



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

SOLUÇÕES SÓLIDAS $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,05$) OBTIDAS POR
SÍNTESE SONOQUÍMICA: UM ESTUDO ACERCA DAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E FOTOLUMINESCENTES

FRANCISCO XAVIER NOBRE
Doutorado

Manaus - AM
Março/2021

FRANCISCO XAVIER NOBRE

SOLUÇÕES SÓLIDAS $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,05$) OBTIDAS POR
SÍNTESE SONOQUÍMICA: UM ESTUDO ACERCA DAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E FOTOLUMINESCENTES

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas exigida para o título de doutorado em Química, com ênfase na Linha de Pesquisa Química de Materiais e Interfaces.

PAULO ROGÉRIO DA COSTA COUCEIRO
Orientador

YURIMILER LEYET RUIZ
Coorientador

Manaus – AM
Março/2021

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

N754s Nobre, Francisco Xavier
Soluções sólidas $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,05$) obtidas por síntese
sonoquímica: um estudo acerca das propriedades estruturais e
fotoluminescentes /
Francisco Xavier Nobre. 2021
117 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Paulo Rogério da Costa Couceiro
Coorientador: Yurimiler Leyet Ruiz
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do
Amazonas.

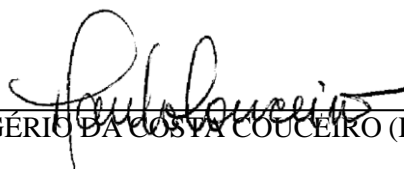
1. Fotoluminescência. 2. Síntese Sonoquímica. 3. Tungstato de Cálcio.
4. Soluções Sólidas. 5. Caracterização. I. Couceiro, Paulo Rogério da
Costa. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

SOLUÇÕES SÓLIDAS $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,05$) OBTIDAS POR
SÍNTESE SONOQUÍMICA: UM ESTUDO ACERCA DAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E FOTOLUMINESCENTES

FRANCISCO XAVIER NOBRE

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do
Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas comorequisito
parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em 15 de março de 2021.



PAULO ROGÉRIO DA COSTA COUCEIRO (DQ/UFAM)

Presidente/Orientador



FLÁVIO AUGUSTO DE FREITAS (CBA)

Membro Interno



LUIZ KLEBER CARVALHO DE SOUZA (DQ/UFAM)

Membro Interno



JOSÉ MILTON ELIAS DE MATOS (UFPI)

Membro Externo



LIZANDRO MANZATO (LSCN/IFAM)

Membro Externo

“Dedico aos meus pais João R. Nobre (in memoriam) e Francisca X. Rodrigues. Aos meus irmãos Gleyson X. Nobre e Vitor X. Nobre. A minha amada esposa Ana Paula J. Silva e aos meus filhos Adam S. Augusto, Dávila S. Nobre (in memoriam) e Nicolás J. Nobre.”

AGRADECIMENTOS

À Deus, pois toda a honra e a glória será sempre exaltado a ti senhor.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas (PPGQ-UFAM) e a todos os docentes deste, pelos esforços exaustivos em buscar excelência na formação científica e profissional dos discentes.

Ao Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia (IFAM) pelo incentivo a qualificação profissional.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Paulo R. C. Couceiro, Prof. Dr. Yurimiler L. Ruiz, Prof. Dr. Walter R. Brito, Prof. Dr. José M. E. de Matos e Prof. Dr. Agostinho J. Moreira, pela enorme contribuição na minha formação acadêmica, profissional e pessoal.

Aos avós Nanci Rodrigues e Aristeu Medeiros, vocês estão na minha mente desde o acordar ao momento em que vou dormir.

À minha mãe Francisca Rodrigues (Silvana), que sempre lutou incansavelmente para proporcionar o conforto familiar, te amo muito.

Aos meus irmãos, Gleyson e Vitor, que mesmo distantes fisicamente sempre estiveram presentes em meu coração.

À minha tia/mãe Vicentina Medeiros, Narcélio Araújo e Família, eu não tenho palavras para expressar o quanto sou grato a vocês por contribuem efetivamente no meu crescimento, muito obrigado.

Aos meus demais tios e tias, Aristides e família, Antônio Neto e família, Nancilene e família, Fransquinho e família, pelo amor e consideração que vocês têm por minha pessoa. Amo todos vocês.

À minha esposa, Ana Paula Jatahy da Silva e meu filho Adam Silva Augusto e Nicolás Jatahy Nobre, vocês são tudo para mim, obrigado por não desistirem de mim, de acreditar, mesmo quando não havia mais motivos para tal.

