



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

GISLAYLLSON DIAS DOS SANTOS SOUZA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ESTABILIDADE DO MOLIBDATO
DE PRATA (Ag_2MoO_4) E DO TUNGSTATO DE PRATA (Ag_2WO_4)**

TERESINA-PI

2017



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

GISLAYLLSON DIAS DOS SANTOS SOUZA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ESTABILIDADE DO MOLIBDATO
DE PRATA (Ag_2MoO_4) E DO TUNGSTATO DE PRATA (Ag_2WO_4)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFPI como requisito necessário para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Gardênia de Sousa Pinheiro

TERESINA-PI

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial de Ciências da Natureza - CCN

S726s Souza, Gislayllson Dias dos Santos.
Síntese, caracterização e estudo da estabilidade do molibdato de prata (Ag_2MoO_4) e do tungstato de prata (Ag_2WO_4) / Gislayllson Dias dos Santos Souza. – Teresina: 2017.
100 f.: il. color

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-graduação em Física, 2017.
Orientadora: Profa. Dra. Gardêna de Sousa Pinheiro

1. Espectroscopia Raman. 2. Tungstato de Prata. 3. Molibdato de Prata I. Título.

CDD 535.846

“Síntese, Caracterização e Estudo da Estabilidade do Molibdato de Prata (Ag_2MoO_4) e do Tungstato de Prata (Ag_2WO_4)”

Gislayllson Dias dos Santos Souza

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Natureza-CCN/UFPI.

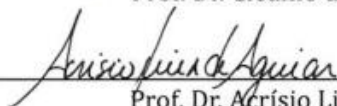
Comissão Julgadora:



Prof.^a. Dr.^a. Gardênia de Sousa Pinheiro (Orientadora)



Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima/UFPI



Prof. Dr. Acrísio Lins de Aguiar/UFPI



Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire/UFC

Aprovada em 29/08/2017

Dedicatória

Dedico este trabalho à toda minha família, especialmente minha mãe Maria Lêda Dias dos Santos que é a pessoa em quem eu me inspiro.

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, autor de toda vida e tudo que existe. Por ser sempre o refúgio em todos os momentos.

À minha mãe Maria Lêda, por seu amor, esforço e incentivo. Muito obrigado pela educação e sempre deixar claro a importância dos estudos. O homem que me tornei reflete muito do que ela é.

À minha orientadora professora Gardênia de Sousa Pinheiro que nunca mediu esforços ao ajudar a me tornar um estudante e pesquisador melhor. Sua dedicação, disponibilidade e ensinamentos foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho e especialmente para minha formação acadêmica. Obrigado também pela amizade que sempre teve para comigo.

À minha vó Maria das Graças, minha irmã Wilcyenne, minha sobrinha Héllen e meu pai Irineu por fazerem parte de minha família e constituírem a minha base. Também ao restante de meus familiares, especialmente Tia Miúda, Letícia, Geane, Camila, Felipe, Padrinho Antônio Carlos Dias, Tia Lúcia, Tia Sebastiana, minha bisavó Maria Domingas.

Ao professor Cleânio da Luz Lima que sempre ajudou muito com sugestões para melhoria do trabalho.

Ao amigo João Victor Barbosa Moura que colaborou muito na realização da pesquisa, que prontamente me ensinou a sintetizar os materiais e me tirou do sufoco em alguns momentos.

Ao professor Bartolomeu pela gentileza de ajudar com a realização de alguns experimentos.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Física da UFPI pelos ensinamentos. Também a todos os funcionários do referido programa, especialmente à D. Eugênia e Rute pela competência no trabalho e ajuda sempre que necessário.

Aos professores Paulo de Tarso Cavalcante Freire, Cleânio da Luz Lima e Acrísio Lins de Aguiar que gentilmente aceitaram o convite para compor a banca examinadora.

Ao professor Boniek Venceslau que foi meu orientador durante a graduação pelo incentivo e amizade. Obrigado por me apresentar e fazer gostar da área de ensino de Física.

Aos amigos de mestrado José Ferreira (cuja amizade vem desde a época de graduação), Isaías, Adriel, Alexandre, Orlando, Emmanuel Sepúlveda, Giovando, Guilherme, Rosilene, José Avelar, Frederico, Nefe, Edmundo, Brenda, Crislane, Maria Lúcia, Núbia, Ramiro, Ramon, Maykon, Gil Marcos, Xico, Fernando, Iago, Oziel, Lucas (os dois), Carlos Henrique, Fabrício, Marcelo, Dayvison, Kleuton pelas discussões de conteúdo, conversas jogadas fora e outras ajudas. Também aos amigos graduandos que deram uma força, como Renato, Claudevan, Wiliam, Juliana, Edynara. Sem esquecer também das alunas de mestrado em Ciências dos Materiais Suziete e Ariane e da pós-doutoranda Anupama Ghosh que me ajudaram bastante com algumas discussões e procedimentos experimentais.

À minha namorada Denise Bastos pelo amor, carinho, amizade e companheirismo. Aos seus familiares que sempre me acolheram bem, especialmente sua mãe D. Desterro, seu pai Sr. Anísio e sua tia D. Rita.

Às minhas amigas Juliana e Jorgiana Cardoso e aos seus pais pela bondade de me ceder um lugarzinho em sua casa logo à minha chegada em Teresina para fazer o mestrado.

Aos amigos e ex-colegas da época da graduação Isabel, Mariana, José Solano, Dayse, Juliana, Hillysson, Giovane e William que sempre que a gente se encontra para conversar e matar a saudade é uma festa só.

Aos amigos açailandenses Clebson, André, Dhemys, Jenilton, Antônio Marcos, Marcos Vaz, Gesivaldo, Daniela, Simone e Rogério Carvalho por todos os bons momentos.

Aos amigos da Pastoral da Juventude, do CIFEC e da Comunidade Nossa Senhora de Fátima por todos os bons momentos de aprendizagem cristã, social e humana.

Aos Departamentos de Física da Universidade Federal do Ceará e Universidade Federal do Cariri por cederem espaço e equipamentos para realização de experimentos.

Aos professores do ensino médio Flávio Marques, Mauro Celso e Fagno Soares que além de amigos, são inspirações e exemplos de bons profissionais, de bons professores.

À CAPES e CNPQ pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram com a realização deste trabalho.

*“A ciência, como um todo, não é nada mais do que
um refinamento do pensar diário.”*

Albert Stein

Resumo

Este trabalho apresenta os estudos realizados sobre a síntese, caracterização estrutural e vibracional, bem como a estabilidade do molibdato de prata (Ag_2MoO_4) e do tungstato de prata (Ag_2WO_4). O molibdato de prata foi sintetizado utilizando o método hidrotérmico e caracterizado por difração de raios-X, refinamento Rietveld, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e espectroscopia infravermelho. Os resultados evidenciaram que o molibdato de prata se cristalizou na estrutura cúbica do tipo *spinel*, sendo denominada de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$. Espectros Raman foram medidos enquanto o $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ foi submetido à baixas temperaturas no intervalo entre -150 e 27°C e, com o auxílio do método quimiométrico (análise de componentes principais) foi possível verificar que esse material se manteve estável no intervalo de temperatura estudado. Descontinuidades na largura à meia altura e no número de onda dos modos vibracionais relacionados ao estiramento simétrico da ligação Mo–O do *cluster* $[\text{MoO}_4]$ e ao estiramento da ligação Ag–O foram observadas entre -40 e -60°C e associadas a possíveis conformações nos *clusters* $[\text{MoO}_4]$ e $[\text{AgO}_6]$. O tungstato de prata foi sintetizado pelo método de coprecipitação e caracterizado por difração de raios-X, refinamento Rietveld, espectroscopias infravermelho e Raman. Os policristais de tungstato de prata apresentaram estrutura ortorrômbica ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$). Sua estabilidade foi verificada quando submetido à temperaturas elevadas no intervalo entre 25 e 550°C . Os espectros Raman coletados nesse intervalo de temperatura sugerem que os modos localizados entre 400 e 700 cm^{-1} são fortemente dependentes da temperatura. Da análise dos dados Raman, verificou-se uma descontinuidade no número de onda do modo vibracional do estiramento simétrico da ligação W–O em torno da temperatura de 350°C , que foi associado a mudanças conformacionais nos *clusters* $[\text{WO}_4]$. Como análise complementar, o tratamento quimiométrico dos dados também confirmou as mudanças conformacionais observadas em 350°C .

Palavras-chave: Molibdato de prata. Tungstato de prata. Espectroscopia Raman.

Abstract

In this work, we studied synthesis, structural and vibrational characterization, as well as the stability of silver molybdate (Ag_2MoO_4) and silver tungstate (Ag_2WO_4). Silver molybdate was synthesized using the hydrothermal method and characterized by X-ray diffraction, Rietveld refinement, scanning electron microscopy, Raman and infrared spectroscopy. The results showed that silver molybdate was crystallized in cubic spinel structure type, being denominated $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$. Raman spectra were measured while $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ was cooled in -150–27 °C temperature interval and, using the chemometric method (principal component analysis), it was possible to verify that this material remained stable in the temperature range studied. Discontinuities in Full Width at Half Maximum and wavenumber of the vibrational modes related to the symmetric stretching of the Mo–O bond of the $[\text{MoO}_4]$ cluster and the stretching of the Ag–O bond were detected between -40 and -60 °C and were explained as possible conformations in $[\text{MoO}_4]$ and $[\text{AgO}_6]$ clusters. The silver tungstate was synthesized by co-precipitation and characterized by X-ray diffraction method, Rietveld refinement, infrared and Raman spectroscopies. The silver tungstate polycrystals presented orthorhombic structure ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$). Its stability was verified when subjected to high temperatures in 25–550 °C temperature range. The Raman spectra collected in this temperature range suggests that the modes located between 400 and 700 cm^{-1} are strongly dependent on temperature. From the Raman data analysis, there was a discontinuity in the vibrational mode wavenumber of the symmetric stretching of the W–O bond around 350 °C, which was associated with conformational changes in $[\text{WO}_4]$ clusters. As a complementary analysis, the chemometric data treatment also confirmed the conformational changes observed at 350 °C.

Keywords: Silver molybdate. Silver tungstate. Raman spectroscopy.

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Representações das células unitárias do (a) α -Ag ₂ MoO ₄ e do (b) β -Ag ₂ MoO ₄	5
Figura 2.2 – Imagens obtidas por MEV de (a) β -Ag ₂ MoO ₄ -pH, (b) β -Ag ₂ MoO ₄ -PVP e (c) β -Ag ₂ MoO ₄ -etanol.	7
Figura 2.3 – Imagem obtida por MEV do β -Ag ₂ MoO ₄ com microestrutura <i>potato-like</i>	8
Figura 2.4 – Agitador magnético utilizado para agitação das amostras.	8
Figura 2.5 – Autoclave de inox com copo de teflon para tratamento hidrotérmico.	11
Figura 2.6 – Estufa utilizada no aquecimento das amostras.	12
Figura 2.7 – Centrífuga utilizada para lavagem da amostra.	12
Figura 2.8 – Difrator de raios-X utilizado na caracterização estrutural do β -Ag ₂ MoO ₄	13
Figura 2.9 – Espectrômetro de infravermelho utilizado na caracterização vibracional do β -Ag ₂ MoO ₄	14
Figura 2.10 – Módulo de reflectância total atenuada (ATR) utilizado nos experimentos de espectroscopia no infravermelho.	14
Figura 2.11 – Espectrômetro SENTERRA utilizado nos experimentos de espectroscopia Raman.	15
Figura 2.12 – Câmara de temperatura acoplada aos experimentos de espectroscopia Raman.	16
Figura 2.13 – Controlador de temperatura utilizado nos experimentos de variação da temperatura.	16
Figura 2.14 – Microscópio eletrônico de varredura Quanta-450 FEG utilizado na análise morfológica do β -Ag ₂ MoO ₄	17
Figura 2.15 – Difratorograma do β -Ag ₂ MoO ₄ sintetizado.	19
Figura 2.16 – Célula unitária do β -Ag ₂ MoO ₄ vista (a) em perspectiva e (b) através do eixo <i>a</i>	20
Figura 2.17 – Imagem obtida por MEV das partículas heterogêneas do β -Ag ₂ MoO ₄ . No <i>inset</i> tem-se o resultado obtido na referência [71].	21
Figura 2.18 - Espectro infravermelho do β -Ag ₂ MoO ₄ em condições ambientes.	23
Figura 2.19 - Espectro Raman do β -Ag ₂ MoO ₄ em condições ambientes.	24

Figura 2.20 – Comparação dos modos vibracionais do β - Ag_2MoO_4 com os dados existentes na literatura.....	25
Figura 2.21 – (a-b) Evolução dos espectros Raman do β - Ag_2MoO_4 em baixas temperaturas. 27	27
Figura 2.22 – Gráfico do número de onda em função da temperatura para o β - Ag_2MoO_4	28
Figura 2.23 - Evolução dos modos (a) $\nu(\text{AgO}_6)$ e (b) ν_1 do β - Ag_2MoO_4 com resfriamento e aquecimento.....	30
Figura 2.24 - Variação da largura a meia altura em função da temperatura para os modos $\nu(\text{AgO}_6)$, ν_1 e ν_3 do β - Ag_2MoO_4	31
Figura 2.25 - Variância explicada pelas primeiras componentes principais.	33
Figura 2.26 - Pesos das duas principais componentes do espectro Raman do β - Ag_2MoO_4 durante o resfriamento.	34
Figura 2.27 - (a) Espectro Raman médio do β - Ag_2MoO_4 ; (b) Componente principal (CP_1); e (c) Segunda componente principal (CP_2).	35
Figura 3.1 – Célula unitária do (a) α - Ag_2WO_4 , (b) β - Ag_2WO_4 e (c) γ - Ag_2WO_4	38
Figura 3.2 - Espectrômetro infravermelho utilizado.	43
Figura 3.3 - Espectrômetro utilizado nos experimentos de espectroscopia Raman.	44
Figura 3.4 - Difratoograma do α - Ag_2WO_4 sintetizado.....	46
Figura 3.5 – Célula unitária do α - Ag_2WO_4 vista (a) em perspectiva; (b-d) através dos eixos a , b e c , respectivamente.....	48
Figura 3.6 - Espectro infravermelho do α - Ag_2WO_4 na região espectral entre 390 e 1000 cm^{-1}	50
Figura 3.7 - Espectro Raman do α - Ag_2WO_4 em condições ambientes.	51
Figura 3.8 - Comparação dos modos vibracionais do α - Ag_2WO_4 com resultados de trabalhos anteriores.	52
Figura 3.9 - Espectros Raman do α - Ag_2WO_4 submetido à altas temperaturas.	54
Figura 3.10 - Número de onda em função da temperatura para o α - Ag_2WO_4 à altas temperaturas.....	55
Figura 3.11 – Evolução do (a) número de onda e (b) largura à meia altura do modo de estiramento simétrico W-O pertencente ao α - Ag_2WO_4 com a temperatura.	57
Figura 3.12 - Variância explicada pelas primeiras componentes principais calculadas para o α - Ag_2WO_4 submetido a altas temperaturas.	58

Figura 3.13 - Pesos das duas principais componentes do espectro Raman do α -Ag ₂ WO ₄ durante o aquecimento.....	59
Figura 3.14 - (a) Espectro Raman médio do α -Ag ₂ WO ₄ ; (b) Componente principal (CP ₁); e (c) Segunda componente principal (CP ₂).....	60
Figura A.1 - Espalhamentos Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes.....	66
Figura A.2 - Diagrama com os dispositivos básicos de um experimento de espectroscopia Raman.....	68

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Parâmetros utilizados durante os experimentos de espectroscopia Raman.	15
Tabela 2.2 – Dados cristalográficos, indicadores de qualidade de refinamento estrutural (R's), sítio de ocupação e coordenadas atômicas obtidas por DRX e refinamento Rietveld do β - Ag_2MoO_4	19
Tabela 2.3 – Classificação tentativa dos modos normais de vibração dos microcristais de β - Ag_2MoO_4 em condições ambientes.	26
Tabela 2.4 - Coeficientes obtidos do ajuste linear do número de onda dos modos Raman do β - Ag_2MoO_4 durante resfriamento.	30
Tabela 3.1 - Dados cristalográficos do α - Ag_2WO_4	45
Tabela 3.2 - Dados cristalográficos, indicadores de qualidade de refinamento estrutural (R's), sítio de ocupação e coordenadas atômicas fracionadas obtidas por DRX e refinamento Rietveld do α - Ag_2WO_4	47
Tabela 3.3 - Número de onda, simetria e classificação tentativa dos modos vibracionais do α - Ag_2WO_4	53
Tabela 3.4 - Coeficientes do ajuste linear do número de onda dos modos Raman do α - Ag_2WO_4 como uma função da temperatura.	56
Tabela 3.5 – Coeficientes angulares do modo de estiramento simétrico do α - Ag_2WO_4	57

Lista de Siglas e Abreviaturas

- Ag₂MoO₄ – Molibdato de prata
- Ag₂WO₄ – Tungstato de prata
- AIP – Amorfização Induzida por Pressão
- ATR – Reflectância Total Atenuada (do inglês, Attenuated Total Reflectance)
- CBM – Concentração Bactericida Mínima
- CIF – Arquivo de Informação Cristalográfica (do inglês, Crystallographic Information File)
- CIM – Concentração Inibitória Mínima
- CP – Componente Principal
- DFT – Teoria Funcional da Densidade (do inglês, Density-functional Theory)
- DPP – 3-Bis(2-Piridil)Pirazina
- DRX – Difração de raios-X
- EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva (do inglês, Energy Dispersive Spectroscopy)
- Et al.* – E colaboradores; e outros.
- Fismat – Laboratório de Física dos Mateiras
- FWHM – Largura à Meia Altura (do inglês, Full Width at Half Maximum)
- ICSD – Banco de Dados de Estruturas de Cristais Inorgânicos (Inorganic Crystal Structure Database)
- IVTF – Infravermelho por Transformada de Fourier
- MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- PCA – Análise das Componentes Principais (do inglês, Principal Component Analysis)
- PVP – Polivinilpirrolidona
- R's – Indicadores de Qualidade do Refinamento Rietveld
- T(MoO₄) – Translação do *cluster* [MoO₄]
- UV-Vis – Espectroscopia no ultravioleta-visível.
- VESTA – Visualização para Análises Eletrônicas e Estruturais (do inglês, Visualization for Electronic and Structural Analysis)
- V(AgO₆) – Vibração do *cluster* [AgO₆]

- v₁ – Estiramento simétrico do *cluster* [MoO₄] ou [WO₄]
- v₂ – Dobramento simétrico do *cluster* [MoO₄] ou [WO₄]
- v₃ – Estiramento antissimétrico do *cluster* [MoO₄] ou [WO₄]
- v₄ – Dobramento antissimétrico do *cluster* [MoO₄] ou [WO₄]

Sumário

Resumo	ix
Abstract.....	x
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Siglas e Abreviaturas	xv
Sumário.....	xvii
1. Introdução.....	1
2. Molibdato de Prata	4
2.1 Revisão Bibliográfica	4
2.2 Procedimentos Experimentais.....	10
2.2.1 Síntese do β -Ag ₂ MoO ₄	10
2.2.2 Caracterização do β -Ag ₂ MoO ₄	13
2.2.2.1 Difração de Raios-X.....	13
2.2.2.2 Espectroscopia no Infravermelho.....	14
2.2.2.3 Espectroscopia Raman	15
2.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	17
2.3 Resultados e Discussões	18
2.3.1 Caracterização Estrutural do β -Ag ₂ MoO ₄	18
2.3.2 Caracterização Morfológica do β -Ag ₂ MoO ₄	20
2.3.3 Teoria de Grupos para o β -Ag ₂ MoO ₄	21
2.3.4 Espectroscopia Vibracional do β -Ag ₂ MoO ₄	23
2.3.5 Espectro Raman do β -Ag ₂ MoO ₄ à Baixas Temperaturas.....	26
2.4 Conclusões	36
3. Tungstato de Prata	37
3.1 Revisão Bibliográfica	37
3.2 Procedimentos experimentais	41
3.2.1 Síntese do α -Ag ₂ WO ₄	42
3.2.2 Caracterização do α -Ag ₂ WO ₄	42

3.2.2.1	Difração de Raios-X.....	42
3.2.2.2	Espectroscopia Infravermelho.....	42
3.2.2.3	Espectroscopia Raman	43
3.3	Resultados e discussões	44
3.3.1	Caracterização estrutural do α -Ag ₂ WO ₄	45
3.3.2	Teoria de grupos para o α -Ag ₂ WO ₄	48
3.3.3	Espectroscopia Vibracional do α -Ag ₂ WO ₄	50
3.3.4	Espectroscopia Raman para o α -Ag ₂ WO ₄ submetido à altas temperaturas.....	53
3.4	Conclusões	60
4.	Conclusões e Perspectivas	62
	Apêndice - Espectroscopia Raman	64
	Bibliografia.....	69

1. Introdução

Estudar as propriedades eletrônicas, vibracionais e ópticas de materiais inorgânicos tem sido um dos esforços da comunidade científica ao longo dos anos. Isso se deve ao fato de que as propriedades físicas e químicas de materiais inorgânicos como os molibdatos e tungstatos os levam a variadas aplicações tecnológicas.

Os tungstatos pertencem a um grupo de substâncias formadas pela combinação de cátions bivalentes com o complexo aniônico $(\text{WO}_4)^{2-}$ [1]. Os molibdatos são definidos da mesma maneira, com o molibdênio (Mo) exercendo o papel do tungstênio (W).

O molibdênio e o tungstênio possuem raios atômicos ligeiramente diferentes, sendo de 1,39 Å o raio atômico do Mo e 1,35 Å o raio do W. Além disso, esses dois elementos possuem estruturas eletrônicas análogas. Como consequência disso, o molibdênio e o tungstênio possuem propriedades químicas extremamente similares [2]. Como os dois geralmente ocorrem juntos na natureza e devido a essas similaridades, separar um do outro constitui um desafio para o ramo da mineralogia [2,3].

Geralmente, os tungstatos e molibdatos são divididos em dois grupos principais: o grupo volframita (ou wolframita) e o grupo scheelita [4,5]. O grupo da volframita é formado por tungstatos e molibdatos de cátions bivalentes com raios iônicos menores que 0,99 Å como o ferro, magnésio, cobalto e níquel [5,6]. Neste caso, o molibdênio ou o tungstênio é hexacoordenado e a estrutura cristalina é monoclinica com grupo espacial C_{2h}^4 ($P2/c$) [6]. Já o grupo da scheelita é formado também por compostos de íons de valência dois, mas com raios iônicos superiores a 0,99 Å, como é o caso do bário, cálcio, estrôncio e chumbo. Neste grupo, os íons de molibdênio ou tungstênio são de coordenação 8 e as estruturas dos cristais são de grupo espacial C_{4h}^6 ($I4_1/a$) [4–6].

Os molibdatos e tungstatos, de modo geral, são compostos inorgânicos que fazem parte da família de óxidos metálicos e possuem propriedades físicas muito interessantes como, por exemplo, ferroelasticidade, ferroeletricidade e amorfização induzida por pressão (AIP) [7]. Dentre suas aplicações científicas e tecnológicas podemos citar a utilização como fibras óticas [8,9], materiais cintiladores [10–12], materiais multiferróicos [13–15], sensores de

umidade [16,17], lubrificantes em altas temperaturas [18,19], inibidores de corrosão [20,21], baterias [22], antenas [23] e catalisadores [24–26].

Esses materiais têm sido estudados em condições extremas de temperatura e pressão com o intuito de entender certas propriedades como transições de fase, amorfização e expansão térmica negativa [27]. Em um trabalho anterior, Maczka *et al.* [7] fizeram uma revisão de pesquisas com diversos tipos de molibdatos e tungstatos e seu comportamento quando submetido a pressões elevadas.

Vários são os molibdatos e tungstatos que despertam interesse e são objetos de muitas pesquisas nos últimos anos, com destaque para os molibdatos e tungstatos de lítio [28], cálcio [29,30], chumbo [31–33], prata [34,35], cádmio [36,37], zinco [38,39], estrôncio [40,41], potássio [42] e sódio [43,44].

Os óxidos de molibdênio são muito reativos e quando submetidos a temperaturas elevadas podem formar vários compostos gasosos que são altamente voláteis. Esses compostos constituem uma área de bastante interesse [45].

A depender dos objetivos almejados, os molibdatos e tungstatos são estudados com aplicação de várias técnicas como, por exemplo, difração de raios-X [46], espectroscopia Raman [47], espectroscopia no infravermelho [48], microscopia eletrônica de varredura [49], microscopia eletrônica de transmissão [50], espectroscopia por energia dispersiva [51], espectroscopia UV-Vis [52], etc.

Com base em tal contexto, este trabalho volta a atenção a dois compostos pertencentes à família de materiais conhecida como A_2BO_4 , com A sendo um elemento de transição [53,54]. Trata-se do molibdato de prata (Ag_2MoO_4) e do tungstato de prata (Ag_2WO_4), reduzindo-se assim a elementos da família Ag_2BO_4 com $B = Mo, W$.

No capítulo 2, as atenções são voltadas para o molibdato de prata em sua estrutura cúbica do tipo *spinel* (β - Ag_2MoO_4). Inicialmente é feita uma revisão bibliográfica onde se apresentam estudos e pesquisas anteriores, com seus respectivos resultados e possíveis aplicações futuras. Posteriormente, se relatam os procedimentos experimentais de síntese, difração de raios-X e espectroscopia Raman. Nos resultados e discussões apresentamos as caracterizações estruturais e vibracionais por meio da teoria de grupos do material. Por conseguinte, apresentamos o espectro Raman em condições ambientes de temperatura e pressão, com a identificação dos modos Raman ativos. Em seguida, a discussão se debruça

sobre o comportamento do molibdato de prata cúbico quando submetido a resfriamento. Por último, apresentamos a conclusão.

No capítulo 3, o objeto de estudo é o tungstato de prata em sua forma estrutural ortorrômbica (α -Ag₂WO₄). Em primeiro lugar, apresentamos uma revisão bibliográfica com pesquisas recentes e relevantes que fundamentam o nosso interesse em estudar tal composto químico. Na seção seguinte, é feita a descrição dos materiais e métodos utilizados para síntese, caracterização e comportamento em altas temperaturas. Na penúltima sessão, apresentamos os resultados e discussões da síntese, caracterização estrutural, caracterização vibracional e comportamento do α -Ag₂WO₄ submetido a elevadas temperaturas. Por fim, apresentamos a conclusão.

No capítulo 4 apresentamos as conclusões sobre o estudo de estabilidade do molibdato de prata e do tungstato de prata em baixas e altas temperaturas, respectivamente, bem como a perspectiva de trabalhos futuros utilizando esses dois materiais.

No apêndice apresentamos a fundamentação teórica da espectroscopia Raman que foi a principal técnica utilizada neste estudo.

2. Molibdato de Prata

2.1 Revisão Bibliográfica

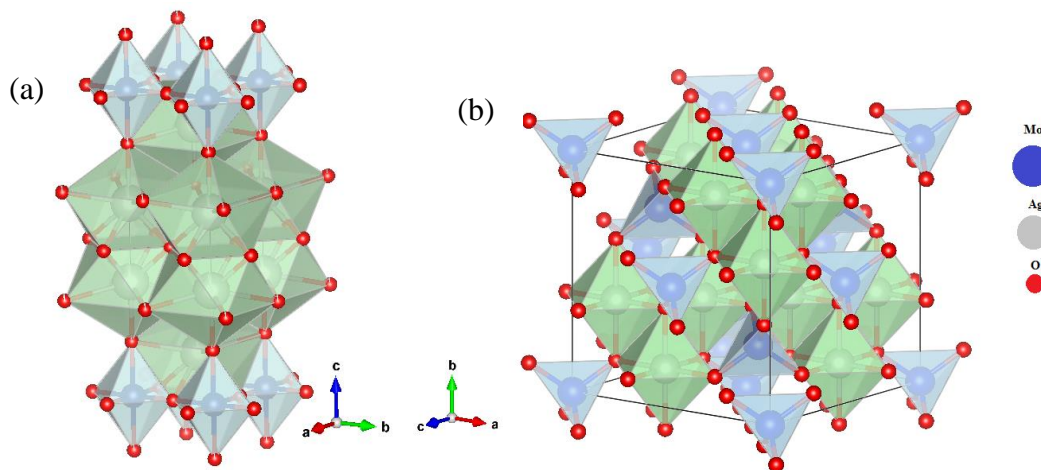
O molibdato de prata (Ag_2MoO_4), devido à possibilidade de sua utilização em diversas aplicações científicas e tecnológicas, vem sendo objeto de muitas investigações científicas. Esse óxido exibe propriedades físicas e químicas favoráveis à degradação de alguns corantes em meio aquoso, como, por exemplo, a rodamina B, por isso pode ser aplicado como catalisador e fotocatalisador [55]. A sua estabilidade em temperaturas elevadas o habilita a ser utilizado em lubrificantes [56], dispositivos eletroquímicos e sensores de gás [57]. Além disso, sua alta condutividade iônica permite a utilização desse material em baterias [58] e suas propriedades luminescentes o torna aplicável em materiais fotoluminescentes [35,59]. Seu potencial farmacológico também não escapa a atenção, onde um estudo anterior investigou sua eficiência como inibidor do crescimento e exterminador de colônias de bactérias [60].

A estrutura cristalina do molibdato de prata foi inicialmente determinada em 1922 por Wyckoff [61] como sendo cúbica do tipo *spinel*. No entanto, em 2012 uma nova fase (estrutura tetragonal) do Ag_2MoO_4 foi observada em condições de altas pressões [62], e somente em 2015 a fase tetragonal foi observada em condições ambientes de temperatura e pressão [63]. Desta forma, o Ag_2MoO_4 pode ser encontrado em duas estruturas cristalinas diferentes. A primeira é tetragonal e comumente denominada pela literatura de $\alpha\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ [62,63], e a segunda é conhecida como $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ e possui estrutura cúbica do tipo *spinel* [61,62,64,65]. O $\alpha\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ sofre transição de fase para a forma $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ para valores de temperatura acima de 280 °C [62].

