb³⁺/Er³⁺/Li⁺ Tri-doped SrWO₄ and SrMoO₄. *New Physics: Sae Mulli*, 65, 21-26.
- Doroshenko, M. E., Papashvili, A. G., Dunaeva, E. E., Ivleva, L. I. & Osiko, V. V. (2017). Thulium optical centers in Tm,Nb:SrMoO₄ crystal. *Journal of Luminescence*, 184, 44–47.
- Du, P., Xi, Z., Guo, S. & Wang, N. (2011). Preparation method of orange red fluorescent nano-fiber membrane, namely SrMoO₄:Sm³⁺ plus. CN102181289.
- Du, P., Luo, L. & Yu, J. S. (2015). Infrared-to-visible upconversion emission of Er³⁺/Yb³⁺-codoped SrMoO₄ phosphors as wide-range temperature sensor. *Current Applied Physics*, 15, 1576-1579.

- Du, P. & Yu, J. S. (2015). Dual-enhancement of photoluminescence and cathodoluminescence in Eu^{3+} -activated SrMoO_4 phosphors by Na^+ Doping. *Royal Society of Chemistry Advances*, 5, 60121–60127.
- Dunaeva, E. E., Ivleva, L. I., Doroshenko, M. E., Zverev, P. G., & Osiko, V. V. (2015a). $\text{SrMoO}_4:\text{Pr}^{3+}$ Single Crystals: Growth and Properties. *Doklady Physics*, 60, 122-126.
- Dunaeva, E. E., Ivleva, L. I., Doroshenko, M. E., Zverev, P. G., Nekhoroshikh, A. V. & Osiko, V. V. (2015b). Synthesis, characterization, spectroscopy, and laser operation of SrMoO_4 crystals co-doped with Tm^{3+} and Ho^{3+} . *Journal of Crystal Growth*, 432, 1-5.
- Dunaeva, E. E. (2016). Growth and Spectral-Luminescent Study of SrMoO_4 Crystals Doped with Tm^{3+} Ions. *Doklady Physics*, 61, 119–123.
- Gupta, S. K., Kumar, M., Natarajan, V. Godbole, & S. V. (2013). Optical properties of sol-gel derived $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}$ Photo and thermally stimulated luminescence. *Optical Materials*, 35, 2320–2328.
- Gupta, S. K., Sahu, M., Ghosh, P. S., Tyagi, D., Saxena, M. K. & Kadam, R. M. et al. (2015). Energy transfer dynamics and luminescence properties of Eu^{3+} in CaMoO_4 and SrMoO_4 . *Dalton Transactions*, 44, 18957-18969.
- Ivleva, L. I., Kozlova, N. S. & Kir'yanov, A. V. (2010). Influence of Electron Irradiation on Optical Properties of Scheelite Crystals. *Laser Physics*, 20, 635–642.
- Jena, P., Gupta, S. K., Natarajan, V., Sahu, M., Satyanarayana, N. & Venkateswarlu, M. (2015a). Structural characterization and photoluminescence properties of sol-gel derived nanocrystalline $\text{BaMoO}_4:\text{Dy}^{3+}$. *Journal of Luminescence*, 158, 203–210.
- Jena, P., Gupta, S. K., Natarajan, V., Padmaraj, O., Satyanarayana, N. & Venkateswarlu, M. (2015b). On the photo-luminescence properties of sol-gel derived undoped and Dy^{3+} ion doped nanocrystalline Scheelite type AMoO_4 (A = Ca, Sr and Ba). *Materials Research Bulletin*, 64, 223–232.

- Kim, J. H., Choi, H., Kim, E. O., Noh, H. M., Moon, B. K. & Jeong, J. H. (2014). Li doping effects on the upconversion luminescence of Yb³⁺/Er³⁺-doped ABO₄ (A = Ca, Sr; B = W, Mo) phosphors. *Optical Materials*, 38, 113-118.
- Li, D., Wang, Y., Zhang, X., Shi, G., Liu, G. & Song, Y. (2013). White upconversion emission in Yb³⁺/Tm³⁺/Ho³⁺ doped SrMoO₄ nanocrystals by high excited state energy transfer. *Journal of Alloys and Compounds*, 550, 509–513.
- Li, D., Huang, Z., Nie, Z., Zhang, L., Bai, Y., Zhang, X., Song, Y. & Wang, Y. (2015). Anomalous upconversion luminescence of SrMoO₄:Yb³⁺/Er³⁺ nanocrystals by high excited state energy transfer. *Journal of Alloys and Compounds*, 650, 799-804.
- Li, L. & Yang, B. (2008). Preparation method of red fluorescent powder for europium-doped strontium molybdate LED effectively excited by ultraviolet light. CN101284989.
- Li, L., Leng, Z., Zi, W. & Gan, S. (2014). Hydrothermal Synthesis of SrMoO₄:Eu³⁺, Sm³⁺ Phosphors and their enhanced luminescent properties through energy transfer. *Journal of Electronic Materials*, 43, 2588-2596.
- Li, L., Li, R., Zi, W. & Gan, S. (2015b). Hydrothermal synthesis and luminescent properties of color-tunable Dy³⁺ doped and Eu³⁺/Tb³⁺ co-doped MMoO₄ (M = Ca, Sr, Ba) phosphors. *Physica B*, 458, 8–17.
- Li, X., Yang, Z., Guan, L. & Guo, Q. (2009). A new yellowish green luminescent material SrMoO₄:Tb³⁺. *Materials Letters*, 63, 1096–1098.
- Li, X., Guan, L., Sun, M., Liu, H., Yang, Z., Guo, Q. & Fu, G. (2011). Luminescent properties of Dy³⁺ doped SrMoO₄ phosphor. *Journal of Luminescence*, 131, 1022–1025.
- Li, Y. e Yang, W. (2012). SrMoO₄:Eu³⁺ red phosphor for LED and preparation method for SrMoO₄:Eu³⁺ red phosphor. CN102391863.
- Lim, C. S. (2012). Cyclic MAM synthesis and UC photoluminescence of SrMoO₄:Er³⁺/Yb³⁺ nano-particles. *Journal of Ceramic Processing Research*. 13, 565-570.

- Lim, C. S. (2013a). Synthesis of SrMoO₄:Er³⁺/Yb³⁺ particles by a cyclic MAM method and their upconversion photoluminescence properties. *Materials Research Bulletin*, 48, 3805–3810.
- Lim, C. S. (2013b). Preparation and Optical Properties of SPION/SrMoO₄:Er³⁺,Yb³⁺ Composites via Cyclic Microwave-Assisted Metathetic Route. *Asian Journal of Chemistry*, 25, 8953-8956.
- Lim, X., Qiao, X. & Fan, X. (2011). Synthesis and luminescence properties of a novel red SrMoO₄:Sm³⁺, R⁺ phosphor. *Solid State Sciences*, 13, 579-583.
- Maji, B. K., Jena, H. & Kutty, K. V. G. (2014). Effect of La-Substitution on the Electrical Conductivity of Sr_{1-x}La_xMoO_{4+d} (x = 0-0.3) Compounds. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23, 3126–3132.
- Muralidharan, M., Anbarasu, V., Perumal, A. E. & Sivakumar, K. (2016). Enhanced ferromagnetism in Cr doped SrMoO₄ scheelite structured compounds. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, :2545–2556.
- Niu, N., Yang, P., Wang, W., He, F., Gai, S., Wang, D. & Lin, J. (2011). Solvothermal synthesis of SrMoO₄:Ln (Ln = Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺) nanoparticles and its photoluminescence properties at room temperature. *Materials Research Bulletin*, 46, 333–339.
- Popov, P. A., Skrobov, S. A., Matovnikov, A. V., Ivleva, L. I., Dunaeva, E. E., Shekhovtsov, A. N. & Kosmyna, M. B. (2015). Investigation of Thermophysical Characteristics of SrMoO₄ Crystals, Nominally Pure and Doped with Rare Earth Ions. *Crystallography Reports*, 60, 915–920.
- Soni, A. K. & Rai, V. K. (2017). Thermal and pump power effect in SrMoO₄:Er³⁺-Yb³⁺ phosphor for thermometry and optical heating. *Chemical Physics Letters*, 667, 226–232.
- Soni, A. K. & Rai, V. K. (2016). SrMoO₄:Er³⁺-Yb³⁺ upconverting phosphor for photonic and forensic applications. *Solid State Sciences*, 58, 129-137.

- Sun, Y., Ma, J., Fang, J., Gao, C. & Liu, Z. (2011). Photoluminescent improvement of SrMoO₄ by the electrochemical formation of Ca²⁺-doped solid solutions. *Inorganic Chemistry Communications*, 14, 1221–1223.
- Sun, W., Chen, Z., Zhou, J., Li, D., Huang, Z., Jin, X., Zhang, Q., Li, F. & Li, Q. (2016). Ytterbium–erbium ion doped strontium molybdate (SrMoO₄): synthesis, characterization, photophysical properties and application in solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 33320
- Tu, C. (2009). Neodymium strontium molybdate doped tunable laser crystal. CN101498046.
- Tu, C. (2009). Thulium strontium molybdate doped tunable laser crystal. CN101498043.
- Tu, C., Ma, X., Li, J., Zhu, Z., You, Z. & Wang, Y. (2009). Ytterbium strontium molybdate doped tunable laser crystal. CN101498045.
- Wang, G., Zhuang, R., Lin, Z. & Zhang, L. (2009). Ytterbium sodium ion double doped strontium molybdate laser crystal and preparation method thereof. CN101457398.
- Wang, S.-J., Hu, J.-B., Wang, Y.-Y. & Luo, F. (2013). Coating graphene oxide sheets with luminescent rare-earth complexes. *Journal of Materials Science*, 48, 805–811.
- Wang, Y., Yang, P., Ma, P., Qu, F., Gai, S., Niu, N., He, F. & Lin, J. (2013). Hollow structured SrMoO₄:Yb³⁺, Ln³⁺ (Ln = Tm, Ho, Tm/Ho) microspheres: tunable up-conversion emissions and application as drug carriers. *Journal of Materials Chemistry B*, 1, 2056–2065.
- Wang, Y., Xu, H., Shao, C. & Cao, J. (2017). Doping induced grain size reduction and photocatalytic performance enhancement of SrMoO₄:Bi³⁺. *Applied Surface Science*, v. 392, p. 649–657.
- Wu, H., Yan, L., Zhou, C. & Li, X. (2010). Method for preparing SrMoO₄:Eu³⁺ red luminescent material doped with sodium, silicon and yttrium. CN101619216.

- Wu, W., Xuan, Y., Yin, J. & Xie, J. (2015). Influence of praseodymium doping concentration on the structural and optical properties of strontium molybdate crystals. *Research on Chemical Intermediates*, 41, 2479–2488.
- Xu, L., Zhiping, Y., Li, G., Qinglin, G., Sufang, H. & Panlai, L. (2007). Synthesis and properties of Eu^{3+} activated strontium molybdate phosphor. *Journal of Rare earths*, 25, p. 706-709.
- Yang, P., Li, C., Wang, W., Quan, Z., Gai, S. & Lin, J. (2009). Uniform $\text{AMoO}_4:\text{Ln}$ ($A = \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}; \text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) submicron particles: Solvothermal synthesis and luminescent properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 182, 2510–2520.
- Zhai, Y. Q. (2014). Effect of Flux NH_4F on Structure and Luminescence Properties of $\text{SrMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$ Phosphors Synthesized by Microwave Radiation Method. *Asian Journal of Chemistry*, 26, 7184-7186.
- Zhai, Y., Li, R., Li, X., Li, J. & Zheng, Q. (2014). Synthesis of green-emitting phosphors $\text{SrMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$ by microwave radiation method and their luminescent properties. *Journal of the Chinese ceramic society*, v. 42, n. 3.
- Zhou, X. (2015). Hydrothermal synthesis and photoluminescent properties of $\text{Li}_2\text{Sr}_{0.996}\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}_{0.004}$ phosphors for white-LED lightings. *Journal of Rare Earths*, 33, 244-248.
- Zhu, Y., Zheng, G., Dai, Z., Zhang, L. & Mu, J. (2016). Core–shell structure and luminescence of $\text{SrMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (10%) phosphors. *Journal of Materials Science & Technology*, 32, p. 1361–1371.
- Zhuang, R. & Wang, G. (2016). Sequential energy transfer up-conversion process in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}:\text{SrMoO}_4$ crystal. *Optics Express*, 24, 7543-7557.

**CAPÍTULO 2: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MOLIBDATO DE ESTRÔNCIO
(SrMoO₄) PURO E DOPADO COM NEODÍMIO (Nd)**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MOLIBDATO DE ESTRÔNCIO (SrMoO₄)
PURO E DOPADO COM NEODÍMIO (Nd)**

Priscila Brandão de Sousa^{1}, José Milton Elias de Matos¹, Maria Rita de Moraes Chaves
Santos¹*

*¹Programa de pós-graduação em ciência dos materiais, Laboratório Interdisciplinar de
Materiais Avançados – LIMAV, Centro de Tecnologia – CT, Universidade Federal do Piauí,
CEP 64049-550*

RESUMO

Molibdatos metálicos, como de estrôncio (SrMoO_4), são utilizados em dispositivos luminescentes e óptico-eletrônicos, por apresentarem emissões nas regiões do visível e infravermelho próximo, que podem ser intensificadas por procedimentos de dopagem. O objetivo deste trabalho foi sintetizar SrMoO_4 puro e dopados com íons de neodímio pelo método hidrotérmico convencional e caracterizar os produtos por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Raman, Infravermelho com transformada de Fourier (IV-FT), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Energia Dispersiva de Raios X (EDSX), Fluorescência de Raios X (FRX), Reflectância Difusa no UV-Vis e Espectroscopia de Fotoluminescência. Adicionalmente foram avaliados os potenciais fotocatalíticos dos materiais sintetizados frente a degradação dos corantes azul de remazol e violeta cristal. Os resultados comprovaram a obtenção de microcristais de estrutura scheelita com morfologia do tipo halter para o SrMoO_4 puro e tipo fuso para os SrMoO_4 dopados e gap óptico variando de 4,13 a 4,18 eV. O espectro fotoluminescente apresentou uma banda larga característica de SrMoO_4 em torno de 450 nm (emissão azul) bem como os picos característicos das transições $f-f$ do neodímio nas regiões do espectro visível e infravermelho próximo.

Palavras-Chave: SrMoO_4 , dopagem, neodímio.

ABSTRACT

Metallic molybdates, such as strontium (SrMoO_4), are used in luminescent and optical-electronic devices because they are emitted in the visible and near infrared regions, which can be intensified by doping procedures. The objective of this work was to synthesize SrMoO_4 pure and doped with neodymium ions by the conventional hydrothermal method and to characterize the products by XRD, Raman Spectroscopy, Fourier Transform Infrared (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) with X-ray Dispersive Energy (EDSX), X-ray Fluorescence (XRF), UV-Vis Diffuse Reflectance and Photoluminescence Spectroscopy. Additionally, the photocatalytic potential of the materials synthesized against degradation of the remazol blue and crystal violet dyes was evaluated. The results demonstrated the obtaining of scheelite microcrystals with morphology of the halter type for pure SrMoO_4 and spindle type for the doped SrMoO_4 and optical gap varying from 4.13 to 4.18 eV. The photoluminescent spectrum showed a characteristic band of SrMoO_4 around 450 nm (blue emission) as well as the characteristic peaks of neodymium f-f transitions in the regions of the visible and near infrared spectrum.

Keywords: SrMoO_4 , doping, neodymium

1 INTRODUÇÃO

Molibdatos e tungstatos metálicos possuem uma ampla possibilidade de aplicação industrial, tais como em fibras óticas (Taylor, et al. 1992), sensores de humidade (Raj, et al. 2002), lasers Raman (Guzik, et al. 2016; Dunaeva, et al. 2015), dispositivos fotoluminescentes (Hallaoui, et al. 2016), diodos emissores de luz (Sharma, et al. 2013), displays coloridos (Zhang, et al. 2014), etiquetas biológicas para detecção de DNA e análises biológicas (Adhikari, et al. 2014), material anodo para baterias (Sharma, et al. 2004), filtros birrefringentes (Skomorovsky, 1994), detectores de cintilação (Minowa, et al. 1992), sendo utilizados ainda como catalisadores heterogêneos (Bi, et al. 2009; Hosseinpour-Mashkani, Sobhani-Nasab & Mehrzad, 2016; Hazra, et al. 2014), agentes anticorrosivos (Diaz-algara, et al. 2014) bactericida (Mardare, et al. 2016; Roca, et al. 2015), liberadores controlados de fármacos (Wang, et al. 2013), biomarcadores (Wang, et al. 2013), dentre outros.

Tais aplicações estão relacionadas às propriedades luminescentes desses materiais, observadas devido à transferência de elétrons que ocorre dos átomos de oxigênios (O) para os átomos de molibdênios (Mo) quando excitados, gerando bandas de absorção amplas e intensas na região do UV próximo (Harza, et al. 2014).

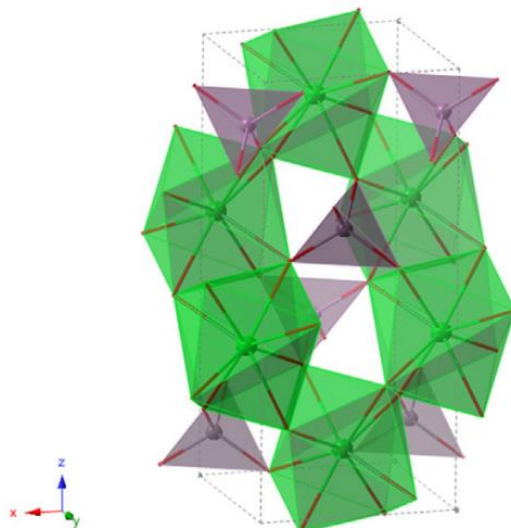
Os molibdatos e tungstatos metálicos possuem formula geral ABO_4 , onde A = íons metálicos bivalentes como Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} e B = íons como Mo^{6+} e W^{6+} , e são classificados em dois diferentes grupos: um com estrutura monoclinica do tipo volframita e outra com estrutura tetragonal do tipo scheelita, dependendo da densidade eletrônica e do raio iônico do íon A^{2+} (Ghosh, et al. 2015).

Os cátions de maior raio, como Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} e Pb^{2+} , são coordenados a oito átomos de O em uma rede tetragonal de clusters $[BaO_8/CaO_8/SrO_8/PbO_8]$ deltaédricos e clusters $[MoO_4/WO_4]$ tetraédricos formando a estrutura do tipo scheelita, enquanto cátions menores,

como Mg^{2+} e Zn^{2+} , são coordenados a seis átomos de O em uma rede tetragonal de clusters $[MgO_6/ZnO_6]$ e $[MoO_6/WO_6]$ octaédricos formando a estrutura wolframita (Almeida, et al. 2012).