Aos colegas e amigos da UFAM, Alexandre, Josimar, Rosane, Laryssa, Hanna, Elton, Rodrigo, Naira, Isadora, Jucilene, Dayane, Rosane Bindá e Vera, pelas palavras de carinho, brincadeiras, críticas e colaboração profissional.

Ao meu amigo Robson, Flávia e família, por tudo que fizeram por minha pessoa desde que nos tornamos amigos.

Ao Prof. Dr. Lizandro Manzato, pela amizade e disponibilidade do LabNano do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Amazonas, Campus CMDI, para realizar várias das atividades contidas neste estudo.

À Dra. Jaqueline Bezerra e a Central Analítica do Instituto Federal do Amazonas, Campus Manaus Centro (CMC), pela disponibilidade em ajudar em diversas fases deste trabalho, como também, amizade que sem dúvidas quero levar para toda a vida.

Aos amigos que cultivei no IFAM ao longo dos últimos quatro anos, Mitsuo Takeno, Wanison Gil, Flávio Freitas, Silma Barros e Marcus Botelho.

Aos meus amigos da UFPI e casa do estudante do Piauí, Giancarlos, Edgar, Marcel, Mikael, Lucas Siqueira, Roberta, Andrenilton, Edilberto, Guilherme Gomes, Abel, Raimundo Marques, Jaciel e Emilio Henrique, Edilberto e esposa, por tudo de bom que fizeram por mim e que sou grato eternamente a cada um de vocês.

Aos amigos(as) que cultivei em Portugal, Eliene (Pingo), Manjunath B., Cláudia, Wilno, Dona Diva, Artur e Vivi, Andresa, serei eternamente grato por tudo.

Aos amigos(as) e família que residem na minha cidade natal (Croatá-CE), vocês todos são muito importantes para mim.

A todos que participaram direta ou indiretamente deste processo, que mesmo distantes, ou que não tenhamos mais conversas frequentes, vocês foram e são importantes, e sem dúvidas, o nome de você estará presente em muitas páginas do meu livro da vida.

RESUMO

O avanço tecnológico, principalmente no campo de armazenamento de energia, indústria eletrônica e biomédica, tem impulsionado diversos estudos voltados a síntese, caracterização e aplicação de semicondutores. Neste contexto, buscou-se, neste estudo, investigar uma rota simples, rápida e de baixo custo para obtenção de soluções sólidas compostas por tungstatos de cálcio (CaWO_4) substituídos com íons cobre (Cu^{2+}), visando propriedades de interesse para aplicações eletrônicas e biomédicas. Portanto, sintetizou-se inicialmente tungstatos de cálcio (CaWO_4) puros, empregando a síntese sonoquímica em meio aquoso a temperatura ambiente nos tempos de 1, 10, 20 e 30 min. Em seguida, adotou-se o tempo de 30 min para a síntese das soluções sólidas ($\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$), $0,005 \leq x \leq 0,05$ mol Cu^{2+} . Os materiais foram caracterizados estruturalmente por difração de raios X (DRX) e refinamento Rietveld, espectroscopia vibracional Raman e no infravermelho próximo (IVFT-NIR), espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de fotoluminescência (EFL). A obtenção da fase tetragonal (*scheelite*) para todos os materiais puros e soluções sólidas foi confirmada por DRX e refinamento Rietveld. O acréscimo de íons Cu^{2+} resultou na modificação significativa da intensidade e largura dos picos de difração. Contudo, não houve a formação de fases secundárias ou picos associados ao tungstato de cobre ou qualquer outro polimorfo. As caracterizações vibracionais por espectroscopia Raman e no infravermelho próximo (IVFT-NIR), corroboraram as informações apresentadas na caracterização por DRX, tendo em vista que todos os modos vibracionais verificados foram pertinentes ao tungstato de cálcio de grupo espacial $I4_1/a$ e grupo pontual C_{4h}^6 . As micrografias obtidas para o tungstato de cálcio e soluções sólidas revelaram a obtenção de materiais em escala nanométrica, onde houve a ocorrência de formação de microesferas compostas por inúmeras nanopartículas. O estudo óptico por espectroscopia UV-vis confirmou que o CaWO_4 puro possui $E_{gap} = 4,0$ eV. Por outro lado, houve o decréscimo deste valor com o acréscimo de íons Cu^{2+} , alcançado $E_{gap} = 3,46$ eV para a solução sólida com $x = 0,05$ mol. Por espectroscopia de fotoluminescência, identificou-se a emissão característica do CaWO_4 nos comprimentos de onda na região do azul, verde e vermelho. No entanto, a formação das soluções sólidas implicou no deslocamento dos máximos de emissão, potencializando a emissão na região do azul e verde, com o acréscimo de íons Cu^{2+} . Fato decorrente às transições eletrônicas do tipo $d-d$ entre os orbitais $\text{O}2p \rightarrow \text{Cu}3d \rightarrow \text{W}5d$, tornando-se ausente as transições eletrônicas com fótons na região da cor vermelha. De posse dos resultados obtidos pelo diagrama de cromaticidade revelou que houve uma mudança expressiva na temperatura de cor correlacionada, partindo de 5765 K ($x = 0$), para 11332 K, quando $x = 0,05$ mol de Cu^{2+} . Portanto, estes materiais obtidos, além de inéditos, podem ser considerados promissores para aplicações tecnológicas, incluindo biomédicas, como também, no desenvolvimento de dispositivos emissores de luz azul ou verde, ou seja, cores frias.