O $\alpha\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ cristaliza-se em uma estrutura tetragonal do tipo K_2NiF_4 pertencendo ao grupo espacial D_{4h}^{17} [66], como mostrado na Figura 2.1(a). Nessa configuração os átomos de molibdênio (Mo) são coordenados centralmente a 6 átomos de oxigênio (O) levando aos *clusters* octaédricos [MoO_6], enquanto que os átomos de prata (Ag) são coordenados a 9 oxigênios dando origem aos *clusters* [AgO_9]. O $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ cristaliza-se em estrutura cúbica do tipo *spinel* (isoestrutura do MgAl_2O_4) com grupo espacial O_h^7 possuindo em sua célula *clusters* tetraédricos e octaédricos, onde os átomos de molibdênio (Mo) são coordenados a 4

átomos de oxigênio (O) formando os *clusters* [MoO₄] tetraédricos, enquanto os átomos de prata (Ag) são coordenados a 6 átomos de oxigênio originando os *clusters* [AgO₆] octaédricos [65]. A Figura 2.1(b) exibe a célula unitária do β -Ag₂MoO₄.

Figura 2.1 – Representações das células unitárias do (a) α -Ag₂MoO₄ e do (b) β -Ag₂MoO₄.



Molibdatos de prata (puro e dopado com európio) foram sintetizados por Gupta *et al.* [67] utilizando o método de coprecipitação. As caracterizações das amostras obtidas foram feitas através de espectroscopia de luminescência, voltametria cíclica e espectroscopia de aniquilação de pósitrons. O efeito de dopagem fez com que houvesse uma transferência eficiente de energia do molibdato para o európio, e os íons de Eu³⁺ puderam efetivamente ser excitados por luz com comprimento de onda próximo ao ultravioleta. A dopagem também foi responsável pelo aumento da atividade electrocatalítica do β -Ag₂MoO₄ em relação à reação de redução de oxigênio.

Usando o método de tratamento hidrotérmico para obtenção das amostras de β -Ag₂MoO₄ e, por meio de cálculos baseados em Teoria Funcional da Densidade (DFT – *Density Functional Theory*), Moura *et al.* [68] identificaram cinco modos observados em seu espectro Raman. Em seguida, submeteram a amostra a diferentes temperaturas que variaram de 27 a 577 °C, onde observaram duas transições de fase de primeira ordem: uma em torno de 280 °C e outra em torno de 480 °C. Na primeira transição de fase observou-se o surgimento de diversas bandas Raman que foi atribuída a uma mudança da fase cúbica para uma fase tetragonal. No entanto, na segunda transição de fase, todos os modos que apareceram durante a primeira transição de fase desapareceram, e o espectro Raman do molibdato de prata voltou

a ter aspecto semelhante à fase cúbica inicial, porém com os picos apresentando intensidades menores e maiores larguras à meia altura (FWHM, sigla de *full width at half maximum*), e esta nova fase foi definida como uma fase cúbica reentrante. Ao final do experimento, ao resfriar a amostra à temperatura ambiente, os autores observaram que as transições de fase observadas eram reversíveis, uma vez que o espectro Raman se mostrou semelhante ao espectro inicial.

Fabbro *et al.* [69] obtiveram amostras de β -Ag₂MoO₄ preparadas pelo método de coprecipitação usando diferentes solventes (água, etanol e amônia). Tais amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) por emissão de campo e microscopia eletrônica de transmissão (MET) com espectroscopia por energia dispersiva (EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*). As propriedades ópticas foram estudadas utilizando espectroscopia UV-Vis e fotoluminescência, e cálculos DFT foram usados para modelagem. Um dos resultados deste estudo sugere que a morfologia das amostras pode ser modelada pelo ajuste da estabilidade superficial, que, por sua vez, depende do solvente usado na síntese. Cunha *et al.* [70] também utilizaram vários solventes para sintetizar β -Ag₂MoO₄ (água, metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol), onde observaram que o tamanho médio dos cristais tende a aumentar com o grau de polaridade do solvente.

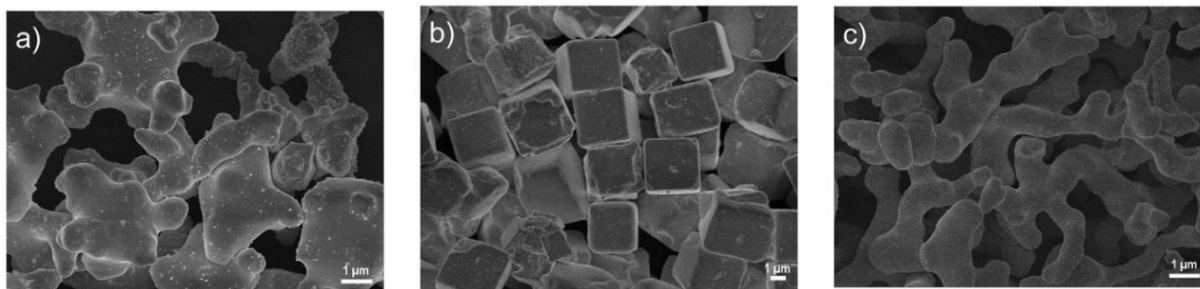
As propriedades ópticas e eletrônicas do β -Ag₂MoO₄ receberam atenção na investigação de Gouveia *et al.* [71]. As amostras foram preparadas através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas sem a adição de surfactantes, e a diferentes temperaturas de síntese (a saber, 100, 120, 140 e 160 °C). Esses autores afirmam que, independentemente da temperatura de processamento, as amostras são estruturalmente ordenadas, e a amostra preparada a 160 °C apresentou estrutura mais ordenada.

Em outro trabalho investigativo, Moura *et al.* [60] avaliaram a eficiência da atividade antibiótica do β -Ag₂MoO₄ e suas propriedades antibacterianas utilizando o método de microdiluição para determinar a concentração inibitória mínima (CIM). Os resultados indicaram que esse molibdato apresenta atividade antibacteriana clinicamente relevante, além do aumento das atividades antibióticas de alguns antibióticos contra as estirpes de bactérias multidrogas resistentes *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. A *Staphylococcus aureus* é uma bactéria esférica, resistente a antibióticos e frequentemente encontrada na pele e nas fossas nasais de pessoas saudáveis, mas pode provocar doenças que vão desde uma infecção simples, como espinhas e furúnculos, até as mais graves, como meningite, pneumonia,

endocardite, síndrome do choque tóxico e septicemia [72]. A *Escherichia coli* é uma bactéria bacilar que normalmente se encontra no trato gastrointestinal inferior de seres humanos e outros animais de sangue quente e causa infecções alimentares, diarreia, úlcera e infecções no trato urinário [73].

Outro trabalho semelhante foi realizado por Oliveira *et al.* [74], que sintetizaram β - Ag_2MoO_4 de três formas diferentes: controlando o solvente, o surfactante e o pH do precursor. Na primeira delas, se utilizou do controle de pH na obtenção do β - Ag_2MoO_4 -pH que possui morfologia do tipo coral com pontas arredondadas, como pode ser observado na Figura 2.2(a). Na segunda síntese, utilizou-se o tratamento hidrotérmico com a adição de polivinilpirrolidona (PVP) – um polímero solúvel em água [75] – resultando no composto denominado β - Ag_2MoO_4 -PVP, que apresenta morfologia cúbica truncada (Figura 2.2(b)). Na terceira forma que é semelhante à segunda, porém sem a adição de PVP, obteve-se β - Ag_2MoO_4 -etanol que possui morfologia do tipo coral alongado como pode ser visto na Figura 2.2(c). A atividade fotocatalítica foi testada com respeito à degradação do corante rodamina B submetido à incidência de luz visível. As amostras de β - Ag_2MoO_4 -etanol, β - Ag_2MoO_4 -PVP e β - Ag_2MoO_4 -pH degradaram 24, 39 e 58% da rodamina B, respectivamente. Os testes da atividade antibacteriana foram feitos com o propósito de determinar a CIM e a concentração bactericida mínima (CBM) contra *Escherichia coli*, onde as três amostras mostraram-se eficientes com destaque para β - Ag_2MoO_4 -etanol. Li *et al.* [76] também mostraram a importância da quantidade de PVP, tempo e temperatura de reação para a formação de estruturas cúbicas, nesse caso $\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{MoO}_4$, que também possui excelente atividade catalisadora.

Figura 2.2 – Imagens obtidas por MEV de (a) β - Ag_2MoO_4 -pH, (b) β - Ag_2MoO_4 -PVP e (c) β - Ag_2MoO_4 -etanol.



Fonte: Referência [74].

Em um estudo realizado por Jiang *et al.* [77], na qual os autores apresentam outra alternativa para potencializar as atividades fotocatalíticas e antibacterianas do Ag_2MoO_4 , que trata-se da formação de *nanoclusters* de molibdato de prata através de uma síntese de modelo dinâmico abaixo de 20 °C.

Kumar *et al.* [78] produziram $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ com microestrutura *potato-like* (Figura 2.3) pelo método hidrotérmico simples. As amostras exibiram grande poder fotocatalisador na degradação do fármaco ciprofloxacino, bem como alta eficiência na detecção eletroquímica de peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

Figura 2.3 – Imagem obtida por MEV do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ com microestrutura *potato-like*.



Fonte: Referência[78].

O comportamento do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ quando submetido a altas pressões teve atenção de Arora *et al.* [62]. Em um experimento realizado a partir da pressão atmosférica até aproximadamente 48 GPa sem a utilização de meio transmissor de pressão, a amostra foi investigada através de difração de raios-X e espectroscopia Raman, com o intuito de averiguar indícios de amorfização induzida por pressão e/ou possíveis transições de fase. Os dados obtidos revelaram o aparecimento de uma nova fase de estrutura tetragonal, diferente da fase α do Ag_2MoO_4 , que coexiste com a fase cúbica (fase β) desde 2,3 GPa e permanece durante um grande intervalo de pressão. À medida em que a pressão é aumentada, o grau de desordem posicional também aumenta; porém, não foi observado o fenômeno de amorfização até 47 GPa.

Motivados pelo estudo experimental de Arora *et al.* [62], Beltrán *et al.* [65] fizeram uma investigação teórica com objetivo de analisar as propriedades eletrônicas, bem como as

possíveis transições de fase causadas pela aplicação de pressão em amostras de Ag_2MoO_4 . Para tanto, estudos de primeiros princípios utilizando DFT foram feitos debruçando-se sobre cinco fases do molibdato de prata, a saber: Ag_2MoO_4 tetragonal (com estruturas $P4_122$ (i) normal e (ii) inversa), (iii) $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ (estrutura cúbica do tipo *spinel*), (iv) tipo olivina (estrutura ortorrômbica) e (v) $\alpha\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ (isoestrutura K_2NiF_4 tetragonal). Os autores evidenciaram que o Ag_2MoO_4 com simetria $P4_122$ inversa é mais estável que o de estrutura *spinel* acima de 15 GPa. Por outro lado, a estrutura tetragonal é levemente mais estável que a cúbica para valores de pressão acima de 6 GPa. Abaixo de 1 GPa, a forma olivina é a mais estável do Ag_2MoO_4 . A sequência de estabilidade proposta pode ser resumida da seguinte forma: olivina \rightarrow ($P \geq 1\text{GPa}$) *spinel* cúbica ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$) \rightarrow ($6\text{GPa} < P < 15\text{GPa}$) estrutura tetragonal normal \rightarrow ($P \geq 15\text{GPa}$) estrutura tetragonal inversa. Outro resultado importante é que o $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ pode se decompor em Ag_2MoO_7 e Ag_2O em 12 GPa. Os cálculos vibracionais levaram a afirmar que nem a estrutura olivina e nem a do tipo K_2NiF_4 correspondem à fase tetragonal de alta pressão que Arora *et al.* [26] sugerem que coexista com a fase cúbica no intervalo de 2,3 a 12 GPa.

Em um estudo teórico e experimental, Andrés *et al.* [64] sintetizaram cristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Ao direcionarem feixes de elétrons acelerados a essas amostras, observaram uma nucleação e evolução precoce de filamentos de prata nas mesmas. Esses fenômenos são resultados de mudanças eletrônicas e estruturais nos *clusters* octaédricos [AgO_6]. O aparecimento dos filamentos sugere que os átomos de prata têm origem no interior dos cristais e que, por isso, há deficiência de prata dentro do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$. Como consequência, esse semiconductor muda do tipo *n* para o tipo *p*. Fabbro *et al.* [79] também investigaram esse fenômeno e perceberam que o processo é reversível, ou seja, enquanto uns filamentos de prata são criados outros desaparecem à medida que se irradia elétrons nos cristais de molibdato de prata.

Ng e Fan [63] prepararam pela primeira vez esferas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ via precipitação em condições normais de temperatura e pressão acrescentando 3-*bis*(2-piridil)pirazina (DPP) como dopante. Esse resultado é importante pelo fato de que o molibdato de prata em sua forma α é de difícil obtenção. Com esse feito, abriu-se a oportunidade de pesquisar suas propriedades ópticas e eletrônicas. Essas esferas apresentam absorção próxima às regiões do visível e infravermelho, o que torna o $\alpha\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ um fotocatalisador promissor. Quando

submetidas à irradiação de elétrons, as esferas de α -Ag₂MoO₄ mantêm sua integridade eletrônica e estrutural, diferentemente do β -Ag₂MoO₄, como foi mostrado anteriormente [64].

O Ag₂MoO₄ foi comparado ao Ag₂CrO₄ e ao Ag₂WO₄ em relação ao seu desempenho foto-físico-químico, estrutura eletrônica, estrutura cristalina, estabilidade e atividade fotocatalisadora por Xu *et al.* [80]. A performance em relação à absorção de luz é um fator do qual a atividade fotocatalisadora e a estabilidade desses materiais dependem fortemente. Nesse sentido, o Ag₂MoO₄ foi o pior fotocatalisador (dentre os três) para degradação do corante azul de metileno sob irradiação de luz visível, com o Ag₂CrO₄ em primeiro e o Ag₂WO₄ em segundo lugar.

2.2 Procedimentos Experimentais

Nesta seção são apresentados os arranjos experimentais utilizados nos estudos realizados com o β -Ag₂MoO₄. Inicialmente, a síntese da amostra é descrita. Em seguida, os equipamentos de espectroscopia Raman e seus acessórios são descritos.

2.2.1 Síntese do β -Ag₂MoO₄

O processo de síntese foi realizado no Laboratório de Física dos Materiais (Fismat) do Departamento de Física da Universidade Federal do Piauí. A amostra de molibdato de prata foi sintetizada usando o método de tratamento hidrotérmico convencional [68,81] sem o uso de surfactantes. Na síntese, utilizou-se como precursores o molibdato de sódio di-hidratado (Na₂MoO₄·2H₂O) e o nitrato de prata (AgNO₃), ambos produzidos pela Sigma-Aldrich. Foi dissolvido 1×10^{-3} mol de Na₂MoO₄·2H₂O em 30 ml de água destilada. Em outro recipiente, 2×10^{-3} mol de AgNO₃ foi dissolvido em 30 ml de água destilada. Ambas as soluções foram submetidas a 10 minutos de agitação, utilizando o agitador magnético (Figura 2.4).

Subsequentemente, as duas soluções foram misturadas em um único recipiente e agitadas por 15 minutos. Em seguida, a solução foi colocada em uma autoclave de aço inox com copo de teflon (*home made*) e capacidade volumétrica de 120 ml (vide Figura 2.5) e a mesma foi colocada na estufa (modelo Q-819-V2 da Quimis) – veja Figura 2.6 – para tratamento hidrotérmico a 160 °C durante duas horas. A estufa foi aquecida com taxa de 10 °C/min. Com o intuito de remover as possíveis impurezas, o precipitado formado foi lavado

por cinco vezes utilizando uma centrífuga (modelo NI 1812 - NOVA Instruments) à rotação de 3500 rpm mostrada na Figura 2.7. A última lavagem foi feita com acetona e, logo em seguida, a amostra foi deixada à temperatura ambiente sob um papel hidrofílico por 12 horas para secagem.

Figura 2.4 – Agitador magnético utilizado para agitação das amostras.



Figura 2.5 – Autoclave de inox com copo de teflon para tratamento hidrotérmico.



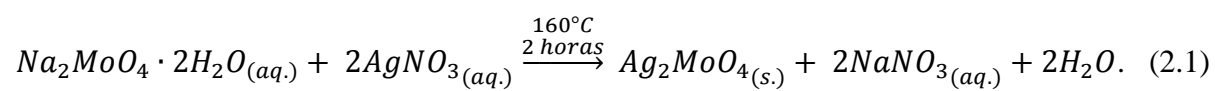
Figura 2.6 – Estufa utilizada no aquecimento das amostras.



Figura 2.7 – Centrífuga utilizada para lavagem da amostra.



A possível reação de formação dos cristais de Ag_2MoO_4 pode ser descrita como [82]:



2.2.2 Caracterização do β -Ag₂MoO₄

A fim de caracterizar a amostra de β -Ag₂MoO₄ sintetizada neste trabalho, foram realizados, à temperatura ambiente, experimentos de difração de raios-X, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS, do inglês) de raios-X.

2.2.2.1 Difração de Raios-X

Com o objetivo de verificar a estrutura cristalina da amostra utilizada, foi realizado um experimento de difração de raios-X de policristais a temperatura ambiente. Esse experimento foi realizado no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Molecular do Departamento de Física da UFC, onde foi utilizado um difratômetro de raios-X (modelo D8 Advance, da Bruker Optics) utilizando radiação monocromática de Cu K α como mostrado na Figura 2.8. Nesse experimento, foi utilizada a configuração $\theta - 2\theta$, com 2θ variando no intervalo de 5 a 50° e passo 0,05°.

Figura 2.8 – Difratômetro de raios-X utilizado na caracterização estrutural do β -Ag₂MoO₄.



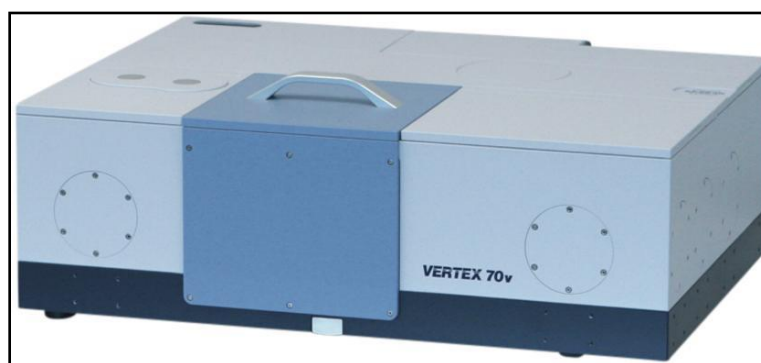
Fonte: *Site* do fabricante.

O refinamento estrutural através do método de Rietveld [83] foi realizado usando o programa Expo 2014 [84]. Em seguida, o programa VESTA (*Visualization for Electronic and Structural Analysis*) [85] foi utilizado juntamente com os dados oriundos do refinamento (parâmetros de rede e coordenadas atômicas) para modelar a célula unitária do cristal.

2.2.2.2 Espectroscopia no Infravermelho

O experimento de espectroscopia no infravermelho foi realizado no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Molecular do Departamento de Física da UFC. Para isso, foi utilizado um espectrômetro no infravermelho com transformada de Fourier Vertex 70v (Figura 2.9) e um módulo de reflectância total atenuada (ATR) Platinum mostrado na Figura

Figura 2.9 – Espectrômetro de infravermelho utilizado na caracterização vibracional do β - Ag_2MoO_4 .



Fonte: *Site* do fabricante.

Figura 2.10 – Módulo de reflectância total atenuada (ATR) utilizado nos experimentos de espectroscopia no infravermelho.



Fonte: *Site* do fabricante.

2.10, ambos da Bruker Optics. O espectro infravermelho foi obtido utilizando 256 varreduras e uma resolução espectral de 2 cm^{-1} .

2.2.2.3 Espectroscopia Raman

Os experimentos de espectroscopia Raman foram realizados no Laboratório de Física dos Materiais (Fismat) na UFPI, onde foi utilizado um espectrômetro SENTERRA (Figura 2.11) fabricado pela Bruker Optics equipado com laser He-Ne. Os parâmetros utilizados durante os experimentos são descritos na Tabela 2.1

Figura 2.11 – Espectrômetro SENTERRA utilizado nos experimentos de espectroscopia Raman.



Tabela 2.1 – Parâmetros utilizados durante os experimentos de espectroscopia Raman.

Parâmetros	Especificação
Laser	532 nm
Potência de saída	2 mW
Lente Objetiva	10x
Resolução	$\sim 3 - 5\text{ cm}^{-1}$
Abertura	$25 \times 1000\ \mu\text{m}$
Intervalo	$50 - 1550\text{ cm}^{-1}$
Tempo de Acumulação	3 x 8 s

Nos experimentos realizados com variação de temperatura foi utilizada uma câmara de temperatura (Figura 2.12) modelo THMS600/720 acoplada ao controlador de temperatura modelo PE95/T95 (Figura 2.13), ambos fabricados pela Linkam Scientific Instruments. Para resfriamento da amostra foi utilizado nitrogênio líquido e uma bomba circuladora de água.

Nos experimentos em baixas temperaturas, partiu-se da temperatura ambiente (aproximadamente 27 °C) até -150 °C, variando-se de 10 em 10 °C. Cada variação de temperatura ocorria com taxa de 5 °C/min. O tempo de espera para equilíbrio térmico antes de cada medida foi de 5 minutos.

Figura 2.12 – Câmara de temperatura acoplada aos experimentos de espectroscopia Raman.



Figura 2.13 – Controlador de temperatura utilizado nos experimentos de variação da temperatura.



A análise dos espectros Raman foi feita por meio dos programas computacionais Origin Pro 8 da OriginLab Corporation e PeakFit da SPSS Inc. Nesse último, foi realizada a decomposição das bandas presentes nos espectros onde a função Lorentziana+Gaussiana foi utilizada.

2.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica dos microcristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ obtidos através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no Laboratório de Materiais Avançados (LIMAV), no Departamento de Ciências dos Materiais da UFPI. Para isso, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FEG-SEM, do inglês) modelo FEI Quanta-450 (Figura 2.14). Para o experimento, a amostra foi fixada no porta-amostra utilizando uma fita de carbono.

Figura 2.14 – Microscópio eletrônico de varredura Quanta-450 FEG utilizado na análise morfológica do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$.



Fonte: *Site* do fabricante.

2.3 Resultados e Discussões

Nesta seção são apresentadas as caracterizações realizadas no β -Ag₂MoO₄ utilizando difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e infravermelho, bem como a análise de teoria de grupos e o estudo da estabilidade do material à baixas temperaturas.

2.3.1 Caracterização Estrutural do β -Ag₂MoO₄

Após a realização da síntese descrita na seção anterior, um experimento de difração de raios-X de policristais foi realizado com o intuito de confirmar a estrutura da amostra obtida. Através da identificação dos picos de difração observados no difratograma, um resultado com o mesmo padrão de difração foi encontrado no banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) número 36187 (fase cúbica com grupo espacial O_h^7 contendo 8 fórmulas por célula unitária). A Figura 2.15 apresenta o difratograma obtido experimentalmente, bem como o calculado através do refinamento estrutural utilizando o método Rietveld e a carta cristalográfica ICSD N° 36187. Uma boa correlação entre os padrões DRX observado e calculado pelo refinamento Rietveld pode ser notado, e nenhum pico adicional foi observado, confirmando a pureza da fase do β -Ag₂MoO₄ sintetizado. Os detalhes do refinamento estrutural são listados na Tabela 2.2. Dos valores dos indicadores de qualidade do refinamento (R's) obtidos, é possível afirmar que estes estão dentro dos limites aceitáveis (abaixo de 10%) para esse tipo de estrutura [86].

A Figura 2.16 mostra a célula unitária do β -Ag₂MoO₄ vista (a) em perspectiva e (b) através do eixo *a*. Os átomos de molibdênio (Mo) (em cor azul) estão no centro de tetraedros (azul claro) ligados a quatro átomos de oxigênio (cor vermelha). Os átomos de prata (cor cinza) estão no centro dos octaedros (verde claro) e são ligados a seis átomos de oxigênio.

Figura 2.15 – Difratoograma do β - Ag_2MoO_4 sintetizado.

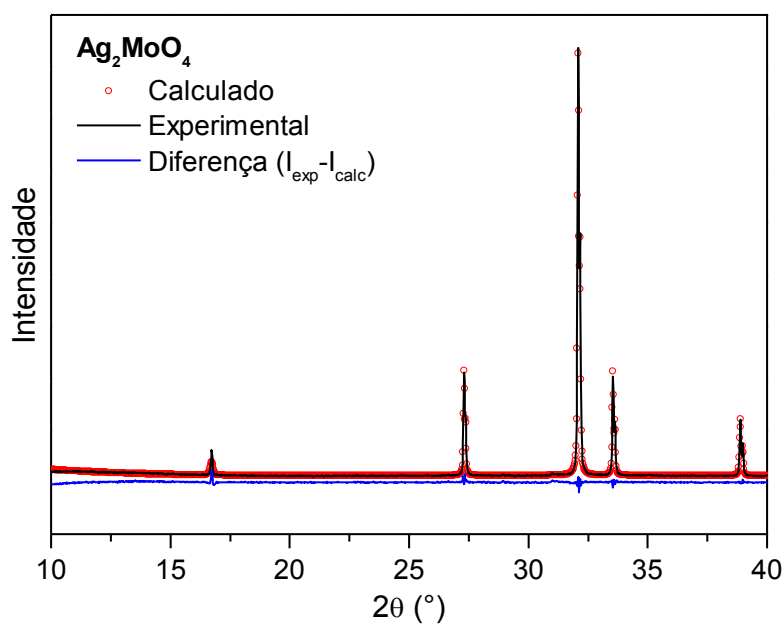
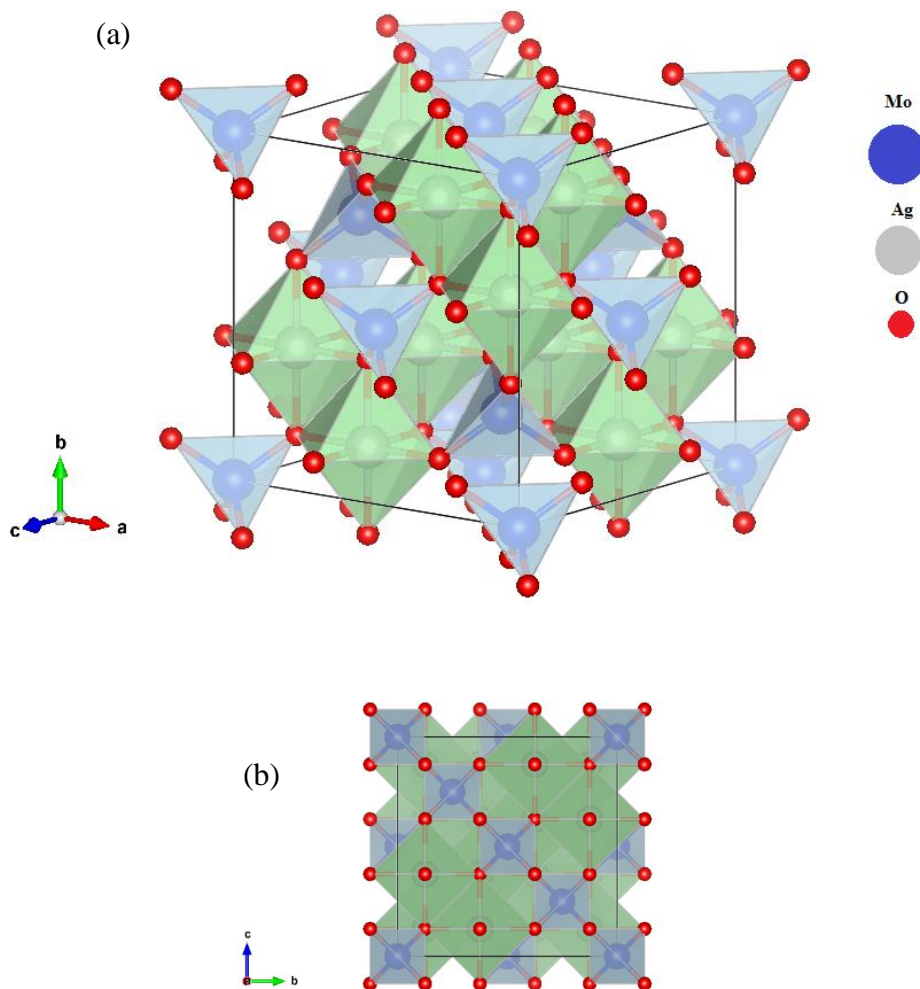


Tabela 2.2 – Dados cristalográficos, indicadores de qualidade de refinamento estrutural (R's), sítio de ocupação e coordenadas atômicas obtidas por DRX e refinamento Rietveld do β - Ag_2MoO_4 .

Parâmetros de Rede	Indicadores de Qualidade de Refinamento (R's)	Átomos	Sítio de Ocupação (Wyckoff)	x	y	z
$a = b = c = 9,313847 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = 807,955 \text{ \AA}^3$	$R_p = 4,9203\%$	Ag	16d	0,625	0,625	0,625
	$R_{\text{exp}} = 3,1877\%$	Mo	8a	0	0	0
	$R_{\text{wp}} = 7,4512\%$	O	32e	0,375	0,375	0,375
	GOF = 2,3374					

Figura 2.16 – Célula unitária do β - Ag_2MoO_4 vista (a) em perspectiva e (b) através do eixo a .