Os materiais que adotam a estrutura scheelita pertencem ao grupo espacial tetragonal ($I4_1/a$), de simetria de grupo pontual (C_{4h}^6) (Bomio, et al. 2013) conforme mostrada na Figura 1.

Figura 1 – Célula unitária tetragonal do $SrMoO_4$, com poliedros verdes representando os clusters $[SrO_8]$ deltaédricos e violetas, os clusters $[MoO_4]$ tetraédrico.



Fonte: Park (2015, p. 404).

Os molibdatos metálicos são bastante utilizados como hospedeiros para outros metais alcalinos e terras-raras cujas dopagens resultam em bandas de absorção mais fortes e intensas (Maheshwary, Singh & Singh, 2015) contribuindo para melhorar muitas de suas propriedades físicas como fotoluminescência, gap óptico, atividade fotocatalítica, dentre outras (Liu, et al. 2015), associadas à presença de ordem-desordem e distorções da rede cristalina ocasionada pela presença do dopante (Cavalcante, et al. 2012).

A transferência de elétrons do grupo MoO_4^{2-} para o íon dopante pode ocorrer facilmente, uma vez que este grupo possui forte absorção na região do ultravioleta (UV). Desta forma,

emissões de alta eficiência são esperadas para molibdatos dopados com estes íons (Du & Yu, 2015).

Em uma estrutura cristalina do tipo scheelita, os íons trivalentes podem ocupar o sítio do cátion bivalente na rede hospedeira mantendo a simetria tetragonal (Jena, et al. 2015), uma vez que o tamanho dos íons dos metais alcalinos terrosos e dos lantanídeos são aproximados (Harza, et al. 2014).

As propriedades luminescentes dos íons de terras-raras causadas pelas transições eletrônicas têm sido extensivamente utilizadas no desenvolvimento de lâmpadas fosforescentes, painéis de plasma, diodos emissores de luz, dentre outros (Zhou, et al. 2015). Estes materiais quando excitados por um comprimento de onda adequado, mostram um alto rendimento luminescente com a cromaticidade desejada. As fotoluminescências observadas para esses materiais são atribuídas às suas transições $f-f$, cuja intensidade depende da simetria do sítio e da natureza da matriz hospedeira (Gupta, et al. 2013).

Um dos mais promissores íons de terras-raras é o cátion de neodímio (Nd^{3+}), por possuir uma série de fortes bandas luminescentes nas regiões do visível e infravermelho próximo (Terebilenko, et al. 2016; Cristovan, et al. 2015).

Dentre os molibdatos metálicos com estrutura scheelita, destaca-se o molibdato de estrôncio (SrMoO_4) devido a sua estabilidade térmica e estrutural (Gupta, et al. 2015), bem como seu comportamento luminescente, tendo provado possuir uma rede hospedeira estável para dopagem com íons lantanídeos, possibilitando assim uma variada emissão de cores (Jia, et al. 2016).

Alguns dos métodos consolidados utilizados na síntese de SrMoO_4 são: hidrotérmico por micro-ondas (Sczancoski, et al. 2008), hidrotérmico convencional (Jia, et al. 2016; Li, et al. 2015b; Li, et al. 2014), hidrotérmico com agente quelante (Ren, et al. 2014) método de reação no estado sólido (Du & Yu, 2015; Du, Luo & Yu, 2015; Choi, Kim & Kim, 2015; Maji, et al.

2015; Maji, Jena & Kutty, 2014; Kim, et al. 2014; Braziulis, et al. 2014; Cho, 2014; Lin, Qiao & Fan, 2011), solvotérmicos (Cho & Huh, 2015; Jung & Huh, 2015; Niu, et al. 2011), coprecipitação (Adya, et al. 2016; Bai, Bai & Mo, 2015; Ghaed-Amini, Bazarganipour & Salavati-Niasari, 2015), métodos eletroquímicos (Bi, et al. 2008), sonoquímicos (Hosseinpour-Mashkani, Sobhani-Nasab & Mehrzad, 2016; Zhang, et al. 2014; Jiang, et al. 2012), Czochralski (Dunaeva, et al, 2015a; Dunaeva, et al. 2015b; Popov, et al. 2015; Mikhailik, et al. 2015), sol-gel (Jena, et al. 2015; Li, et al. 2015; Park, et al. 2015; Li, et al. 2013), métodos dos precursores poliméricos (Wu, et al. 2015; Gupta, et al. 2015), por irradiação de micro-ondas utilizando carbono ativado e fluxo de NH_4F (Zhai, et al. 2014), por deposição química para preparação de filmes (Tang, et al. 2014), método *electrospinning* (Du, et al. 2012), dentre outros.

Os diferentes métodos de síntese têm forte influência nas características microestruturais e morfológicas dos materiais (Li, et al. 2016; Chen, et al. 2008). Dentre estes destaca-se o hidrotérmico, um dos métodos mais eficientes utilizados na produção de materiais inorgânicos de alta performance (Jia, et al. 2016), uma vez que a distribuição e tamanho das partículas, homogeneidade das fases e a morfologia desses materiais podem ser bem controlados (Li, et al. 2016), possibilitando a obtenção dos mesmos no estado cristalino a temperaturas brandas (Diaz-Algara, et al. 2014), com custo reduzido de processamento e possibilidade de aplicação em diferentes áreas (Yang, et al. 2016).

Neste contexto, o seguinte trabalho objetivou a síntese de molibdatos de estrôncio puro e dopados com íons de neodímio (Nd^{3+}) pelo método hidrotérmico convencional nas proporções de 1, 2 e 3 mol%, cujos produtos foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Raman, Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-FT), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) equipado com um sistema de Energia Dispersiva de Raios X (EDSX), Fluorescência de Raios X (FRX), Reflectância Difusa e Fotoluminescência (FL) e seus potenciais fotocatalíticos testados frente a degradação dos corantes Azul de Remazol e

Violeta Cristal sob irradiação de uma luz UV-Vis e acompanhado por Espectrofotometria de Absorção Molecular na região do UV-Vis.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAIS E REAGENTES

Foram utilizados os reagentes de grau analítico: nitrato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Vetec), molibdato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Vetec), óxido de neodímio (Nd_2O_3 , Aldrich), ácido nítrico (HNO_3 , Dinâmica) e hidróxido de amônia (NH_4OH , Dinâmica). Os reagentes foram solubilizados em água deionizada. O cátion dopante de neodímio (Nd^{3+}) foi fornecido pelo Nd_2O_3 , por digestão com o HNO_3 , nas concentrações molares de 1, 2 e 3% em relação à molaridade da solução de molibdato de estrôncio (SrMoO_4).

2.2 SÍNTESE DOS SrMoO_4 PURO E DOPADOS COM OS ÍONS Nd^{3+}

A síntese do SrMoO_4 puro foi desenvolvida com uma solução contendo 5×10^{-3} mol de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ adicionada a uma solução contendo 5×10^{-3} mol de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A mistura foi mantida sob constante agitação durante 30 min a temperatura ambiente e o pH ajustado para 9,0. Transcorrido o tempo previsto, a solução resultante foi integrada a um reator hermeticamente fechado de teflon e submetido a temperatura de 100 °C por 6 h (Dutta, Som & Sharma, 2015). Ao final do processo, as soluções resultantes foram centrifugadas, lavadas sucessivamente com água deionizada e o produto secado em chapa aquecedora a 50 °C por cerca de 48 h (Vieira, et al. 2013), resultando no material de código A01006.

Para a síntese dos SrMoO_4 dopados, soluções contendo 5×10^{-5} mol (1%), 10×10^{-5} mol (2%) e 15×10^{-5} mol (3%) de Nd_2O_3 , que após tratamento com HNO_3 , foram adicionadas a soluções contendo $4,95 \times 10^{-3}$ mol (99%), $4,90 \times 10^{-3}$ mol (98%) e $4,85 \times 10^{-3}$ mol (97%) de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, respectivamente, e posteriormente acrescentadas as soluções contendo 5×10^{-3} mol de

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Soni & Rai, 2017; Soni & Rai, 2016; Dey, Rai & Kuma, 2016). Após agitação da solução resultante por 30 min a temperatura ambiente e pH ajustado para 9,0, a síntese então seguiu-se como descrita para o SrMoO_4 puro (Dutta, Som & Sharma, 2015; Vieira, et al. 2013), resultando nos materiais de código A11006, A21006 e A31006 para os SrMoO_4 com 1, 2 e 3 mol% de dopagem respectivamente.

A fim de avaliar os efeitos do tempo e da temperatura no tamanho e tipo de morfologia obtida para os materiais sintetizados (Li et al. 2015b), as sínteses como descritas anteriormente para os SrMoO_4 puro e dopados com 1 e 3 mol% de Nd^{3+} também foram realizadas a 100 °C por 2h (códigos: A01002, A11002, A31002 respectivamente), a 140 °C por 2h (códigos: A01402, A11402 e A31402 respectivamente) e a 140 °C por 6h (códigos: A01406, A11406 e A31406 respectivamente).

Também, para fins de comparação, foram sintetizados igualmente SrMoO_4 dopados com 1 e 3 mol% de íon Nd^{3+} sem a retirada proporcional do íon Sr^{2+} (códigos: SMO:Nd1 e SMO:Nd3 respectivamente). Logo foram utilizadas soluções contendo 5×10^{-5} mol (1%) e 15×10^{-5} mol (3%) de Nd_2O_3 para uma solução contendo 5×10^{-3} mol de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Li, et al. 2016; Xiong, et al. 2016), contudo as demais etapas da metodologia seguiu-se conforme já descrita anteriormente.

2.3 CARACTERIZAÇÕES

2.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de Difração de Raios X (DRX) foi utilizada para identificação e análise do comportamento das fases cristalinas obtidas para os materiais sintetizados. As análises foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) da Universidade

Federal do Piauí em um equipamento Shimadzu, modelo Lab XRD-6000, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), na faixa de 2θ , de 10-90° e taxa de varredura de 1° min⁻¹. Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) de nº 28025 (Egorov, et al. 1967). Valores referentes aos parâmetros de rede, bem como aos volumes das células unitárias, foram calculados pelo método de refinamento Rietveld.

2.3.2 Refinamento Rietveld

Para as amostras sintetizadas, os refinamentos foram executados por meio do programa REX versão 0.8 (Bortolotti, Lutterotti & Lonardelli, 2009). Os padrões difratométricos utilizados foram retirados do banco de dados de estruturas cristalinas inorgânicas (*Inorganic Crystal Structure Database - ICSD*). Foram ajustados parâmetros de célula, de rede, de posições atômicas e de volume utilizando a função pseudo-Voigt (Sanchez-Bajo & Cumbreira, 1997; Liu, et al. 2001).

A estrutura obtida após o refinamento foi simulada no programa *VESTA – Visualization for Electronic and Structural Analysis*, versão 3.2.1 (Momma e Izumi, 2014), com os parâmetros de rede (a, b, c, α , β e γ) e as posições atômicas (x, y e z) obtidas após o refinamento.

2.3.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman (Raman)

A espectroscopia de espalhamento Raman (Raman) foi utilizada para identificar as fases presentes, complementando os resultados obtidos com a Difração de Raios X, por ser mais sensível à mudanças estruturais. Os espectros foram obtidos no Laboratório de Física dos Materiais (FisMat) da UFPI em um espectrômetro Raman da marca Bruker, modelo

SENTERRA, com uma linha laser de 532 nm, com potência de saída de 10 mW, na faixa espectral de 1000-85 cm^{-1} .

2.3.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A identificação das unidades estruturais dos compostos foi feita pela técnica de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), com base nas frequências vibracionais e de estiramento específicas de cada molécula. O equipamento utilizado foi da marca Bruker, modelo Vertex 70, com varredura de 4000-400 cm^{-1} e 64 repetições, com partilha de KBr, no modo transmitância, situado no FisMat.

2.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-EC)

Para avaliação da morfologia e composição química qualitativa dos materiais sintetizados foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão de elétrons por Emissão de Campo (MEV-EC) em equipamento da marca FEI, modelo Quanta FEG 250, com feixe de elétrons de 10 kV, equipado com um sistema de microanálise por Energia Dispersiva de Raios X (EDS) da marca Ametek, modelo EDAX HX1001, do LIMAV.

2.3.6 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (FRX-DE)

A técnica analítica nuclear de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (*ED-XRF*) foi utilizada para avaliação semi-quantitativa da composição química das amostras, baseando-se nas medidas das intensidades dos picos de difração dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem cada amostra. As análises foram feitas no Laboratório

de Raios X da Universidade Federal do Ceará utilizando um espectrômetro da marca Rigaku, modelo ZSX Mini II, operando a 40 kV e 1,2 mA, empregando tubo de Pd.

2.3.7 Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Vis

Os espectros de Reflectância Difusa foram obtidos em um espectrofotômetro UV-Visível Shimadzu modelo UV-3600, situado na Universidade Estadual do Piauí (UESPI), com monitoramento no comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm. As amostras foram preparadas com pastilhas de sulfato de bário, empregadas como referência de reflexão total. A partir das medidas de reflectância difusa no UV-Vis foi possível obter os valores de *gap óptico* para os materiais sintetizados.

2.3.8 Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)

As medidas de fotoluminescência (FL) foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) na Universidade Federal de São Carlos, em temperatura ambiente utilizando um monocromador Monospec 27 da Thermal Jarrel Ash (USA) acoplado a uma fotomultiplacadora modelo R446 (Hamamatsu Photonics (Japan)). Um laser de criptônio (Coherent Innova 90 K (USA) ($\lambda = 350$ nm)) foi empregado como fonte de excitação mantendo sua máxima potência de saída em 500 mW.

2.3.9 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta Visível (UV-Vis)

O estudo do potencial de fotodegradação dos catalisadores foi feito no LIMAV por espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis em um aparelho Cary 60 da Agilent com varredura na faixa entre 200 e 800 nm.

2.4 FOTODEGRADAÇÃO DOS CORANTES AZUL DE REMAZOL E VIOLETA CRISTAL

Os ensaios de fotodegradação foram feitos no Laboratório de Física dos Materiais (FisMat).

O sistema fotocatalítico utilizado era composto por uma caixa fechada, equipada com uma lâmpada de mercúrio de 80W de potência (sem o bulbo) envolta por um tubo de quartzo que era mergulhada em uma solução aquosa de corante previamente diluída a uma concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ e $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para o Azul de Remazol e Violeta Cristal respectivamente, contendo cada uma 200 mg de catalisador. A solução final foi submetida à constante agitação durante todo o processo e borbulhada com oxigênio para facilitar as reações de oxi-redução do material e conseqüentemente a formação de elétrons/lacunas. A temperatura foi mantida em $25,0 \pm 1,0$ °C e as amostras foram coletadas com o auxílio de uma seringa nos intervalos de tempo de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 105, 120 min. Antes da solução ser submetida a irradiação, esta foi agitada no escuro durante 1h a fim de alcançar o equilíbrio adsorção/dessorção (Bi, et al. 2009; Zhu, et al. 2017; Wang, et al. 2017b).

Após serem coletadas, as amostras foram centrifugadas a 3600 rpm por um tempo de 3 minutos a fim de separar o catalisador da solução, sendo analisada a concentração da solução em suspensão por espectroscopia de absorção no ultravioleta visível (UV-Vis) nos

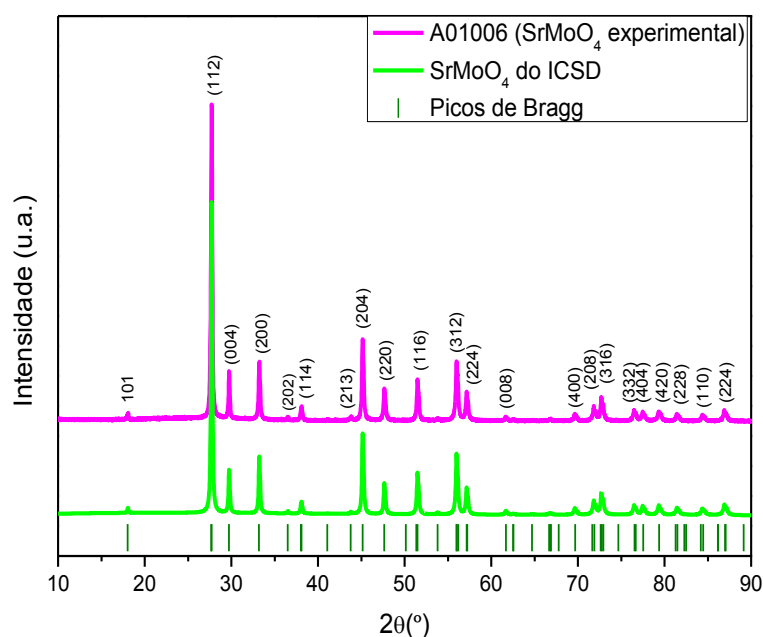
comprimentos de onda em torno de 591 e 580 nm, para os corantes Azul de Remazol e Violeta Cristal respectivamente, que permitiu um estudo do potencial de degradação de cada catalisador utilizado (Bi, et al. 2009; Zhu, et al. 2017; Wang, et al. 2017b).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A Figura 2 ilustra o difratograma de raios X dos cristais de molibdato de estrôncio puro obtido (A01006) em comparação ao SrMoO₄ de estrutura tetragonal do tipo scheelita e grupo espacial *I*4₁/a da ficha de nº 28025 (Egorov, et al. 1967). Como pode ser notado, todos os picos de difração do material puro foram perfeitamente indexados aos da ficha cristalográfica e nenhum outro pico adicional foi detectado indicando a obtenção de SrMoO₄ de fase pura. A presença de picos intensos e bem definidos caracteriza o material sintetizado como cristalino, ou seja, estruturalmente ordenado (Jia, et al. 2016; Adya, et al. 2016; Zhang, et al. 2016; Gonçalves, et al. 2015).