Palavras-chave: Fotoluminescência, síntese sonoquímica, tungstatos de cálcio, soluções sólidas.

ABSTRACT

Technological advances, mainly in the field of energy storage, electronics and biomedical, have driven several studies aimed the synthesis, characterization, and application of semiconductors. In this context, was investigate a simple, fast, and low-cost route to obtain solid solutions composed by copper ions (Cu^{2+}) doped calcium tungstates ($\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$). As also, their properties of interest for electronic and biomedical applications. Therefore, pure calcium tungstates were initially synthesized, using the sonochemistry method in aqueous medium at room temperature for 1, 10, 20 and 30 min. Then, the time of 30 min was adopted for the synthesis of solid solutions ($\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$), $0.005 \leq x \leq 0.05$ mol Cu^{2+} . These materials were structurally characterized by X-ray diffraction (XRD) and Rietveld refinement, Raman vibrational and near-infrared spectroscopy (NIR-FTIR), UV-Vis by diffuse reflectance spectroscopy (DRS), scanning electron microscopy (SEM) and photoluminescence spectroscopy (PL). The tetragonal structure (*scheelite*) characteristic of calcium tungstate was confirmed for all pure materials and solid solutions by XRD and Rietveld refinement. The addition of Cu^{2+} ions has been changed the intensity and width of the main diffraction peaks. However, XRD peaks associated with secondary phase or copper tungstate were not identified. The vibrational active modes by Raman and near infrared spectroscopy (NIR-FTIR), corroborated to the results presented in the structural analysis (XRD and Rietveld method), considering that all modes identified were characteristic of calcium tungstate with space group and point group of $I4_1/a$ and C_{4h}^6 , respectively. The FE-SEM images for calcium tungstate and solid solutions revealed the obtaining of materials on a nanometric scale, with occurrence of microspheres composed of several nanoparticles. The optical band gap (E_{gap}) for pure calcium tungstate for UV-Vis by diffuse reflectance spectroscopy was 4.0 eV, however, the increase of Cu^{2+} ions in the tetragonal structure led to the decrease of optical band gap, where the $E_{gap} = 3.46$ eV was reached for the solid solution with $x = 0.05$ mol Cu^{2+} . Through the PL spectroscopy, the characteristic emission of CaWO_4 was verified in the wavelengths associated to blue, green, and red region. However, the formation of solid solutions implied in the shift of the PL emission, enhancing the emission in the blue and green region, with the addition of Cu^{2+} ions. This fact is due to the *d-d* electronic transitions between $\text{O}2p \rightarrow \text{Cu}3d \rightarrow \text{W}5d$ orbitals, therefore, suppressing the electronic transitions with photons in the red region. From the chromaticity diagram, is confirmed that there was a significant change in the correlated color temperature (CCT), from 5765 K ($x = 0$) to 11332 K, when $x = 0.05$ mol of Cu^{2+} . Therefore, based on these results, it can be confirmed that these synthesized materials, being unpublished, can be considered promising for technological applications, including biomedical, as well as, development of light emitting diodes in blue or green region, that is, cool colors.