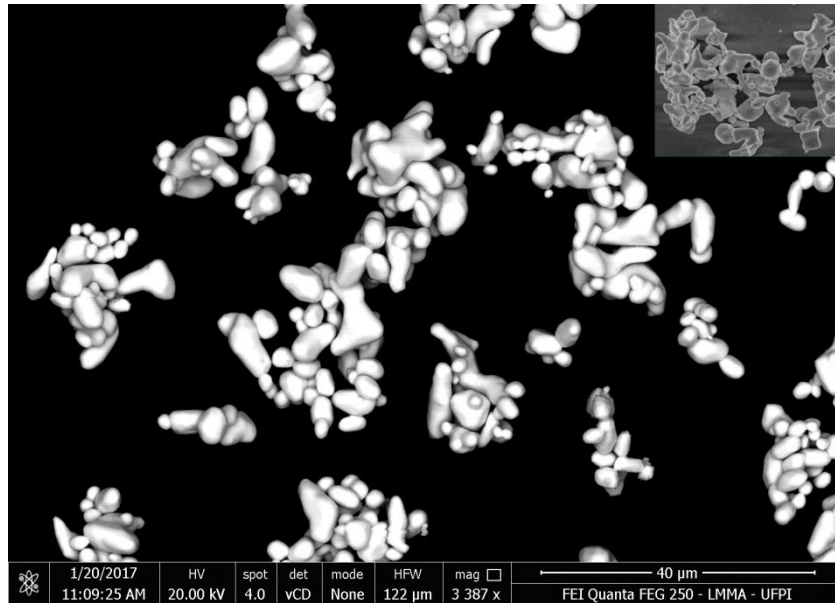
2.3.2 Caracterização Morfológica do β - Ag_2MoO_4

A morfologia do β - Ag_2MoO_4 é fortemente dependente das condições experimentais em que foi produzido como, por exemplo, pH [87], tempo de reação [71,87], solventes [69,70] e método de síntese [88]. Dentre as morfologias encontradas na literatura podemos citar *potato-like* [78], nanohastes [80], mais recentemente cristais côncavos e convexas [89], etc.

A Figura 2.17 mostra a imagem obtida por MEV das micropartículas de β - Ag_2MoO_4 sintetizados. As micropartículas apresentam morfologias heterogêneas e de diversos tamanhos

que se encontram em aglomerados. Gouveia *et al.* [71] encontraram resultado semelhante para $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ sintetizado pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, resultado mostrado no *inset* da Figura 2.17.

Figura 2.17 – Imagem obtida por MEV das partículas heterogêneas do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$. No *inset* tem-se o resultado obtido na referência [71].



2.3.3 Teoria de Grupos para o $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$

Para obtermos o número de modos vibracionais previstos para o $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$, usaremos o método dos sítios de simetria proposto por Rousseau *et al.* [90].

O cristal de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ pertence ao grupo espacial $O_h^7 (F\bar{d}3m)$, e contém 8 fórmulas ($Z = 8$) em sua célula unitária [62,68,69]. Segundo a Tabela 2.2, na célula unitária do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ os átomos de prata, molibdênio e oxigênio ocupam posições de simetria representadas pelo símbolo de Wyckoff $16d$, $8a$ e $32e$, respectivamente. Segundo a tabela 32A da referência [90], os possíveis sítios de simetria a serem ocupados pelos átomos são:

$$O_h^7(F\bar{d}3m) = \infty[iC_1(192)] + \infty[hC_2'(96)] + \infty[gC_5^d(96)] + \infty[fC_{2v}^d(48)] + \infty[eC_{3v}(32)] + (d+c)D_{3d}(16) + (b+a)T_d(8). \quad (2.2)$$

De acordo com a equação (2.2), os átomos de oxigênio ocupam sítios de simetria C_{3v} , os de prata sítios D_{3d} , e os de molibdênio ocupam sítios de simetria T_d . Na tabela 32B [90] se

verifica que esses sítios de simetria contribuem com as seguintes representações irreduzíveis do grupo O_h^7 :

$$C_{3v} \rightarrow A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u + F_{1g} + 2F_{1u} + 2F_{2g} + F_{2u}, \quad (2.3)$$

$$D_{3d} \rightarrow A_{2u} + E_u + 2F_{1u} + F_{2u}, \quad (2.4)$$

$$T_d \rightarrow F_{1u} + F_{2g}. \quad (2.5)$$

Desta forma, a representação total Γ dos modos normais de vibração em termos das representações irreduzíveis do grupo O_h^7 do β -Ag₂MoO₄ é dada pela soma das contribuições dos sítios de simetria ocupados pelos átomos expressos nas equações (2.3), (2.4) e (2.5). Assim,

$$\Gamma = A_{1g} + 2A_{2u} + E_g + 2E_u + F_{1g} + 5F_{1u} + 3F_{2g} + 2F_{2u}. \quad (2.6)$$

Da tabela 32E da mesma referência [90], temos que a contribuição dos modos acústicos é F_{1u} , enquanto todos os outros são ópticos. Então

$$\Gamma_{acústico} = F_{1u}, \quad (2.7)$$

$$\Gamma_{óptico} = A_{1g} + 2A_{2u} + E_g + 2E_u + F_{1g} + 4F_{1u} + 3F_{2g} + 2F_{2u}. \quad (2.8)$$

Ainda na tabela 32E [90], verifica-se que os modos ópticos F_{1u} são infravermelho ativos, enquanto os modos A_{1g} , E_g e F_{2g} são Raman ativos. Os modos restantes são silenciosos, ou seja, não são Raman ou infravermelho ativos. Desta forma, para o β -Ag₂MoO₄ teremos:

$$\Gamma_{infravermelho} = 4F_{1u}, \quad (2.9)$$

$$\Gamma_{Raman} = A_{1g} + E_g + 3F_{2g}. \quad (2.10)$$

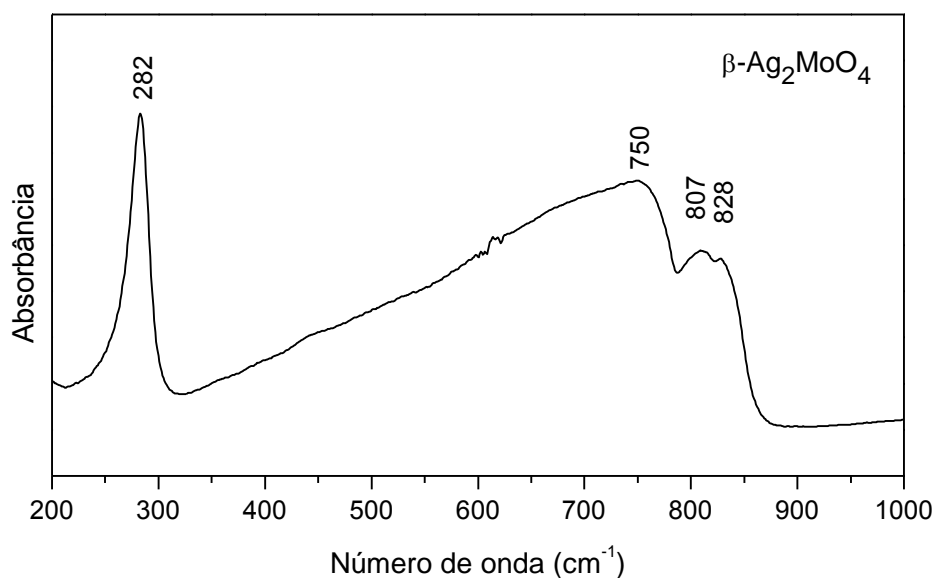
Assim, teremos cinco modos Raman ativos e quatro modos infravermelho ativos. Na próxima seção apresentamos e discutimos os espectros Raman e infravermelho do β -Ag₂MoO₄.

2.3.4 Espectroscopia Vibracional do β -Ag₂MoO₄

Nessa subseção apresentamos os espectros infravermelho e Raman do β -Ag₂MoO₄ em condições ambientes de temperatura e pressão.

A Figura 2.18 apresenta o espectro infravermelho do β -Ag₂MoO₄ em condições ambientes no intervalo espectral de 200 a 1000 cm⁻¹. Como previsto pela teoria de grupos expressa na equação (2.9), o espectro infravermelho apresenta 4 modos localizados em 282, 750, 807 e 828 cm⁻¹. O modo localizado em 282 cm⁻¹ está relacionado com o dobramento antissimétrico ν_4 no *cluster* [MoO₄] como já classificado em trabalhos anteriores [91]. A banda localizada em 750 cm⁻¹ está associada com a vibração do tipo estiramento da ligação Ag–O [78]. Os modos localizados em 807 e 828 cm⁻¹ são atribuídos ao estiramento antissimétrico ν_3 da ligação O–Mo–O dentro do *cluster* [MoO₄] [91,92].

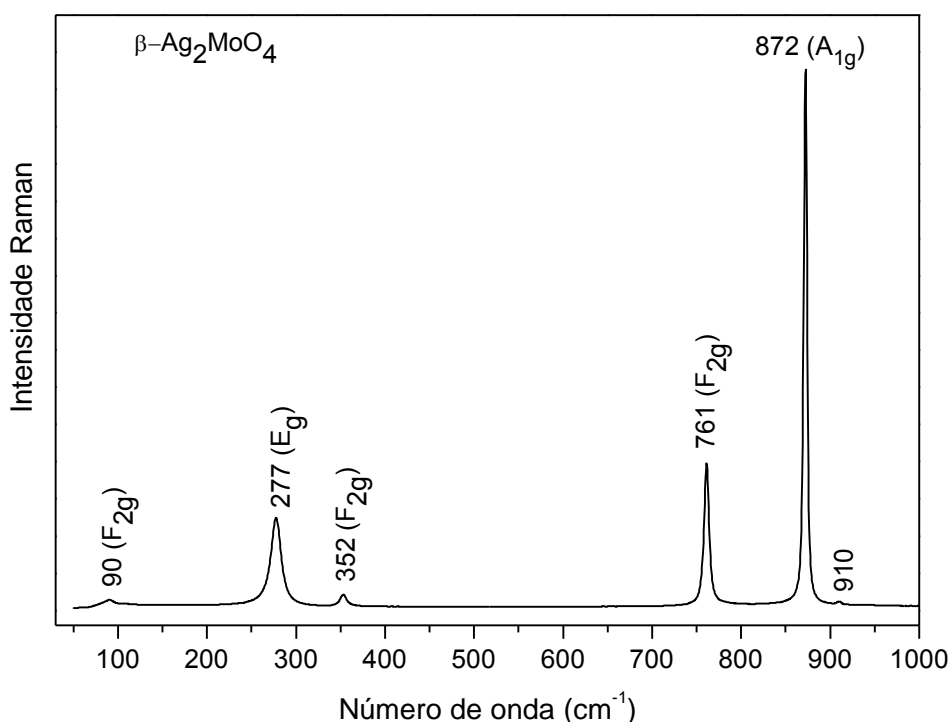
Figura 2.18 - Espectro infravermelho do β -Ag₂MoO₄ em condições ambientes.



Na Figura 2.19 é apresentado o espectro Raman do β -Ag₂MoO₄ obtido experimentalmente em condições ambientes na região espectral de 50 a 1000 cm⁻¹. Desta figura é possível observar que os picos são intensos e bem definidos, o que sugere um alto grau de ordenamento estrutural dos cristais sintetizados [71]. O espectro obtido está de acordo com o espectro Raman do β -Ag₂MoO₄ apresentado pela literatura [93], e é possível observar a

existência de seis picos do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$. O modo localizado em 90 cm^{-1} (F_{2g}) foi classificado como um modo da rede e associado às translações das unidades $[\text{MoO}_4]$, e pode ser identificado como $T(\text{MoO}_4)$ [68,69]. O modo externo que se encontra em 277 cm^{-1} (E_g), refere-se à vibração estrutural dos cátions Ag do *cluster* octaédrico $[\text{AgO}_6]$, sendo chamado de $V(\text{AgO}_6)$ [64,65]. Por sua vez, o modo com simetria F_{2g} centrado em 352 cm^{-1} é assinalado como um modo de dobramento antissimétrico na ligação O–Mo–O dentro do *cluster* $[\text{MoO}_4]$ [71] e é rotulado como ν_4 [69]. O modo localizado em 761 cm^{-1} (F_{2g}) é o estiramento antissimétrico da ligação Mo–O no *cluster* tetraédrico $[\text{MoO}_4]$ [62,79], podendo ser chamado de ν_3 . O modo localizado em 872 cm^{-1} (A_{1g}) é o estiramento simétrico da ligação (O–Mo–O) no *cluster* $[\text{MoO}_4]$ [64,65,68,69,71] e pode ser chamado de ν_1 . O pico de 910 cm^{-1} não é previsto pela teoria de grupos e aparece como possível resultado de impurezas (ou defeitos estruturais no *cluster* $[\text{MoO}_4]$) nas amostras [69].

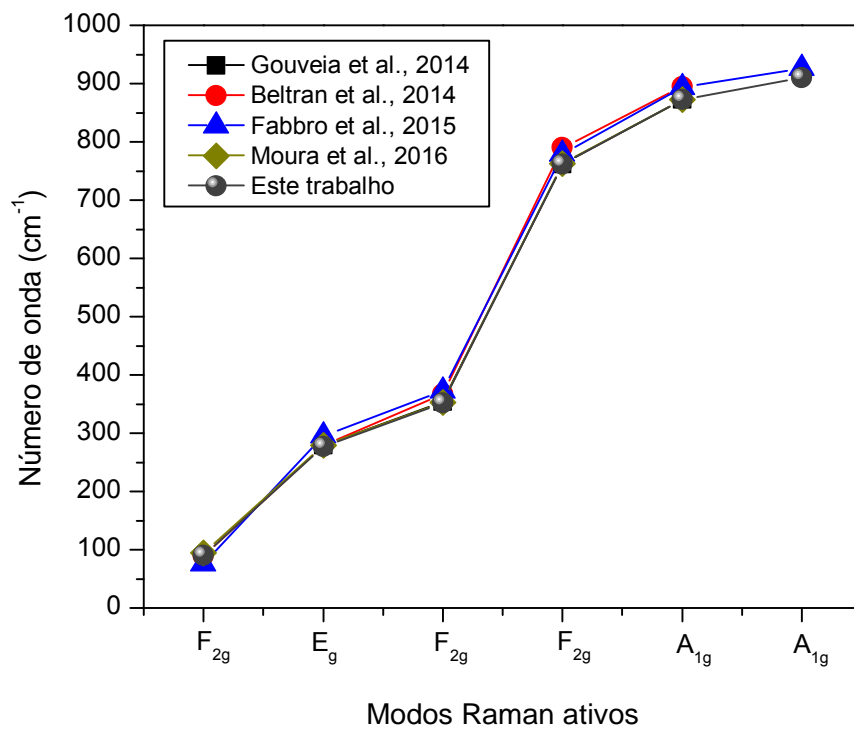
Figura 2.19 - Espectro Raman do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ em condições ambientes.



O posicionamento das bandas está em concordância com trabalhos anteriores, o que pode ser visualizado na Figura 2.20 e na Tabela 2.3. Nessa figura os números de onda dos

modos Raman ativos observados neste trabalho são comparados com aqueles observados em trabalhos publicados anteriormente [65,68,69,79].

Figura 2.20 – Comparação dos modos vibracionais do β - Ag_2MoO_4 com os dados existentes na literatura.



A Tabela 2.3 traz a classificação tentativa dos modos Raman e infravermelho do β - Ag_2MoO_4 e suas respectivas referências.

Tabela 2.3 – Classificação tentativa dos modos normais de vibração dos microcristais de β -Ag₂MoO₄ em condições ambientes.

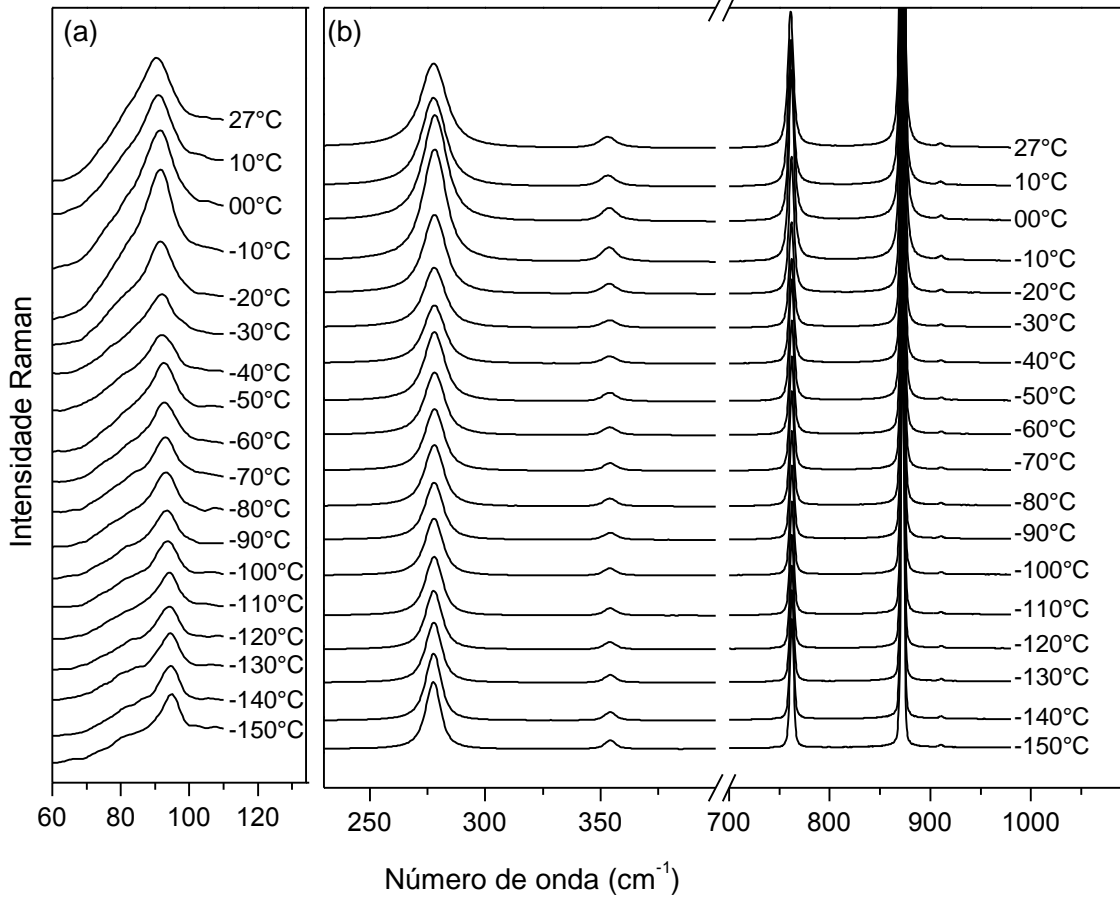
Número de onda (cm ⁻¹) Raman	Infravermelho	Valores observados em trabalhos anteriores (cm ⁻¹)	Classificação tentativa	Referências
90		89 a 95	Rede, T(MoO ₄)	[65,68,69]
277		279 a 296	V(AgO ₆)	[64,65,68,69,71]
	282		v ₄	[91]
352		353 a 372	v ₄	[64,65,68,69,71]
	750		Estiramento Ag–O	[78]
761		758 a 790	v ₃	[64,65,68,69,71]
	807		v ₃	[91,92]
	828		v ₃	[91,92]
872		873 a 895	v ₁	[64,65,68,69,71]
910		926	Defeitos estruturais no <i>cluster</i> [MoO ₄]	[69]

2.3.5 Espectro Raman do β -Ag₂MoO₄ à Baixas Temperaturas

Com o objetivo de verificar a estabilidade estrutural do β -Ag₂MoO₄ à baixas temperaturas, foram realizados experimentos de espectroscopia Raman nestas condições. O comportamento dos modos vibracionais e os coeficientes do ajuste matemático do número de onda dos modos Raman em função da temperatura são apresentados. A técnica quimiométrica Análise das Componentes Principais (PCA, do inglês) foi usada como análise complementar no tratamento dos resultados obtidos.

A evolução dos espectros Raman do β -Ag₂MoO₄ durante o resfriamento para valores de temperatura entre 27 e -150 °C na região espectral 60-1000 cm⁻¹ é apresentada na Figura 2.21(a-b). Para melhor visualização da evolução térmica do pico T(MoO₄), que apresenta baixa intensidade relativa aos demais e localizado em 90 cm⁻¹, é apresentado na Figura 2.21(a).

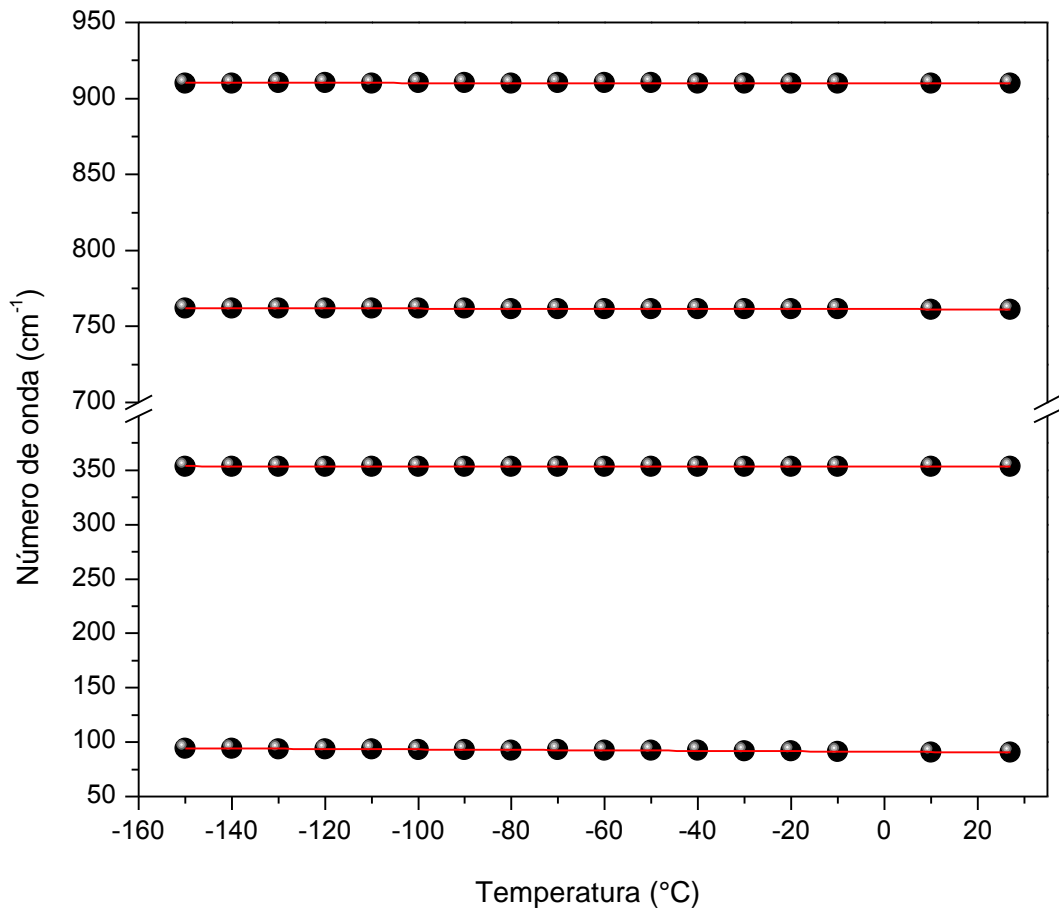
Figura 2.21 – (a-b) Evolução dos espectros Raman do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ em baixas temperaturas.



Pode-se observar através da Figura 2.21(a-b) que não há modificações qualitativas nos espectros Raman do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$. Desta figura é possível perceber o estreitamento das bandas mediante a redução da temperatura. Além disso, não foi verificada nenhuma mudança nesta região como o aparecimento ou desaparecimento de bandas, o que sugere que a estrutura do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ permanece estável até -150°C .

Uma análise do comportamento do número de onda das bandas em função da temperatura pode auxiliar na verificação da estabilidade do material à baixas temperaturas. Na Figura 2.22 é apresentado o gráfico do número de onda em função da temperatura e o ajuste linear dos pontos experimentais para os modos observados, exceto os modos $\text{V}(\text{MoO}_6)$ e ν_1 .

Figura 2.22 – Gráfico do número de onda em função da temperatura para o β -Ag₂MoO₄.



O ajuste linear foi calculado usando a seguinte equação

$$\omega(T) = \omega_0 + \alpha \cdot T, \quad (2.11)$$

onde $\omega(T)$ é o número de onda da banda (dado em cm^{-1}) para um dado valor de temperatura, ω_0 é o valor cujo prolongamento da reta do ajuste linear intercepta o eixo do número de onda (em cm^{-1}), α é o coeficiente angular da reta (dado em $\text{cm}^{-1}\text{°C}^{-1}$), e T é a temperatura dada em °C .

Os valores obtidos a partir do ajuste linear (ω_0 e α) dos dados experimentais estão listados na Tabela 2.4. Dos coeficientes obtidos do ajuste linear, é possível afirmar que os modos Raman exibidos na Figura 2.22 apresentam um aumento em seus números de onda (*blue shift*) com a diminuição da temperatura.

Pode-se também avaliar o comportamento dos modos localizados em 277 e 872 cm^{-1} (A_{1g}) que são atribuídos à vibração $V(\text{AgO}_6)$ do cluster $[\text{AgO}_6]$ e ao estiramento simétrico (ν_1) da ligação Mo–O do *cluster* $[\text{MoO}_4]$, respectivamente, por meio da Figura 2.23(a-b). Diferentemente dos modos exibidos na Figura 2.22, estes dois modos apresentam comportamentos semelhantes e dois regimes de comportamento distintos: para temperaturas entre 27 e -40 °C e entre -60 e -150 °C. O modo associado à vibração $V(\text{AgO}_6)$, com comportamento exibido na Figura 2.23(a), apresenta inicialmente um deslocamento para menores números de onda (*red shift*) para valores de temperatura até 40 °C. Em seguida, apresenta uma descontinuidade no seu número de onda, e novamente para valores de temperatura entre -50 e -150 °C torna a deslocar-se para menores números de onda.

O comportamento do número de onda como uma função da temperatura do modo associado ao estiramento simétrico da ligação Mo–O do *cluster* $[\text{MoO}_4]$ é exibido na Figura 2.23(b). Nesta figura é possível perceber que o modo apresenta número de onda aproximadamente constante para valores de temperatura entre 27 e -40 °C. No entanto, assim como o modo associado à vibração $V(\text{AgO}_6)$, este modo apresenta uma descontinuidade entre -40 e -60°C e, com a diminuição da temperatura, o mesmo torna a se deslocar para menores números de onda (*red shift*).

As descontinuidades observadas nos modos mostrados na Figura 2.23(a-b), associados ao estiramento $V(\text{AgO}_6)$ e ao estiramento simétrico (ν_1) da ligação Mo–O podem estar associadas a conformações dos *clusters* $[\text{MoO}_4]$ com relação aos átomos de prata, afetando também os *clusters* $[\text{AgO}_6]$.

O comportamento do número de onda dos modos exibidos na Figura 2.23(a-b) durante o aquecimento também é exibido nesta figura. Do comportamento destes modos durante o aquecimento (pontos em vermelho no gráfico), é possível afirmar que as mudanças conformacionais apresentadas pelo $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ durante o resfriamento são irreversíveis, visto que as curvas do número de onda para o resfriamento e para o aquecimento não são equivalentes.

Os coeficientes obtidos do ajuste linear para o comportamento dos modos exibidos na Figura 2.23(a-b) para os dois regimes distintos são exibidos na Tabela 2.4.

Figura 2.23 - Evolução dos modos (a) $V(\text{AgO}_6)$ e (b) ν_1 do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ com resfriamento e aquecimento.