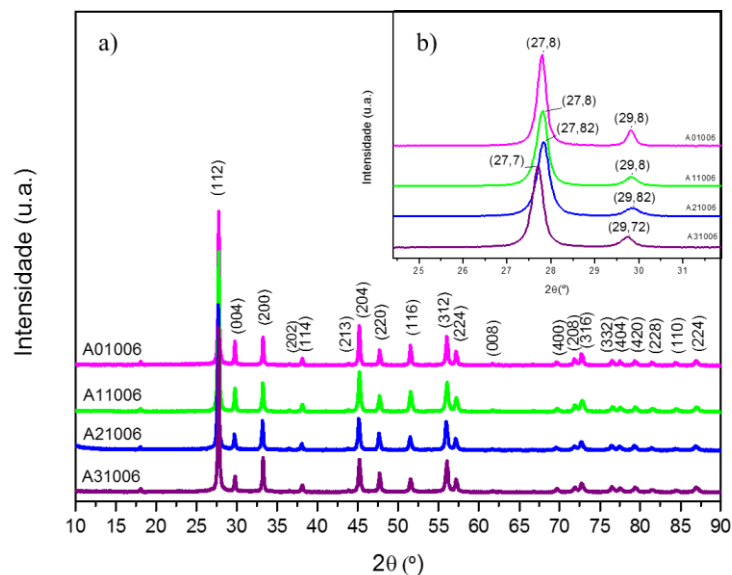
Figura 2 – Difratograma do A01006 e ICSD do SrMoO₄ de nº 28025



Fonte: Próprio autor (2017).

A Figura 3 (a) mostra os difratogramas de raios X dos cristais de SrMoO₄ dopados (A11006, A21006 e A31006) em comparação ao do puro. Há uma boa concordância entre todos os picos de difração, entretanto os picos de maior intensidade (112), bem como o localizado em (004), dos difratogramas dos cristais A11006, A21006 e A31006 apresentam um deslocamento discreto em relação aos respectivos picos de difração dos cristais A01006, o que pode ser melhor observado através da Figura 3 (b).

Figura 3 – Difratogramas de raios X dos cristais A01006, A11006, A21006 e A31006 (a) com ampliação dos picos de difração (112) e (004) (b)



Fonte: próprio autor (2017)

De acordo com a lei de Bragg ($\lambda = 2d \sin\theta$), é possível ocorrer deslocamentos nos ângulos 2θ quando há alteração nos parâmetros de rede das células unitárias, neste caso, atribui-se estes deslocamentos a diferença, ainda que pouca, entre os raios dos íons Nd³⁺ (1,08 Å) e Sr²⁺ (1,12Å). Tal fato indica, portanto, que os íons ativadores foram efetivamente adicionados na rede hospedeira (Jia, et al. 2016; Muralidharam, et al. 2016; Zhang, et al. 2016; Borba, et al. 2003).

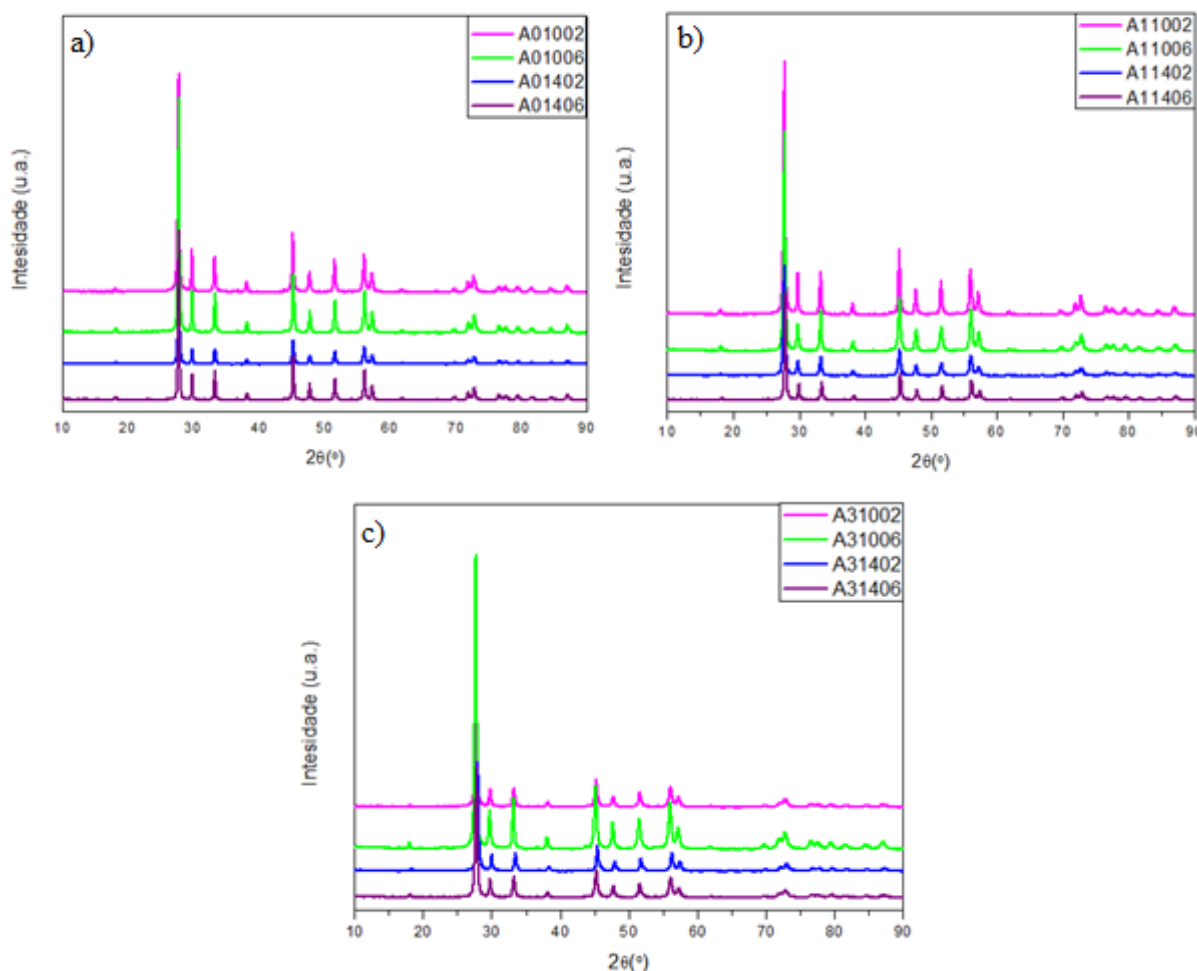
O difratograma do A21006 apresenta deslocamento para ângulos 2θ maiores ($27,82^\circ$), enquanto o do A31006, para ângulos 2θ menores ($27,7^\circ$). O primeiro caso é indicativo de que alguns íons Nd^{3+} estão substituindo os íons Sr^{2+} , causando, portanto, uma diminuição no volume da célula unitária, ao passo que o segundo caso sugere que os íons adicionados à rede hospedeira estão ocupando mais as posições intersticiais, provocando um aumento no volume da célula unitária (Jia, et al. 2016).

O difratograma do A11006 não apresentou deslocamento aparente dos picos, sugerindo que a quantidade de íon dopante adicionado (1 mol%) não representa percentual suficiente para causar distorções na rede hospedeira detectáveis por Difração de Raio X.

Outra característica presente em todos os difratogramas é a presença de picos de difração intensos e bem definidos, indicando que os produtos apresentam alta cristalinidade (Jia, et al. 2016; Zhang, et al. 2016).

A Figura 4 contém os difratogramas das amostras A01002, A01006, A01402, A01406, A11002, A11006, A11402, A11406, A31002, A31006, A31402, A31406 afim de comparar os efeitos das variações de temperaturas e dos tempos de síntese causados na cristalinidade dos materiais sintetizados.

Figura 4 – Difratoograma das amostras A01002, A01006, A01402 e A01406 (a); A11002, A11006, A11402 e A11406 (b) e A31002, A31006, A31402 e A31406 (c)

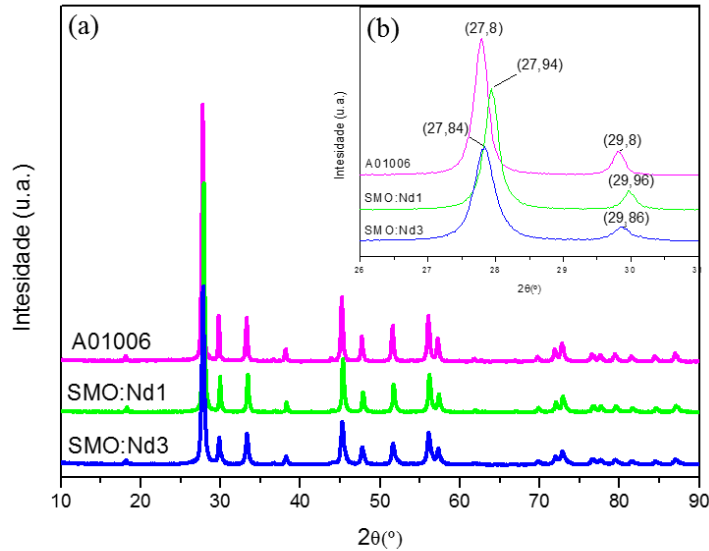


Fonte: próprio autor (2017).

Comparando-se os materiais sintetizados variando tempo e temperatura, todos os materiais mostraram ser cristalinos e de fase pura, uma vez que não foi observado a presença de novos picos de difração, mesmo para os materiais dopados, sugerindo que em todas as condições de sínteses estabelecidas neste trabalho é possível realizar a dopagem de forma eficiente.

Na Figura 5 (a) estão contidos os difratogramas dos materiais A01006, SMO:Nd1 e SMO:Nd3 que possibilitam observar a presença de picos de difração bem definidos, bem como a existência de uma boa concordância entre os perfis cristalográficos, sugerindo a obtenção de materiais de alta cristalinidades e em fase pura (Jia, et al. 2016; Zhang, et al. 2016).

Figura 5 – Difratoograma das amostras A01006, SMO:Nd1 e SMO:Nd3 (a) e ampliação com sobreposição dos picos de difração (112) e (004)

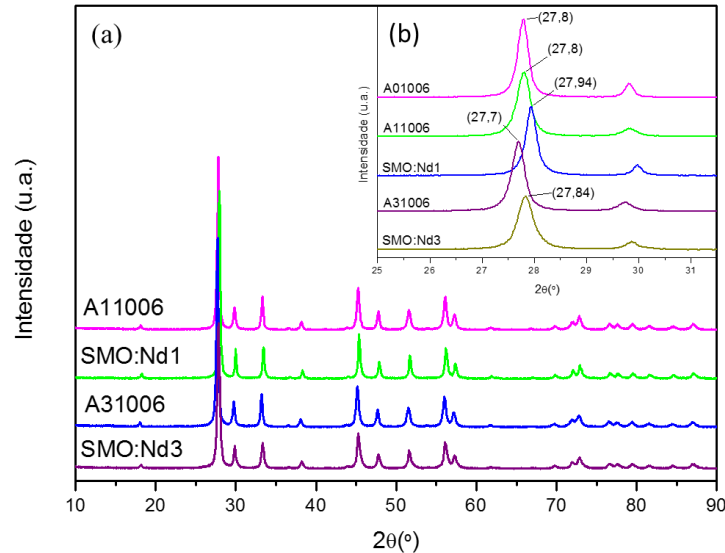


Fonte: próprio autor (2017).

No difratograma ampliado (Figura 5 (b)) observa-se um deslocamento para ângulos 2θ maiores tanto para o SMO:Nd1 quanto para o SMO:Nd3, sugerindo que nos dois casos houve uma substituição dos íons Sr^{2+} pelos íons Nd^{3+} , causando uma diminuição no volume da célula unitária. Entretanto este fato é mais acentuado no caso do SMO:Nd1, indicando que no SMO:Nd3 houve um maior número de íons Nd^{3+} ocupando também os interstícios da célula unitária, tornando o volume desta pouco maior do que o volume da célula unitária do SMO:Nd1 (Jia, et al. 2016; Muralidharam, et al. 2016).

A Figura 6 (a) mostra os difratogramas das amostras A11006, SMO:Nd1, A31006 e SMO:Nd3 afim de comparar os efeitos dos diferentes padrões de síntese testados (com e sem retirado proporcional dos íons Sr^{2+}). A Figura 6 (b) mostra os picos de difração (112) e (004) destes materiais ampliados e sobrepostos ao mesmos picos do difratograma do material puro (A01006).

Figura 6 – Difratoograma das amostras A11006, SMO:Nd1, A31006 e SMO:Nd3 (a) e ampliação com sobreposição dos picos de difração (112) e (004)



Fonte: próprio autor (2017).

Verifica-se a concordância entre os deslocamentos e intensidades dos picos de difração nos diferentes difratogramas indicando que o grau de cristalinidade e de organização da rede cristalina são semelhantes para os diferentes materiais obtidos. Através da ampliação dos picos (112) e (004), é possível concluir, em virtude dos deslocamentos causados nestes picos, que houve introdução dos íons Nd^{3+} na rede cristalina independente da retirada ou não do íon Sr^{2+} durante as sínteses.

3.2 REFINAMENTO RIETVELD

O refinamento Rietveld é um método desenvolvido por Hugo Rietveld (1969) para caracterização de materiais cristalinos, baseado no método matemático dos mínimos quadrados, com a função de minimização de resíduos, ajustando dados de varredura de um padrão de difração obtido com um padrão de difração estatisticamente calculado (Monecke, et al. 2001).

Após o refinamento é possível extrair informações sobre a estrutura cristalina do material, tais como: fases cristalográficas, dimensões da célula unitária, posições atômicas, orientação preferencial, dentre outras (Sakata e Cooper, 1979; Bish e Howard, 1988).

Para verificação da concordância do refinamento, deve-se examinar alguns indicadores de confiabilidade executados no método Rietveld, dentre eles: R_{wp} , R_{exp} e χ^2 (Jansen, Schäfer e Will, 1994).

O índice ponderado do refinamento em função dos pontos do perfil (R_{wp}) é descrito pela fórmula (Jansen, Schäfer e Will, 1994):

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2}{\sum_i w_i (y_i)^2}}$$

onde w_i é o peso atribuído a cada intensidade e y_i e y_{ic} são as intensidades observadas e calculadas no i -ésimo ponto, respectivamente.

O valor estatisticamente esperado para R_{wp} (R_{exp}) é estimado pela seguinte equação:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(n - m)}{\sum_i w_i (y_i)^2}}$$

com n sendo o número de intensidades medidas e m o número de parâmetros refinados.

O fator de precisão do ajuste (χ^2) é determinado por:

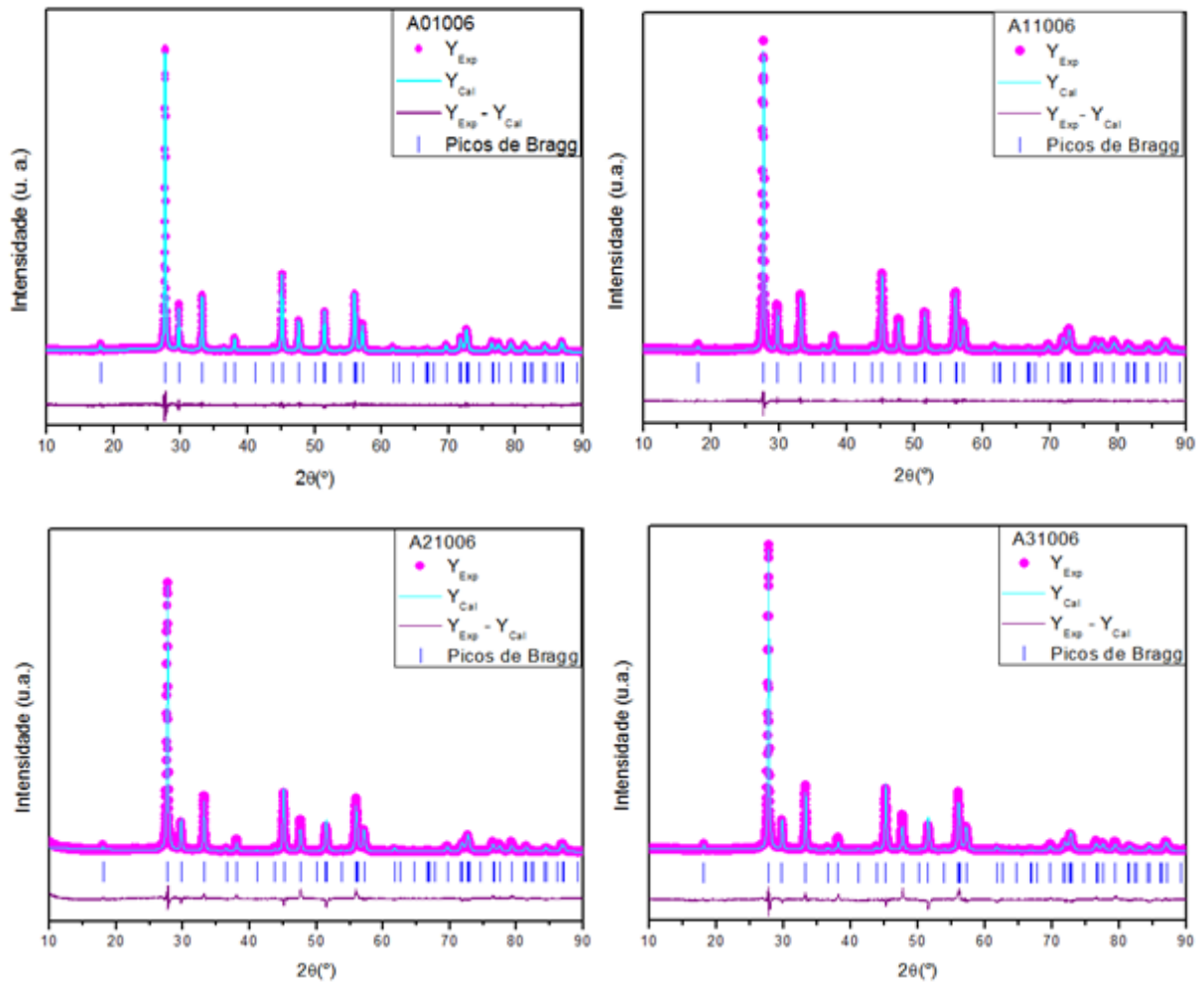
$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

Valores de χ^2 iguais a 1 indicam que o R_{wp} atingiu o máximo dos valores estatisticamente esperados (R_{exp}) para todos os parâmetros refinados (Jansen, Schäfer & Will, 1994).

Para que os resultados obtidos com o refinamento sejam considerados aceitáveis, o R_{wp} deve ter valor inferior a 8%, no caso de estrutura cúbica (simetria elevada com poucos picos de difração), entre 8 e 10%, no caso de estrutura tetragonal, ortorrômbica, romboédrica ou hexagonal (fase média complexa), e entre 10 e 15%, no caso de estrutura monoclinica ou triclinica (alta fase complexa). Além disso, valores de $\chi^2 < 2$ são indicativos de uma boa precisão dos resultados obtidos com o refinamento (Vieira, et al. 2013).