Keywords: Photoluminescence, sonochemistry route, calcium tungstates, solid solutions.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de um LED.....	19
Figura 2. Evolução no consumo de diferentes tipos de lâmpadas no continente europeu no período de 1990 a 2020.	20
Figura 3. Correlação da cor emitida em função da temperatura (K).	22
Figura 4. Diagrama de cromaticidade CIE 1931, disponível no software Origin 2019b, versão demo para Windows.....	23
Figura 5. Representação esquemática do diagrama de Jablonski para os processos de fluorescência e fosforescência nos materiais.....	25
Figura 6. Representação esquemática dos orbitais de fronteira HOMO, LUMO e processo de excitação e recombinação dos elétrons ao receber e perder energia.	25
Figura 7. Representação esquemática dos modelos das bandas para condutores, semicondutores, semicondutores intrínsecos e não-condutores.	27
Figura 8. Representação dos modelos de (a) Blasse, (b) Korkihiz e (c) Leonelli. As esferas em cor amarelo simbolizam os elétrons.	28
Figura 9. Representação esquemática do modelo da banda larga.	29
Figura 10. Representação esquemática da célula unitária do (a) tungstato de estrôncio (SrWO_4), (b) tungstato de manganês (MnWO_4) e (c) tungstato de cobre (CuWO_4), desenhadas com auxílio do software VESTA, versão 3.4.8 para Windows.....	33
Figura 11. Mapa mundial com destaque nos países (a) Bolívia, (b) Brasil, (c) Estados Unidos da América, (d) Portugal, (e) Canadá, (f) Rússia, (g) China e (h) Austrália, onde estão concentradas as principais reservas naturais em toneladas (t) do mineral scheelite.	35
Figura 12. Resultado da busca realizado na base de dados Scopus utilizando a palavra-chave scheelite sobre (a) evolução do número de publicações (artigos) entre os anos de 2012 e 2021, (b) percentual de publicações para cada área do conhecimento.	36
Figura 13. (a) Padrão de difração teórico e (b) representação da célula unitária tetragonal e os clusters $[\text{CaO}_8]$ e $[\text{WO}_4]$ para o CaWO_4	37
Figura 14. Espectros Raman coletados para o mineral scheelite usando os lasers com comprimento de onda de excitação em 532 e 785 nm, respectivamente.....	39
Figura 15. Representação didática dos movimentos atribuídos aos modos ativos para o CaWO_4 na espectroscopia Raman.	40
Figura 16. Representação esquemática da divisão e hibridização do campo cristalino para o íon WO_4^{2-} -.....	41
Figura 17. Tabela periódica simplificada dos elementos químicos, cor azul elementos estudados como dopantes do sítio A do tungstato de cálcio, e cor verde, elementos ainda não estudados.	45
Figura 18. Equipamentos ultrassom (a) lavadora convencional e (b) sonda ultrassônica de alta potência.	49
Figura 19. Representação esquemática das etapas adotadas na síntese dos tungstatos de cálcio puros em diferentes tempos de síntese.	53
Figura 20. Representação esquemática das etapas adotadas na síntese dos tungstatos das soluções sólidas usando a síntese sonoquímica por 30 minutos a temperatura ambiente.....	55
Figura 21. (a) Difratômetro Bruker, modelo D2Phaser, e (b) porta-amostra para análise de pó.	56
Figura 22. Microscópio Raman da Bruker, modelo SENTERRA, com linhas de laser de excitação em 532 e 785 nm.	57
Figura 23. Espectrômetro FTIR-NIR da Bruker, modelo VERTEX 70v.....	57
Figura 24. Espectrômetro UV-Vis da Shimadzu, modelo UV-2600i.....	58
Figura 25. Microscópio Eletrônico de Varredura da FEI Company, modelo Quanta FEG 250, acoplado detector de por energia dispersiva de raios X (EDX).	59