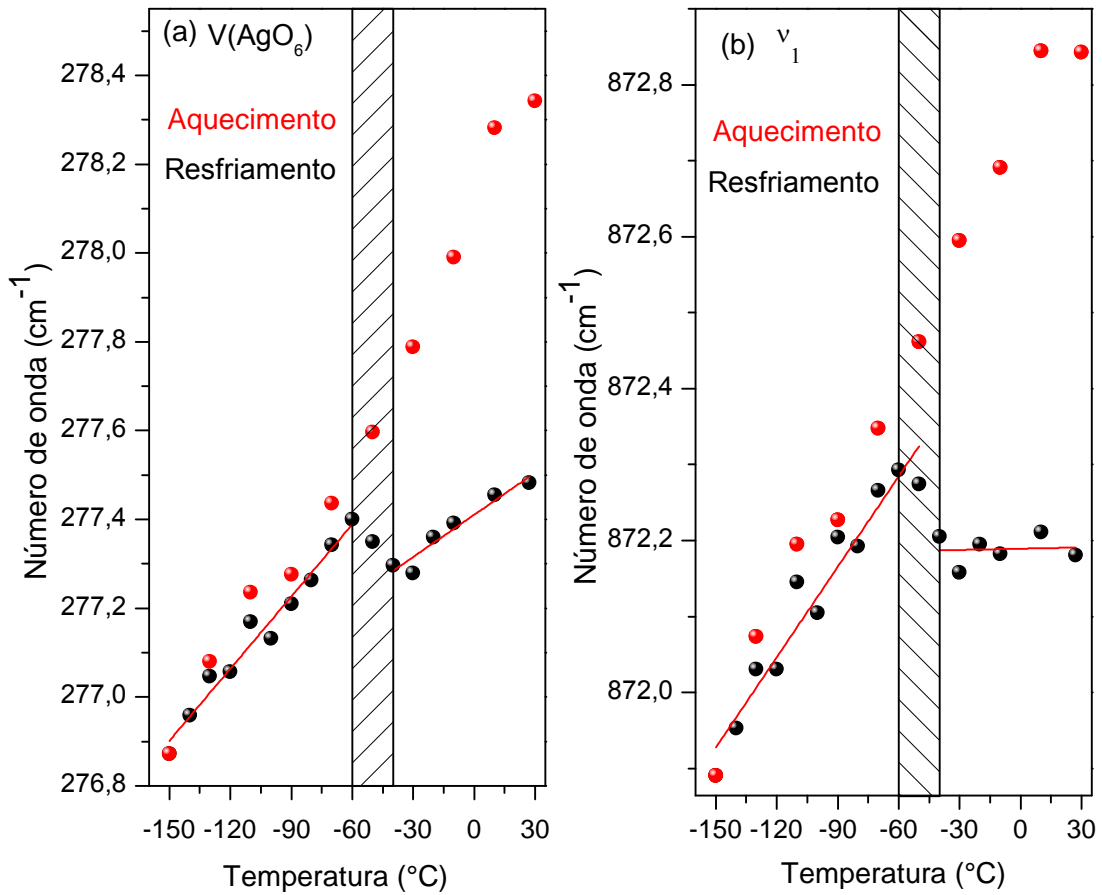


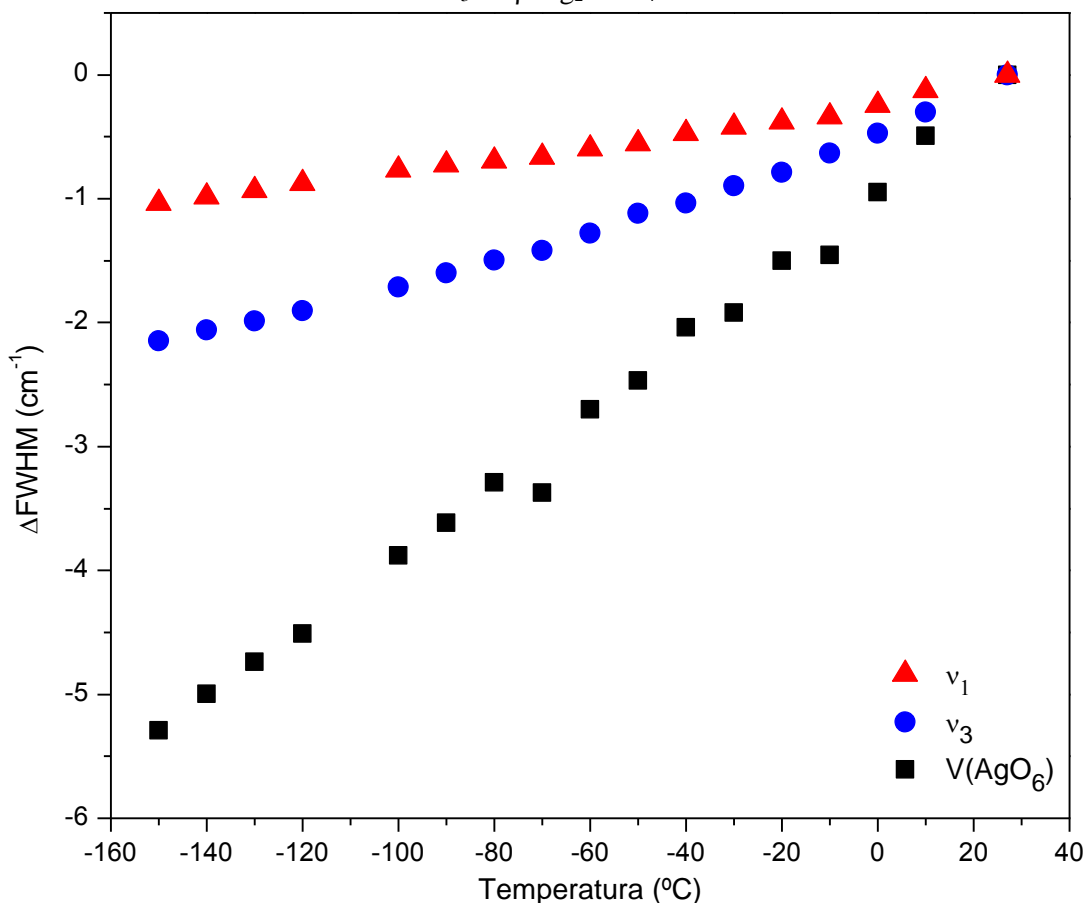
Tabela 2.4 - Coeficientes obtidos do ajuste linear do número de onda dos modos Raman do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ durante resfriamento.

Número de onda (cm^{-1}) a temperatura ambiente	Número de onda interceptado ω_0 (cm^{-1})	Coefficiente angular α ($\text{cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)
90	91,2	$- 2,15 \times 10^{-2}$
277	277,4 (a) 277,7 (b)	$- 3,16 \times 10^{-3}$ (a) $- 5,41 \times 10^{-3}$ (b)
352	353,3	$- 2,73 \times 10^{-3}$
761	761,4	$- 3,92 \times 10^{-3}$
872	872,2 (a) 872,5 (b)	$- 5,61 \times 10^{-5}$ (a) $- 3,97 \times 10^{-3}$ (b)
910	910,1	$- 2,96 \times 10^{-4}$

(a) -40 a 27 $^\circ\text{C}$; (b) -150 a -60 $^\circ\text{C}$.

A anarmonicidade apresentada pelos modos normais de vibração é importante para o entendimento da dinâmica de rede do cristal. As larguras das bandas se tornam linearmente dependentes da variação de temperatura como resultado desses efeitos anarmônicos. A variação da largura a meia altura ($\Delta FWHM$), dos modos ν_1 , ν_3 e $V(\text{AgO}_6)$ em função da temperatura é exibida na Figura 2.24. As larguras (FWHM) das três bandas têm variações negativas, ou seja, as bandas se estreitam à medida que a temperatura diminui. A largura do modo relacionado às vibrações externas do *cluster* $[\text{AgO}_6]$ é a que apresenta maior dependência com a temperatura, seguido pelo modo de estiramento antissimétrico e, por último, o modo de estiramento simétrico.

Figura 2.24 - Variação da largura a meia altura em função da temperatura para os modos $V(\text{AgO}_6)$, ν_1 e ν_3 do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$.



Essa anarmonicidade surge basicamente de dois efeitos diferentes: primeiramente, um efeito de puro volume que está relacionado à dilatação ou contração térmica do cristal e, em segundo lugar, um efeito de pura temperatura que depende do número de ocupação e atua

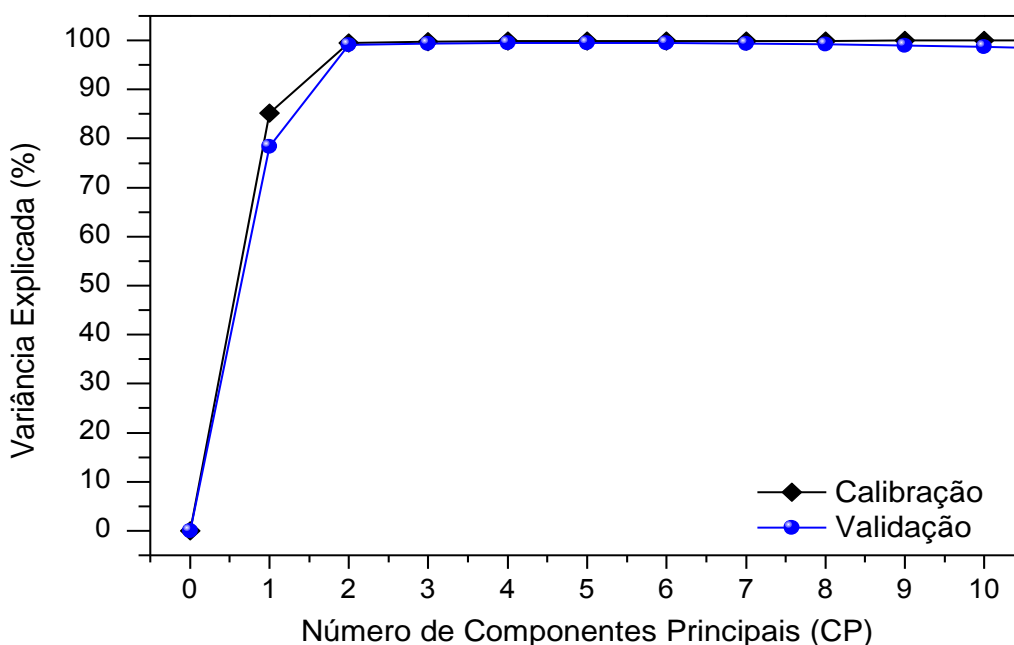
inclusive em cristais compactos (volume constante). Teoricamente, o alargamento e deslocamento das bandas podem ser devido às anarmonicidades nas vibrações juntamente a mudanças nas orientações das moléculas [94]. Com base nisto, pode-se afirmar que o ato de resfriar a amostra lhe causa efeitos relacionados ao volume e à energia do sistema. Uma vez que esse ato diminui o volume da célula unitária, deixa o tamanho das ligações menor e retira energia térmica do sistema, a descontinuidade observada na Figura 2.23 na largura do modo associado às vibrações externas do *cluster* [AgO₆] pode estar associada à mesma conformação dos *clusters* já notada através da descontinuidade no número de onda deste modo (Figura 2.23(a)).

Quando o Na₂MoO₄·2H₂O foi submetido à pressões elevadas por Luz-Lima *et al.* [95], os modos vibracionais de estiramento e dobramento do *cluster* [MoO₄] apresentaram descontinuidades nas curvas de número de onda versus pressão, assim como o número de onda dos modos $\nu(\text{AgO}_6)$ e ν_1 do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ apresentaram descontinuidades durante o resfriamento (Figura 2.23). Esses autores sugeriram que essa descontinuidade indica um enfraquecimento das ligações Mo–O dos tetraedros do molibdato. Há aumento na força de interação dipolo-dipolo entre os *clusters* [MoO₄] vizinhos que está relacionado ao aumento de certos comprimentos de ligação, que conseqüentemente, enfraquece a vibração de estiramento das ligações Mo–O.

A análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*) é um método estatístico e computacional muito recorrente em quimiometria. A PCA é utilizada para visualização da estrutura dos dados, procurar similaridades entre as amostras e verificar anomalias nessas amostras, reduzindo a dimensionalidade do conjunto de dados [96–98]. Essa redução de dimensionalidade é feita através da descrição dos espectros em uma nova base, cujos vetores dessa nova base são chamados de componentes principais (CP). Desta forma, o conjunto de dados é representado nessa nova base e permite a visualização da natureza multivariada dos dados em poucas dimensões, como, por exemplo, duas ou três dimensões [96]. Ao que se diz respeito à análise de espectro Raman, a PCA concentra a maioria das variações no espectro Raman e descarta dados redundantes e ruídos [99]. Recentemente, Moura *et al.* [100] utilizaram análise PCA para confirmar a amorfização induzida por pressão no Fe₂(MoO₄)₃, sendo que a estrutura inicial é monoclinica. Por esses motivos, tal método é utilizado neste trabalho para auxiliar na análise da evolução com a temperatura do espectro Raman do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$.

A Figura 2.25 mostra a porcentagem de variância explicada pelas primeiras componentes principais. Como podemos perceber, 78% da variância explicada está relacionada apenas com a primeira componente principal (CP₁), enquanto a segunda componente (CP₂) corresponde a 21% da variância explicada. Resumindo, o conjunto de dados formado pelos espectros Raman à baixas temperaturas é descrito utilizando uma base bidimensional, visto que as duas componentes principais correspondem a 99% da variância explicada.

Figura 2.25 - Variância explicada pelas primeiras componentes principais.



O gráfico bidimensional dos pesos das duas principais componentes (CPs) é apresentado na Figura 2.26. É possível observar através desta figura, uma descontinuidade realçada pela área hachurada que perdura entre as temperaturas de -30 a -60 °C. Esse resultado encontrado por meio da PCA está de acordo com aquele encontrado para o comportamento dos modos ν_1 e ν_2 (AgO_6), discutido com ajuda da Figura 2.23.

O espectro Raman médio do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$, e as duas componentes principais (CP₁ e CP₂) obtidas a partir da análise PCA são mostrados na Figura 2.27(a-c). Das componentes CP₁ e CP₂ exibidas na Figura 2.27(b-c), pode-se afirmar que as principais modificações nos

espectros Raman do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ estão localizadas em 282, 760 e 872 cm^{-1} . As modificações localizadas em 282 cm^{-1} estão associadas ao estreitamento com a variação com a temperatura da FWHM do modo $\nu(\text{AgO}_6)$ que se refere à vibração do *cluster* $[\text{AgO}_6]$, como foi observado na Figura 2.24. O pico localizado em torno de 760 cm^{-1} , por sua vez, é resultado do estreitamento do modo de estiramento antissimétrico ν_3 . Já o pico intenso localizado em 872 cm^{-1} resulta da descontinuidade apresentada no número de onda apresentado pelo modo de estiramento simétrico ν_1 quando a temperatura é diminuída.

Figura 2.26 - Pesos das duas principais componentes do espectro Raman do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ durante o resfriamento.

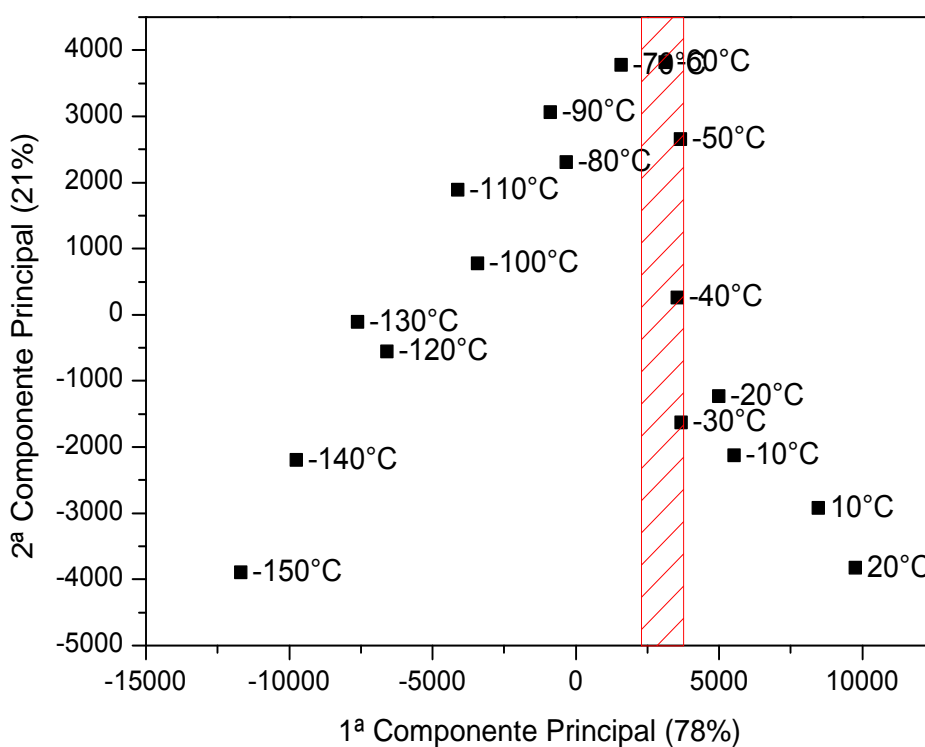
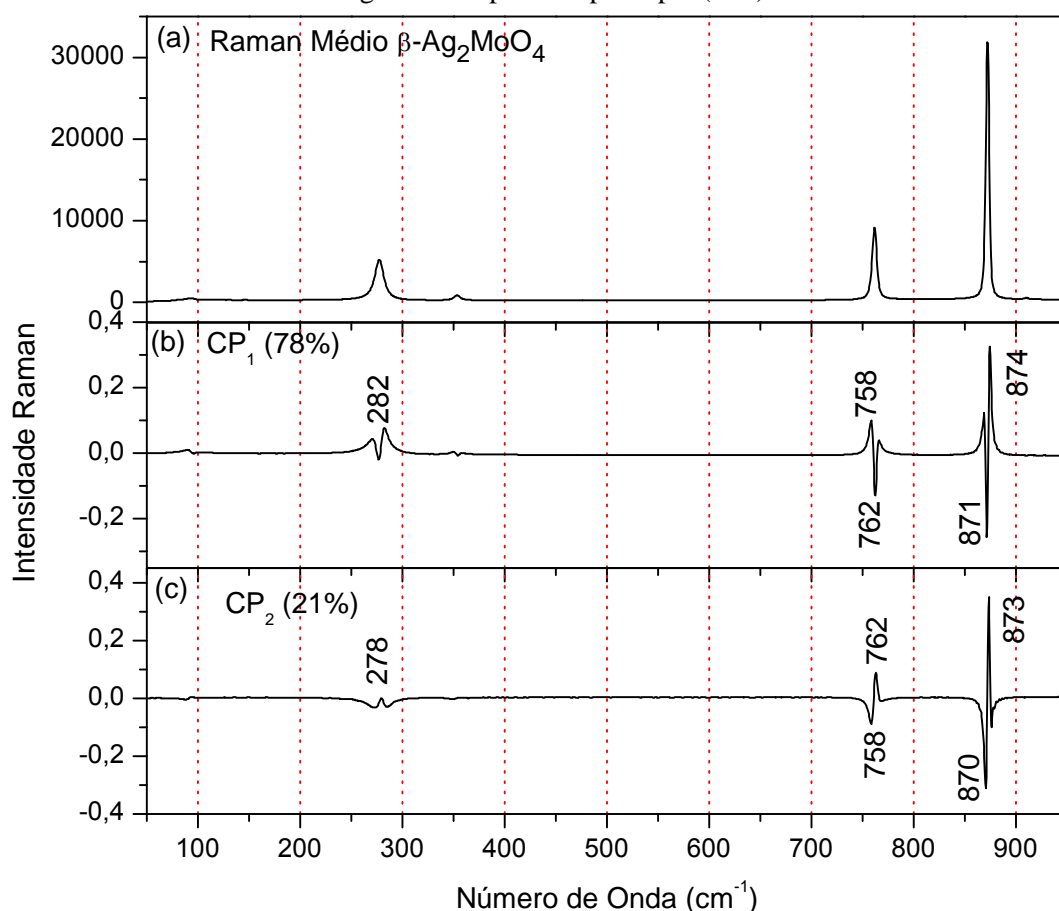


Figura 2.27 - (a) Espectro Raman médio do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$; (b) Componente principal (CP_1); e (c) Segunda componente principal (CP_2).



O comportamento do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ quando submetido à altas temperaturas, como mencionado anteriormente, foi analisado por Moura *et al.* [68]. Nessas condições, ocorre o alargamento das bandas Raman e duas transições de fase. Resultados semelhantes foram encontrados em materiais de estrutura do tipo *spinel*, portanto, isoestruturais ao Ag_2MoO_4 , como é o caso do Na_2WO_4 e do Na_2MoO_4 [43,101]. O aumento da temperatura leva à perda de simetria e diminuição do grau de ordem estrutural. Quando o $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ se encontra em condições elevadas de pressão há a diminuição de intensidade dos picos característicos da fase cúbica. Por outro lado, picos relacionados com a fase tetragonal ($\alpha\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$) aparecem e ganham intensidade, levando à configuração que se permite observar a coexistência das duas fases, cúbica-tetragonal [62]. Vale ressaltar que o ato de submeter um cristal à altas pressões é um efeito unicamente de puro volume, enquanto a diminuição da temperatura do cristal é um

efeito tanto de puro volume quanto de pura temperatura. Por isso, nem sempre o ato de pressionar a amostra leva a comportamentos semelhantes aos que são observados quando se resfria a mesma.

Como exemplo de molibdato ou tungstato que não permanece estável quando submetido à baixas temperaturas podemos citar o $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$. A estrutura cristalina desse material sofre uma transição de fase em torno de $-131\text{ }^\circ\text{C}$, passando da estrutura monoclínica para a ortorrômbica [102]. Por outro lado, o Ag_2WO_4 dopado com Eu^{3+} e de estrutura ortorrômbica, grupo espacial C_{2v}^{10} ($Pn2n$) foi submetido à baixas temperaturas variando entre 20 e $-190\text{ }^\circ\text{C}$ e nenhuma transição de fase foi observada. Os autores [103] relataram apenas a diminuição de intensidade das bandas Raman com a diminuição da temperatura.

2.4 Conclusões

O $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ foi sintetizado pelo método de tratamento hidrotérmico convencional sem a adição de surfactantes e caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e refinamento Rietveld, espectroscopia Raman e infravermelho, confirmando assim a estrutura cúbica do tipo *spinel* com grupo espacial O_h^7 contendo 8 fórmulas por célula unitária. A estabilidade da amostra obtida foi avaliada por meio de espectroscopia Raman à baixas temperaturas no intervalo entre 27 e $-150\text{ }^\circ\text{C}$ e com auxílio de análise PCA. As pequenas alterações no espectro Raman sugerem que o $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ se manteve estável durante esse intervalo de temperatura. No entanto, descontinuidades no número de onda e na largura a meia-altura da banda atribuída ao estiramento simétrico (ν_1) da ligação Mo–O dentro do *cluster* $[\text{MoO}_4]$ e do estiramento da ligação Ag–O foram observadas entre -40 e $-60\text{ }^\circ\text{C}$, e foram associadas a conformações dos *clusters* $[\text{MoO}_4]$ com relação aos átomos de prata afetando, assim, também os *clusters* $[\text{AgO}_6]$. As mudanças observadas através da análise dos espectros Raman também foram confirmadas através da análise de componentes principais.

3. Tungstato de Prata

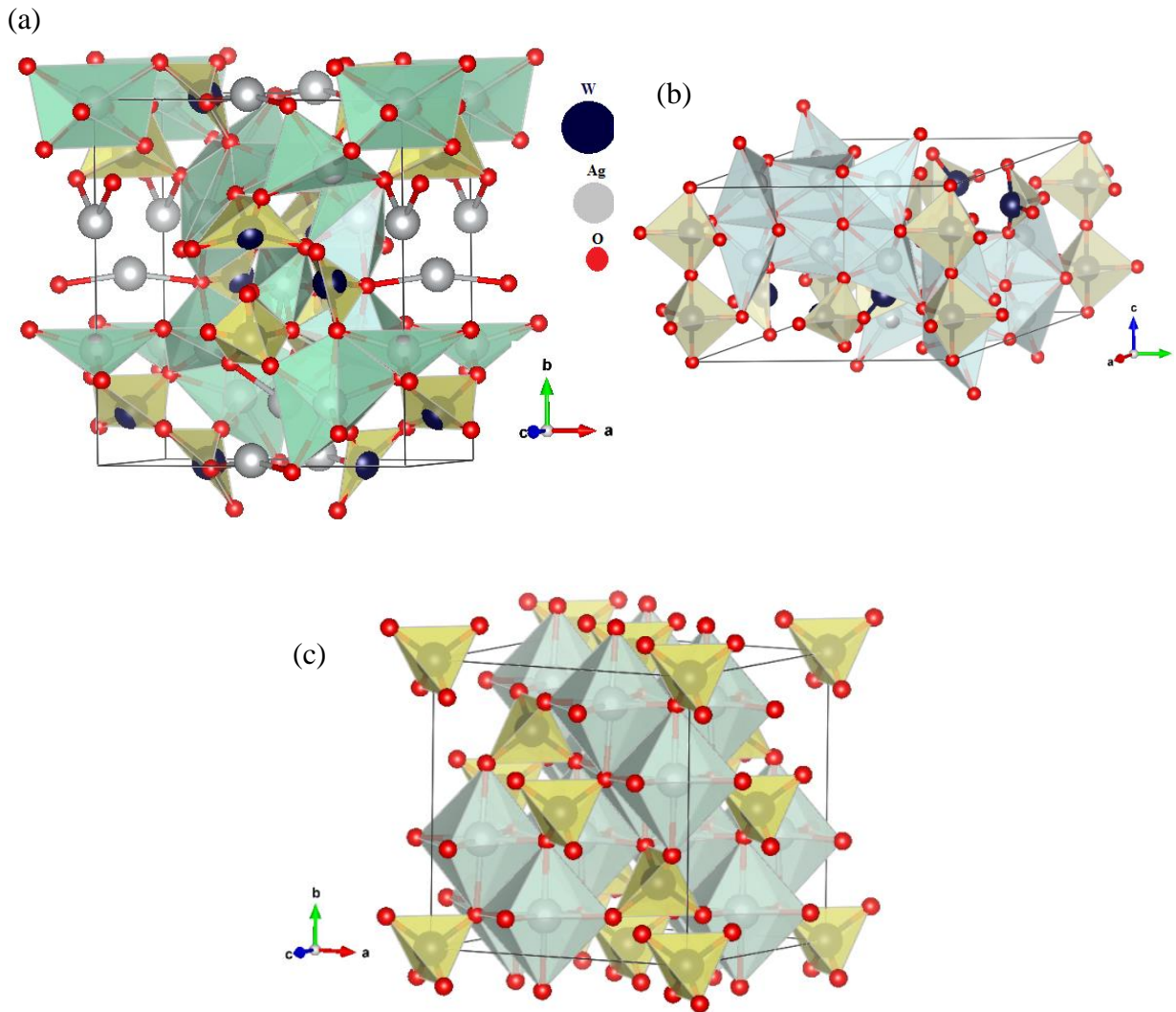
3.1 Revisão Bibliográfica

O tungstato de prata (Ag_2WO_4) é um importante óxido da família A_2BO_4 , com A sendo um elemento de transição e $\text{B} = \text{Mo}, \text{W}$ [53,54]. Esse material tem sido bastante estudado pela comunidade científica porque apresenta diversas e interessantes propriedades físicas e químicas [104–106]. Esse material apresenta alta resistência elétrica e excelente desempenho em detecção de gás podendo ser usado em dispositivos como sensores de gás de acetona [107] e ozônio [108]. Sua alta condutibilidade iônica também favorece o seu uso em dispositivos eletrônicos [109] e, quando associado a outros compostos, também apresenta considerável atividade fotocatalítica [110–112]. Quando associado à ftalocianina de ferro ($\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{FePc}$) resulta em um composto de alta constante dielétrica, poucas perdas e excelente estabilidade térmica, o que leva a acreditar que pode ser usado como dielétrico, em memória de celular e dispositivos eletrônicos, por exemplo [113]. Quando adicionado a vidros e fibras de AgI-AgPO_3 , o Ag_2WO_4 aumenta sua rigidez e durabilidade contra hidrólise enquanto mantém sua transparência óptica, e incrementando ainda sua condutividade elétrica [114,115].

Sabe-se que o Ag_2WO_4 pode ser encontrado em três estruturas diferentes: ortorrômbica (fase α), cujo grupo espacial é $Pn2n$ (C_{2v}^{10}); hexagonal (fase β) pertencendo ao grupo espacial $P6_3/m$ (C_{6h}^2) e; por último, cúbica (fase γ) com grupo espacial $Fd3m$ (O_h^7), do tipo *spinel*, portanto isomorfa ao $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ [116]. Durante a síntese, o fator determinante na estrutura desse óxido é o pH da solução na qual foi preparado [117]. O $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ é a fase termodinamicamente mais estável, enquanto o $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e o $\gamma\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ são fases metaestáveis [118]. As estruturas das três fases deste óxido diferem muito, uma vez que eles são compostos de clusters dos tipos $[\text{WO}_x]$ e $[\text{AgO}_y]$. O $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ é constituído de cinco *clusters* distorcidos, são eles $[\text{WO}_6]$, $[\text{AgO}_2]$, $[\text{AgO}_4]$, $[\text{AgO}_6]$ e $[\text{AgO}_7]$ [117,119]. A célula unitária do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ é representada na Figura 3.1(a). O $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, cuja célula unitária é mostrada na Figura 3.1(b), é composto pelos *clusters* $[\text{WO}_4]$ e $[\text{WO}_5]$ ligeiramente deformados e $[\text{AgO}_5]$ e $[\text{AgO}_6]$ fortemente distorcidos [118,120]. Já o $\gamma\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ tem em sua

estrutura os *clusters* [WO₄] e [AgO₆] [118,121], e sua célula unitária é representada na Figura 3.1(c).

Figura 3.1 – Célula unitária do (a) α -Ag₂WO₄, (b) β -Ag₂WO₄ e (c) γ -Ag₂WO₄.



O trabalho realizado por Cavalcante *et al.* [117] discorre a respeito da obtenção de tungstato de prata (α -Ag₂WO₄) do tipo haste hexagonal alongada pelos métodos sonoquímico, coprecipitação e hidrotérmico convencional. O principal objetivo daquele trabalho foi averiguar a coordenação de seus *clusters*, bem como suas propriedades ópticas. As análises dos materiais obtidos revelaram distorções nos *clusters* octaédricos [WO₆] na rede, e confirmaram que os átomos de tungstênio (W) estão ligados a seis átomos de oxigênio (O). Outra importante observação foi que os microcristais de α -Ag₂WO₄ obtidos por esses métodos são monofásicos com estrutura ortorrômbica.

Longo *et al.* [119] realizaram um trabalho teórico-experimental sobre as propriedades estruturais e eletrônicas do α -Ag₂WO₄, a fim de compreender a nucleação e o crescimento de filamentos de prata nos cristais induzidos pela irradiação de feixes de elétrons, tal qual os trabalhos de Andrés *et al.* [64] e Fabro *et al.* [79] os quais foram feitos anteriormente com molibdato de prata. As amostras foram sintetizadas a diferentes temperaturas (100, 120, 140 e 160 °C) pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas e caracterizadas por DRX, espectroscopias Raman e infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês). O processo de síntese ocasionou a fixação do [WO₆] e do [AgO_y] (y = 2, 4, 6 e 7) como *clusters* constituintes dos poliedros de α -Ag₂WO₄. Dentre as amostras, observou-se que aquela preparada a 160 °C favorece a nucleação de nanohastes metálicas de prata, mas o processo de crescimento ocorre preferencialmente nas amostras onde a nucleação foi menor, ou seja, naquelas preparadas a 100 e 120 °C. Vale ressaltar que os autores sugeriram que esse crescimento de filamentos de prata está fortemente ligado às propriedades eletrônicas e estruturais do *cluster* [AgO₂], e que esse processo acarreta em um drástico aumento da desordem estrutural e eletrônica, como é evidenciado pelo decréscimo do *gap* eletrônico de 3,55 para 2,72 eV.