Na Figura 7 estão contidos os gráficos dos materiais A01006, A11006, A21006 e A31006 obtidos após refinamento pelo método Rietveld utilizando o ICSD de nº 28025 e na Tabela 1 estão reunidos os parâmetros de rede e de refinamento obtidos.

Figura 7 – Difratogramas após refinamento pelo método Rietveld das amostras A01006, A11006, A21006 e A31006.



Fonte: próprio autor (2017).

Os gráficos de refinamentos dos materiais A01006 e A11006 mostram que há uma boa correlação entre os padrões de difração observado e calculado, bem como entre as intensidades e as posições dos picos de Bragg, porém os gráficos de refinamento obtidos para A21006 e A31006 mostram uma pequena diferença entre os padrões, sugerindo que os difratogramas destes materiais não representam uma fase pura.

Tabela 1. Resultado dos parâmetros de rede e coeficientes de confiabilidade dos refinamentos obtidos pelo método de Rietveld para A01006, A11006, A21006 e A31006.

Materiais	Parâmetros de Rede			Parâmetros de refinamento		
	a = b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	R _{exp} (%)	R _{wp} (%)	χ ² (%)
A01006	5,3908	12,0124	349,09	7,15	10,18	1,42
A11006	5,3917	12,0139	349,25	7,35	9,37	1,28
A21006	5,3799	11,9854	346,90	7,21	9,92	1,38
A31006	5,3867	11,9968	348,11	7,05	9,27	1,31
ICSD	5,394	12,017	349,64			

Fonte: próprio autor (2016).

Como verificado na Tabela 1, os valores dos coeficientes de confiabilidade (R_{wp} , R_{exp} e χ^2) encontram-se dentro dos valores aceitáveis de um bom refinamento: R_{wp} entre 8 e 10% (para estrutura tetragonal) e valores de $\chi^2 < 2$ (Vieira, et al. 2013).

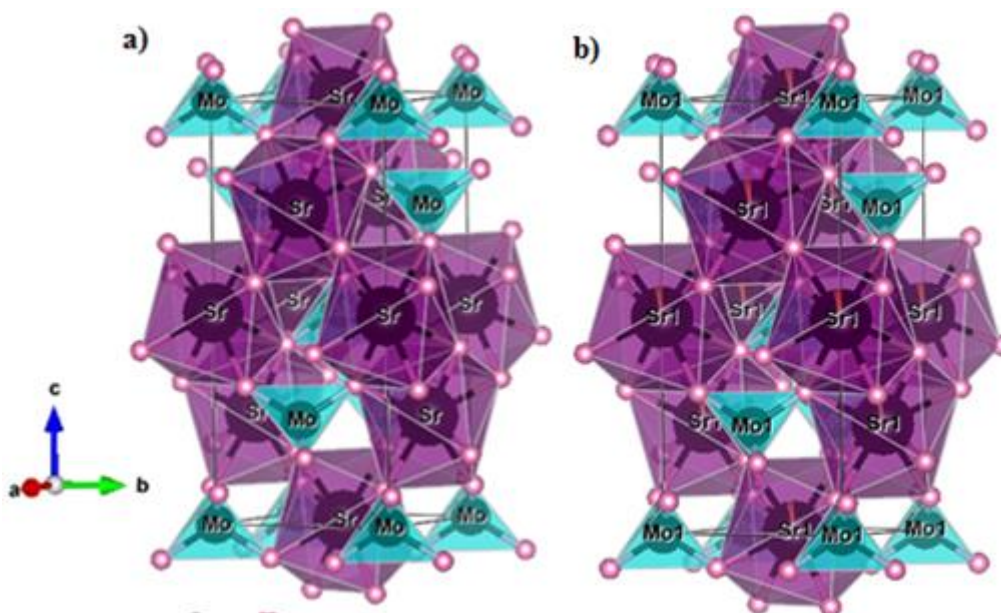
Por meio dos valores refinados dos parâmetros de rede ($a = b \neq c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) e do volume da célula unitária (V) é possível afirmar que todos os materiais sintetizados, com ou sem adição do íon Nd^{3+} , possuem uma estrutura tetragonal scheelita de grupo espacial $I4_1/a$ e, embora a quantidade de íon adicionado não tenha sido suficiente para causar o surgimento de novos picos de difração, uma variação, mesmo que discreta, nos parâmetros de rede e no volume da célula unitária, sugerem que houve alteração da rede cristalina, confirmando os resultados de DRX.

O aumento no volume da célula unitária do A11006 em relação ao volume da célula unitária do A01006, indica que os íons Nd^{3+} adicionados ocuparam predominantemente as posições intersticiais da rede hospedeira. A diminuição brusca no volume da célula unitária do A21006 sugere que a maioria dos íons Nd^{3+} (de raio menor) substituíram os íons Sr^{2+} (de raio maior). No caso do A31006, baseando-se nas discussões anteriores, observa-se a coexistência

dos dois fenômenos citados anteriormente. Tais resultados confirmam os observados por meio da Figura 3 (b).

Na Figura 8 estão representadas células unitárias de estrutura scheelita simuladas pelo programa VESTA, versão 3.2.1 (Momma e Izumi, 2014) com base nos parâmetros de rede (a , b , c , α , β e γ) e posições atômicas (x , y e z) dos produtos A01006 e A31006 obtidos após o refinamento.

Figura 8 – Representação das células unitárias do SrMoO₄ puro (A01006) (a) e dopado com 3 mol % de Nd³⁺ (A31006) (b)



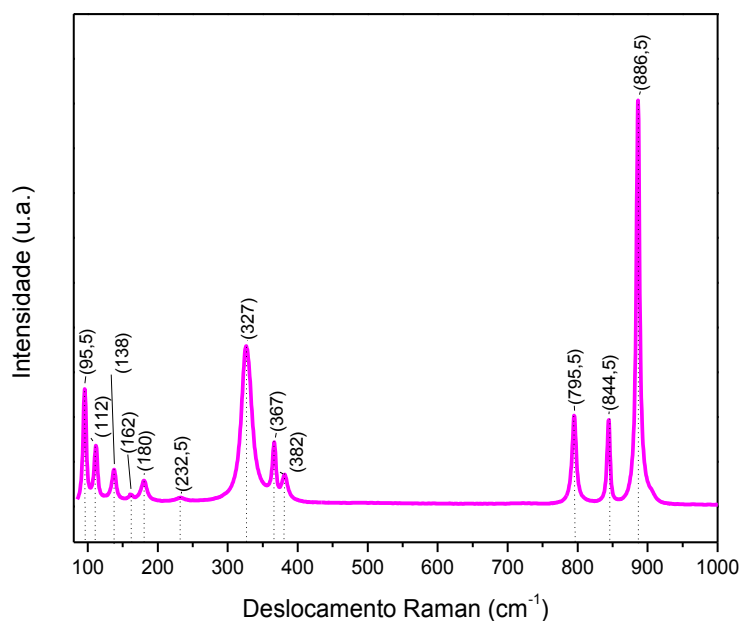
Fonte: próprio autor (2017).

Nestas células unitárias, os átomos de molibdênio (Mo) estão coordenados a quatro átomos de oxigênio (O) formando um cluster [MoO₄] tetraedral (4 faces, 4 vértices e 6 arestas: azul) e os átomos de Sr ou Nd estão coordenados a oito átomos de O formando o cluster [SrO₈] ou [NdO₈] deltaedral (12 faces, 8 vértices e 18 arestas: roxo, estando a parte laranja dos átomos de Sr representando a probabilidade de átomos de Nd estarem ocupando cada sítio).

3.3 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

A Figura 9 apresenta o espectro Raman do A01006 com identificação dos modos ativos.

Figura 9 – Espectro Raman do A01006



Fonte: próprio autor (2017)

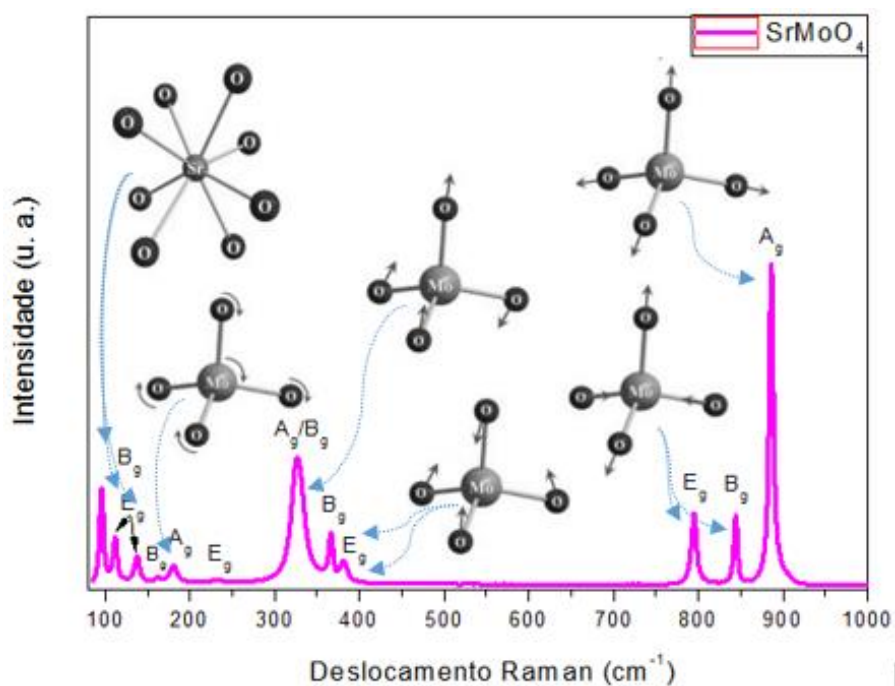
Foram identificados 13 modos vibracionais ativos, sendo 7 modos internos e 6 modos externos. O primeiro grupo é composto por vibrações de estiramento e modos de flexão (deformação angular) provenientes das ligações O-Mo-O dos cluster [MoO₄]. São três vibrações de estiramentos simétricos e assimétricos de alta frequência localizados em 886, 844,5 e 795 cm⁻¹, respectivamente; 2 modos de flexão simétricos situados em 381,5 e 366,5 cm⁻¹, respectivamente, e 2 modos de flexão assimétrica ambos localizados em 327,5 cm⁻¹ (Jena, et al. 2015; Oh, et al. 2012; Sczancoski, et al. 2008; Suda e Zverev, 2014).

Os 6 modos externos são compostos por 2 rotações livres centrados em 231 e 180,5 cm⁻¹, respectivamente, atribuídos as rotações livres das ligações O-Mo-O do cluster [MoO₄], e 4

translações em 161, 137, 111,5 e 95,5 cm^{-1} atribuídos aos movimentos livres das ligações O-Sr-O do cluster $[\text{SrO}_8]$ (Jena, et al. 2015; Oh, et al. 2012; Sczancoski, et al. 2008; Suda e Zverev, 2014). Os picos agudos bem definidos sugerem que o A01006 é altamente cristalino (Vali, 2011).

A Figura 10 apresenta uma representação esquemática dos modos vibracionais ativos citados anteriormente de acordo com cada deslocamento.

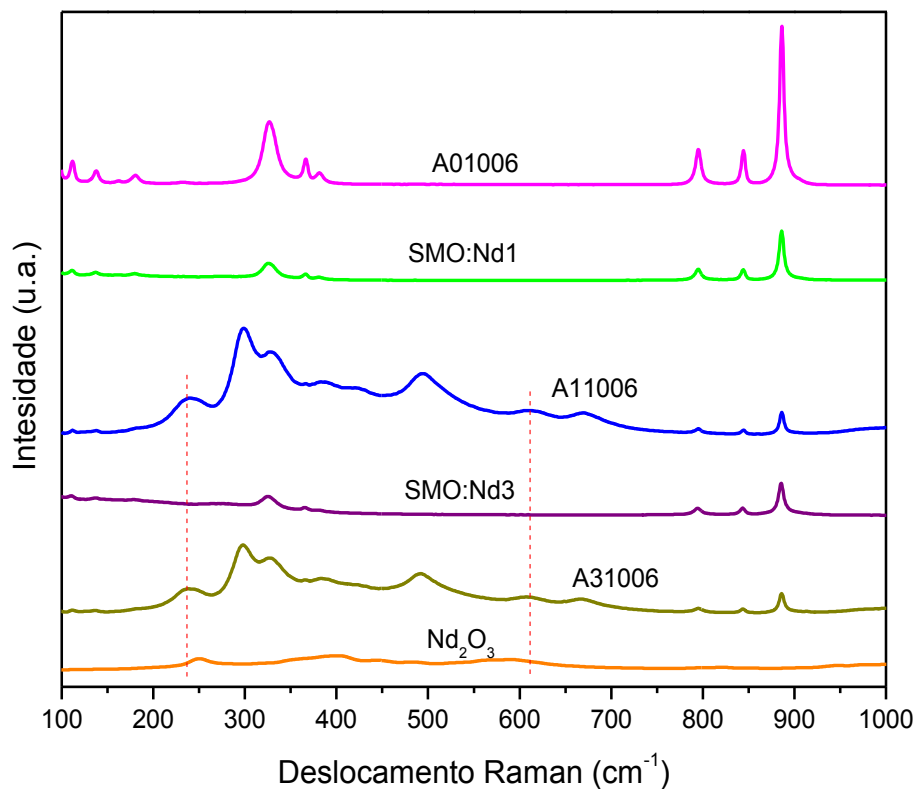
Figura 10 – Espectro Raman com representação esquemática dos modos vibracionais ativos do A01006



Fonte: adaptado de Sczancoski (2011, p. 79).

Na Figura 11 estão representados os espectros Raman dos A11006, SMO:Nd1, A31006 e SMO:Nd3 em comparação com os espectros Raman do A01006 e do Nd_2O_3 .

Figura 11 - Espectro Raman dos cristais A01006, SMO:Nd1, A11006, SMO:Nd3, A31006 e do Nd₂O₃



Fonte: próprio autor (2017).

Como pode ser observado por meio da Figura 11, os espectros Raman dos molibdatos dopados apresentam perfil semelhante ao do A01006, porém com picos de intensidade reduzida, sugerindo uma diminuição da cristalinidade destes materiais e que a adição do íon dopante na rede hospedeira tenha ocorrido de forma efetiva, provocando distorções na mesma (Pereira, et al. 2008).

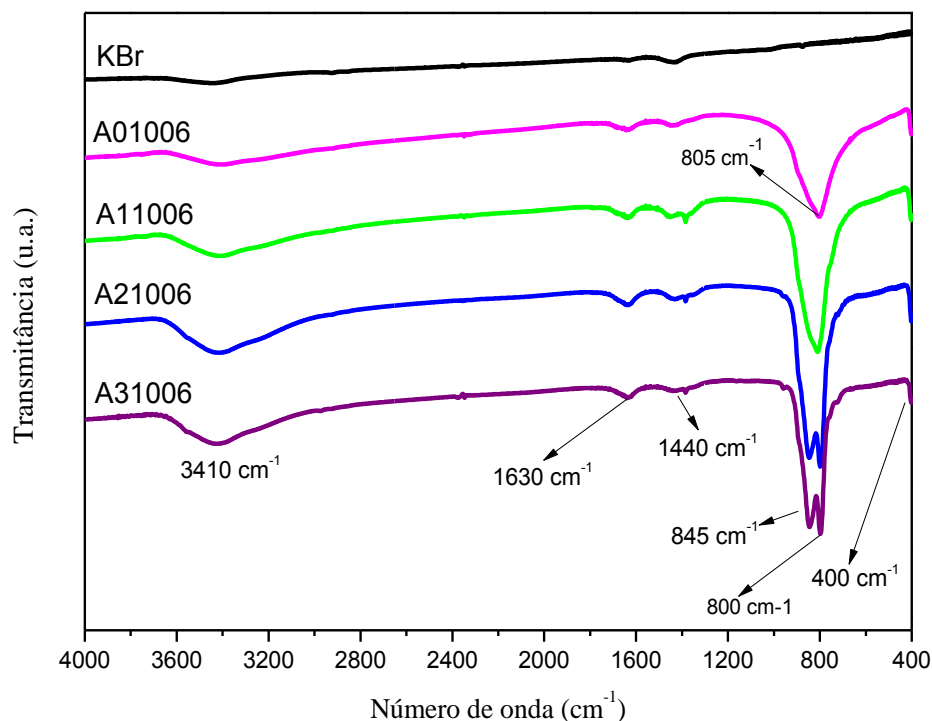
Em destaque estão os espectros Raman dos A11006 e A31006 que apresentam picos mais alargados e deslocados que os picos dos demais espectros, indicando uma distorção maior da rede cristalina destes materiais (Lim, 2013a; Lim, 2013b). Também foi observado nestes espectros a presença de uma banda larga entre 450 e 550 cm⁻¹ que pode ser atribuído aos oxigênios octaédricos ligados ao íon Nd no cluster [NdO₈] (Rocha et al. 2013) e duas novas

bandas em torno de 250 e 610 cm^{-1} característico de Nd_3O_2 indicando a presença deste composto (segunda fase) também na rede cristalina do SrMoO_4 . Em contraste, tais bandas não foram observadas nos espectros dos SMO:Nd1 e SMO:Nd3 , sugerindo que para estes materiais houve formação de fase pura.

3.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Dos 8 modos vibracionais de estiramento e flexão esperados nos espectros de infravermelho (IR) dos SrMoO_4 puro e dopados (A01006, A11006, A21006 e A31006) representados na Figura 12, somente 4 modos foram visualizados, todos relacionadas aos clusters $[\text{MoO}_4]$ tetraedrais.

Figura 12 – Espectro de Infravermelho do materiais A01006, A11006, A21006 e A31006



Fonte: próprio autor (2017)

As bandas de absorção largas e intensas localizadas em torno de 800 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico das ligações O–Mo–O do tetraedro $[\text{MoO}_4]$, enquanto a banda adicional próximo a 400 cm^{-1} (pouco visível no presente espectro devido aos limites impostos pelo alcance espectral: $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) sugere se referir aos modos de flexão simétricos correspondentes às mesmas ligações (Shivakumara & Saraf, 2015; Wu, et al. 2015; Ghaed-Amini, Bazarganipour & Salavati-Niasari, 2015; Du, et al. 2012; Yang, et al. 2012; Mao, et al. 2010).