Figura 26. Padrão de difração do CaWO_4 sintetizados sob diferentes tempos de síntese sonoquímica a temperatura ambiente.	60
Figura 27. Resultados gráficos do refinamento estrutural pelo método Rietveld para o CaWO_4 sintetizados nos tempos de (a) 1 min, (b) 10 min, (c) 20 min e (d) 30 min de síntese sonoquímica.	62
Figura 28. (a) Plot de Williamson-Hall, (b) correlação do tamanho de cristalito e microdeformação, (c) correlação dos parâmetros de rede e (d) volume de célula unitária pela densidade de deslocamento para o CaWO_4	66
Figura 29. Representação esquemática da (a), (d), (g) e (j) célula unitária com clusters, (b), (e), (h) e (k) célula unitária com comprimento das ligações Ca–O1, Ca–O2 e W–O e (c), (f), (i) e (l) mapa de densidade eletrônica.	69
Figura 30. Padrões de difração da amostra de tungstato de cálcio puro ($x=0$) e soluções sólidas ($x = 0,005; 0,01; 0,03$ e $0,05$ mol).	70
Figura 31. Ampliação dos (a) (101) e (b) (112) dos padrões de difração do tungstato de cálcio puro e substituídos.	71
Figura 32. Refinamento Rietveld para o (a) tungstato de cálcio puro e soluções sólidas (b) a (e), e (f) comparação do volume de célula unitária com tamanho médio de cristalito.	72
Figura 33. Plot de Williamson-Hall para o CaWO_4 puro e soluções sólidas.	74
Figura 34. Representação gráfica da (a) variação do tamanho dos eixos de coordenadas a, b e c, e (b), volume de célula unitária e densidade de deslocamento químico, em função da quantidade de íons cobre substituindo a estrutura tetragonal do CaWO_4	76
Figura 35. (a) a (d) Representações esquemáticas da estrutura tetragonal para as diferentes soluções sólidas obtidas neste estudo.	77
Figura 36. Comprimento de ligação de (a) Ca–O1, (b) Ca–O2 e (c) W–O para os clusters $[\text{WO}_4]$ e $[\text{CaO}_8]$	80
Figura 37. (a) Espectros Raman para o tungstato de cálcio puro ($x = 0$) e soluções sólidas ($x = 0,005, 0,01, 0,03$ e $0,05$ mol) e (b) o comparativo com os valores de número de onda reportados pela literatura. As linhas verticais indicam a posição das bandas.	81
Figura 38. Espectros de IV-NIR do tungstato de cálcio puro ($x = 0$) e soluções sólidas, $x = 0,005; 0,01; 0,03$ e $0,05$ mol de Cu^{2+}	83
Figura 39. Espectros UV-Vis por refletância difusa do (a) tungstato de cálcio puro, (b) a (e) soluções sólidas e gráfico comparativo do E_{gap} vs x (mol de Cu^{2+}).	87
Figura 40. Diagrama de potenciais de bandas (BV e BC) calculados para os materiais sintetizados neste estudo.	90
Figura 41. (a) a (c) micrografias e (d) EDS das nanopartículas do CaWO_4	92
Figura 42. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das soluções sólidas: (a) a (c) $x = 0,005$; (e) a (g) $x = 0,01$; (i) a (k) $x = 0,03$ e (m) a (o) $x = 0,05$	93
Figura 43. Esquema de formação das mesoestruturas para o tungstato de cálcio puro e soluções sólidas $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$, $x = 0,005, 0,01, 0,03$ e $0,05$ mol de Cu^{2+}	94
Figura 44. Espectros de FL do tungstato de cálcio ($x = 0$) e soluções sólidas $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$, $x = 0,005, 0,01, 0,03$ e $0,05$ mol de Cu^{2+} . Comprimento de onda da excitação (λ_{exc}) em 405 nm.	96
Figura 45. Espectro FL deconvoluido para o tungstato de cálcio ($x = 0$).	97
Figura 46. Espectros FL para as soluções sólidas $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$, (a) $x = 0,005$, (b) $0,01$, (c) $0,03$ e (d) $0,05$ mol Cu^{2+}	98
Figura 47. (a) diagrama de cromaticidade CIE 1931 e (b) bandgap óptico (E_{gap}) e correlação da temperatura de cor para cada uma das amostras sintetizadas.	99
Figura 48. Imagens de amostras de tungstato de cálcio puro e soluções sólidas sintetizadas via sonoquímica por 30 minutos a temperatura ambiente.	101