Com o intuito de entender melhor o processo de nucleação e crescimento de filamentos de átomo de prata na superfície do α -Ag₂WO₄ por irradiação de elétrons, Andrés *et al.* [122] combinaram experimentos de espectroscopia por energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e cálculos de primeiros princípios. Os autores observaram que, durante o processo de irradiação de elétrons, as desordens estruturais e eletrônicas evidenciam o papel fundamental que os *clusters* constituintes desempenham na nucleação e crescimento de filamentos de prata. Os elétrons extras acrescentados ao material são transferidos de um *cluster* a outro através da rede cristalina, e a formação de filamentos de prata na superfície do α -Ag₂WO₄ ocorre via redução dos *clusters* adjacentes [AgO₂] e [AgO₄], e em menor grau pela redução do *cluster* [WO₆].

Longo *et al.* [123] utilizaram α -Ag₂WO₄ obtido pelo método de tratamento hidrotérmico convencional e o α -Ag₂WO₄ com filamentos de prata obtido por irradiação de elétrons para comparar as atividades antimicrobianas e bactericidas de ambos contra *Staphylococcus aureus*. As duas amostras se apresentaram eficientes nesse propósito, porém com destaque para aquela com filamentos de prata, pois ela reduziu em quatro vezes a razão concentração inibitória mínima por concentração bactericida mínima (CIM/CBM). Isso

significa que são necessárias quatro vezes menos amostras de α -Ag₂WO₄ com filamentos de prata na superfície em comparação com a não irradiada para inibir o crescimento e exterminar as colônias da bactéria da estirpe em questão.

Recentemente, Foggi *et al.* [124] sintetizaram o α -Ag₂WO₄ pelo método de coprecipitação simples e avaliaram a atividade antifúngica para a estirpe *Candida albicans*, que é uma espécie de fungo que causa, oportunamente, candidíase oral e vaginal em seres humanos, especialmente nos pacientes imunodebilitados e, em nível mais elevado de contaminação, pode causar severas doenças intestinais como doença de Crohn e colite ulcerativa [125]. Os microcristais de α -Ag₂WO₄ foram capazes de inibir as colônias dessa estirpe com uma concentração inibitória mínima igual a 0,0625 mg/mL. Esse resultado se mostrou promissor porque apresenta uma concentração drasticamente menor de prata do que as apresentadas até então pela literatura [126,127].

Pinatti *et al.* [128] estudaram as propriedades estruturais e fotoluminescentes do α -Ag₂WO₄ puro e dopado com Eu³⁺. Esse íon é sensível à simetria local da rede e, como consequência, pode ser usado para mapear mudanças no meio químico, sendo bastante utilizado para melhorar a fotoluminescência de materiais inorgânicos, como é o caso do tungstato de prata. De acordo com os autores, as amostras de α -Ag₂WO₄ mostraram-se como boas matrizes para íons desse terra-rara como consequência de sua alta estabilidade térmica, química e física, bom coeficiente de absorção e alto índice de refração. Todas essas características favorecem a transferência eficiente de energia da rede para o íon ativador. É interessante citar que a excitação direta do Eu³⁺ não é relativamente eficiente. Além disso, os espectros Raman e infravermelho do α -Ag₂WO₄ obtidos por esses pesquisadores apresentaram melhoria de resolução dos seus modos com a dopagem com európio.

Ainda com α -Ag₂WO₄:Eu³⁺, Pinatti *et al.* [103] realizaram um estudo à baixas temperaturas utilizando espectroscopia Raman. Como resultado, os autores verificaram que a definição dos modos Raman melhora à medida que a temperatura diminui. Esse efeito ocorre devido ao fato do decréscimo de temperatura diminuir as vibrações e, conseqüentemente, diminuição da energia térmica da rede [103].

Gupta *et al.* [129] sintetizaram nanopartículas de α -Ag₂WO₄ pelo método de coprecipitação e *semi-bulk* de β -Ag₂WO₄ pela dopagem com Eu³⁺ à porcentagem de 2,0 % no α -Ag₂WO₄. O espectro de luminescência de ambos foi avaliado em baixas temperaturas que variaram no intervalo de 27 a -196 °C. Em torno de -196 °C foram detectadas duas bandas de

emissão nas duas amostras. A banda de menor comprimento de onda (445 nm) coincidiu nas duas amostras, enquanto que a segunda banda apresentou uma diferença de 45 nm entre as duas fases, 505 nm para o β -Ag₂WO₄ e 550 nm para o α -Ag₂WO₄. A primeira banda de luminescência foi atribuída à transferência de carga intrínseca do oxigênio para o tungstênio (O→W) nas duas fases. A segunda banda de luminescência teve origem diferente nas duas fases em questão do tungstato de prata: no caso do α -Ag₂WO₄ a banda foi atribuída à vacância de oxigênio dentro do *gap* da banda, enquanto que, no caso do β -Ag₂WO₄, a banda teve origem devido à transferência de carga O→W. Os autores também observaram que a emissão de luz está na região do azul para o β -Ag₂WO₄ abaixo de -143 °C, enquanto está na região vermelho – verde para o α -Ag₂WO₄. Acima de -113 °C, os espectros de emissão das duas fases se são idênticos.

A fase metaestável β -Ag₂WO₄ foi sintetizada pelo método de precipitação gota a gota em meio aquoso à baixa temperatura por Lemos *et al.* [120]. Devido à dificuldade de obtenção do β -Ag₂WO₄, essa se configurou uma ótima oportunidade de estudar as características estruturais desse material. Para isso, utilizaram difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia UV-Vis e Raman associados a cálculos DFT. Como resultado, os autores obtiveram que o β -Ag₂WO₄ é composto por dois tipos de *clusters* com ligações W–O: [WO₄] e [WO₅], nos quais o átomo de tungstênio é coordenado a 4 e 5 átomos de oxigênio, respectivamente, e por dois tipos de *clusters* com ligações Ag–O: [AgO₆] e [AgO₅].

O valor calculado para o *gap* eletrônico do α -Ag₂WO₄ é 3,55 eV [119], o que torna lenta sua reação à luz visível. Com o intuito de diminuir esse valor, Lin *et al.* [130] fizeram a reconstrução eletrônica de nanohastes de α -Ag₂WO₄ em um único processo de irradiação a *laser* em líquido. Essa irradiação a *laser* em líquido provoca distorções principalmente nos *clusters* [WO₆], e uma diminuição de 0,44 eV no *gap* eletrônico, o que torna o α -Ag₂WO₄ sensível à luz visível e melhora sua habilidade em degradar poluição orgânica.

3.2 Procedimentos experimentais

Nessa seção apresentamos os procedimentos experimentais utilizados no estudo do α -Ag₂WO₄. Inicialmente, descrevemos a síntese e, em seguida, o aparato experimental usado na

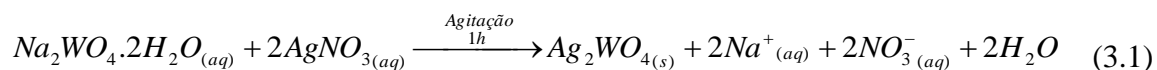
caracterização do material sintetizado, bem como o aparato utilizando nos experimentos à altas temperaturas.

3.2.1 Síntese do α -Ag₂WO₄

A síntese do tungstato de prata foi realizada no Laboratório de Crescimento de Cristais no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

Os policristais de α -Ag₂WO₄ foram obtidos pelo método de precipitação em meio aquoso onde, em um procedimento típico, 2 x 10⁻³ mol de nitrato de prata (AgNO₃) e 1 x 10⁻³ mol de tungstato de sódio di-hidratado (Na₂WO₄.2H₂O) foram separadamente dissolvidos em 25 ml de água deionizada e agitados durante 15 minutos. As duas soluções foram misturadas formando instantaneamente o precipitado que foi mantido sob agitação por uma hora. O precipitado formado foi lavado várias vezes com água deionizada, posteriormente seco por seis horas em acetona. Após a secagem, o material foi levado para uma mufla para uma calcinação a uma temperatura de 550°C.

A possível reação química originária dos cristais de α -Ag₂WO₄ pode ser descrita como [117]:



3.2.2 Caracterização do α -Ag₂WO₄

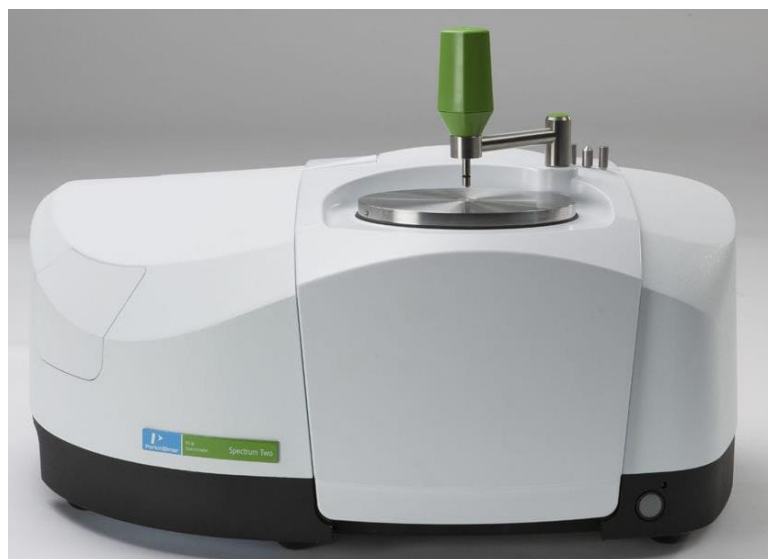
3.2.2.1 Difração de Raios-X

O experimento de difração de raios-X (DRX) foi realizado em um procedimento semelhante ao descrito anteriormente na seção 2.2.2.1.

3.2.2.2 Espectroscopia Infravermelho

O experimento de espectroscopia infravermelho com o α -Ag₂WO₄ foi realizado no Laboratório de Física da Universidade Federal do Cariri. O espectro foi obtido em modo de transmitância utilizando pastilhas de KBr e um espectrômetro de infravermelho modelo Spectrum Two fabricado pela Perkin Elmer (Figura 3.2) dentro da região espectral entre 450 e 4000 cm⁻¹, com 128 varreduras e resolução espectral de 2 cm⁻¹.

Figura 3.2 - Espectrômetro infravermelho utilizado.



Fonte: *Site* do fabricante.

3.2.2.3 Espectroscopia Raman

Os experimentos de espectroscopia Raman na amostra α - Ag_2WO_4 sintetizada foram realizados no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Molecular (Departamento de Física - UFC). O espectrômetro utilizado foi o T64000 da Jobin Yvon – Horiba (Figura 3.3) associado a um sistema de microanálise, microcomputador e um sistema de detecção tipo CCD (*coupled charge device*) resfriado com nitrogênio líquido. Como fonte de excitação, utilizou-se um *laser* de argônio (Ar) modelo Innova 70 fabricado pela Coherent Inc, emitindo luz com comprimento de onda de 514,5 nm e potências de saída entre 10 e 100 mW. Os espectros foram coletados na região espectral de 50 a 1000 cm^{-1} e a fenda do espectrômetro foi ajustada para fornecer uma resolução de 2 cm^{-1} .

Figura 3.3 - Espectrômetro utilizado nos experimentos de espectroscopia Raman.



Fonte: Site do fabricante.

Para o experimento realizado à altas temperaturas, uma câmara de temperatura *home made* foi acoplada ao espectrômetro. A temperatura em que a amostra foi submetida era elevada por meio do controlador modelo HW4200 da Coel Controles Ltda, onde intervalos de temperatura de 25°C e tempo para equilíbrio térmico de 5 min foram utilizados. Os dados obtidos foram analisados com os programas computacionais Origin Pro 8 da OriginLab Corporation e PeakFit da SPSS Inc. Nesse último, foi realizada a decomposição das bandas presentes nos espectros onde a função Lorentziana+Gaussiana foi usada.

3.3 Resultados e discussões

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos e suas respectivas discussões. Inicialmente apresentam-se os resultados da caracterização estrutural da amostra sintetizada através de difração de raios-X. Em seguida analisamos o espectro vibracional da amostra utilizando espectroscopias infravermelho e Raman. Por último, os resultados do estudo da estabilidade do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ quando submetido à altas temperaturas são apresentados e discutidos.

3.3.1 Caracterização estrutural do α -Ag₂WO₄

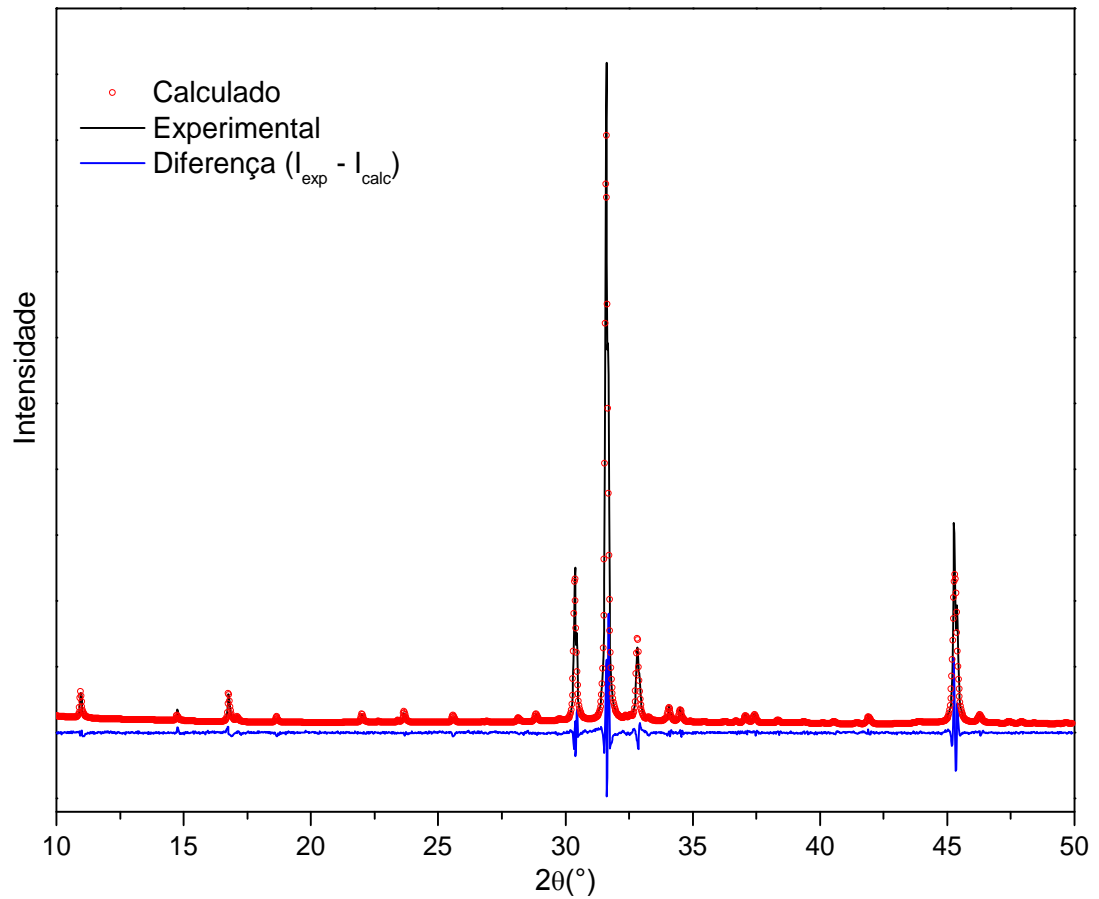
À temperatura ambiente, o tungstato de prata encontra-se na estrutura ortorrômbica (α -Ag₂WO₄), com grupo espacial C_{2v}^{10} ($Pn2n$) e oito fórmulas por célula unitária. Os principais dados cristalográficos do α -Ag₂WO₄ estão resumidos na Tabela 3.1 [117,123].

Tabela 3.1 - Dados cristalográficos do α -Ag₂WO₄.

Fórmula molecular	Ag ₂ WO ₄
Massa molar	463,6 g/mol
Estrutura	Ortorrômbica
Grupo espacial	C_{2v}^{10} ($Pn2n$)
Parâmetros de rede	a = 10,878(9) Å b = 12,012(5) Å c = 5,896(7) Å
Volume da célula unitária	770,41 Å ³
Fórmulas por célula unitária Z	8

Com o objetivo de confirmar a estrutura cristalina da amostra sintetizada foi realizado um experimento de difração de raios-X. Os picos observados no difratograma estão de acordo com o padrão de difração apresentado pela estrutura cristalográfica do α -Ag₂WO₄ (ICSD número 248970), e de acordo com os dados apresentados na Tabela 3.1. O difratograma obtido experimentalmente, bem como o calculado por refinamento Rietveld utilizando a carta cristalográfica (ICSD número 248970) são apresentados na Figura 3.4. Pode-se notar boa correlação entre os padrões DRX medido e calculado pelo refinamento Rietveld. A pureza da fase do α -Ag₂WO₄ é confirmada pela ausência de picos adicionais. A Tabela 3.2 lista os detalhes do refinamento estrutural, os indicadores de qualidade do refinamento (R's) e os parâmetros de rede da amostra sintetizada. Os R's obtidos estão abaixo de 15%, o que é aceitável para estrutura ortorrômbica [86].

Figura 3.4 - Difratoograma do α -Ag₂WO₄ sintetizado.

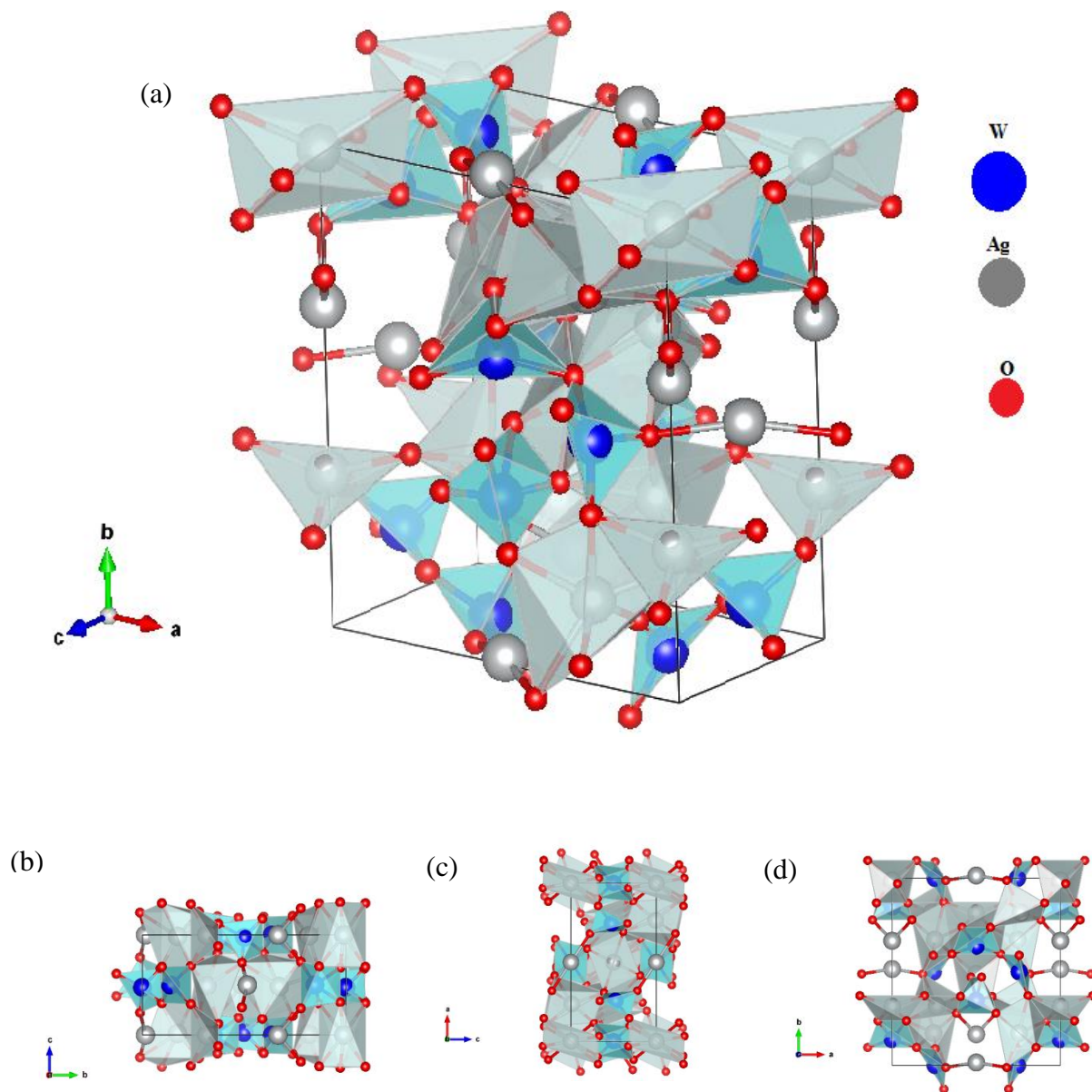


Na Figura 3.5 é apresentada a célula unitária do α -Ag₂WO₄. Ela foi produzida pelo pacote computacional VESTA [85] com os dados cristalográficos coletados [117]. Como se pode ver, nestas figuras a estrutura é composta por *clusters* dos tipos [WO₆] e [AgO_y] com $y = 2, 4, 6$ e 7 conforme mencionado anteriormente.

Tabela 3.2 - Dados cristalográficos, indicadores de qualidade de refinamento estrutural (R's), sítio de ocupação e coordenadas atômicas fracionadas obtidas por DRX e refinamento Rietveld do α -Ag₂WO₄.

Parâmetros de Rede	Indicadores de Qualidade de Refinamento (R's)	Átomos	Sítio de Ocupação (Wyckoff)	x	y	z
a = 10,9025631 Å	R _p = 8,130%	W1	4c	0,2445	0,5000	1,0236
b = 12,0041256 Å	R _{exp} = 4,056%	W2	2b	0,5000	0,3475	1,0000
c = 5,8813667 Å	R _{wp} = 11,073%	W3	2b	0,5000	0,6381	1,0000
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\chi^2 = 7,0454$	Ag1	4c	0,2536	0,6723	1,5154
V = 769,728 Å ³		Ag2	4c	0,2649	0,3171	0,5091
		Ag3	2a	0,5000	0,4893	0,5000
		Ag4	2a	0,5000	0,1661	0,5000
		Ag5	2a	0,5000	0,8164	1,5000
		Ag6	2b	0,0000	0,5153	1,5000
		O1	4c	0,3551	0,5956	1,1822
		O2	4c	0,4067	0,3688	0,1857
		O3	4c	0,5843	0,7384	1,1908
		O4	4c	0,3827	0,2782	0,7671
		O5	4c	0,1812	0,4886	1,2764
		O6	4c	0,5313	0,4718	1,1724
		O7	4c	0,2448	0,5886	0,8377
		O8	4c	0,1924	0,3725	0,8878

Figura 3.5 – Célula unitária do α -Ag₂WO₄ vista (a) em perspectiva; (b-d) através dos eixos *a*, *b* e *c*, respectivamente.



3.3.2 Teoria de grupos para o α -Ag₂WO₄

O tungstato de prata em sua forma ortorrômbica (α -Ag₂WO₄) cristaliza-se com grupo espacial C_{2v}^{10} ($Pn2n$) e oito fórmulas na célula unitária ($Z = 8$). Com o objetivo de fazer uma previsão dos modos vibracionais previstos para esse material, usaremos o método dos sítios

de simetria proposto por Rousseau *et al.* [90]. Recorrendo à tabela 7A [90], os possíveis sítios de simetria ocupados pelos átomos são:

$$C_{2v}^{10}(Pn2n) = \infty[cC_1(4)] + \infty[(b+a)C_2(2)]. \quad (3.2)$$

A Tabela 3.2 exibe os sítios de simetria ocupados pelos átomos contidos na célula unitária. Dessa tabela é possível observar que todos os átomos de oxigênio ocupam sítios de simetria C_1 , enquanto os átomos de prata e de tungstênio ocupam sítios variando entre C_1 e C_2 .

De posse da tabela 7B [90], verificamos que cada sítio de simetria C_1 e C_2 , em termos das representações irredutíveis do grupo pontual C_{2v} , contribuem para a representação total dos modos vibracionais da seguinte forma:

$$C_1 \rightarrow 3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2, \quad (3.3)$$

$$C_2 \rightarrow A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2. \quad (3.4)$$

Com o auxílio da Tabela 3.2 e das equações (3.3) e (3.4) podemos calcular as contribuições de cada átomo na representação total:

$$\Gamma_{Ag} = 10A_1 + 10A_2 + 14B_1 + 14B_2, \quad (3.5)$$

$$\Gamma_W = 5A_1 + 5A_2 + 7B_1 + 7B_2, \quad (3.6)$$

$$\Gamma_O = 24A_1 + 24A_2 + 24B_1 + 24B_2. \quad (3.7)$$

Somando essas três últimas equações, obtemos a representação total (Γ) dos modos vibracionais:

$$\Gamma = 39A_1 + 39A_2 + 45B_1 + 45B_2. \quad (3.8)$$

Vale ressaltar que essa expressão corresponde ao número total de graus de liberdade esperado, ou seja, 168 graus de liberdade. Os 168 modos normais de vibração estão distribuídos entre modos acústicos, modos da rede, libracionais e internos da seguinte forma:

$$\Gamma_{\text{acústico}} = A_1 + B_1 + B_2, \quad (3.9)$$

$$\Gamma_{\text{rede}} = 17A_1 + 18A_2 + 17B_1 + 17B_2, \quad (3.10)$$

$$\Gamma_{\text{libraciond}} = 6A_1 + 6A_2 + 6B_1 + 6B_2, \quad (3.11)$$

$$\Gamma_{\text{internos}} = 18A_1 + 18A_2 + 18B_1 + 18B_2. \quad (3.12)$$

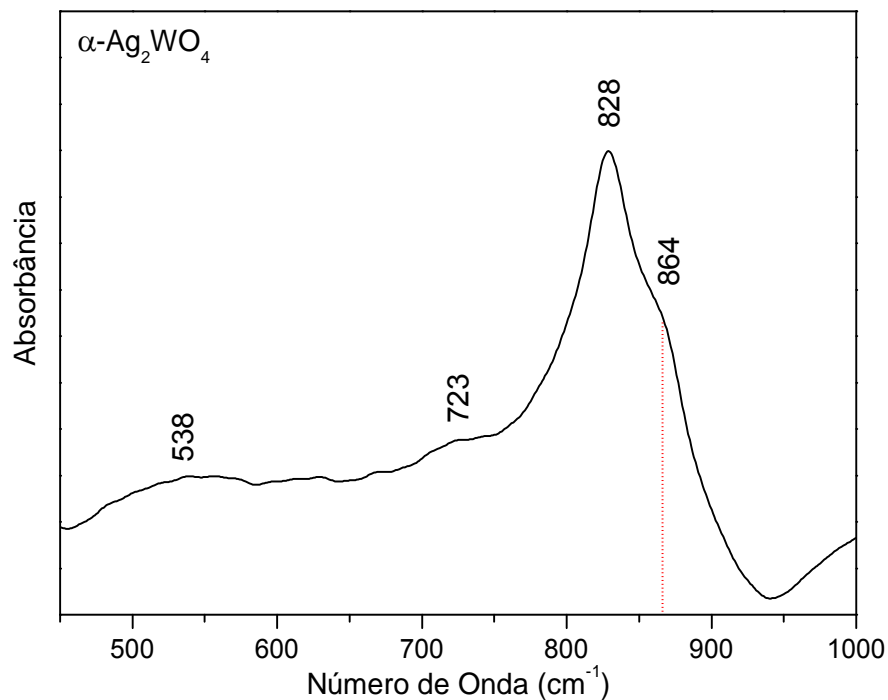
De acordo com a Tabela 7E [90], todos os modos são Raman ativos, enquanto somente os modos com simetria A_1 , B_1 e B_2 são infravermelho ativos.

3.3.3 Espectroscopia Vibracional do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$

A fim de estudar as propriedades vibracionais do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, apresentamos os espectros infravermelho e Raman obtidos experimentalmente. Além disso, apresentamos a classificação tentativa dos modos observados.