Vibrações características das ligações Nd–O também podem ocorrer na região de 400 cm^{-1} . Assim como podem ocorrer picos característicos nas regiões entre 850 e 1200 cm^{-1} . Desta forma atribui-se a divisão da banda situada em 800 cm^{-1} e conseqüente surgimento de uma nova banda em 845 cm^{-1} à presença do íon Nd^{3+} na rede hospedeira, tendo sua intensidade aumentada

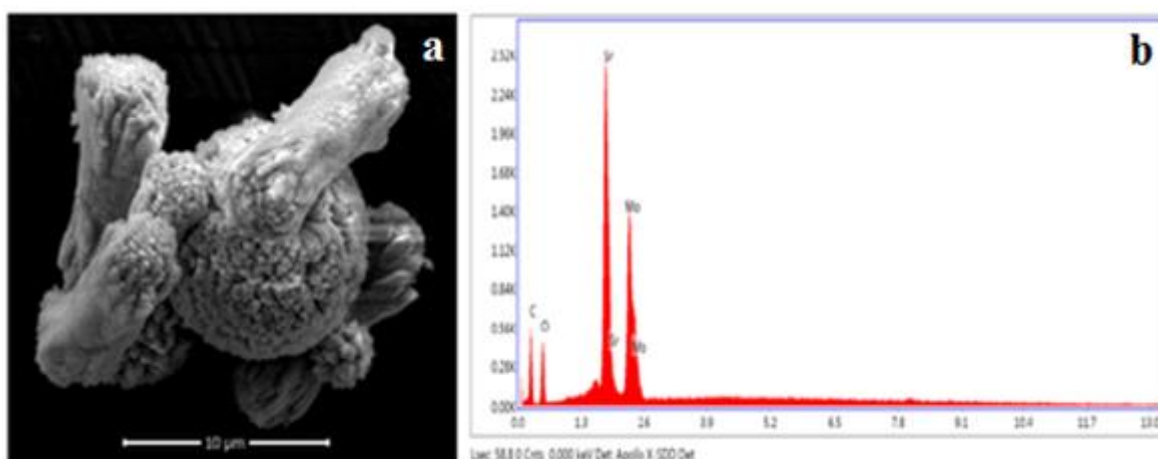
a medida que se aumentou a quantidade do íon dopante (Moreno, et al. 2017; Mortazavi-Derazkola, S., Zinatloo-Ajabshir, S. & Salavati-Niasari, M., 2015; Yuvakkumar, R. & Hong, S.I, 2015).

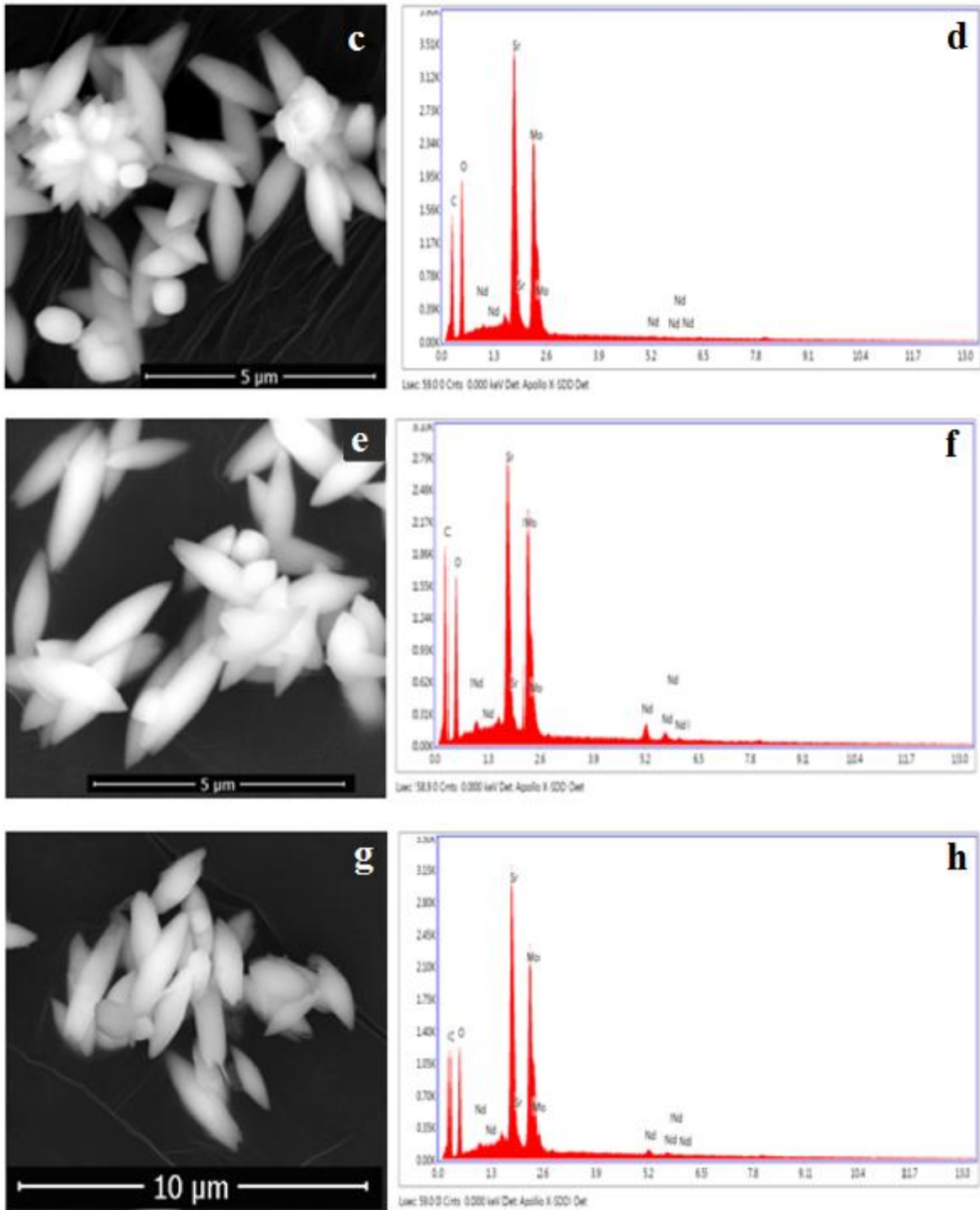
As bandas mais largas localizadas em torno de 3410 cm^{-1} foram associadas aos modos de estiramento das ligações O–H e as localizadas em 1633 e 1440 cm^{-1} associadas as flexões das ligações H–O–H das moléculas de água absorvidas do meio (Shivakumara & Saraf, 2015; Wu, et al. 2015; Ghaed-Amini, Bazarganipour & Salavati-Niasari, 2015; Du, et al. 2012; Yang, et al. 2012; Mao, et al. 2010).

3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM CANHÃO DE ELÉTRONS POR EMISSÃO DE CAMPO (MEV-EC)

Na Figura 13 estão reunidas as imagens de MEV e os espectros de EDS obtidos para A01006, A11006, A21006 e A31006.

Figura 13 – Imagens de MEV (*a, c, e e g*) e espectros de EDS (*b, d, f e h*) obtidos para A01006, A11006, A21006 e A31006 respectivamente.





Fonte: próprio autor (2017).

As imagens de MEV para A01006 (Figura 13 a) revelam que os cristais de molibdatos puro apresentam morfologia tipo halter com cerca de 10 μm de comprimento e 3 μm de largura. Tais microestruturas também parecem apresentar uma superfície bastante áspera constituída por partículas pequenas de tamanhos nanométricos. Morfologias semelhantes foram obtidas por

Li et al. (2014); Li et al. (2015) e Bai, Bai e Mo (2015) para SrMoO₄ sintetizado por diferentes métodos. Outros cristais com morfologia esférica também foram encontrados, sugerindo o seu aparecimento após desenvolvimento dos halteres.

Os materiais dopados A11006, A21006 e A31006 (Figuras 13 *c*, *e*, e *g* respectivamente) apresentam morfologia do tipo fuso com 2 μm de comprimento e 0,5 μm de largura aproximadamente. Zhang et al. (2016) e Ren et al. (2014) também obtiveram cristais com morfologia semelhante para SrMoO₄ dopado com Eu³⁺.

A obtenção de morfologias diferentes entre os SrMoO₄ puro e dopados sob as mesmas condições de síntese supõe a comprovação do processo de dopagem.

Em todos os espectros de EDS (Figuras 13 *b*, *d*, *f* e *h*) foram identificados os elementos Sr, Mo e O, além do Nd, no caso dos materiais dopados, comprovando sua adição na rede cristalina dos elementos. O elemento C proveniente da fita de carbono utilizada para fixação da amostra no porta amostra de alumínio também foi identificado.

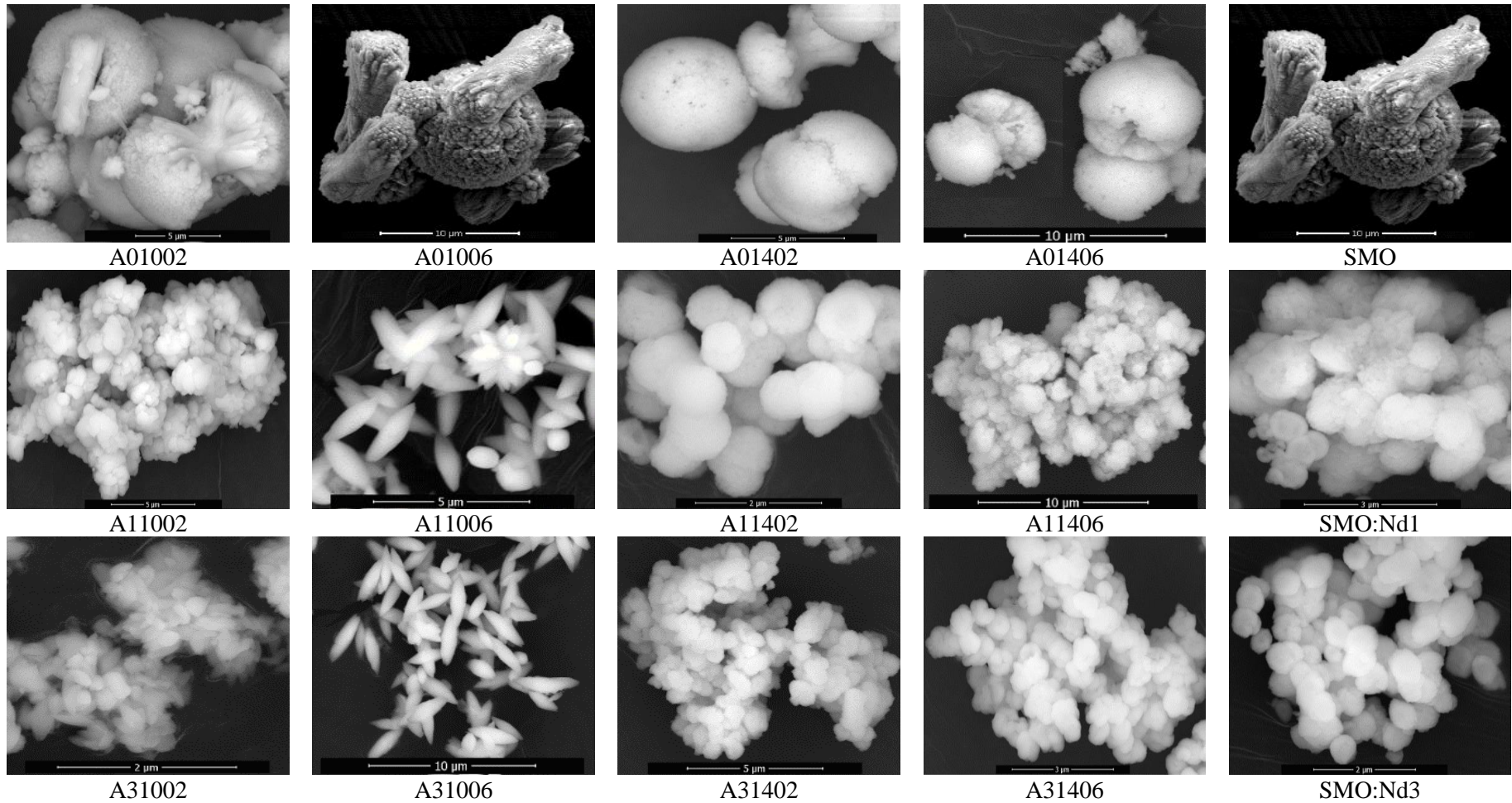
Alguns cristais com morfologia do tipo flor, cujas “pétalas” assemelham-se a fusos, também foram encontrados para os materiais dopados, sugerindo que os fusos têm origem das morfologias tipo flor, através de um fenômeno de “separação de pétalas” (Sczancoski, 2011).

A Figura 14 reuni as imagens de MEV obtidas para A01002, A11002, A31002, A01006, A11006, A31006, A01402, A11402, A31402, A01406, A11406, A31406, SMO:Nd1 e SMO:Nd3 a fim de comparar os efeitos do tempo e da temperatura na morfologia dos materiais puro e dopados sintetizados, bem como o efeito da retirada ou não do íon Sr²⁺ durante o procedimento de dopagem.

Por meio da mesma é possível observar, no tocante aos materiais puros (A01002, A01006, A01402 e A01406), a presença de morfologias do tipo halteres e esferas independente do tempo e da temperatura, sendo possível notar uma tendência das morfologias do tipo halteres em evoluir para morfologias esféricas.

Observa-se também a presença de morfologias do tipo flores somente para os materiais sintetizados a 100 °C (A01002 e A01006), sugerindo que esta temperatura seja insuficiente para obtenção de morfologias mais uniformes. A esta temperatura as estruturas apresentam-se com cerca de 10 µm de comprimento, no caso dos halteres, ou de diâmetro, no caso das esferas. Já a 140 °C (A01402 e A01406) os halteres e as esferas tem o seu comprimento ou diâmetro reduzido pela metade. Neste caso, observa-se que a temperatura de síntese influenciou no tamanho das partículas.

Figura 14 – Imagens de MEV obtidas para os materiais A01002, A11002, A31002, A01006, A11006, A31006, A01402, A11402, A31402, A01406, A11406, A31406, SMO:Nd1 e SMO:Nd3



Fonte: próprio autor (2017).

No tocante aos materiais dopados, a 100 °C por 2h (A11002 e A31002), o material com 1 mol% do íon dopante (A11002) não apresentou morfologia definida, diferentemente do material com 3 mol% (A31002), que assumiu uma morfologia do tipo fuso, encontrada também para os materiais dopados sintetizados a 100 °C por 6h (A11006 e A31006). Contudo, o material A31002 apresentou um tamanho inferior, cerca de 500 nm de comprimento, em relação aos materiais A11006 e A31006 que apresentou cerca de 2 µm de comprimento. Desta forma, a definição da morfologia foi influenciada pela quantidade de íon dopante e pelo tempo de síntese, no qual também influenciou no tamanho das partículas obtidas.

Vale apontar que dentre os materiais A11006 e A31006, somente para o A11006, também surgiram morfologias do tipo flores, em meio as morfologias predominantemente do tipo fuso, ou seja, a quantidade de íon dopante também influencia na uniformidade das morfologias obtidas.

A 140 °C os materiais dopados (A11402, A31402, A11406 e A31406) apresentaram morfologias esféricas, mostrando-se bem definidas quando a síntese foi desenvolvida por um maior espaço de tempo (6 h) com uma maior quantidade de íon dopante (3 mol%), semelhante ao ocorrido nas sínteses a 100 °C. Niu et al. (2011) e Sun et al. (2016) obtiveram morfologia semelhante para SrMoO₄ dopado com íons európio e codopados com íons itérbio e érbio respectivamente.

Comparando os materiais sintetizados com retirada em quantidades molares do íon Sr²⁺ (A11006 e A31006), àquelas somente com adição direta do íon Nd³⁺ (SMO:Nd1 e SMO:Nd3), porém com as mesmas condições de síntese (100 °C por 6h), observou-se também uma tendência em formar morfologias esféricas, bem definidas para os materiais com quantidade maiores do íon dopante. Neste caso, mais uma vez a quantidade de íon dopante mostrou-se influenciador da definição do tipo de morfologia obtida, bem como o balanceamento dos íons da rede hospedeira.

Deste modo conclui-se que a quantidade de íon dopante influencia na definição e uniformidade das morfologias, enquanto a temperatura e o balanço dos íons na rede hospedeira influenciam no tipo de morfologia obtida.

3.6 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

As análises de FRX, cujos resultados de quantificação dos elementos químicos estão contidos na Tabela 2, confirmaram a presença dos elementos estrôncio (Sr), molibdênio (Mo) e neodímio (Nd) nos respectivos materiais A01006, A11006, A21006 e A31006 que também foram identificados por EDS.

Tabela 2. Quantificação dos elementos químicos presentes nos materiais A01006, A11006, A21006 e A31006.

Elementos	A01006	A11006	A21006	A31006
Mo	53,76	53,26	49,73	51,11
Sr	45,70	44,65	45,73	42,56
Nd	–	1,82	3,25	5,50
Impurezas	0,54	0,27	1,30	0,85

Fonte: próprio autor (2017).