O espectro infravermelho do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtido na região entre 390 e 1000 cm^{-1} é apresentado na Figura 3.6. Pode-se observar a presença de quatro modos infravermelhos ativos posicionados em 538, 723, 828 e 864 cm^{-1} . O modo em 538 cm^{-1} é resultado da

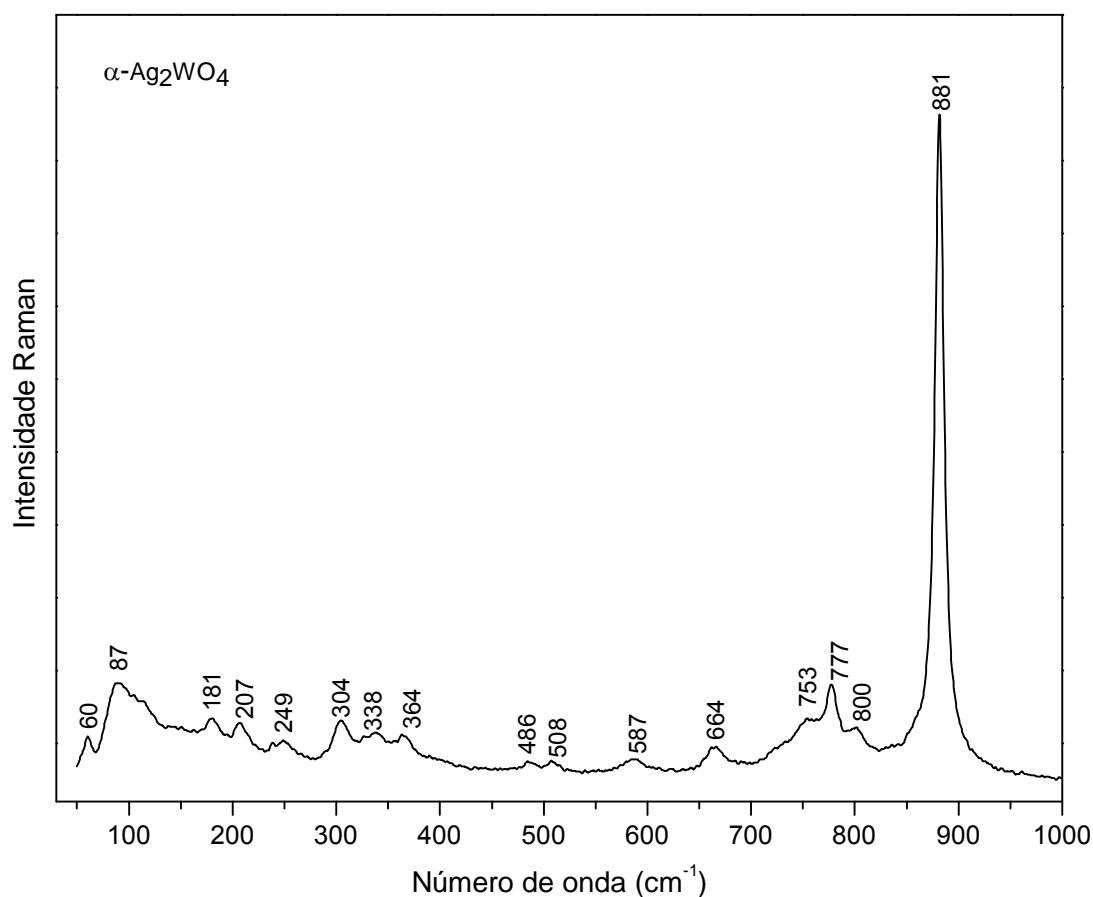
Figura 3.6 - Espectro infravermelho do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ na região espectral entre 390 e 1000 cm^{-1} .



vibração da ligação Ag–O [131]. Já a banda localizada em 723 cm^{-1} é classificada como um estiramento simétrico da ligação W–O dentro do *cluster* $[\text{WO}_6]$ [132]. O pico localizado em 828 cm^{-1} e o ombro em 864 cm^{-1} se devem ao estiramento antissimétrico das ligações W–O dentro dos *clusters* octaédricos distorcidos $[\text{WO}_6]$ [91,119].

O espectro Raman do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ em condições ambientes para a região espectral 30-1000 cm^{-1} é apresentado na Figura 3.7, onde foram observados experimentalmente 16 modos Raman. As posições das bandas medidas experimentalmente e suas respectivas representações em termos das representações irreduzíveis do grupo C_{2v} são resumidos na Tabela 3.3.

Figura 3.7 - Espectro Raman do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ em condições ambientes.



Os modos Raman ativos posicionados em $60, 87, 181, 207$ e 249 cm^{-1} foram classificados como modos externos (ou da rede) e estão associados ao movimento dos íons Ag^+ e W^{6+} [103,119,120,123,133]. A banda localizada em 304 cm^{-1} corresponde à vibração de dobramento do WOOW [103]. As bandas observadas em 338 e 364 cm^{-1} são resultados das

vibrações de dobramento das ligações O–W–O, WOOW e W–O–W [103]. Os modos posicionados em 486 e 508 cm^{-1} estão relacionados com vibrações do tipo *wagging* do WOOW [103]. O modo observado em 587 cm^{-1} se deve ao dobramento das ligações WOOW e W–O–W [103]. O pico localizado em 664 cm^{-1} está associado à vibração de estiramento do WOOW [103]. As bandas localizadas em 753 e 777 cm^{-1} resultam do estiramento simétrico das ligações WOOW e W–O [103]. O modo centralizado em 800 cm^{-1} está associado ao estiramento antissimétrico do W–O–W e W–O [103] e, finalmente, o modo localizado em 881 cm^{-1} é classificado como estiramento simétrico da ligação W–O [103,123,133,134].

A Tabela 3.3 resume as posições, simetrias e classificações tentativas dos modos vibracionais do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. A comparação entre os picos Raman do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ medidos à temperatura ambiente com aqueles observados em trabalhos anteriores [119,123,128] pode ser visualizada na Figura 3.8 e também na Tabela 3.3. Pode-se observar que as posições dos picos estão de acordo com aquelas apresentadas pela literatura. Há, porém, algumas diferenças nas posições que se devem a vários fatores, como, por exemplo, método de síntese do material, tamanho médio das partículas, etc.

Figura 3.8 - Comparação dos modos vibracionais do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ com resultados de trabalhos anteriores.

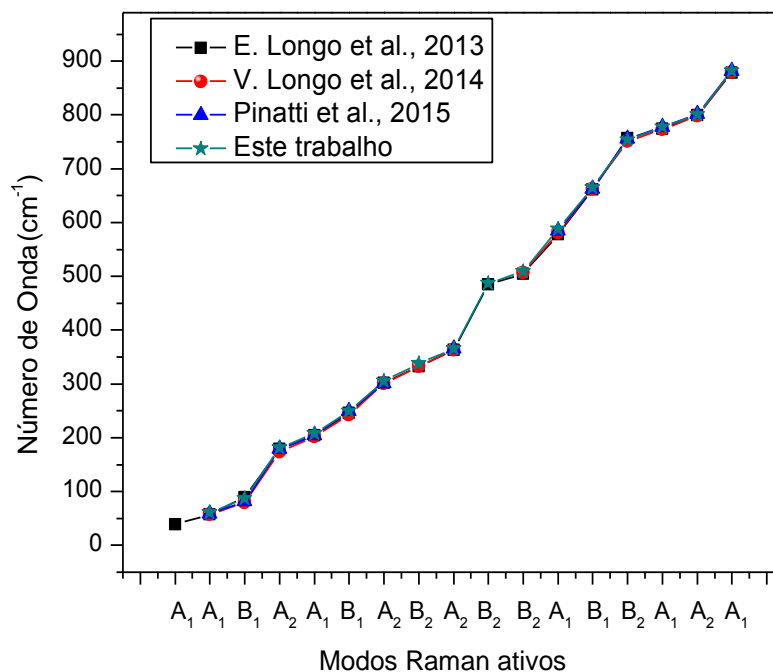


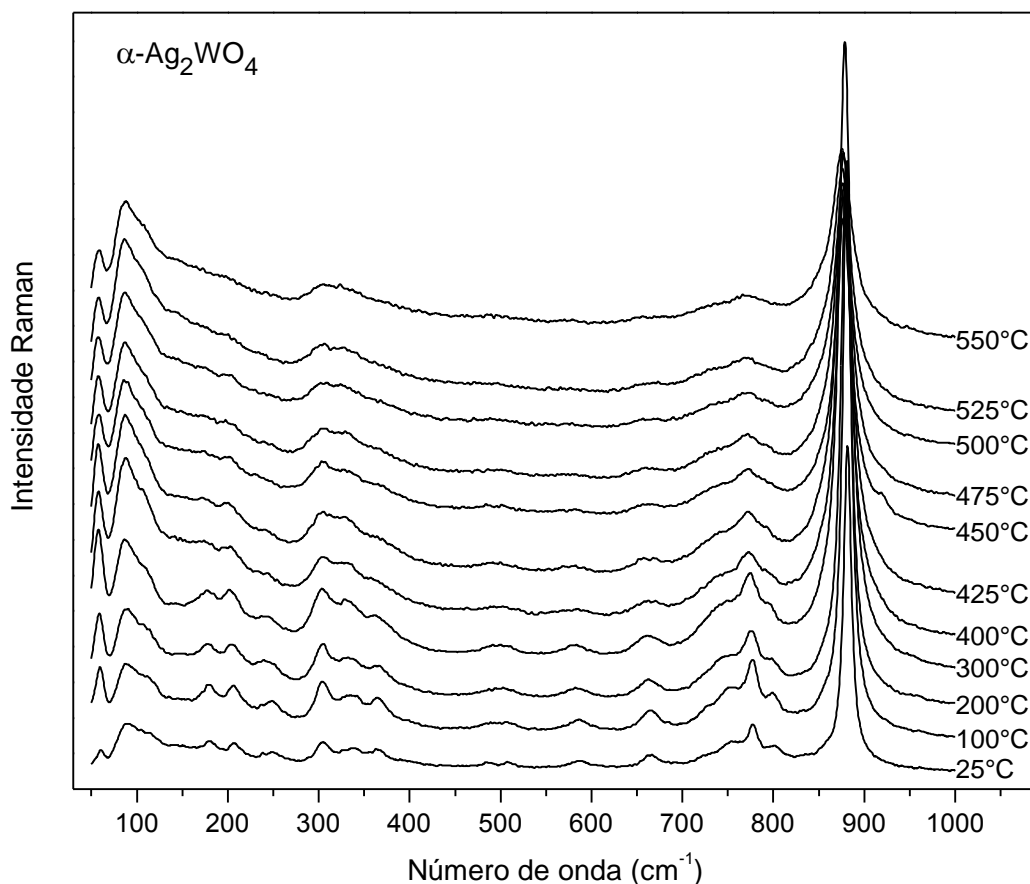
Tabela 3.3 - Número de onda, simetria e classificação tentativa dos modos vibracionais do α -Ag₂WO₄.

Número de onda (cm ⁻¹)		Simetria	Valor na literatura	Classificação tentativa	Referências
Raman	Infravermelho				
60		A ₁	57 a 59	Rede	[103,119,120,123,133]
87		B ₁	79 a 89	Rede	[103,119,120,123,133]
181		A ₂	174 a 179	Rede	[103,119,120,123,133]
207		A ₁	202 a 204	Rede	[103,119,120,123,133]
249		B ₁	243 a 249	Rede	[103,119,120,123,133]
304		A ₂	300 a 306	Dobramento do WOOW	[103]
				Dobramento das ligações	
338		B ₂	330 a 340	O–W–O, WOOW e W–O–W	[103]
				Dobramento das ligações	
364		A ₂	363 a 367	O–W–O, WOOW e W–O–W	[103]
486		B ₂	485 a 489	<i>Wagging</i> do WOOW	[103]
508		B ₂	504 a 510	<i>Wagging</i> do WOOW	[103]
	538	B ₁		Vibração de Ag–O	[131]
587		A ₁	578 a 589	Dobramento das ligações WOOW e W–O–W	[103]
664		B ₁	661 a 666	Estiramentos do WOOW	[103]
	723	B ₂	720	Estiramento simétrico de W–O	[132]
753		B ₂	751 a 757	Estiramento simétrico das ligações WOOW e W–O	[103]
777		A ₁	773 a 779	Estiramento simétrico das ligações WOOW e W–O	[103]
				Estiramento	
800		A ₂	798 a 805	antissimétrico do W–O–W e W–O	[103]
	828	A ₁	830	Estiramento antissimétrico de W–O	[91,119]
	864	A ₁	862	Estiramento antissimétrico de W–O	[91,119]
881		A ₁	878 a 883	Estiramento simétrico de W–O	[103,123,133,134]

3.3.4 Espectroscopia Raman para o α -Ag₂WO₄ submetido à altas temperaturas

Nessa subseção avaliamos a estabilidade do α -Ag₂MoO₄ submetido à altas temperaturas. Espectros Raman foram obtidos para diversos valores de temperatura entre 25 e 550 °C. A Figura 3.9 mostra a evolução térmica dos espectros Raman do α -Ag₂WO₄ para a região espectral de 50 a 1000 cm⁻¹.

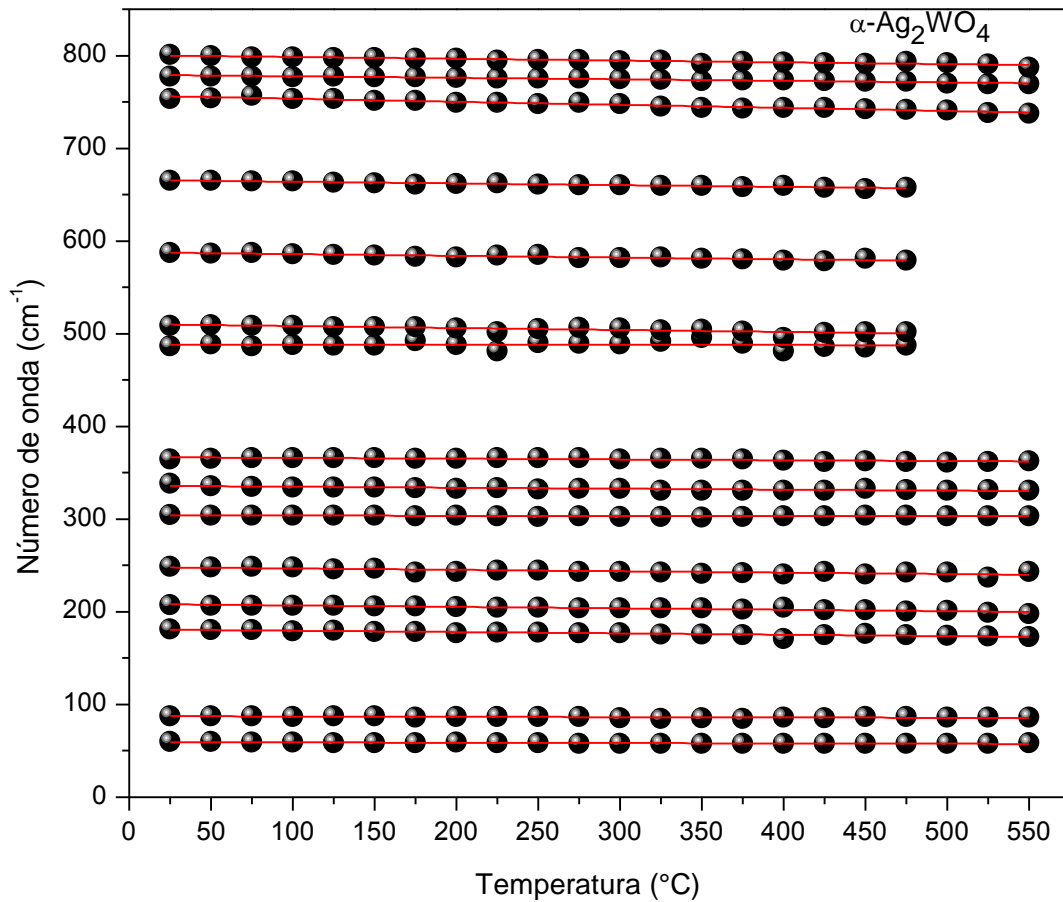
Figura 3.9 - Espectros Raman do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ submetido à altas temperaturas.



Da Figura 3.9, podemos notar que mesmo à temperatura ambiente (25°C) o espectro apresenta muitas bandas sobrepostas, tornando difícil uma análise quantitativa. Para valores de temperatura acima de 400°C, as bandas do espectro tornam-se ainda mais largas aumentando assim as sobreposições. No entanto, em torno de 475 °C, o alargamento das bandas torna difícil determinar as posições dos picos localizados na região entre 400 e 700 cm^{-1} , o que revela uma significativa dependência dos números de onda desses modos com a temperatura. É importante ressaltar que essa região está relacionada com os modos vibracionais internos do cristal.

Na Figura 3.10 são apresentadas as posições dos picos em função da temperatura, exceto para o modo de vibração do estiramento simétrico que será analisado separadamente adiante.

Figura 3.10 - Número de onda em função da temperatura para o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ à altas temperaturas.



Pela Figura 3.10 pode-se observar que em 475 °C desaparecem quatro picos entre 450 e 700 cm^{-1} . No entanto, essas bandas ainda podem estar presentes no espectro, mas com baixa intensidade, o que não caracteriza a ocorrência de uma possível transição de fase. De uma forma geral, as bandas deslocam-se para menores números de onda (*red shift*) com o aumento da temperatura. As linhas vermelhas na Figura 3.10 indicam o ajuste linear do número de onda das bandas usando a seguinte equação:

$$\omega(T) = \omega_0 + \alpha \cdot T. \quad (3.13)$$

Os resultados obtidos do ajuste linear encontram-se na Tabela 3.4. Os valores de α para todos os modos Raman do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ são negativos, ou seja, o número de onda diminui com o aumento da temperatura. Este comportamento é semelhante ao que acontece com o Na_2WO_4

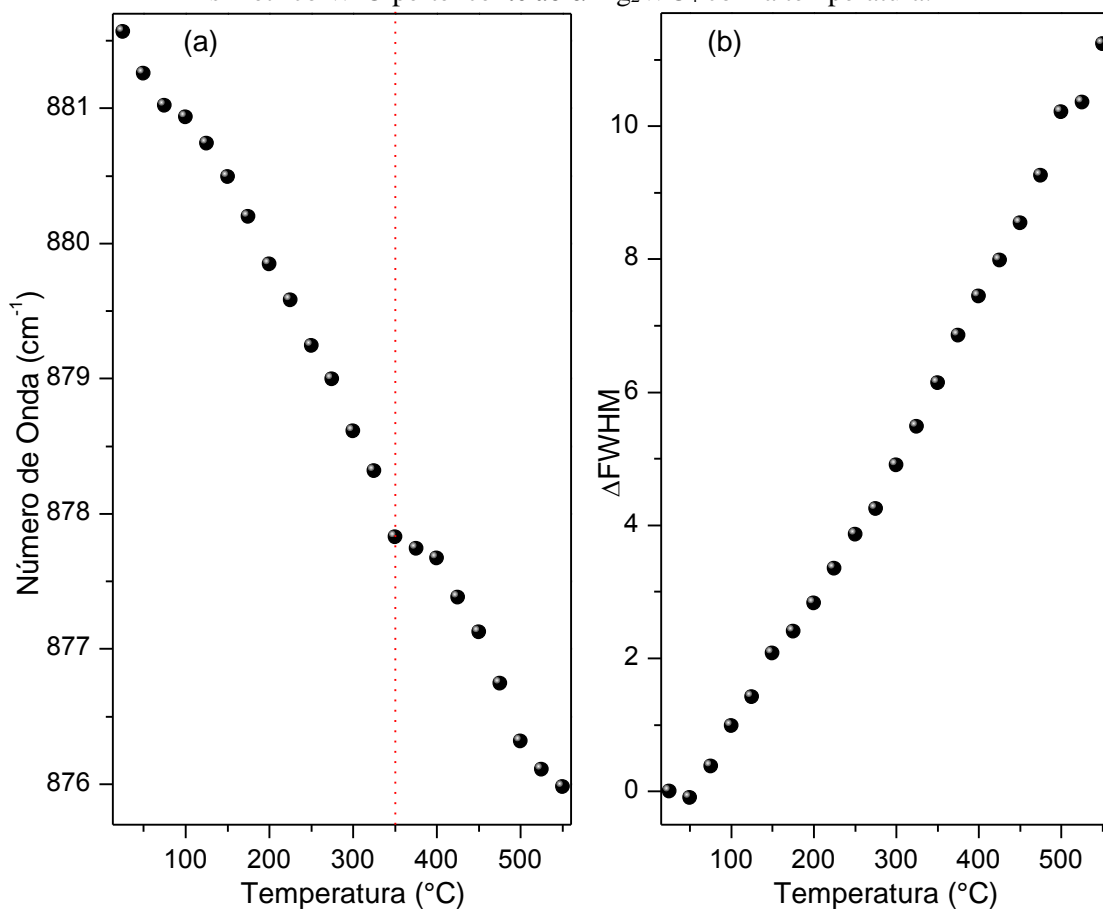
de estrutura do tipo *spinel* e com o K_2MoO_4 de estrutura monoclínica quando submetidos à altas temperaturas [135,136].

Tabela 3.4 - Coeficientes do ajuste linear do número de onda dos modos Raman do α - Ag_2WO_4 como uma função da temperatura.

Número de onda (cm^{-1})	Número de onda interceptado ω_0 (cm^{-1})	Coefficiente angular α ($cm^{-1} \text{ } ^\circ C^{-1}$)
60	59,5	$-3,73 \times 10^{-3}$
87	87,4	$-3,46 \times 10^{-3}$
181	181,1	$-1,46 \times 10^{-2}$
207	208,4	$-1,54 \times 10^{-2}$
249	248,2	$-1,50 \times 10^{-2}$
304	303,9	$-1,60 \times 10^{-3}$
338	336,0	$-1,05 \times 10^{-2}$
364	366,9	$-8,50 \times 10^{-3}$
486	488,4	$-1,64 \times 10^{-3}$
508	510,3	$-2,11 \times 10^{-2}$
587	587,8	$-1,89 \times 10^{-2}$
664	665,7	$-1,84 \times 10^{-2}$
753	756,8	$-3,30 \times 10^{-2}$
777	779,2	$-1,63 \times 10^{-2}$
800	800,4	$-1,94 \times 10^{-2}$

A Figura 3.11(a) apresenta o comportamento do modo de estiramento simétrico com o aumento de temperatura. Pode-se observar que em torno de 350 °C há uma descontinuidade na reta que descreve a evolução das posições desse modo com o incremento de temperatura, evidenciando assim dois regimes. O primeiro se dá entre 25 e 325 °C e o segundo entre 350 e 550 °C. Os valores de α e ω_0 encontrados por meio da equação (3.13) para cada um dos regimes estão na Tabela 3.5.

Figura 3.11 – Evolução do (a) número de onda e (b) largura à meia altura do modo de estiramento simétrico W-O pertencente ao α -Ag₂WO₄ com a temperatura.



Através do gráfico da variação da FWHM do modo com o aumento de temperatura ilustrado na Figura 3.11(b) pode-se ver que a largura aumenta de maneira praticamente linear, o que mostra que não houve nenhuma descontinuidade até o limite de temperatura a que a amostra foi submetida.

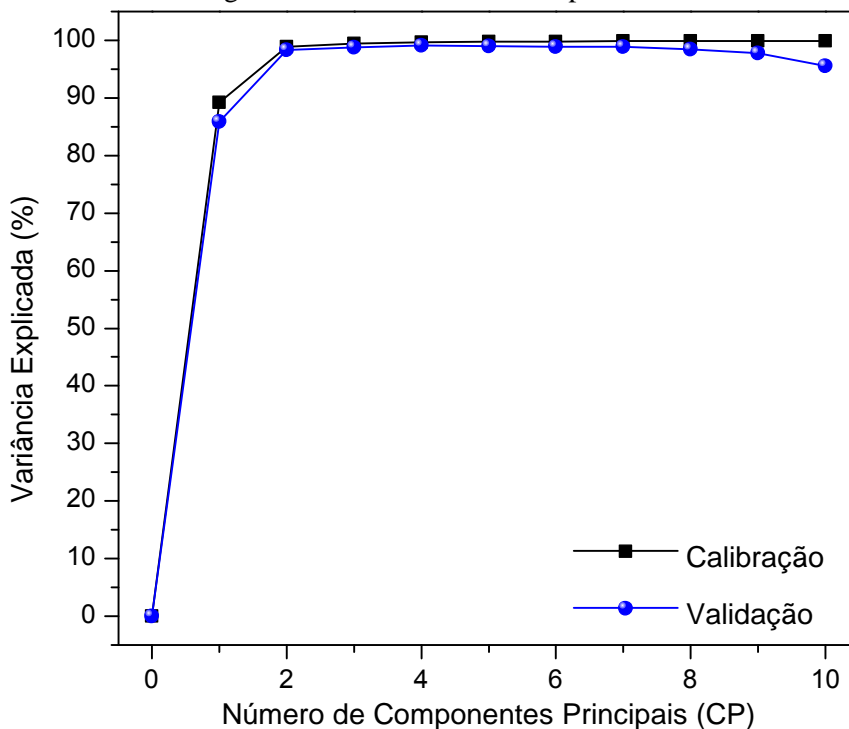
Tabela 3.5 – Coeficientes angulares do modo de estiramento simétrico do α -Ag₂WO₄.

Modo	Regime 1		Regime 2	
	Número de onda interceptado ω_0 (cm ⁻¹)	Coefficiente angular α_1 (cm ⁻¹ °C ⁻¹)	Número de onda interceptado ω_0 (cm ⁻¹)	Coefficiente angular α_2 (cm ⁻¹ °C ⁻¹)
Estiramento simétrico	882,0	-1,17 x 10 ⁻²	884,0	-1,54 x 10 ⁻²

Mais uma vez utilizaremos a análise de componentes principais (PCA) para auxiliar o entendimento da evolução dos espectros Raman com a temperatura, mas agora para o α - Ag_2WO_4 submetido à temperatura elevadas.

A porcentagem de variância explicada pelas primeiras componentes principais é mostrada na Figura 3.12. Percebe-se que a primeira componente principal (CP_1) relaciona 86% da variância explicada, enquanto a segunda componente principal (CP_2) está relacionada a 12% da variância explicada. Em resumo, o conjunto de dados composto pelos espectros

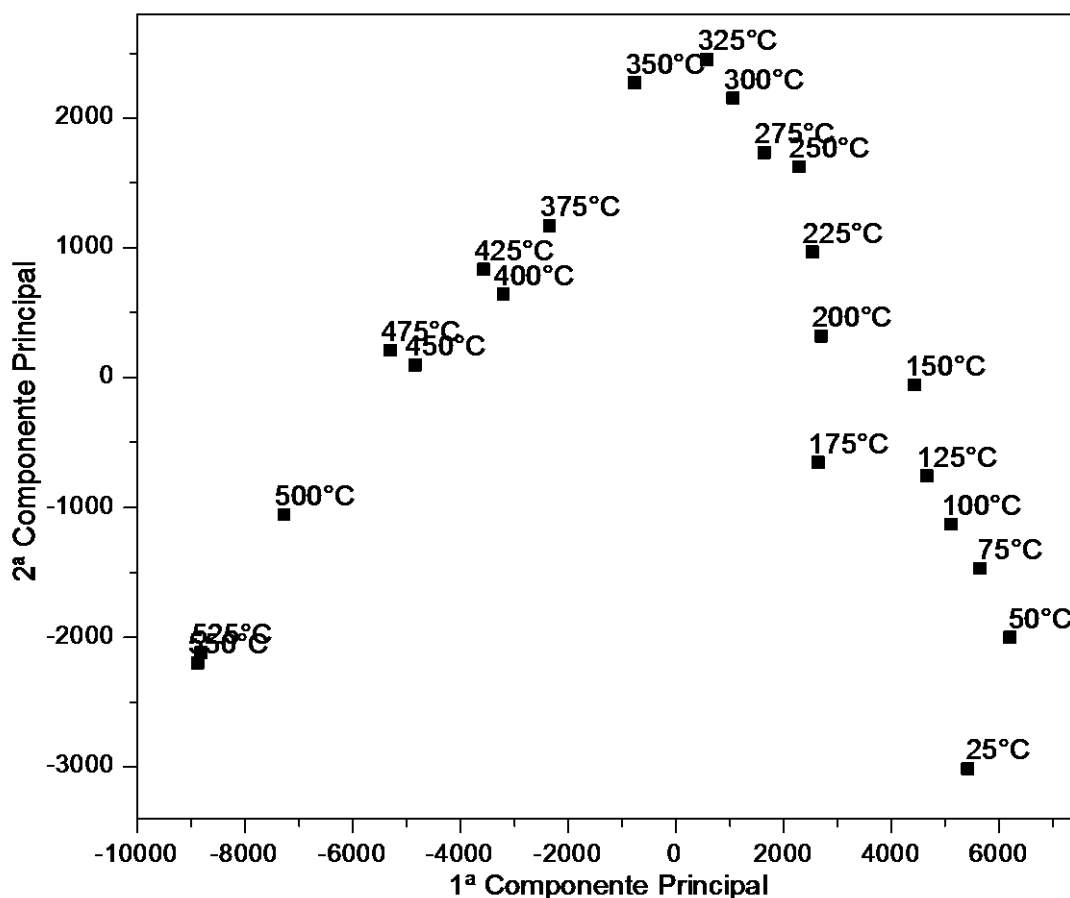
Figura 3.12 - Variância explicada pelas primeiras componentes principais calculadas para o α - Ag_2WO_4 submetido a altas temperaturas.



Raman a temperaturas elevadas do α - Ag_2WO_4 é descrito pela utilização de uma base bidimensional, pois 98% da variância explicada correspondem às duas primeiras componentes principais.