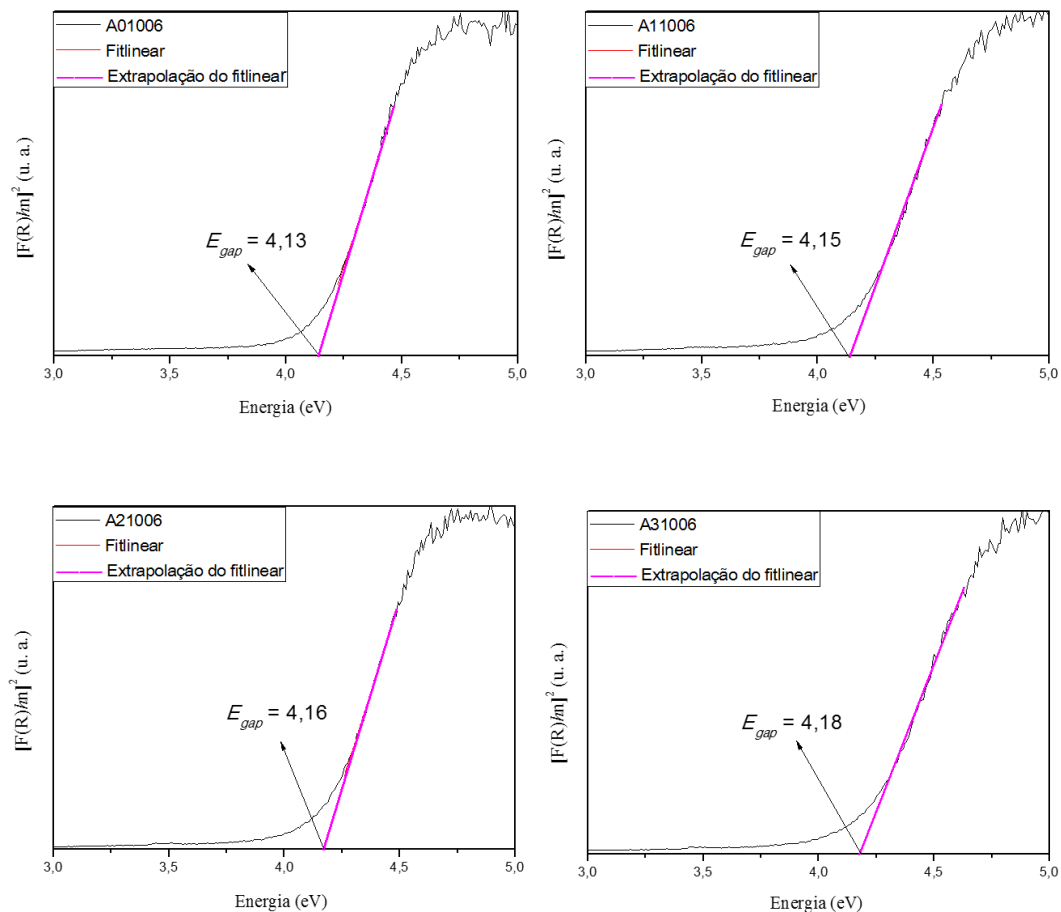
3.7 CÁLCULO DAS ENERGIA DE *BAND GAP*

Os valores das energias de *band gap* (E_{gap}) dos materiais sintetizados foram obtidos partindo dos resultados de reflectância difusa no UV-Vis tratados utilizando a equação de Kubelka-Munk (Eq. 5):

$$[F(R_{\infty})hv]^2 = C_2(hv - E_g) \quad (5)$$

onde $F(R_\infty)$ é a função de Kubelka-Munk ou a reflectância absoluta da amostra, $h\nu$ a energia do fóton e C_2 a constante de proporcionalidade. Encontrando os valores de $F(R_\infty)$ da equação e plotando o gráfico de $[F(R_\infty)h\nu]^2$ versus $h\nu$ é possível determinar o E_{gap} dos materiais pela interseção entre o fitlinear (extrapolação) e o eixo de energia (Morales, Mora & Pal, 2007), conforme demonstrado nos gráficos da Figura 15 para A01006, A11006, A21006 e A31006.

Figura 15 – Gráfico da relação entre $[F(R_\infty)h\nu]^2$ por $h\nu$ e energia de *band gap* (E_{gap}) calculada através da equação de Kubelka-Munk



Fonte: próprio autor (2017).

O *Band gap* é definido como a região compreendida entre a banda de valência e a banda de condução de um semiconductor (nos condutores as bandas se sobrepõem: *band gap* = 0) e a

energia necessária para excitar um elétron que se encontra na banda de valência para a banda de condução, com geração concomitante de lacunas (h^+) na banda de valência, é chamada de energia de *band gap* (E_{gap}) (Chatterjee & Dasgupta, 2005).

SrMoO₄ puro (A01006) apresentou um E_{gap} de 4,13 eV, inferior aos valores de energia encontrados por Wang et al. (2017), Muralidharan et al. (2016) e Bi et al. (2009) de 4,32; 4,36 e 4,4 eV respectivamente.

Os materiais dopados (A11006, A21006 e A31006) tiveram seus valores de E_{gap} aumentados a medida que se aumentou a quantidade de íon dopante sendo estes 4,15; 4,16 e 4,18 eV respectivamente.

O E_{gap} é controlada pelo grau de desorganização da rede cristalina: quanto maior o grau de desordem, menor o E_{gap} , isso porque tais desorganizações causam distorções dos clusters que compõem a rede favorecendo a formação de níveis de energia intermediários entre a banda de valência e a de condução, causando uma diminuição da energia necessária para a formação dos pares elétrons/lacuna (e^-/h^+). O tamanho dos cristais e a morfologia superficial dos materiais também são fatores que influenciam nos valores de E_{gap} (Cavalcante, et al. 2012; Muralidharan, et al. 2016).

Desta forma, era de se esperar que o E_{gap} do A31006 fosse menor que as dos demais cristais sintetizados, uma vez que há uma maior porcentagem de íons hospedeiros na sua rede cristalina, o que ocasionaria uma maior distorção da mesma. Além disso, os materiais dopados apresentaram uma redução no tamanho dos cristais. Porém o que se observou foi um aumento do E_{gap} dos cristais a medida que se aumentou a concentração de íons Nd³⁺ adicionados.

Conforme já sugerido anteriormente, de forma geral os íons Nd³⁺ (de raio menor) em sua maioria substituíram os íons Sr²⁺ (de raio maior) causando uma diminuição no tamanho das células unitárias e conseqüentemente um encolhimento da rede (devido a diminuição da distância das ligações), dificultando a formação de níveis de energia intermediários,

ocasionando assim um aumento dos E_{gap} à medida que se aumentou a quantidade do íon dopante (Du e Yu, 2015; Wang, et al. 2017).

Somando-se a isto a presença de cristais de Nd_2O_3 , cujo valor do E_{gap} é cerca de 4,54 eV (Moreno, et al. 2017), no interior da célula unitária do SrMoO_4 pode ter contribuído para o aumento do valor do E_{gap} da mesma, sendo esta influência consequentemente mais pronunciada no A31006.

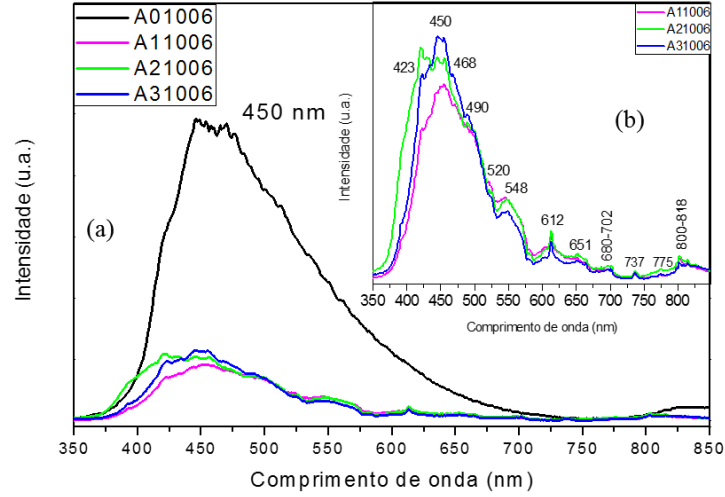
Shivakumara & Safar (2015) também observaram um aumento do E_{gap} de SrMoO_4 ao dopar com európio (de 3,85 para 4,17 eV) sugerindo ser pela influência dos cluster $[\text{EuO}_8]$ na estrutura eletrônica do material hospedeiro, comprovando a inserção do íon dopante na rede cristalina.

3.8 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA (FL)

Em geral a emissão de fotoluminescência é considerada uma ferramenta poderosa para obter informações sobre a estrutura eletrônica e o grau de organização estrutural a médio alcance dos materiais. Geralmente sua eficiência está fortemente associada ao processo de síntese, forma, tamanho das partículas e natureza cristalina. Além disso esta propriedade óptica é sensível à presença de níveis de energia dentro do intervalo de *banda gap* (Ansari, Alam & Parchur, 2014; Muralidharan, et al. 2016; Zhu, et al. 2017).

A Figura 16 (a) mostra os espectros de fotoluminescência de A01006, A11006, A21006 e A31006 excitados a 350 nm, estando os espectros dos materiais dopados também reunidos e ampliados na Figura 16 (b).

Figura 16 – Espectros de fotoluminescência dos materiais A01006, A11006, A21006 e A31006 (a) e espectros ampliados (b)



Fonte: próprio autor (2017).

As quatro amostras exibiram forte banda de emissão larga entre 365 e 740 nm que cobre grande parte do espectro eletromagnético visível com uma emissão máxima situada em torno de 450 nm (emissão azul) atribuída as transições ${}^3T_1, {}^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$ dos clusters tetraedrais de $[\text{MoO}_4]$, sendo que nos espectros de FL dos materiais dopados houve um deslocamento do máximo de emissão associado as mudanças nos níveis de organização estrutural, bem como surgiram alguns picos fracos e agudos em toda a extensão do espectro de emissão que são conferidas as transições $4f^n - 4f^n$ do íon Nd^{3+} (Terebilenko, et al. 2016; Sczancoski, et al. 2008; Zhu, et al. 2017).

Esta faixa de emissão larga é típico de processos multifóton e multinível, ou seja, um sistema em que o relaxamento ocorre por vários caminhos que envolvem a participação de vários estados de energia dentro da faixa de *band gap* do material (Ansari, Alam & Parchur, 2014).

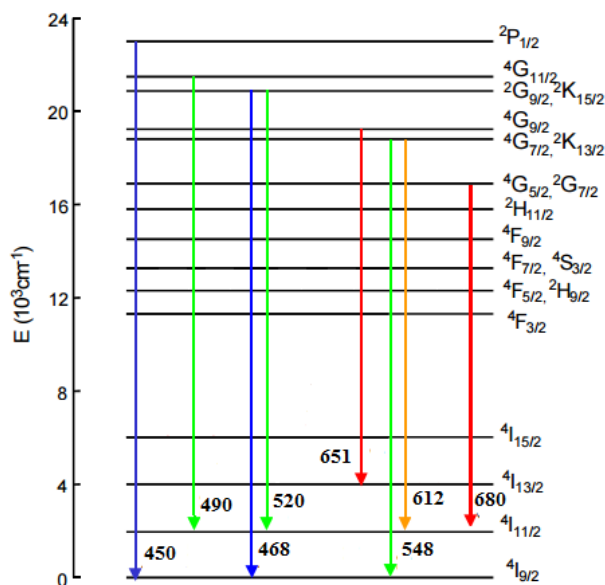
As emissões fotoluminescentes dos materiais podem estar ligadas a fatores como: distorções nos clusters tetraedrais $[\text{MoO}_4]$ causado pelas diferenças nos ângulos de ligação O-

Mo-O, tamanho das partículas, grau de cristalinidade, morfologia e defeitos superficiais. Neste caso, estes fatores promovem a formação de centros de emissão de luz visível responsável pelas propriedades fotoluminescentes destes materiais (Ansari, Alam & Parchur, 2014; Zimin, et al. 2016).

As emissões descritas a seguir são atribuídas as transições características do íons Nd^{3+} . As emissão de divisão múltiplas localizadas em torno de 800-818 nm (região de emissão do infravermelho próximo) correspondem as transições ${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ (Sulku, Mahata & Kumar, 2017; Ansari, Alam & Parchur, 2014). As emissões em torno de 775, 702-680, 651, 612, 548, 520 e 490 nm (regiões vermelha, laranja e verde) são atribuídas as transições ${}^4\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{G}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$; ${}^4\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^2\text{G}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ e ${}^4\text{G}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ respectivamente (Sulku, Mahata & Kumar, 2017; Bolundut, et al. 2017; Moreno, et al. 2017; Marikani, et al. 2016; Mhareb, et al. 2014; Som & Karmakar, 2009; Balda & Fernandez, 2006). As emissões em 468, 450 e 423 nm (região azul) correspondem as transições ${}^2\text{G}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^2\text{P}_{1/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ e ${}^4\text{D}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ respectivamente (Moreno, et al. 2017; Ramakrishna, Pammi e Samatha, 2013; Balda & Fernandez, 2006).

A Figura 17 mostra o diagrama de níveis de energia do íon Nd^{3+} com algumas emissões no espectro visível destacadas.

Figura 17 – Diagrama dos níveis de energia do Nd³⁺ com algumas das emissões destacadas



Fonte: Balda & Fernandez (2006) modificado

Acredita-se que as emissões na região do infravermelho-próximo é devido aos defeitos de emissão originados dos defeitos estruturais causados pelas impurezas, resultando no deslocamento das ligações Mo-O e Nd-O, em virtude do raio menor do íon Nd³⁺ (Marikani, et al. 2016).

O fato das intensidades fotoluminescentes dos materiais dopados serem menores que a do material puro, corroboram com os valores elevados de E_{gap} obtidos, comprovando a ausência de níveis de energia intermediário entre as bandas de valência e as de condução. Segundo Cavalcante et al. (2012), que observaram comportamento semelhante ao sintetizar tungstato de bário (BaWO₄) dopado com praseodímio, isto também pode ser justificado pela formação de vacância de estrôncio (V_{Sr}'') e complexas vacâncias de oxigênio que podem ser neutra (V_O^x), isoladamente ionizadas (V_O^\bullet) e duplamente ionizadas ($V_O^{\bullet\bullet}$), que atuam como defeitos de rede.

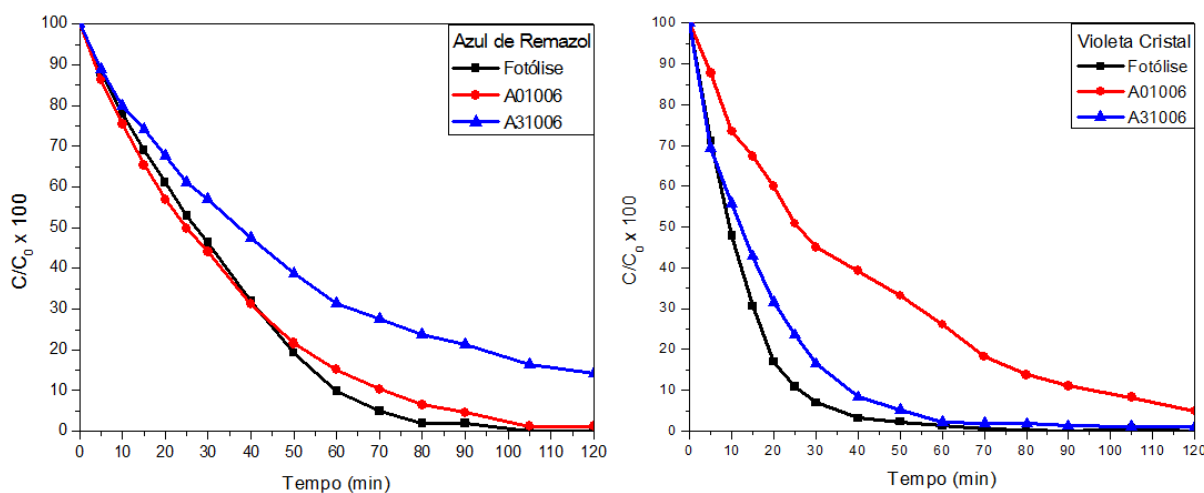
Muralidharan et al. (2016) também constataram uma diminuição na fotoluminescência de SrMoO₄ após dopagem com íons cromo, segundo estes autores, devido à redução da formação dos clusters de [MoO₄], à diminuição da organização cristalina da rede hospedeira,

ao deslocamento de íons oxigênicos para regiões intersticiais da rede e consequente formação de vacâncias de oxigênicos e/ou ocupação do íon dopante nos centros de emissão do SrMoO₄.

3.9 FOTOCATÁLISE

Na Figura 18 estão dispostos a evolução dos ensaios fotocatalíticos realizados com os corantes Azul de Remazol (AR) e Violeta Cristal (VC) na presença dos matérias A01006 e A31006. A fotólise dos corantes (fotodegradação com ausência do catalisador) também foi realizada para efeito de comparação.

Figura 18 – Taxa de degradação dos corantes azul de remazol e violeta cristal



Fonte: próprio autor (2017).

Durante a fotólise, 100% dos corantes AR e VC foram degradados em 100 e 70 min de exposição a luz UV-Vis respectivamente. Durante a fotocatalise, o A01006 e o A31006 degradaram, respectivamente, cerca de 99 e 86% do corante AR e 95 e 99% do corante VC em 120 min. Vale ressaltar que foi necessário um menor intervalo de tempo para que tanto a fotólise

quanto a fotocátalise degradassem em quase 100% o corante VC em comparação ao corante AR.

Desta forma, observa-se que a fotólise apresentou melhor desempenho na fotodegradação dos corantes do que a fotocátalise, sendo a fotocátalise do corante AR melhor desempenhada pelo material puro, ao contrário do que ocorreu com o corante VC que apresentou melhores resultados fotocatalíticos quando o ensaio foi realizado com o material dopado, conforme dados da Figura 18.

Um bom fotocatalisador deve possuir um intervalo entre as bandas de valência e de condução adequado para permitir a geração de pares elétron/lacuna (e^-/h^+) (intervalos muito elevados, encontrados em materiais isolantes, impossibilitam a formação destes pares). Desde que a separação de cargas seja eficiente, as vacâncias ou lacunas podem reagir com a H_2O do meio gerando radicais hidroxila ($\bullet OH$) de alto poder oxidante e os elétrons na banda de condução podem reduzir o O_2 adsorvido gerando radicais superóxidos ($O_2^{\bullet -}$), que reduzem a probabilidade de haver recombinação do par elétron-vacância, além de poder reagir com o cátion H^+ livre formando o radical hidroperóxido ($HOO\bullet$) ou também hidroxilas (Wang, et al. 2017; Zhu, et al. 2017; Bi, et al. 2009; Garcia & Takashima, 2003).

Diante da discussão anterior e tendo em vista que a atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados apresentou desempenho inferior a fotólise dos corantes, conclui-se que os E_{gap} dos materiais mostraram-se muito elevados, sugerindo haver um amplo intervalo entre as bandas de valência e de condução destes materiais, que dificultaram a geração dos pares e^-/h^+ e, conseqüentemente, dos radicais livres necessários para o processo de fotodegração.

Em relação ao desempenho do A31006 ter se mostrado superior ao do A01006 considerando-se a fotodegradação do corante VC, sendo observado o inverso para o corante AR, é possível que radicais superóxidos ($O_2^{\bullet -}$), assim como outros radicais aniônicos que possam estar presentes, tenham sido formados em maior quantidade pelo A31006 do que pelo

A01006, causando um fenômeno de repulsão eletrostática entre estes radicais e as moléculas do corante também aniônico AR (dificultando assim sua fotodegradação com auxílio do A31006) e um fenômeno de atração eletrostática entre estes radicais e as moléculas do corante catiônico VC (facilitando sua fotodegradação com auxílio do A31006).

Neste contexto, o efeito de dopagem não contribuiu para aprimorar as propriedades fotocatalíticas do molibdato de estrôncio.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos com este trabalho e nas discussões anteriores, pode-se concluir que:

- Foram obtidos molibdatos de estrôncio (SrMoO_4) puro e dopados com íons de neodímio (Nd^{3+}) pelo método hidrotérmico convencional;
- As técnicas de DRX e Raman, bem como o refinamento pelo método Rietveld, comprovaram a obtenção de materiais estruturalmente ordenados com estrutura cristalina do tipo scheelita de grupo espacial $I4_1/a$;
- O deslocamento dos picos de maior intensidade (112) no espectro de DRX, uma ligeira variação nos parâmetros de rede das estruturas após o refinamento, o alargamento dos picos e surgimento de novos observados no espectro Raman e a divisão do pico situado em 800 cm^{-1} no espectro de infravermelho sugeriram que o processo de adição do íon Nd^{3+} ocorreu de forma efetiva;
- Uma vez que os valores dos coeficientes de confiabilidade obtidos após o refinamento de Rietveld encontram-se dentro do limite dos valores aceitáveis pela literatura ($R_{\text{wp}} < 10\%$ e $\chi^2 < 2$), conclui-se que houve a obtenção de materiais de fase pura;
- A quantidade de íon dopante influencia na definição e uniformidade das morfologias obtidas, enquanto a temperatura e o balanço dos íons na rede hospedeira influenciam no tipo de morfologia obtida;
- Foram sintetizados, para o SrMoO_4 puro, materiais com morfologias tipo halter com aproximadamente 10 e $5\ \mu\text{m}$ de comprimento quando sintetizados a 100 e $140\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente e, para os SrMoO_4 dopados, morfologia tipo fuso com cerca de $2\ \mu\text{m}$ e 500 nm de comprimento quando sintetizado a $100\text{ }^\circ\text{C}$ e tipo esferas variando de 500 a 700 nm de diâmetro quando sintetizados a $140\text{ }^\circ\text{C}$. A obtenção de morfologias diferentes entre

materiais puro e dopados sob mesmas condições de síntese também sugerem a comprovação do processo de dopagem;

- Os espectros de EDS e a quantificação dos elementos por FRX confirmaram a adição dos cátions de Nd (Nd^{3+}) na rede hospedeira do SrMoO_4 ;
- Com E_{gap} variando de 4,13 a 4,18 eV, os materiais obtidos não apresentaram um bom desempenho fotocatalítico frente a degradação dos corantes azul de remazol e violeta cristal;
- Os espectros de fotoluminescência eram compostos por uma banda larga característica de molibdatos com máximo de emissão em 450 nm (região azul do espectro visível) e por picos fracos e agudos característicos das transições $f-f$ do íon Nd^{3+} com emissões no infravermelho próximo e nas regiões vermelha, verde, laranja e azul do espectro visível;
- Na síntese pelo método hidrotérmico convencional de SrMoO_4 puro e dopado com o íon Nd^{3+} , que ocupou as posições intersticiais da rede ou substituíram os íons Sr^{2+} , foram obtidos micro e nanocristais de estrutura scheelita com morfologias tipo halteres, fuso e esféricas e emissões fotoluminescentes nas regiões do infravermelho próximo e do espectro visível, comprovando suas propriedades luminescentes.

REFERÊNCIAS

- Adhikari, R., Choi, J., Narro-García, R., De La Rosa, E., Sekino, T. & Lee, S. W. (2014). Understanding the infrared to visible upconversion luminescence properties of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped BaMoO₄ nanocrystals. *Journal of Solid State Chemistry*, 216, 36–41.
- Adya, V. C., Mohapatra, M., Bhide, M.K. & Natarajan, V. (2016). Observation of “cool daylight” white light emission from Eu and Tb co-doped SrMoO₄ nano ceramics. *Materials Science and Engineering B*, 203, 35–40.
- Almeida, M. A. P., Cavalcante, L. S., Morilla-Santos, C., Dalmaschio, C. J., Rajagopal, S., Li, M. S. & Longo, S. (2012). Effect of partial preferential orientation and distortions in octahedral clusters on the photoluminescence properties of FeWO₄ nanocrystals. *Crystal Engineering Communications*, 14, 7127–7132.
- Ansari, A. A., Alam, M. & Parchur, A. K. Nd-doped calcium molybdate core and particles: synthesis, optical and photoluminescence studies. (2014). Nd-doped calcium molybdate core and particles: synthesis, optical and photoluminescence studies. *Applied Physics A.*, 116, 1719–1728
- Balda, R. & Fernández, J. (2006). Infrared to visible upconversion of Nd³⁺ ions in KPb₂Br₅ low phonon crystal. *Optics Express*, 14, 3993-3994.
- Bai, Y. Bai, C & Mo, G. (2015). Effects of Bi³⁺ ions on luminescence of dumbbell-like SrMoO₄ and SrMoO₄:Eu³⁺ microcrystals. *Chemical Physics Letters*, 637, 127–131.
- Bi, J., Wu, U., Zhang, Y., Li, Z., Li, J. & Fu, X. (2009). Solvothermal preparation, electronic structure and photocatalytic properties of PbMoO₄ and SrMoO₄. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91, 135–143.

- Bi, J., Cui, C.-H., Lai, X., Shi, F. & Gao, D.-J. (2008). Synthesis of luminescent SrMoO₄ thin films by a non-reversible galvanic cell method. *Materials Research Bulletin*, 43, 743–747.
- Bish, D. L. (1988). Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, 21, 86-91.
- Bolundut, L., Pop, L., Bosca, M., Tothazan, N., Borodi, G., Culea, E., Pascuta, P. & Stefan, R. (2017). Structural, spectroscopic and magnetic properties of Nd³⁺ doped lead tellurite glass ceramics containing silver. *Journal of Alloys and Compounds*, 692, 934-940.
- Bomio, M. R. D., Cavalcante, L. S., Almeida, M. A. P., Tranquilin, R. L., Batista, N. C., Pizani, P. S., Li, M. S., Andres, J. & Longo, E. (2013). Structural refinement, growth mechanism, infrared/Raman spectroscopies and photoluminescence properties of PbMoO₄ crystals. *Polyhedron*, 50, 532–545.
- Borba, A. W., Mizusaki, A. M. P., Silva, D. R. A. & Kawashita, K. (2003). Razões isotópicas ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr e ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd como traçadores de proveniência de rochas sedimentares siliciclásticas: exemplos de grupo Camaquã (Paleozóico inferior, RS, Brasil). *Pesquisas em Geociências*, 30, 39-50.
- Bortolotti, M., Lutterotti, L. & Lonardelli, I. (2009). Rex: um programa de computador para análise estrutural usando dados de difração de pó. *Journal of Applied Crystallography*, 42, 538-539. Doi: 10,1107 / S0021889809008309. Versão 0.8.0. Disponível em: <http://www.rexpd.com/rexpd/rex-0-8-0-released/>. Acessado em: 09 de jun. de 2015.
- Braziulis, G., Janulevicius, G., Stankeviciute, R. & Zalga, A. (2014). Aqueous sol–gel synthesis and thermoanalytical study of the alkaline earth molybdate precursors. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118, 613–621.

- Cavalcante, L. S., Longo, M. V., Sczancoski, J. C., Almeida, M. P. A., Batista, A. A. Varela, J. A., Orlandi, M. O., Longo, E. & Li, M. S. (2011). Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO₄ crystals. *Crystal Engineering Communications*, 14, 853.
- Cavalcante, L. S., Batista, F. M. C., Almeida, M. A. P., Rabelo, A. C., Nogueira, I. C., Batista, N. C., Varela, J. A., Santos, M. R. M. C., Longo, E. & Li, M. S. (2012). Structural refinement, growth process, photoluminescence and photocatalytic properties of (Ba_{1-x}Pr_{2x/3})WO₄ crystals synthesized by the coprecipitation method. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2, 6438–6454.
- Chatterjee, D. & Dasgupta, S. (2005). Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6, 186–205.
- Chen, L., Liu, G., Liu, Y. & Huang, K. (2008). Synthesis and luminescence properties of YVO₄:Dy³⁺ nanorods. *Journal of materials processing technology*, 198, 129–133.
- Cho, S. (2014). Synthesis and Luminescence Properties of SrMoO₄:RE³⁺ (RE = Eu or Tb) Phosphors. *Journal of the Korean Physical Society*, 64, 1529–1534.
- Cho, Y-S. & Huh, Y-D. (2015). Preparation and photoluminescence properties of red-emitting SrMoO₄:Eu nanophosphor microcapsules. *Electronic Materials Letters*, 11, 1102–1108.
- Choi, H., Kim, B. K. & Kim, J. H. (2015). Green Upconversion Luminescence of Yb³⁺/Er³⁺/Li⁺ Tri-doped SrWO₄ and SrMoO₄. *New physics: sae mulli*, 65, 21–26.
- Cristovan, F. H. (2005). Preparação e caracterização óptica de filmes de poli(estireno sulfonados) dopados com neodímio. *Química Nova*, 28, 964-967.
- Dey, R., Rai, V. K. & Kumar, K. (2016). Er³⁺-Tm³⁺-Yb³⁺ tri-doped CaMoO₄ upconverting phosphors in optical devices applications. *Solid State Sciences*, 61, 185-194.

- Diaz-Algara, J., Rendón-Angeles, J. C., Matamoros-Veloza, Z., Yanagisawa, K. & Rodriguez-Galicia, J. L. (2014). Single-step synthesis of SrMoO₄ particles from SrSO₄ and their anti-corrosive activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 607, 73–84.
- Du, P., Song, L., Xiong, J., Cao, H., Xi, Z., Guo, S. & Wang, N. (2012). Electrospinning fabrication and luminescent properties of SrMoO₄:Sm³⁺ nanofibers. *Journal of Alloys and Compounds*, 540, 179–183.
- Du, P. & Yu, J. S. (2015). Dual-enhancement of photoluminescence and cathodoluminescence in Eu³⁺-activated SrMoO₄ phosphors by Na⁺ doping. *Royal Society of Chemistry Advances*, 5, 60121–60127.
- Du, P., Luo, L. & Yu, J. S. (2015). Infrared-to-visible upconversion emission of Er³⁺/Yb³⁺-codoped SrMoO₄ phosphors as wide-range temperature sensor. *Current Applied Physics*, 15, 1576–1579.
- Dunaeva, E. E., Zverev, P. G., Doroshenko, M. E., Nekhoroshikh, A. V., Ivleva, L. I. & Osiko, V. V. (2016). Growth and Spectral-Luminescent Study of SrMoO₄ Crystals doped with Tm³⁺ Ions. *Doklady Physics*, 61, 119–123.
- Dunaeva, E. E., Ivleva, L. I., Doroshenko, M. E., Zverev, P. G., Nekhoroshikh, A. V. & Osiko, V. V. (2015). Synthesis, characterization, spectroscopy, and laser operation of SrMoO₄ crystals co-doped with Tm³⁺ and Ho³⁺. *Journal of Crystal Growth*, 432, 1–5.
- Dunaeva, E. E., Ivleva, L. I., Doroshenko, M. E., Zverev, P. G., & Osiko, V. V. (2015). SrMoO₄:Pr³⁺ single crystals: growth and properties. *Doklady Physics*, 60, 122–126.
- Dutta, S., Som, S. & Sharma, S. K. (2015). Excitation spectra and luminescence decay analysis of K⁺ compensated Dy³⁺ doped CaMoO₄ Phosphors. *RSC Advances - Royal Society of Chemistry*, 5, 7380–7387.
- Egorov, T. Y. K., Simonov, M. A. & Belov, N. V. (1967). Crystal structure of SrMoO₄. *Kristallografiya*, 12, 511-512.

- Garcia, J. C. & Takashima, K. (2003). Photocatalytic degradation of imazaquin in an aqueous suspension of titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 155, 215–222.
- Ghaed-Amini, M., Bazarganipour, M. & Salavati-Niasari, M. (2015). Large scale synthesis of novel flower-like strontium molybdate nanostructures via co-precipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26, 7452–7459.
- Ghosh, S. K., Rout, S. K., Tiwari, A., Yadav, P., Sczancoski, J. C., Filho, M. G. R. & Cavalcante, L. S. (2015). Structural refinement, Raman spectroscopy, optical and electrical properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ ceramics. *Journal of Materials Science: Mater Electron*, 26, 8319–8335.
- Gonçalves, R. F., Cavalcante, L. S., Nogueira, I. C., Longo, E., Godinho, M. J., Sczancoski, J. C., Mastelaro, V. R., Pinatti, I. M., Rosa, I. L. V. & Marques, A. P. A. (2015). Rietveld refinement, cluster modelling, growth mechanism and photoluminescence properties of $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ microcrystals. *Crystal Engineering Communications*, 17, 1654–1666.
- Gupta, S. K., Kumar, M., Natarajan, V. Godbole, & S. V. (2013). Optical properties of sol-gel derived $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}$ – Photo and thermally stimulated luminescence. *Optical Materials*, 35, 2320–2328.
- Gupta, S. K., Sahu, M., Ghosh, P. S., Tyagi, D., Saxena, M. K. & Kadam, R. M. (2015). Energy transfer dynamics and luminescence properties of Eu^{3+} in CaMoO_4 and SrMoO_4 . *Dalton Transactions*, 44, 18957–18969.
- Guzik, M., Tomaszewicz, E., Guyot, Y., Legendziewicz, J. & Boulon, G. (2016). Spectroscopic properties, concentration quenching and Yb^{3+} site occupations in vacancied scheelite-type molybdates. *Journal of Luminescence*, 169, 755–764.
- Hallaoui, A., Taoufyq, A., Arab, M., Bakiz, B., Benhachemi, A., Bazzi, L., Valmalette, J.-C., Villain, S., Guinneton, F. & Gavarri, J.-R. (2016). Structural, vibrational and

photoluminescence properties of $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$ solid solution synthesized by solid state reaction. *Materials Research Bulletin*, 79, 121–132.

- Hazra, C., Samanta, T., Asaithambi, A. V. & Mahalingam, V. (2014). Bilayer stabilized Ln^{3+} -doped CaMoO_4 nanocrystals with high luminescence quantum efficiency and photocatalytic properties. *Dalton Transactions*, 43, 6623–6630.
- Hosseinpour-mashkani, S. M., Sobhani-Nasab, A. & Mehrzad, M. Controlling the synthesis SrMoO_4 nanostructures and investigation its photocatalyst application. *Journal of Materials Science: Mater Electron*, 27, 5758–5763.
- Jansen, E., Schäfer, W. & Will, G. (1994). R Values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement. *Journal of Applied Crystallography*, 27, 492-496.
- Jena, P., Gupta, S. K., Natarajan, V., Padmaraj, O., Satyanarayana, N. & Venkateswarlu, M. (2015). On the photo-luminescence properties of sol–gel derived undoped and Dy^{3+} ion doped nanocrystalline Scheelite type AMoO_4 (A = Ca, Sr and Ba). *Materials Research Bulletin*, 64, 223–232.
- Jia, G., Liu, J., Qin, X., Zhang, M., Chen, L., Sun, Y. & Gao, L. (2016). Uniform $\text{SrMoO}_4:\text{Ln}^{3+}$ (Ln = Eu, Tb, Dy, and Sm) hierarchical microspheres: facile synthesis and luminescence properties. *Materials Letters*, 165, 160–164.
- Jiang, W., Zhu, W., Peng, C., Yang, F., Xuan, S. & Gong, X. (2012). Controllable synthesis of hierarchical strontium molybdate by sonochemical method. *Crystal Research and Technology*, 47, 997–1003.
- Jim, Y., Li, N., Liu, H., Hua, X., Zhang, Q., Chen, M. & Teng, F. (2014). Highly efficient degradation of dye pollutants by Ce-doped MoO_3 catalyst at room temperature. *Dalton Transactions*, 43, 12860-12870.
- Jung, H.-Y. & Huh, Y.-D. (2015). A two-dimensional four-fold symmetric SrMoO_4 dendrite. *Crystal Engineering Communications*, 17, 1398–1404.

- Kim, J. H., Choi, H., Kim, E. O., Noh, H. M., Moon, B. K. & Jeong, J. H. (2014). Li doping effects on the upconversion luminescence of Yb³⁺/Er³⁺-doped ABO₄ (A = Ca, Sr; B = W, Mo) phosphors. *Optical Materials*, 38, 113–118.
- Li, D., Huang, Z., Nie, Z., Zhang, L., Bai, Y., Zhang, X., Song, Y. & Wang, Y. (2015). Anomalous upconversion luminescence of SrMoO₄:Yb³⁺/Er³⁺ nanocrystals by high excited state energy transfer. *Journal of Alloys and Compounds*, 650, 799–804.
- Li, D., Wang, Y., Zhang, X., Shi, G., Liu, G. & Song, Y. (2013). White upconversion emission in Yb³⁺/Tm³⁺/Ho³⁺ doped SrMoO₄ nanocrystals by high excited state energy transfer. *Journal of Alloys and Compounds*, 550, 509–513.
- Li, L., Leng, Z., Zi, W. & Gan, S. (2014). Hydrothermal synthesis of SrMoO₄:Eu³⁺, Sm³⁺ phosphors and their enhanced luminescent properties through energy transfer. *Journal of Electronic Materials*, 43, 2014.
- Li, L., Li, R., Zi, W. & Gan, S. (2015). Hydrothermal synthesis and luminescent properties of color-tunable Dy³⁺ doped and Eu³⁺/Tb³⁺ co-doped MMoO₄ (M = Ca, Sr, Ba) phosphors. *Physica B*, 458, 8–17.
- Li, Z., Wang, Y., Cao, J., Jiang, Y., Zhao, X. & Meng, Z. (2016). Hydrothermal synthesis and luminescent properties of BaMoO₄:Sm³⁺ red Phosphor. *Journal of rare earths*, 34, 143–147.
- Lim, C. S. (2013a). Synthesis of SrMoO₄:Er³⁺/Yb³⁺ particles by a cyclic MAM method and their upconversion photoluminescence properties. *Materials Research Bulletin*, 48, 3805–3810.
- Lim, C. S. (2013b). Preparation and optical properties of SPION/SrMoO₄:Er³⁺,Yb³⁺ composites via cyclic microwave-assisted Metathetic route. *Asian Journal of Chemistry*, 25, 8953-8956.