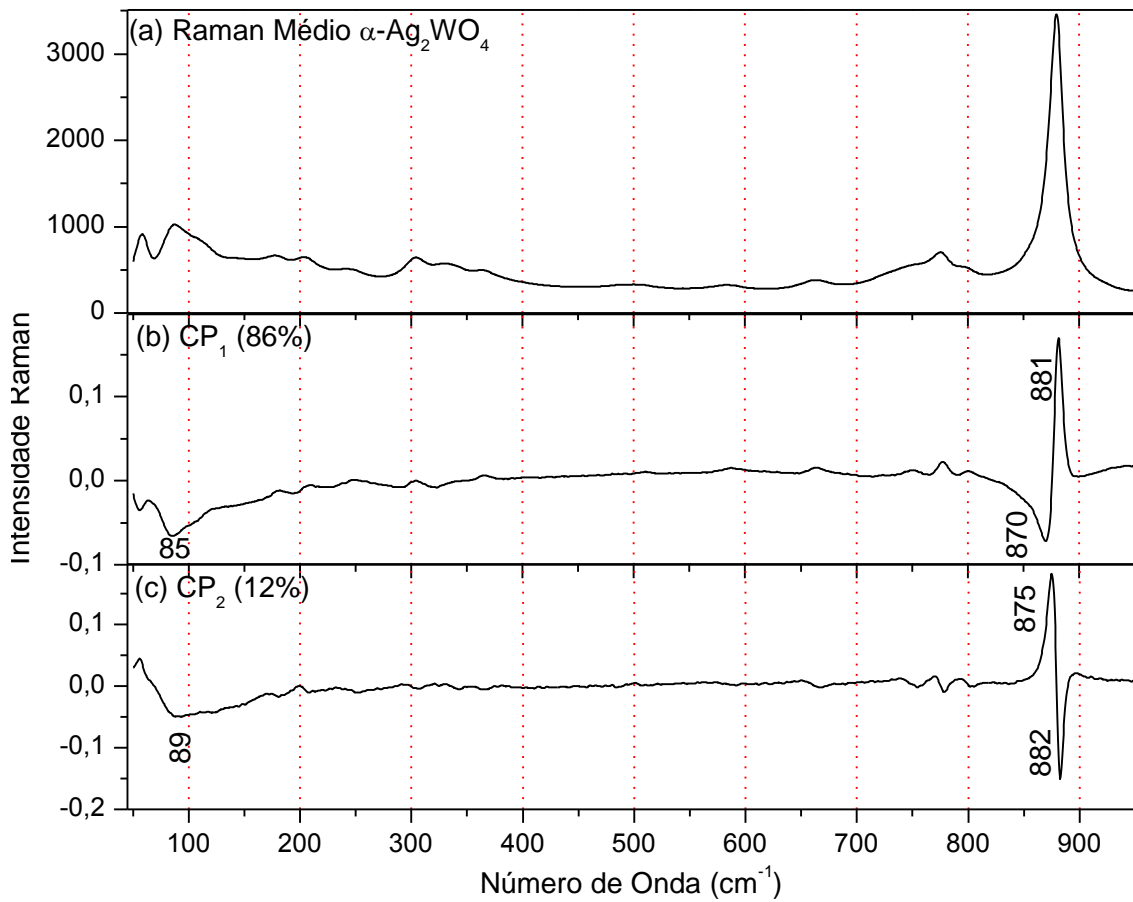
A Figura 3.13 apresenta o gráfico bidimensional dos pesos das CP_1 e CP_2 . Podemos observar através desse gráfico que há crescimento até 325 °C e que a partir de 350 °C, o gráfico decresce. Esse resultado encontrado por meio da PCA concorda com a descontinuidade mostrada no gráfico da Figura 3.11 que apresenta os comportamentos dos números de onda e da FWHM do estiramento simétrico.

Figura 3.13 - Pesos das duas principais componentes do espectro Raman do α -Ag₂WO₄ durante o aquecimento.



O espectro Raman médio, a CP₁ e a CP₂ são mostrados na Figura 3.14(a-c). Pode-se afirmar que as modificações mais importantes nos espectros Raman acontecem em 87 e 880 cm⁻¹, como pode ser visto através das CP₁ e CP₂ apresentadas na Figura 3.14(b-c). As modificações localizadas em 87 cm⁻¹ estão associadas ao deslocamento para números de onda menores com o aumento da temperatura da banda que se refere a um dos modos de rede. Já o pico intenso localizado em 880 cm⁻¹ é resultado da descontinuidade que o modo de estiramento simétrico apresenta quando a temperatura é elevada.

Figura 3.14 - (a) Espectro Raman médio do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$; (b) Componente principal (CP₁); e (c) Segunda componente principal (CP₂).



3.4 Conclusões

Policristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ foram sintetizados pelo método de coprecipitação em meio aquoso e caracterizados por difração de raios-X com refinamento Rietveld, espectroscopia infravermelho e espectroscopia Raman onde a amostra foi observada com estrutura ortorrômbica, grupo espacial C_{2v}^{10} ($Pn2n$) e oito fórmulas por célula unitária. O $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ foi submetido à temperaturas elevadas no intervalo que varia entre 25 e 550 °C, de forma que sucessivos espectros Raman foram coletados. As bandas Raman localizadas no intervalo espectral entre 400 e 700 cm⁻¹ apresentaram forte dependência com o aumento de temperatura, evidenciada pelo intenso alargamento das mesmas em torno de 475 °C. A curva que descreve as posições do modo de estiramento simétrico apresentou descontinuidade na

temperatura de 350 °C, singularidade confirmada por meio da análise de componentes principais. Da análise dos espectros Raman, é possível afirmar que o α -Ag₂WO₄ apresenta-se estável para valores de temperatura entre 25 e 550 °C, e as mudanças observadas no espectro estão relacionadas apenas a conformações dos *clusters* na célula unitária do cristal.

4. Conclusões e Perspectivas

Molibdato de prata (Ag_2MoO_4) e tungstato de prata (Ag_2WO_4) foram sintetizados pelos métodos de tratamento hidrotérmico convencional e coprecipitação em meio aquoso, respectivamente. Ambos foram caracterizados por difração de raios-X, refinamento Rietveld, espectroscopia infravermelho e espectroscopia Raman. Além dessas técnicas, o molibdato de prata também foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura.

As estabilidades do Ag_2MoO_4 e do Ag_2WO_4 foram avaliadas coletando-se espectros Raman em condições extremas de temperatura, sendo que o primeiro foi submetido à baixas temperaturas no intervalo entre 27 e $-150\text{ }^\circ\text{C}$, e o segundo foi submetido à temperaturas elevadas variando entre 25 e $550\text{ }^\circ\text{C}$. Para auxiliar na análise de estabilidade desses dois materiais foi utilizada a técnica quimiométrica análise de componentes principais.

Os principais resultados deste trabalho podem ser resumidos como:

(i) Os microcristais de molibdato de prata apresentaram estrutura cúbica do tipo *spinel* ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$), grupo espacial O_h^7 e contendo oito fórmulas por célula unitária ($Z = 8$);

(ii) O espectro infravermelho do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ apresentou quatro modos vibracionais, enquanto o espectro Raman apresentou seis, um a mais que o previsto pela teoria de grupos. Esse modo foi atribuído a possíveis impurezas ou defeitos na estrutura do material;

(iii) Não houve aparecimento ou desaparecimento de nenhum modo Raman quando a amostra de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ foi resfriada de 27 a $-150\text{ }^\circ\text{C}$. Nesse intervalo de temperatura foram verificados estreitamentos na largura à meia altura da maioria dos picos;

(iv) Descontinuidades na largura à meia altura e no número de onda do modo de estiramento simétrico ν_1 da ligação W–O e do estiramento da ligação Ag–O foram observadas entre -40 e $-60\text{ }^\circ\text{C}$. Tais descontinuidades foram confirmadas pela análise de componentes principais e atribuídas a mudanças conformacionais nos *clusters* $[\text{WO}_4]$ e $[\text{AgO}_6]$;

(v) Os policristais de Ag_2WO_4 cristalizaram em estrutura ortorrômbica ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$), com grupo espacial C_{2v}^{10} e oito fórmulas completas por célula unitária ($Z = 8$);

(vi) O espectro infravermelho obtido para o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ apresentou quatro modos ativos na região localizada entre 390 e 1000 cm^{-1} , enquanto foram observadas 16 bandas em

seu espectro Raman na região espectral entre 30 e 1000 cm^{-1} ;

(vii) O intenso alargamento das bandas Raman localizadas na região dos modos internos (entre 400 e 700 cm^{-1}) apresentaram forte dependência com a temperatura quando o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ foi submetido a temperaturas elevadas;

(viii) Em torno de 350 °C houve descontinuidade na curva que descreve os números de onda do modo de estiramento simétrico. Mais uma vez, a descontinuidade foi atribuída à conformações nos *clusters* constituintes do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

No que se diz respeito a perspectivas de trabalhos futuros, pretendemos dopar esses materiais com algum terra-rara e avaliar novamente sua estabilidade, bem como suas atividades fotoluminescentes, antimicrobianas e fotocatalíticas.

Apêndice - Espectroscopia Raman

Neste capítulo apresentamos a fundamentação teórica da principal técnica utilizada nesse estudo que é a espectroscopia Raman. A espectroscopia Raman é baseada no efeito Raman, que foi sugerido pela primeira vez em 1928 por C. V. Raman [137,138]. O efeito Raman se diz respeito ao espalhamento inelástico da luz [139]. A espectroscopia Raman utiliza a luz espalhada inelasticamente a fim de se obter informações a respeito das vibrações moleculares, que nos permite conhecer de maneira aprofundada as características estruturais e eletrônicas, simetria e ligações das moléculas. Essas informações nos habilitam a realizar análises tanto quantitativas como qualitativas de componentes constituintes dos materiais [140].

O efeito Raman depende fortemente da variação do momento de dipolo elétrico induzido na molécula pelo campo elétrico que incide sobre a matéria. Classicamente, o vetor momento de dipolo induzido é dado por:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad (\text{A.1})$$

onde α é a polarizabilidade da molécula e \vec{E} é o vetor campo elétrico da radiação incidente [139]. Desenvolvendo α em série de Taylor e desprezando os termos de ordem mais elevada devido à pequena variação da coordenada espacial q , teremos:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (\text{A.2})$$

Uma vez que a coordenada q e o campo elétrico \vec{E} oscilam harmonicamente, podem-se descrever essas grandezas físicas por meio das seguintes equações:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t), \quad (\text{A.3})$$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (\text{A.4})$$

onde ν_v e ν_0 representam a frequência vibracional e a frequência da radiação incidente, respectivamente. Substituindo essas duas equações na equação (A.1), o momento de dipolo induzido será escrito como:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_v t). \quad (\text{A.5})$$

Recordando a seguinte identidade trigonométrica

$$\cos(a) \cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a+b) + \cos(a-b)], \quad (\text{A.6})$$

teremos:

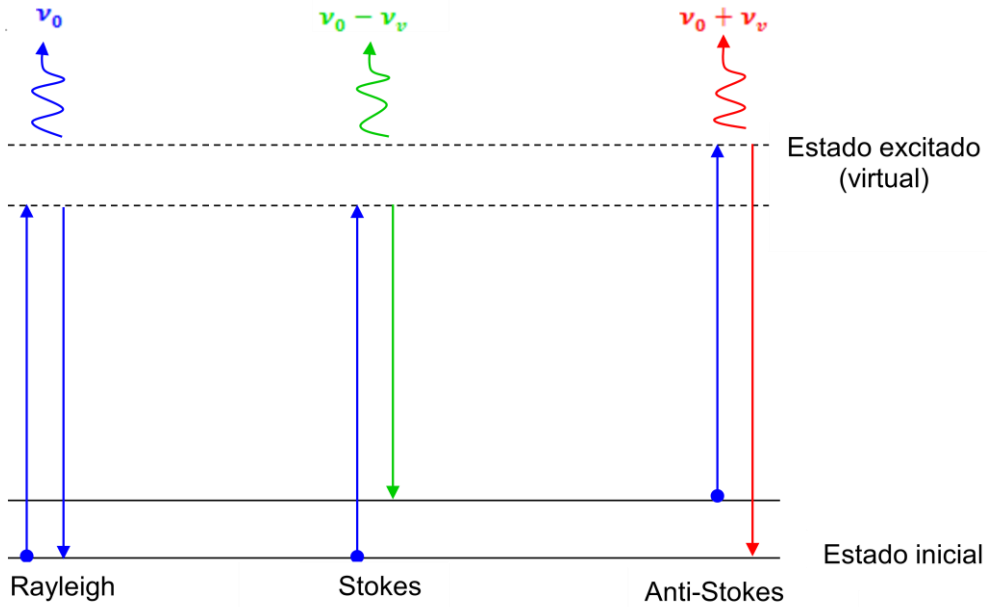
$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \}. \quad (\text{A.7})$$

Nessa expressão, o primeiro termo se refere ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico da luz), uma vez que a frequência da radiação espalhada é igual à frequência da radiação incidente. O segundo termo apresenta radiações espalhadas com frequências $\nu_0 - \nu_v$ e $\nu_0 + \nu_v$ que são relacionadas ao espalhamento Stokes e anti-Stokes, respectivamente. O segundo termo só contribuirá se $(d\alpha/dq)_0 \neq 0$, o que implica que é obrigatório haver variação da polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada q em torno da posição de equilíbrio [139,141,142]. Os espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes são representados na Figura A.1.

No espalhamento Rayleigh, a molécula se encontra no estado fundamental até sofrer colisão com o fóton de energia $h\nu_0$ proveniente da luz incidente e passa para um estado excitado (virtual). Após a interação fóton-molécula, a molécula volta ao nível de energia em que se encontrava inicialmente, e o fóton espalhado permanece com a mesma frequência ν_0 e, conseqüentemente, mesma energia. No espalhamento Raman Stokes, após a interação com o fóton, a molécula decai para um estado acima do inicial. Nesse caso, a frequência da luz

espalhada será $\nu_0 - \nu_v$ e a energia será menor. Por fim, no espalhamento Raman anti-Stokes, a molécula já está num estado excitado e após a interação com a luz incidente, vai para o

Figura A.1 - Espalhamentos Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes.



Fonte: Adaptado da referência [142].

estado fundamental. O fóton recebe esta diferença de energia e sai com vibração maior, com valor $\nu_0 + \nu_v$ [139].

O momento de dipolo induzido pode ser escrito em termos das componentes do tensor polarizabilidade $(\alpha_{ij})_{mn}$ como:

$$\vec{P}_{mn} = (\alpha_{ij})_{mn} \vec{E} \quad (\text{A.8})$$

Dessa maneira, as componentes do momento de dipolo induzido serão dadas pelas equações:

$$P_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \quad (\text{A.9})$$

$$P_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \quad (\text{A.10})$$

$$P_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \quad (\text{A.11})$$

Essas equações podem ser reescritas em forma matricial como:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}. \quad (\text{A.12})$$

As componentes do tensor polarizabilidade são escritas como [139]:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \psi_m \alpha_{ij} \psi_n d\tau. \quad (\text{A.13})$$

Expandindo α_{ij} em série de Taylor teremos:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (\text{A.14})$$

Logo, a equação (A.13) se tornará:

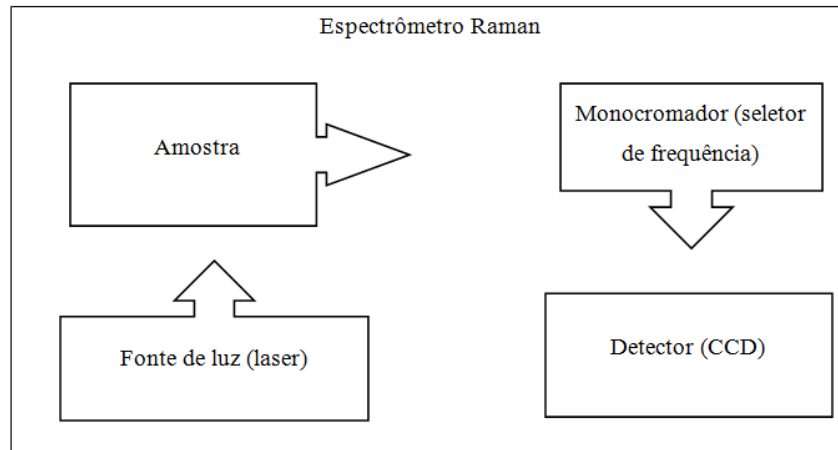
$$(\alpha_{ij})_{mn} = (\alpha_{ij})_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 \int \psi_m q \psi_n d\tau. \quad (\text{A.15})$$

Pela ortogonalidade, se $m \neq n$, que é o caso dos espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes, então a primeira integral do segundo membro é igual a zero. Se $m = n$ teremos o espalhamento Rayleigh. Para que o segundo termo do segundo membro seja diferente de zero é necessário que $(d\alpha_{ij}/dq) \neq 0$ e $\int \psi_m q \psi_n d\tau \neq 0$. No primeiro caso, significa que pelo menos uma das componentes tem que variar com vibração em torno da posição de equilíbrio. No segundo caso, é necessário que as funções de onda ψ_m e ψ_n tenham paridades diferentes para que seu produto resulte numa função ímpar (regras de seleção). Como q também é função ímpar, o produto total será par e a integral será diferente de zero [139].

Os componentes básicos que formam um espectrômetro Raman são: uma fonte de luz excitadora, um monocromador que é um sistema dispersivo capaz de decompor a radiação espalhada pela amostra, um porta-amostra e um detector [140,143]. A Figura A.2 resume

esses dispositivos num diagrama.

Figura A.2 - Diagrama com os dispositivos básicos de um experimento de espectroscopia Raman.



Fonte: Adaptado da referência [140].

A frequência da radiação incidente deve ser muito bem definida e, para esse fim, geralmente são utilizados *lasers* de gás, como por exemplo, *lasers* de He-Ne. Os sistemas dispersivos operam com associação em série de duas e três grades de difração. O dispositivo utilizado como detector costuma ser uma câmera CCD (*charge-coupled device*) acoplada opticamente às grades de difração [143].

Bibliografia

- [1] P.C.P. das Neves, F. Schenato, F.A. Bachi, *Introdução à Mineralogia Prática*, 2. ed, Editora ULBRA, Canoas, 2008.
- [2] Z.W. Zhao, C.F. Cao, X.Y. Chen, Separation of macro amounts of tungsten and molybdenum by precipitation with ferrous salt, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 21 (2011) 2758–2763. doi:10.1016/S1003-6326(11)61120-5.
- [3] X. Chen, X. Liu, J. Liu, Z. Zhao, Removal of tungsten from the sodium molybdate solution using nascent MnO₂, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 61 (2016) 259–263. doi:10.1016/j.jirmhm.2016.09.018.
- [4] M.N. Coelho, *Espectroscopia Raman no molibdato de magnésio e molibdato de lítio sob altas pressões*, Tese de doutorado, 105 p., Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014. <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/8969%3E>.
- [5] A.L. Silva, *Estudo estrutural, morfológico, elétrico e óptico de cristais de α -Ag₂WO₄ dopados com Mo⁶⁺ via co-precipitação assistida por PVP*, Dissertação de mestrado, 87 p., Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2015. <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/136093>.
- [6] A.P. Young, C.M. Schwartz, High-Pressure synthesis of molybdates with the wolframite structure, *Science*. 141 (1963) 348–349. doi:10.1126/science.141.3578.348.
- [7] M. Maczka, A.G. Souza Filho, W. Paraguassu, P.T.C. Freire, J. Mendes Filho, J. Hanuza, Pressure-induced structural phase transitions and amorphization in selected molybdates and tungstates, *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 1335–1381. doi:10.1016/j.pmatsci.2012.01.001.
- [8] F. Zhu, Z. Xiao, F. Zhang, L. Yan, A. Huang, Donor doping process and white light generation in CaMoO₄ powders with multivalence Pr codoping, *J. Lumin.* 131 (2011) 22–24. doi:10.1016/j.jlumin.2010.08.019.
- [9] A.P.A. Marques, F. V. Motta, M.A. Cruz, J.A. Varela, E. Longo, I.L. V Rosa, BaMoO₄:Tb³⁺ phosphor properties: Synthesis, characterization and photophysical

- studies, *Solid State Ionics*. 202 (2011) 54–59. doi:10.1016/j.ssi.2011.08.013.
- [10] L.L. Nagornaya, F.A. Danevich, A.M. Dubovik, B.V. Grinyov, S. Henry, V. Kapustyanyk, H. Kraus, D.V. Poda, V.M. Kudovbenko, V.B. Mikhailik, M. Panasyuk, O.G. Polischuk, V. Rudyk, V. Tsybul'skyi, I.A. Tupitsyna, Y.Y. Vostretsov, Tungstate and molybdate scintillators to search for dark matter and double beta decay, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 56 (2009) 2513–2518. doi:10.1109/TNS.2009.2022268.
- [11] Z. Zhou, Y. Yu, X. Liu, W. Ye, G. Hu, B. Lei, Y. Yan, Luminescence enhancement of $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor by charge compensation using microwave sintering method, *J. Adv. Ceram.* 4 (2015) 318–325. doi:10.1007/s40145-015-0168-7.
- [12] A.M. Kaczmarek, R. van Deun, Rare earth tungstate and molybdate compounds – from 0D to 3D architectures, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 8835. doi:10.1039/c3cs60166h.
- [13] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, Multiferroic and magnetoelectric materials, *Nature*. 442 (2006) 759–765. doi:10.1038/nature05023.
- [14] R.D. Johnson, P.G. Radaelli, Diffraction studies of multiferroics, *Annu. Rev. Mater. Res.* 44 (2014) 269–298. doi:10.1146/annurev-matsci-070813-113524.
- [15] B.K. Ponomarev, A. Zhukov, Magnetic and magnetoelectric properties of rare earth molybdates, *Phys. Res. Int.* 2012 (2012) 1–22. doi:10.1155/2012/276348.
- [16] T.A. Blank, L.P. Eksperiandova, K.N. Belikov, Recent trends of ceramic humidity sensors development: A review, *Sensors Actuators, B Chem.* 228 (2016) 416–442. doi:10.1016/j.snb.2016.01.015.
- [17] M.V. Arularasu, R. Sundaram, C.M. Magdalane, K. Kanimozhi, K. Kaviyarasu, F.T. Thema, D. Letsholathebe, G.T. Mola, M. Maaza, Synthesis, humidity sensing, photocatalytic and antimicrobial properties of thin film nanoporous $\text{PbWO}_4\text{-WO}_3$ nanocomposites, 7 (2017) 47–56. doi:10.22052/jns.2017.01.006.
- [18] W. Gulbinski, T. Suszko, W. Sienicki, B. Warcholinski, Tribological properties of silver-and copper-doped transition metal oxide coatings, *Wear*. 254 (2003) 129–135. doi:10.1016/S0043-1648(02)00292-2.
- [19] W. Gulbiński, T. Suszko, Thin films of $\text{MoO}_3\text{-Ag}_2\text{O}$ binary oxides - the high temperature lubricants, *Wear*. 261 (2006) 867–873. doi:10.1016/j.wear.2006.01.008.
- [20] W.D. Robertson, Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors and the mechanism of inhibition, *J. Electrochem. Soc.* 98 (1951) 94–100. doi:10.1149/1.2778118.
- [21] M.S. Vukasovich, J.P.G. Farr, Molybdate in corrosion inhibition – A review,

- Polyhedron. 5 (1986) 551–559. doi:10.1016/S0277-5387(00)84963-3.
- [22] J. Sottmann, M. Herrmann, P. Vajeeston, A. Ruud, C. Drathen, H. Emerich, D.S. Wragg, Fjellvåg, H. Chem., Bismuth vanadate and molybdate: Stable alloying anodes for sodium-ion batteries, *Chem. Mater.* 29 (2017) 2803–2810. doi:10.1021/acs.chemmater.6b04699.
- [23] H.-H. Xi, D. Zhou, H.-D. Xie, B. He, Q.-P. Wang, Raman spectra, infrared spectra, and microwave dielectric properties of low-temperature firing $[(\text{Li}_{0.5}\text{Ln}_{0.5})_{1-x}\text{Ca}_x]\text{MoO}_4$ (Ln = Sm and Nd) solid solution ceramics with scheelite structure, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 587–593. doi:10.1111/jace.13332.
- [24] C. Li, G. Chen, J. Sun, J. Rao, Z. Han, Y. Hu, Y. Zhou, A novel mesoporous single-crystal-like Bi_2WO_6 with enhanced photocatalytic activity for pollutants degradation and oxygen production, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 25716–25724. doi:10.1021/acsami.5b06995.
- [25] L.D.S. Alencar, A. Mesquita, C.A.C. Feitosa, R. Balzer, L.F.D. Probst, D.C. Batalha, M.G. Rosmaninho, H.V. Fajardo, M.I.B. Bernardi, Preparation, characterization and catalytic application of Barium molybdate (BaMoO_4) and Barium tungstate (BaWO_4) in the gas-phase oxidation of toluene, *Ceram. Int.* 43 (2017) 4462–4469. doi:10.1016/j.ceramint.2016.12.096.
- [26] M. Ratova, G.T. West, P.J. Kelly, Photocatalytic visible-light active bismuth tungstate coatings deposited by reactive magnetron sputtering, *Vacuum.* 115 (2015) 66–69. doi:10.1016/j.vacuum.2015.02.008.
- [27] A. Mandanici, A. Raimondo, M. Cutroni, M.A. Ramos, J.G. Rodrigo, S. Vieira, C. Armellini, F. Rocca, Thermal expansion of silver iodide-silver molybdate glasses at low temperatures, *J. Chem. Phys.* 130 (2009) 204508: 1-7. doi:10.1063/1.3139450.
- [28] O.P. Barinova, F. Cappella, R. Cerulli, F.A. Danevich, S.V. Kirsanova, V.V. Kobychiev, M. Laubenstein, S.S. Nagorny, F. Nozzoli, V.I. Tretyak, Intrinsic radiopurity of a Li_2MoO_4 crystal, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 607 (2009) 573–575. doi:10.1016/j.nima.2009.06.003.
- [29] D. Spassky, V. Mikhailin, M. Nazarov, M.N. Ahmad-Fauzi, A. Zhanov, Luminescence and energy transfer mechanisms in CaWO_4 single crystals, *J. Lumin.* 132 (2012) 2753–2762. doi:10.1016/j.jlumin.2012.05.028.

- [30] J. Li, T. Zhang, G. Zhu, Z. Hairong, Up-conversion photoluminescence emissions of $\text{CaMoO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ powder, *J. Rare Earths*. 35 (2017) 645–651. doi:10.1016/S1002-0721(17)60958-X.
- [31] L. Wang, H. Tang, Y. Tian, Carbon-shell-decorated p-semiconductor PbMoO_4 nanocrystals for efficient and stable photocathode of photoelectrochemical water reduction, *J. Power Sources*. 319 (2016) 210–218. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.04.059.
- [32] W.G.J. Langeveld, M. Janecek, Lead tungstate and silicon photomultipliers for transmission Z-spectroscopy in cargo inspection systems, *Phys. Procedia*. 66 (2015) 260–269. doi:10.1016/j.phpro.2015.05.033.
- [33] M.R.D. Bomio, R.L. Tranquilin, F.V. Motta, C.A. Paskocimas, R.M. Nascimento, L. Gracia, J. Andres, E. Longo, Toward understanding the photocatalytic activity of PbMoO_4 powders with predominant (111), (100), (011), and (110) facets. A combined experimental and theoretical study, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 21382–21395. doi:10.1021/jp407416h.
- [34] X. Yang, Y. Wang, X. Xu, Y. Qu, X. Ding, H. Chen, Surface plasmon resonance-induced visible-light photocatalytic performance of silver/silver molybdate composites, *Chinese J. Catal.* 38 (2017) 260–269. doi:10.1016/S1872-2067(16)62553-6.
- [35] Y.V.B. de Santana, J.E.C. Gomes, L. Matos, G.H. Cruvinel, A. Perrin, C. Perrin, J. Andrés, J.A. Varela, E. Longo, silver molybdate and silver tungstate nanocomposites with enhanced photoluminescence, *Nanomater. Nanotechnol.* 4 (2014) 22. doi:10.5772/58923.
- [36] N.P. Singh, N.P. Singh, N.R. Singh, N.M. Singh, Photoluminescence studies of $\text{CdWO}_4:\text{Sm}^{3+}$ phosphor: Concentration and annealing effect, *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* 144 (2017) 490–497. doi:10.1016/j.ijleo.2017.07.010.
- [37] F. Liu, C. Ma, X. Hao, C. Yang, H. Zhu, X. Liang, P. Sun, F. Liu, X. Chuai, G. Lu, Highly sensitive gas sensor based on stabilized zirconia and CdMoO_4 sensing electrode for detection of acetone, *Sensors Actuators B Chem.* 248 (2017) 9–18. doi:10.1016/j.snb.2017.03.133.
- [38] V.Y. Degoda, Y.P. Kogut, I.M. Moroz, F.A. Danevich, S.G. Nasonov, E.P. Makarov, V.N. Shlegel, Temperature dependence of luminescence intensity in ZnMoO_4 crystals, *Mater. Res. Bull.* 89 (2017) 139–149. doi:10.1016/j.materresbull.2017.01.010.