- Lin, X., Qiao, X. & Fan, X. (2011). Synthesis and luminescence properties of a novel red SrMoO₄:Sm³⁺,R⁺ phosphor. *Solid State Sciences*, 13, 579–583.
- Liu, X., Li, L., Noh, J. H., Jang, K. & Shin, D. S. (2015). Controllable synthesis of uniform CaMoO₄:Eu³⁺,M⁺ (M = Li, Na, K) microspheres and optimum luminescence properties. *Royal Society of Chemistry Advances*, 5, 9441–9454.
- Liu, Y., Lin, J., Huang, G., Guo, Y. & Duan, C. (2001). Simple empirical analytical approximation to the Voigt profile. *Journal of the Optical Society of America B*, 18, 666–672.
- Liu, Z., Jin, Y., Teng, F., Hua, X. & Chen, M. (2015). An efficient Ce-doped MoO₃ catalyst and its photo-thermal catalytic synergetic degradation performance for dye pollutant. *Catalysis Communications*, 66, 42–45.
- Maheshwary, B., Singh, P. & Sihgh, R. A. (2015). Color tuning in thermally stable Sm³⁺-activated CaWO₄ nanophosphors. *New Journal of Chemistry*, 39, 4494–4507.
- Maji, B., Jena, H. & Kutty, G. (2014). Effect of La-substitution on the electrical conductivity of Sr_{1-x}La_xMoO_{4+δ} (x = 0-0.3) compounds. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23, 3126–3132.
- Maji, B. K., Jena, H., Asuvathraman, R. & Kutty, K. V. G. (2015). Electrical conductivity and thermal expansion behavior of MMoO₄ (M = Ca, Sr and Ba). *Journal of Alloys and Compounds*, 640, 475–479.
- Mao, C.-J., Geng, J., Wu, X.-C. & Zhu, J.-J. (2010). Selective synthesis and luminescence properties of self-assembled SrMoO₄ superstructures via a facile sonochemical route. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 1982–1988.
- Mardare, C. C., Tanasic, D., Rathner, A., Müller, N. & Hassel, W. (2016). Growth inhibition of Escherichia coli by zinc molybdate with different crystalline structures. *Physica Status Solidi A*, 213, 1471–1478.

- Mhareb, M.H.A., Hashim, S., Ghoshal, S. K., Alajerami, Y. S. M., Saleh, M. A., Dawaud, R. S., Razak, N. A. B. & Azizan, S. A. B. (2014). Impact of Nd³⁺ ions on physical and optical properties of Lithium Magnesium Borate glass. *Optical Materials*, 37, 391–397.
- Marikani, A., Selvamurugan, V., Mangamma, G., Ravi, S., Krishnasharma, R., Chandrasekar, P. V., Kamruddin, M. & Madhavan, D. (2016). Ferroelectric, dielectric, and optical properties of Nd-substituted Bi₄Ti₃O₁₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Progress in Natural Science: Materials International*, 26, 528–532.
- Mikhailik, V. B., Elyashevskiy, Y., Kraus, H., Kim, H. J., Kapustianyk, V. & Panasyuk, M. (2015). Temperature dependence of scintillation properties of SrMoO₄. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 792, 1–5.
- Mikhrin, S. B., Mishin, A. N., Potapov, A. S., Rodnyi, P. A. & Voloshinovskii, A. S. (2002). X-ray excited luminescence of some molybdates. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 486, 295–297.
- Minowa, M., Itakura, K., Moriyama, S. & Ootani, W. (1992). Measurement of the property of cooled lead molybdate as a scintillator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 320, 500-503.
- Momma, K. & Izumi, F. VESTA: visualization for electronic and structural analysis. Versio 3.2.1. 2014.
- Monecke, T., Köhler, S., Kleeberg, R. & Herzig, P. M. (2001). Quantitative phase-analysis by the Rietveld method using X-ray powder-diffraction data: application to the study of alteration halos associated with volcanic-rock-hosted massive sulfide deposits. *The Canadian Mineralogist*, v. 39, 1617-1633.
- Morales, A. E., Mora, E. S. & Pal, U. (2017). Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista Mexicana de Física S*, 53, 18-22.

- Moreno, O. P., Pérez, R. G., Merino, R. P., Téllez, G. H., Portillo, M. C., Especia, M. N. M., Rosas, E. R. & Coyotécatl, H. A. (2017). Growth of NdOHCO₃ nanocrystals by chemical bath and its thermal annealing treatment in air atmosphere. *Optik*, 130, 1045–1052.
- Mortazavi-Derazkola, S., Zinatloo-Ajabshir, S. & Salavati-Niasari, M. (2015). New sodium dodecyl sulfate-assisted preparation of Nd₂O₃ nanostructures via a simple route. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2015, 56666- 56676.
- Muralidharam, M., Anbarasu, V., Perumal, A. E. & Sivakumar, K. (2016). Enhanced ferromagnetism in Cr doped SrMoO₄ scheelite structured compounds. *Journal of Materials Science: Mater Electron*, 27, 2545–2556.
- Niu, N., Yang, P., Wang, W., He, F., Gai, S., Wang, D. & Lin, J. (2011). Solvothermal synthesis of SrMoO₄:Ln (Ln = Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺) nanoparticles and its photoluminescence properties at room temperature. *Materials Research Bulletin*, 46, 333–339.
- Oh, W.-C., Park, C. Y., Jeon, J. W. & Lim, C. S. (2012). Solid-State Metathetic Synthesis of Strontium Molybdate Particles Assisted by Microwave Irradiation. *Asian Journal of Chemistry*, 24, 2839-2842.
- Park, S. W., Moon, B. K., Jeong, J. H., Bae, J. S. & Kim, J. H. (2015). Crystal structure, electronic structure, and photoluminescent properties of SrMoO₄:Tb³⁺ phosphors. *Materials Research Bulletin*, 70,403–411.
- Pereira, L. G., Soledade, L. E. B., Ferreira, J. M., Lima, S. J. G., Fernandes Jr., V. J., Araújo, A. S., Paskocimas, C. A., Longo, E., Santos, M. R. C., Souza, A. G., & Santos, I. M. G. (2008). Influence of doping on the preferential growth of α-MoO₃. *Journal of Alloys and Compounds*, 459, 377–385.
- Popov, P. A., Skrobov, S. A., Matovnikov, A. V., Ivleva, L. I., Dunaeva, E. E., Shekhovtsov, A. N. & Kosmyna, M. B. (2015). Investigation of thermophysical characteristics of SrMoO₄

- crystals, nominally pure and doped with rare earth ions. *Crystallography Reports*, 60, 915–920.
- Portillo Moreno, O., Gutiérrez Pérez, R., Palomino Merino, R., Hernández Téllez, G., Chávez Portillo, M., Márquez Especia, M. N., Rubio Rosas, E. & Azucena Coyotécatl, H. (2017). *Optik*, 130, 1045–1052.
 - Ramakrishna, P. V., Pammi, S.V.N. & Samatha, K. (2013). UV–visible upconversion studies of Nd³⁺ ions in lead tellurite glass. *Solid State Communications*, 155, 21–24.
 - Raj, A. M. E. S., Mallika, C., Swaminathan, K., Sreedharan, O. M. & Nagaraja, K. S. (2002). Zinc(II) oxide-zinc(II) molybdate composite humidity sensor. *Sensor and Actuators B*, 81, 229–236.
 - Ren, X., Zhang, Y., Li, Q. & Yu, M. (2014). Sodium citrate (Na₃Cit)-assisted hydrothermal synthesis of uniform spindle-like SrMoO₄:Eu³⁺ phosphors. *Materials Research Bulletin*, 59, 283–289.
 - Rietveld, H. M. (1969). A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2, 65-71.
 - Roca, R. A., Sczancoski, J. C., Nogueira, I. C., Fabbro, M. T., Alves, H. C., Gracia, L., Santos, L. P. S., Sousa, C. P., Andrés, J., Luz Jr., G. E., Longo, E. & Cavalcante, L. S. (2015). Facet-dependent photocatalytic and antibacterial properties of α -Ag₂WO₄ crystals: combining experimental data and theoretical insights. *Catalysis Science & Technology*, 5, 4091–4107.
 - Sakata, M. & Cooper, M. J. (1979). An Analysis of the Rietveld Profile Refinement Method. *Journal of Applied Crystallography*, 12, 554-563.
 - Sanchez-Bajo, F. & Cumbreira, F. L. (1997). The Use of the Pseudo-Voigt Function in the Variance Method of X-ray Line-Broadening Analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 30, 427-430.

- Sczancoski, J. C., Cavalcante, L. S., Joya, M. R., Varela, J. A., Pizani, P. S. & Longo, E. (2008). SrMoO₄ powders processed in microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and optical properties. *Chemical Engineering Journal*, 140, 632–637.
- Sczancoski, J. C. (2011). *Estudo das propriedades ópticas e morfológicas de pós de SrMoO₄ processados em sistemas hidrotérmicos*. Tese de doutorado em Ciências. Universidade Federal de São Carlos.
- Sharma, N., Shaju, K. M., Rao, G. V. S., Chowdari, B. V. R., Dong, Z. L. & White, T. J. (2004). Carbon-Coated Nanophase CaMoO₄ as Anode Material for Li Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, 16, 504–512.
- Sharma, S. K., Dutta, S., Som, S. & Mandal, P. S. (2013). CaMoO₄:Dy³⁺, K⁺ near white light emitting phosphor: structural, optical and dielectric properties. *Journal of Materials Science & Technology*, 29, 633–638.
- Shivakumara, C. & Saraf, R. (2015). Eu³⁺-activated SrMoO₄ phosphors for white LEDs applications: synthesis and structural characterization. *Optical Materials*, 42, 178–186.
- Skomorovsky, V. I. (1994). Advance of the design and technology of birefringent filters. *SPIE*, 2265, 413–421.
- Smetanin, S. N., Jelínek Jr, M., Kubeček, V., Jelínková, H., Ivleva, L. I. & Shurygin, A. S. (2016). Four-wave-mixing and nonlinear cavity dumping of 280 picosecond 2nd Stokes pulse at 1.3 μm from Nd:SrMoO₄ self-Raman laser. *Laser Physics Letters*, 13, 1-7.
- Som, T. & Karmakar, B. (2009). Green and red fluorescence upconversion in neodymium-doped low phonon antimony glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 476, 383–389.
- Soni, A. K. & Rai, V. K. (2016). SrMoO₄:Er³⁺-Yb³⁺ upconverting phosphor for photonic and forensic applications. *Solid State Sciences*, 58, 129-137.
- Soni, A. K. & Rai, V. K. (2017). Thermal and pump power effect in SrMoO₄:Er³⁺-Yb³⁺ phosphor for thermometry and optical heating. *Chemical Physics Letters*, 667, 226–232.

- Suda, J. & Zverev. (2014). Investigation of the phonon band gap effect on Raman-active optical phonons in SrMoO₄ crystal. *Vibrational Spectroscopy*, 71, 6–11.
- Sukul, P. P., Mahata, M. K. & Kumar, K. (2017). NIR optimized dual mode photoluminescence in Nd doped Y₂O₃ ceramic phosphor. *Journal of Luminescence*, 185, 92–98.
- Sun, W., Chen, Z., Zhou, J., Li, D., Huang, Z., Jin, X., Zhang, Q., Li, F. & Li, Q. (2016). Ytterbium–erbium ion doped strontium molybdate (SrMoO₄): synthesis, characterization, photophysical properties and application in solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 33320-33328.
- Tang, X., Zhu, X., Dai, J., Yang, J., Hu, L., Chen, L., Zhu, X., Li, X., Jiang, H., Zhang, R. & Sun, Y. (2014). c-Axis oriented SrMoO₄ thin films by chemical solution deposition: Self-assembled orientation, grain growth and photoluminescence properties. *Acta Materialia*, 65, 287–294.
- Taylor, E. W., Sanchez, A. D., DeWal, S. A., Padden, R. J., Chapman, S. P., Monarski, T. W., Craig, D. M. & Page, D. J. (1992). Radiation Induced Effects in Acousto-Optic Devices. *Integrated Optical Circuits II*, 1794, 217–224.
- Terebilenko, K. V., Bychkov, K. L., Slobodyanik, N. S., Petrenko, O. V., Rudko, G. Y. & Rud, A. D. (2016). Effect of neodymium(iii) dopants on the fluorescence intensity of bismuth(iii) phosphomolybdate. *Russian Original*, 52, 33-37.
- Thongtem, T., Phuruangrat, A. & Thongtem, S. (2010). Microwave-assisted synthesis and characterization of SrMoO₄ and SrWO₄ nanocrystals. *Journal of Nanoparticle Research*, 12, 2287–2294.
- Thongtem, T., Phuruangrat, A. & Thongtem, S. (2008). Characterization of MMoO₄ (M = Ba, Sr and Ca) with different morphologies prepared using a cyclic microwave radiation. *Materials Letters*, 62, 454–457.

- Vali, R. (2011). Electronic properties and phonon spectra of SrMoO₄. *Computational Materials Science*, 50, 2683–2687.
- Vieira, E. G., Sousa, P. A. A., Matos, J. M. E. & Santos, M. R. M. C. (2013). Síntese pelo método da coprecipitação e caracterização estrutural do tungstato de cálcio com estrutura tipo scheelita. *Cerâmica*, 59, 417-425.
- Wang, S.-J., Hu, J.-B., Wang, Y.-Y. & Luo, F. (2013). Coating graphene oxide sheets with luminescent rare-earth complexes. *Journal of Materials Science*, 48, 805–811.
- Wang, Y., Song, J., Zhao, Y., Xu, L., He, D. & Jiao, H. (2015). Effects of organic additives on morphology and luminescent properties of Eu³⁺-doped calcium molybdate red phosphors. *Powder Technology*, 275, 1–11.
- Wang, Y., Yang, P., Ma, P., Qu, F., Gai, S., Niu, N., He, F. & Lin, J. (2013). Hollow structured SrMoO₄:Yb³⁺, Ln³⁺ (Ln = Tm, Ho, Tm/Ho) microspheres: tunable up-conversion emissions and application as drug carriers. *Journal of Materials Chemistry B*, 1, 2056–2065.
- Wang, G-L., Shan, L-W., Wu, Z. & Dong, L-M. (2017). Enhanced photocatalytic properties of molybdenum-doped BiVO₄ prepared by sol–gel method. *Rare Metals*, 36, 129–133.
- Wang, Y., Xu, H., Shao, C. & Cao, J. (2017). Doping induced grain size reduction and photocatalytic performance enhancement of SrMoO₄:Bi³⁺. *Applied Surface Science*, 392, 649–657.
- Wu, W., Xuan, Y., Yin, J., & Xie, J. (2015). Influence of praseodymium doping concentration on the structural and optical properties of strontium molybdate crystals. *Research on Chemical Intermediates*, 41, 2479–2488.
- Xiong, J., Meng, Q. & Sun, W. (2016). Luminescent properties and energy transfer mechanism from Tb³⁺ to Eu³⁺ in CaMoO₄:Tb³⁺, Eu³⁺ phosphors. *Journal of Rare Earths*, 34, 251-258.

- Yang, W.-Q., Liu, H.-G., Liu, G.-K., Lin, Y., Gao, M., Zhao, X.-Y., Zheng, W.-C., Chen, Y., Xu, J. & Li, L.-Z. (2012). Trivalent europium-doped strontium molybdate red phosphors in white light-emitting diodes: Synthesis, photophysical properties and theoretical calculations. *Acta Materialia*, 60, 5399–5407.
- Yang, C., Zhang, L., Wang, Z., Li, T., Li, f. & Cao, W. (2016). Nano-structured NaLa(MoO₄)₂ and Eu³⁺-doped NaLa(MoO₄)₂: Synthesis, characterizations, photoluminescence and superhydrophobic properties. *Materials Science and Engineering B*, 207, 39–46.
- Yuvakkumar, R. & Hong, S. I. (2015). Nd₂O₃: novel synthesis and characterization. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 73, 511–517.
- Zhai, Y.-Q., Li, R.-F., Cui, Y.-X., Song, S.-S. & Qiao, J. (2014). Effect of Flux NH₄F on structure and luminescence properties of SrMoO₄:Tb³⁺ phosphors synthesized by microwave radiation method. *Asian Journal of Chemistry*, 26, 7184–7186.
- Zhang, J., Li, R., Liu, L., Li, L., Zou, L., Gan, S. & Ji, G. (2014). Self-assembled 3D sphere-like SrMoO₄ and SrMoO₄:Ln³⁺ (Ln = Eu, Sm, Tb, Dy) microarchitectures: Facile sonochemical synthesis and optical properties. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 1736–1744.
- Zhang, L. Y., Fu, W. W., Zheng, G. H., Dai, Z. X., Zhu, Y. N. & Mu, J. J. (2016). Morphology and luminescent properties of SrMoO₄:Eu³⁺, Dy³⁺. *Journal of Materials Science: Mater Electron*, 27, 5164–5174.
- Zhou, X., Xiong, Z., Xue, H., Lin, Y. & Song, C. (2015). Hydrothermal synthesis and photoluminescent properties of Li₂Sr_{0.996}SiO₄:Pr³⁺_{0.004} phosphors for white-LED lightings. *Journal of rare earths*, 33, 244–248.
- Zhu, Y., Zheng, G., Dai, Z., Zhang, L. & Ma, Y. (2017). Photocatalytic and Luminescent Properties of SrMoO₄ Phosphors Prepared via Hydrothermal Method with Different Stirring Speeds. *Journal of Materials Science & Technology*, 33, 23–29.

- Zimin, M. D., Dresvyanskiy, V. P. Rakevich, A. L., Martynovich, E. F. & Kozhevnikova, N. M. (2016). Spectral Properties of a Nd³⁺-Doped Li₃Ba₂Gd₃(MoO₄)₈ Crystal. *Physics*, 80, 78–80.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Considerando os resultados, discussões e conclusões abordadas neste trabalho, algumas sugestões e perspectivas para trabalhos futuros devem ser destacadas, dentre estas:

- Aumentar as concentrações de neodímio para valores a cima de 3 mol% e verificar a formação de materiais de fase pura;
- Confirmar por Microscopia Eletrônica de Transmissão as morfologias obtidas;
- Caracterizar os materiais SMO:Nd1 e SMO:Nd3 por Espectroscopia de Reflectância Difusa e de Fotoluminescência;
- Avaliar os efeitos do micro-ondas aliado ao processamento hidrotérmico nas morfologias e propriedades fotoluminescentes dos materiais;
- Sintetizar SrMoO_4 puro e dopado por métodos diferentes do hidrotérmico;
- Testar as propriedades fotocatalítico de SMO:Nd1 e SMO:Nd3;
- Realizar novos ensaios fotocatalíticos com os demais materiais sintetizados testando diferentes quantidades de catalisadores, valores de pH e temperatura;
- Investigar as principais espécies oxidantes presentes nas reações de fotocatalise através de sequestradores de radicais, elétrons e lacunas;
- Estender a pesquisa a outros íons lantanídeos.