- [39] Y. Zhai, X. Li, J. Liu, M. Jiang, A novel white-emitting phosphor $\text{ZnWO}_4:\text{Dy}^{3+}$, *J. Rare Earths*. 33 (2015) 350–354. doi:10.1016/S1002-0721(14)60425-7.
- [40] L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, N.C. Batista, E. Longo, J.A. Varela, M.O. Orlandi, Growth mechanism and photocatalytic properties of SrWO_4 microcrystals synthesized by injection of ions into a hot aqueous solution, *Adv. Powder Technol.* 24 (2013) 344–353. doi:10.1016/j.appt.2012.08.007.
- [41] Y.-N. Zhu, G.-H. Zheng, Z.-X. Dai, J.-J. Mu, Z.-F. Yao, Mono-disperse SrMoO_4 nanocrystals: Synthesis, luminescence and photocatalysis, *J. Mater. Sci. Technol.* 33 (2017) 834–842. doi:10.1016/j.jmst.2017.03.008.
- [42] C. Xia, B. Wang, Y. Cai, W. Zhang, M. Afzal, B. Zhu, Electrochemical properties of LaCePr-oxide/ K_2WO_4 composite electrolyte for low-temperature SOFCs, *Electrochem. Commun.* 77 (2017) 44–48. doi:10.1016/j.elecom.2016.12.013.
- [43] C. Luz-Lima, G.D. Saraiva, P.T.C. Freire, M. Maczka, W. Paraguassu, F.F. de Sousa, J. Mendes Filho, Temperature-induced phase transformations in Na_2WO_4 and Na_2MoO_4 crystals, *J. Raman Spectrosc.* 42 (2011) 799–802. doi:10.1002/jrs.2759.
- [44] D. Xu, W. Hu, X.N. Sun, P. Cui, X.Y. Chen, Redox additives of Na_2MoO_4 and KI: Synergistic effect and the improved capacitive performances for carbon-based supercapacitors, *J. Power Sources*. 341 (2017) 448–456. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.12.031.
- [45] S.M. Shugurov, A.I. Panin, S.I. Lopatin, K.A. Emelyanova, Thermodynamic study of gaseous tin molybdates by high-temperature mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 29 (2015) 1427–1436. doi:10.1002/rcm.7237.
- [46] Z. Li, X. Zhao, Y. Jiang, Hydrothermal preparation and photoluminescent property of $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}$ red phosphors for white light-emitting diodes, *J. Rare Earths*. 33 (2015) 33–36. doi:10.1016/S1002-0721(14)60379-3.
- [47] R.L. Frost, L. Duong, M. Weier, Raman microscopy of selected tungstate minerals, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 60 (2004) 1853–1859. doi:10.1016/j.saa.2003.10.002.
- [48] G.D. Saraiva, C. Luz-Lima, P.T.C. Freire, A.J. Ramiro de Castro, G.P. de Sousa, F.E.A. Melo, J.H. Silva, J. Mendes Filho, Vibrational and structural properties in the dihydrate sodium tungstate and in the dihydrate sodium molybdate crystals, *J. Mol. Struct.* 1033 (2013) 154–161. doi:10.1016/j.molstruc.2012.08.024.

- [49] M. Rahimi-Nasrabadi, F. Mizani, M. Hosseini, A.H. Keihan, M.R. Ganjali, Detection of hydrogen peroxide and glucose by using $Tb_2(MoO_4)_3$ nanoplates as peroxidase mimics, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 186 (2017) 82–88. doi:10.1016/j.saa.2017.06.006.
- [50] M.K. Xu, Z.H. Ouyang, Z.R. Shen, Topological evolution of cerium(III) molybdate microflake assemblies induced by amino acids, *Chinese Chem. Lett.* 27 (2016) 673–677. doi:10.1016/j.ccllet.2015.12.023.
- [51] B. Senthilkumar, R.K. Selvan, D. Meyrick, M. Minakshi, Synthesis and characterization of manganese molybdate for symmetric capacitor applications, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 185–193. <http://www.electrochemsci.org/papers/vol10/100100185.pdf>
- [52] S.M.M. Zawawi, R. Yahya, A. Hassan, H.N.M.E. Mahmud, M.N. Daud, Structural and optical characterization of metal tungstates (MWO_4 ; M=Ni, Ba, Bi) synthesized by a sucrose-templated method., *Chem. Cent. J.* 7 (2013) 80. doi:10.1186/1752-153X-7-80.
- [53] H. Müller-Buschbaum, The crystal chemistry of AM_2O_4 oxometallates, *J. Alloys Compd.* 349 (2003) 49–104. doi:10.1016/S0925-8388(02)00925-8.
- [54] V. Stevanović, M. D’Avezac, A. Zunger, Universal electrostatic origin of cation ordering in A_2BO_4 spinel oxides, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 11649–11654. doi:10.1021/ja2034602.
- [55] W. Cao, Y. An, L. Chen, Z. Qi, Visible-light-driven Ag_2MoO_4/Ag_3PO_4 composites with enhanced photocatalytic activity, *J. Alloys Compd.* 701 (2017) 350–357. doi:10.1016/j.jallcom.2016.12.436.
- [56] Q. Bi, S. Zhu, W. Liu, High temperature self-lubricating materials, in: H. Pihtili (Ed.), *Tribol. Eng., InTech*, (2013) 109–137. doi:10.5772/55645.
- [57] S. Bhattacharya, A. Ghosh, Silver molybdate nanoparticles, nanowires, and nanorods embedded in glass nanocomposites, *Phys. Rev. B.* 75 (2007) 92103-1–4. doi:10.1103/PhysRevB.75.092103.
- [58] A. Mandanici, A. Raimondo, M. Federico, M. Cutroni, P. Mustarelli, C. Armellini, F. Rocca, Ionic conductivity, electric modulus and mechanical relaxations in silver iodide-silver molybdate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 401 (2014) 254–257. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2013.12.025.
- [59] M.D.P. Silva, R.F. Gonçalves, I.C. Nogueira, V.M. Longo, L. Mondoni, M.G. Moron,

- Y.V. Santana, E. Longo, Microwave-assisted hydrothermal synthesis of $\text{Ag}_2(\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{O}_4$ heterostructures: Nucleation of Ag, morphology, and photoluminescence properties, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 153 (2016) 428–435. doi:10.1016/j.saa.2015.08.047.
- [60] J.V.B. Moura, T.S. Freitas, R.P. Cruz, R.L.S. Pereira, A.R.P. Silva, A.T.L. Santos, J.H. da Silva, C. Luz-Lima, P.T.C. Freire, H.D.M. Coutinho, $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ microcrystals: Characterization, antibacterial properties and modulation analysis of antibiotic activity, *Biomed. Pharmacother.* 86 (2017) 242–247. doi:10.1016/j.biopha.2016.12.016.
- [61] R.W.G. Wyckoff, The crystal structure of silver molybdate, *J. Am. Chem. Soc.* 44 (1922) 1994–1998. doi:10.1021/ja01430a017.
- [62] A.K. Arora, R. Nithya, S. Misra, T. Yagi, Behavior of silver molybdate at high-pressure, *J. Solid State Chem.* 196 (2012) 391–397. doi:10.1016/j.jssc.2012.07.003.
- [63] C.H.B. Ng, W.Y. Fan, Uncovering metastable $\alpha\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ phase under ambient conditions. Overcoming high pressures by 2,3-Bis(2-pyridyl)pyrazine doping, *Cryst. Growth Des.* 15 (2015) 3032–3037. doi:10.1021/acs.cgd.5b00455.
- [64] J. Andrés, M.M. Ferrer, L. Gracia, A. Beltran, V.M. Longo, G.H. Cruvinel, R.L. Tranquilin, E. Longo, A Combined experimental and theoretical study on the formation of Ag filaments on $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ induced by electron irradiation, *Part. Part. Syst. Charact.* 32 (2015) 646–651. doi:10.1002/ppsc.201400162.
- [65] A. Beltrán, L. Gracia, E. Longo, J. Andrés, First-principles study of pressure-induced phase transitions and electronic properties of Ag_2MoO_4 , *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 3724–3732. doi:10.1021/jp4118024.
- [66] H. Taguchi, H. Kido, M. Kato, K. Hirota, The crystal structure and electrical properties of K_2NiF_4 -type $(\text{Ca}_{2-x}\text{Sm}_x)\text{MnO}_4$, *Mater. Res. Bull.* 64 (2015) 318–322. doi:10.1016/j.materresbull.2015.01.022.
- [67] S.K. Gupta, P.S. Ghosh, K. Sudarshan, R. Gupta, P.K. Pujari, R.M. Kadam, Multifunctional pure and Eu^{3+} doped $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$: photoluminescence, energy transfer dynamics and defect induced properties, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 19097–19110. doi:10.1039/C5DT03113C.
- [68] J.V.B. Moura, J.G. da Silva Filho, P.T.C. Freire, C. Luz-Lima, G.S. Pinheiro, B.C. Viana, J. Mendes Filho, A.G. Souza-Filho, G.D. Saraiva, Phonon properties of $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$: Raman spectroscopy and ab initio calculations, *Vib. Spectrosc.* 86 (2016)

- 97–102. doi:10.1016/j.vibspec.2016.06.009.
- [69] M.T. Fabbro, C.C. Foggi, L.P.S. Santos, L. Gracia, A. Perrin, C. Perrin, C.E. Vergani, A.L. Machado, J. Andrés, E. Cordoncillo, E. Longo, Synthesis, antifungal evaluation and optical properties of silver molybdate microcrystals in different solvents: a combined experimental and theoretical study, *Dalt. Trans.* 45 (2016) 10736–10743. doi:10.1039/C6DT00343E.
- [70] F.S. Cunha, J.C. Sczancoski, I.C. Nogueira, V.G. de Oliveira, S.M.C. Lustosa, E. Longo, L.S. Cavalcante, Structural, morphological and optical investigation of β - Ag_2MoO_4 microcrystals obtained with different polar solvents, *CrystEngComm*. 17 (2015) 8207–8211. doi:10.1039/C5CE01662B.
- [71] A.F. Gouveia, J.C. Sczancoski, M.M. Ferrer, A.S. Lima, M.R.M.C. Santos, M.S. Li, R.S. Santos, E. Longo, L.S. Cavalcante, Experimental and theoretical investigations of electronic structure and photoluminescence properties of β - Ag_2MoO_4 microcrystals, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 5589–5599. doi:Doi 10.1021/Ic500335x.
- [72] A.L. dos Santos, D.O. Santos, C.C. de Freitas, B.L.A. Ferreira, I.F. Afonso, C.R. Rodrigues, H.C. Castro, Staphylococcus aureus: visitando uma cepa de importância hospitalar, *J. Bras. Patol. E Med. Lab.* 43 (2007) 413–423. doi:10.1590/S1676-24442007000600005.
- [73] R.L. Vogt, L. Dippold, Escherichia coli O157:H7 outbreak associated with consumption of ground beef, June-July 2002., *Public Health Rep.* 120 (2005) 174–178. doi:10.1177/003335490512000211.
- [74] C.A. Oliveira, D.P. Volanti, A.E. Nogueira, C.A. Zamperini, C.E. Vergani, E. Longo, Well-designed β - Ag_2MoO_4 crystals with photocatalytic and antibacterial activity, *Mater. Des.* 115 (2017) 73–81. doi:10.1016/j.matdes.2016.11.032.
- [75] A. Simonelli, S. Mehta, W. Higuchi, Dissolution rates of high energy Polyvinylpyrrolidone (PVP)-Sulfathiazole coprecipitates, *J. Pharm. Sci.* 58 (1969) 538–549. doi:10.1002/jps.2600580503.
- [76] Z. Li, X. Chen, Z.-L. Xue, Microwave-assisted hydrothermal synthesis of cube-like $\text{Ag-Ag}_2\text{MoO}_4$ with visible-light photocatalytic activity, *Sci. China Chem.* 56 (2013) 443–450. doi:10.1007/s11426-013-4845-5.
- [77] H. Jiang, J.-K. Liu, J.-D. Wang, Y. Lu, X.-H. Yang, Thermal perturbation nucleation and growth of silver molybdate nanoclusters by a dynamic template route,

- CrystEngComm. 17 (2015) 5511–5521. doi:10.1039/C5CE00039D.
- [78] J.V. Kumar, R. Karthik, S.-M. Chen, V. Muthuraj, C. Karuppiah, Fabrication of potato-like silver molybdate microstructures for photocatalytic degradation of chronic toxicity ciprofloxacin and highly selective electrochemical detection of H₂O₂, *Sci. Rep.* 6 (2016) 34149:1-13. doi:10.1038/srep34149.
- [79] M.T. Fabbro, C. Saliby, L.R. Rios, F.A. La Porta, L. Gracia, M.S. Li, J. Andrés, L.P.S. Santos, E. Longo, Identifying and rationalizing the morphological, structural, and optical properties of β -Ag₂MoO₄ microcrystals, and the formation process of Ag nanoparticles on their surfaces: combining experimental data and first-principles calculations, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 16 (2015) 65002. doi:10.1088/1468-6996/16/6/065002.
- [80] D. Xu, B. Cheng, J. Zhang, W. Wang, J. Yu, W. Ho, Photocatalytic activity of Ag₂MO₄ (M = Cr, Mo, W) photocatalysts, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 20153–20166. doi:10.1039/C5TA05248C.
- [81] X. Cui, S.H. Yu, L. Li, L. Biao, H. Li, M. Mo, X.M. Liu, Selective synthesis and characterization of single-crystal silver molybdate/tungstate nanowires by a hydrothermal process, *Chem. - A Eur. J.* 10 (2004) 218–223. doi:10.1002/chem.200305429.
- [82] J.V.B. Moura, Síntese e caracterização de molibdatos: Propriedades estruturais e vibracionais, Dissertação de mestrado, 105 p., Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2015.
- [83] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71. doi:10.1107/S0021889869006558.
- [84] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio, EXPO2013: A kit of tools for phasing crystal structures from powder data, *J. Appl. Crystallogr.* 46 (2013) 1231–1235. doi:10.1107/S0021889813013113.
- [85] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276. doi:10.1107/S0021889811038970.
- [86] A.Z. Simões, L.S. Cavalcante, F. Moura, E. Longo, J.A. Varela, Structure, ferroelectric/magnetolectric properties and leakage current density of (Bi_{0.85}Nd_{0.15})FeO₃ thin films, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 5326–5335.

- doi:10.1016/j.jallcom.2011.02.030.
- [87] C. Liang, S. Qi, S. Mingwang, W. Xianwen, W. Zhengcui, Photoswitches of one-dimensional Ag_2MO_4 (M = Cr, Mo, and W), *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 1764–1768. doi:10.1021/jp808907e.
- [88] E.K. Fodjo, D.-W. Li, N.P. Marius, T. Albert, Y.-T. Long, Low temperature synthesis and SERS application of silver molybdenum oxides, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 2558. doi:10.1039/c2ta01018f.
- [89] C.H.B. Ng, W.Y. Fan, Crystal origami: Preparation of $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ concave and convex crystals with high-index facets, *ChemNanoMat.* 3 (2017) 178–182. doi:10.1002/cnma.201600362.
- [90] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto, Normal mode determination in crystals, *J. Raman Spectrosc.* 10 (1981) 253–290. doi:10.1002/jrs.1250100152.
- [91] G.M. Clark, W.P. Doyle, Infra-red spectra of anhydrous molybdates and tungstates, *Spectrochim. Acta.* 22 (1966) 1441–1447. doi:10.1016/0371-1951(66)80137-6.
- [92] P. Du, J.S. Yu, Photoluminescence and cathodoluminescence properties of Eu^{3+} ions activated AMoO_4 (A = Mg, Ca, Sr, Ba) phosphors, *Mater. Res. Bull.* 70 (2015) 553–558. doi:10.1016/j.materresbull.2015.05.022.
- [93] E.Y. Liu, W.Z. Wang, Y.M. Gao, J.H. Jia, Tribological properties of adaptive Ni-based composites with addition of lubricious Ag_2MoO_4 at elevated temperatures, *Tribol. Lett.* 47 (2012) 21–30. doi:10.1007/s11249-012-9958-z.
- [94] R.J.C. Lima, P.T.C. Freire, J.M. Sasaki, F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, R.L. Moreira, Temperature-dependent Raman study of taurine single crystal, *J. Raman Spectrosc.* 32 (2001) 751–756. doi:10.1002/jrs.739.
- [95] C. Luz-Lima, G.D. Saraiva, A.G.S. Filho, W. Paraguassu, P.T.C. Freire, J. Mendes Filho, Raman spectroscopy study of $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and Na_2MoO_4 under hydrostatic pressure, *J. Raman Spectrosc.* 41 (2009) 576–581. doi:10.1002/jrs.2468.
- [96] A.M. de Souza, R.J. Poppi, Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: Um tutorial, Parte I, *Quim. Nova.* 35 (2012) 223–229. http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=3611.
- [97] W. Wu, D.L. Massart, S. de Jong, The kernel PCA algorithms for wide data. Part I: Theory and algorithms, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 36 (1997) 165–172.

doi:10.1016/S0169-7439(97)00010-5.

- [98] D.A. Rusak, L.M. Brown, S.D. Martin, Classification of vegetable oils by principal component analysis of FTIR spectra, *J. Chem. Educ.* 80 (2003) 541–543. doi:10.1021/ed080p541.
- [99] A.G. Ilie, M. Scarisoareanu, I. Morjan, E. Dutu, M. Badiceanu, I. Mihailescu, Principal component analysis of Raman spectra for TiO₂ nanoparticle characterization, *Appl. Surf. Sci.* 417 (2017) 93–103. doi:10.1016/j.apsusc.2017.01.193.
- [100] J.V.B. Moura, G.S. Pinheiro, P.T.C. Freire, J.M. Filho, G.D. Saraiva, B.C. Viana, C. Luz-Lima, High-pressure Raman scattering on Fe₂(MoO₄)₃ microcrystals obtained by a hydrothermal method, *Vib. Spectrosc.* 87 (2016) 88–93. doi:10.1016/j.vibspec.2016.09.011.
- [101] G.D. Saraiva, W. Paraguassu, M. Maczka, P.T.C. Freire, J.A. Lima, C.W.A. Paschoal, J. Mendes Filho, A.G. Souza Filho, Temperature-dependent Raman scattering studies of Na₂MoO₄, *J. Raman Spectrosc.* 39 (2008) 937–941. doi:10.1002/jrs.1942.
- [102] T.R. Ravindran, V. Sivasubramanian, A.K. Arora, Low temperature Raman spectroscopic study of scandium molybdate, *J. Physics-Condensed Matter.* 17 (2005) 277–286. doi:10.1088/0953-8984/17/2/004.
- [103] I.M. Pinatti, T.G. Ireland, G.R. Fern, I.L. V. Rosa, J. Silver, Low temperature micro Raman and laser induced upconversion and downconversion spectra of europium doped silver tungstate Ag_{2-3x}Eu_xWO₄ nanorods, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 7029–7035. doi:10.1007/s10854-016-6077-x.
- [104] D.P. Dutta, A. Singh, A. Ballal, A.K. Tyagi, High adsorption capacity for cationic dye removal and antibacterial properties of sonochemically synthesized Ag₂WO₄ nanorods, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014 (2014) 5724–5732. doi:10.1002/ejic.201402612.
- [105] C.-X. Guo, B. Yu, J.-N. Xie, L.-N. He, Silver tungstate: a single-component bifunctional catalyst for carboxylation of terminal alkynes with CO₂ in ambient conditions, *Green Chem.* 17 (2015) 474–479. doi:10.1039/C4GC01638F.
- [106] M.A. San-Miguel, E.Z. da Silva, S.M. Zanetti, M. Cilense, M.T. Fabbro, L. Gracia, J. Andrés, E. Longo, In situ growth of Ag nanoparticles on α-Ag₂WO₄ under electron irradiation: probing the physical principles, *Nanotechnology.* 27 (2016) 225703. doi:10.1088/0957-4484/27/22/225703.
- [107] L.F. da Silva, A.C. Catto, W. Avansi, L.S. Cavalcante, V.R. Mastelaro, J. Andrés, K.

- Aguir, E. Longo, Acetone gas sensor based on α - Ag_2WO_4 nanorods obtained via a microwave-assisted hydrothermal route, *J. Alloys Compd.* 683 (2016) 186–190. doi:10.1016/j.jallcom.2016.05.078.
- [108] L.F. da Silva, A.C. Catto, W. Avansi, L.S. Cavalcante, J. Andrés, K. Aguir, V.R. Mastelaro, E. Longo, A novel ozone gas sensor based on one-dimensional (1D) α - Ag_2WO_4 nanostructures, *Nanoscale*. 6 (2014) 4058–4062. doi:10.1039/C3NR05837A.
- [109] V.S. Shankaran, S.A. Suthanthiraraj, Structural aspects and ion transport properties of a new mixed system BiI_3 - Ag_2WO_4 , *Chem. Sci. Trans.* 2 (2013) 1049–1055. doi:10.7598/cst2013.502.
- [110] B. Zhu, P. Xia, Y. Li, W. Ho, J. Yu, Fabrication and photocatalytic activity enhanced mechanism of direct Z-scheme $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4$ photocatalyst, *Appl. Surf. Sci.* 391 (2017) 175–183. doi:10.1016/j.apsusc.2016.07.104.
- [111] Y. Li, Y. Li, S. Ma, P. Wang, Q. Hou, J. Han, S. Zhan, Efficient water disinfection with Ag_2WO_4 -doped mesoporous $\text{g-C}_3\text{N}_4$ under visible light, *J. Hazard. Mater.* 338 (2017) 33–46. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.05.011.
- [112] K. Vignesh, M. Kang, Facile synthesis, characterization and recyclable photocatalytic activity of $\text{Ag}_2\text{WO}_4@ \text{g-C}_3\text{N}_4$, *Mater. Sci. Eng. B.* 199 (2015) 30–36. doi:10.1016/j.mseb.2015.04.009.
- [113] A. Sreedevi, K.P. Priyanka, K.K. Babitha, S.I. Sankararaman, V. Thomas, Synthesis and characterization of silver tungstate/iron phthalocyanine nanocomposite for electronic applications, *Eur. Phys. J. B.* 90 (2017) 102. doi:10.1140/epjb/e2017-80149-9.
- [114] M. Blais-Roberge, M. Rioux, Y. Ledemi, Y. Messaddeq, Effect of Ag_2WO_4 on the electrical and optical properties of AgI-AgPO_3 glasses and fibers for electrophysiology applications, *J. Non. Cryst. Solids.* 470 (2017) 1–22. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.046.
- [115] M. Blais-Roberge, S.H. Santagneli, S.H. Messaddeq, M. Rioux, Y. Ledemi, H. Eckert, Y. Messaddeq, Structural characterization of $\text{AgI-AgPO}_3\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ superionic conducting glasses by advanced solid-state NMR Techniques, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 13823–13832. doi:10.1021/acs.jpcc.7b03684.
- [116] A.J. van den Berg, C.A.H. Juffermans, The polymorphism of silver tungstate Ag_2WO_4 , *J. Appl. Crystallogr.* 15 (1982) 114–116. doi:10.1107/S0021889882011510.

- [117] L.S. Cavalcante, M.A.P. Almeida, W. Avansi, R.L. Tranquilin, E. Longo, N.C. Batista, V.R. Mastelaro, M.S. Li, Cluster coordination and photoluminescence properties of α -Ag₂WO₄ microcrystals, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 10675–10687. doi:10.1021/ic300948n.
- [118] R.A. Roca, A.F. Gouveia, P.S. Lemos, L. Gracia, J. Andrés, E. Longo, Formation of Ag nanoparticles on β -Ag₂WO₄ through electron beam irradiation: A synergetic computational and experimental study, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 8661–8671. doi:10.1021/acs.inorgchem.6b01215.
- [119] E. Longo, D.P. Volanti, V.M. Longo, L. Gracia, I.C. Nogueira, M.A.P. Almdeira, A.N. Pinheiro, M.M. Ferrer, L.S. Cavalcante, J. Andrés, Toward an understanding of the growth of Ag filaments on α -Ag₂WO₄ and their photoluminescent properties: A combined experimental and theoretical study, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 1229–1239. doi:10.1021/jp408167v.
- [120] P.S. Lemos, A. Altomare, A.F. Gouveia, I.C. Nogueira, L. Gracia, R. Llusar, J. Andrés, E. Longo, L.S. Cavalcante, Synthesis and characterization of metastable β -Ag₂WO₄: An experimental and theoretical approach, *Dalt. Trans.* 45 (2016) 1185–1191. doi:10.1039/C5DT03754A.
- [121] R.A. Roca, P.S. Lemos, L. Gracia, J. Andrés, E. Longo, Uncovering the metastable γ -Ag₂WO₄ phase: a joint experimental and theoretical study, *RSC Adv.* 7 (2017) 5610–5620. doi:10.1039/C6RA24692C.
- [122] J. Andrés, L. Gracia, P. Gonzalez-Navarrete, V.M. Longo, W. Avansi, D.P. Volanti, M.M. Ferrer, P.S. Lemos, F.A. La Porta, A.C. Hernandez, E. Longo, Structural and electronic analysis of the atomic scale nucleation of Ag on α -Ag₂WO₄ induced by electron irradiation, *Sci. Rep.* 4 (2015) 5391. doi:10.1038/srep05391.
- [123] V.M. Longo, C.C. De Foggi, M.M. Ferrer, A.F. Gouveia, R.S. André, W. Avansi, C.E. Vergani, A.L. Machado, J. Andrés, L.S. Cavalcante, A.C. Hernandez, E. Longo, Potentiated electron transference in α -Ag₂WO₄ microcrystals with Ag nanofilaments as microbial agent, *J. Phys. Chem. A.* 118 (2014) 5769–5778. doi:10.1021/jp410564p.
- [124] C.C. Foggi, M.T. Fabbro, L.P.S. Santos, Y.V.B. de Santana, C.E. Vergani, A.L. Machado, E. Cordoncillo, J. Andrés, E. Longo, Synthesis and evaluation of α -Ag₂WO₄ as novel antifungal agent, *Chem. Phys. Lett.* 674 (2017) 125–129. doi:10.1016/j.cplett.2017.02.067.
- [125] J.R. Naglik, J.P. Richardson, D.L. Moyes, *Candida albicans* pathogenicity and

- epithelial immunity, *PLoS Pathog.* 10 (2014) 8–11. doi:10.1371/journal.ppat.1004257.
- [126] A. Panáček, M. Kolář, R. Večeřová, R. Prucek, J. Soukupová, V. Kryštof, P. Hamal, R. Zbořil, L. Kvítek, Antifungal activity of silver nanoparticles against *Candida* spp., *Biomaterials.* 30 (2009) 6333–6340. doi:10.1016/j.biomaterials.2009.07.065.
- [127] N. Khatoun, A. Mishra, H. Alam, N. Manzoor, M. Sardar, Biosynthesis, characterization, and antifungal activity of the silver nanoparticles against pathogenic *Candida* species, *Bionanoscience.* 5 (2015) 65–74. doi:10.1007/s12668-015-0163-z.
- [128] I.M. Pinatti, I.C. Nogueira, W.S. Pereira, P.F.S. Pereira, R.F. Gonçalves, J.A. Varela, E. Longo, I.L. V. Rosa, Structural and photoluminescence properties of Eu^{3+} doped α - Ag_2WO_4 synthesized by the green coprecipitation methodology, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 17673–17685. doi:10.1039/C5DT01997D.
- [129] S.K. Gupta, K. Sudarshan, P.S. Ghosh, S. Mukherjee, R.M. Kadam, Doping-induced room temperature stabilization of metastable β - Ag_2WO_4 and origin of visible emission in α - and β - Ag_2WO_4 : Low temperature photoluminescence studies, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 7265–7276. doi:10.1021/acs.jpcc.6b00078.
- [130] Z. Lin, J. Li, Z. Zheng, J. Yan, P. Liu, C. Wang, G. Yang, Electronic reconstruction of α - Ag_2WO_4 nanorods for visible-light photocatalysis, *ACS Nano.* 9 (2015) 7256–7265. doi:10.1021/acs.nano.5b02077.
- [131] M. Selvamani, G. Krishnamoorthy, M. Ramadoss, P.K. Sivakumar, M. Settu, S. Ranganathan, N. Vengidusamy, $\text{Ag}@\text{Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}$ nanoroasted rice beads with photocatalytic, antibacterial and anticancer activity, *Mater. Sci. Eng. C.* 60 (2016) 109–118. doi:10.1016/j.msec.2015.11.002.
- [132] M. Milanova, R. Iordanova, Y. Dimitriev, K. Kostov, S. Vassilev, Influence of the synthesis methods on the particle size of the LiVMoO_6 phase, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 3349–3352. doi:10.1007/s10853-006-1169-2.
- [133] M. Mondego, R.C. de Oliveira, M. Penha, M.S. Li, E. Longo, Blue and red light photoluminescence emission at room temperature from CaTiO_3 decorated with α - Ag_2WO_4 , *Ceram. Int.* 43 (2017) 5759–5766. doi:10.1016/j.ceramint.2017.01.121.
- [134] A. Sreedevi, K.P. Priyanka, K.K. Babitha, N. Aloysius Sabu, T.S. Anu, T. Varghese, Chemical synthesis, structural characterization and optical properties of nanophase α - Ag_2WO_4 , *Indian J. Phys.* 89 (2015) 889–897. doi:10.1007/s12648-015-0664-1.
- [135] C. Luz-Lima, J.C. Batista, P.T.C. Freire, G.P. de Sousa, F.E.P. dos Santos, J. Mendes

- Filho, B.C. Viana, G.D. Saraiva, Temperature-dependent Raman spectroscopy studies of phase transformations in the K_2WO_4 and the $MgMoO_4$ crystals, *Vib. Spectrosc.* 65 (2013) 58–65. doi:10.1016/j.vibspec.2012.11.016.
- [136] M. Wang, J. You, A.A. Sobol, J. Wang, J. Wu, X. Lv, Temperature-dependent Raman spectroscopic studies of microstructure present in dipotassium molybdate crystals and their melts, *J. Raman Spectrosc.* 47 (2016) 1259–1265. doi:10.1002/jrs.4948.
- [137] C.V. Raman, K.S. Krishnan, A new type of secondary radiation, *Nature.* 121 (1928) 501–502. doi:10.1038/121501c0.
- [138] R. Singh, C.V. Raman and the discovery of the Raman effect, *Phys. Perspect.* 4 (2002) 399–420. doi:10.1007/s000160200002.
- [139] O. Sala, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, 2.ed, Editora UNESP, São Paulo, 2008.
- [140] R.S. Das, Y.K. Agrawal, Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications, *Vib. Spectrosc.* 57 (2011) 163–176. doi:10.1016/j.vibspec.2011.08.003.
- [141] B. Schrader, *Infrared and Raman spectroscopy: Method and applications*, VCH Verlag, Weinheim-Germany, 1995. doi:10.1016/0924-2031(00)00065-5.
- [142] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman spectroscopy: A Practical approach*, Chichester, West Sussex, England, 2005. doi:10.1002/0470011831.
- [143] A.D.G. Rodrigues, J.C. Galzerani, Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: Potencialidades e complementaridades, *Rev. Bras. Ensino Física.* 34 (2012) 4309–9. doi:10.1590/S1806-11172012000400009.