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Correlação entre os grupos pontuais de simetria para o tungstato de cálcio, adaptado de SATHYANARAYANAN (2004).	39
Tabela 2. Valores de bandgap experimentais obtidos usando a técnica de refletância difusa para CaWO_4 sintetizados por diferentes métodos e condições de síntese.....	43
Tabela 3. Quantidades em mols de cada reagente usados na obtenção das soluções sólidas $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ empregando a síntese por ultrassom à temperatura ambiente por 30 minutos.	54
Tabela 4. Parâmetros de rede (a, b, c e V) e parâmetros estatísticos (χ^2 e S), obtidos para o refinamento estrutural dos tungstatos de cálcio puro.	63
Tabela 5. Valores de coordenadas atômicas (x, y e z) fator térmico isotrópico (U_{iso}) e fator ocupacional (O_{cc}) para os tungstatos de cálcio puro sintetizados e contidos no cartão ICSD nº. 13185.....	64
Tabela 6. Parâmetros de rede, volume de célula unitária, temperatura de síntese, tempo e tamanho médio do cristalito (método Williamson-Hall) para o tungstato de cálcio puro (x=0) e soluções sólidas (x = 0,005; 0,01, 0,03 e 0,05 mol).....	73
Tabela 7. Valores de coordenadas atômicas (x, y e z) fator térmico isotrópico (U_{iso}) e fator ocupacional (O_{cc}) para o tungstato de cálcio puro (a) e soluções sólidas (b) a (e) e (f) valores contidos do Cartão ICSD Nº 18135, obtidas pelo refinamento Rietveld.	78
Tabela 8. Comprimento de ligações para Ca–O1, Ca–O2 e W–O nos clusters $[\text{CaO}_8]$ e $[\text{WO}_4]$	79
Tabela 9. Posição dos modos Raman experimentais para os materiais sintetizados e disponíveis nas referências adotadas.....	82
Tabela 10. Valores de números de onda para os modos ativos identificados experimentalmente para os compostos sintetizados e reportados pelas literaturas.....	84
Tabela 11. Valores de coordenadas de cromaticidade, temperatura de correlação de cor e bandgap para o tungstato de cálcio puro e soluções sólidas.	100

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- R_{∞} – Absorção infinitesimal da radiação por uma amostra em função do padrão
- θ – Ângulo de difração
- BC – Banda de Condução
- BV – Banda de valência
- h^+ – Buracos
- U, V e W Coeficientes da função de largura de linha à meia altura (equação de Cagliotti)
-
- λ – Comprimento de onda
- DRX – Difração de Raios X
- e^- – Elétron
- E_{gap} – Energia do band gap
- R_p – Factor R de perfil
- R_e – Fator R esperado
- R_w – Fator R peso esperado
- $h\nu$ – Fóton de energia
- S – Good of fitness
- HC – Hidrotermal convencional
- IV – Infravermelho
- ICSD – Inorganic Crystal Structure Database
- Y_{obs} – Intensidade experimental
- Y_{calc} – Intensidade teórica
- LED – Light Emitting Diode
- Fe_2O_3 – Óxido de ferro (hematita)
- TiO_2 – Óxido de titânio
- ZnO – Óxido de zinco
- $R\%$ – Percentagem de reflectância
- PQ – Precipitação química
-))) – Propagação das ondas ultrassônicas
- χ^2 – Qui-quadrado
- @ – Representa a ancoragem na superfície
- $Y_{obs} - Y_{calc}$ Resíduo
- SQ – Sonoquímico
- T – Temperatura

t – Tempo

CaWO_4 Tungstato de cálcio

—

Ca_1 - Solução sólida

${}_x\text{Cu}_x\text{WO}_4$

—

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	18
2.1. Diodos emissores de luz – LED's.....	18
2.2. Fotoluminescência.....	24
2.3. Semicondutores e Soluções Sólidas.....	29
2.4. Tungstato de Cálcio.....	34
2.5. Métodos de síntese do Tungstato de Cálcio.....	46
3. OBJETIVOS.....	51
3.1. Geral.....	51
3.2. Específicos.....	51
4. MATERIAIS E MÉTODO.....	52
4.1. Materiais.....	52
4.2. Síntese do CaWO_4 Puros e $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($0,005 \leq x/\text{mol} \leq 0,05$).....	52
4.3. Caracterizações.....	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
5.1. Difração de Raios X e Refinamento Estrutural pelo Método Rietveld.....	60
5.2. Espectroscopia Vibracional Raman e no Infravermelho Próximo (NIR).....	80
5.3. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis) por Reflectância Difusa.....	85
.....	90
5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	91
5.5. Fotoluminescência - FL.....	95
6. CONCLUSÃO.....	102
7. TRABALHOS FUTUROS.....	104
8. REFERÊNCIAS.....	105

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o expressivo avanço tecnológico e científico resultado de pesquisas oriundas de diversas áreas da ciência têm proporcionado o desenvolvimento de diferentes abordagens, produtos e conseqüentemente, menos impactos ecológicos provenientes da atividade humana (Grewal *et al.*, 2020). No que tange os dispositivos eletrônicos, o desenvolvimento de diodos emissores de luz, do inglês “*Light Emitting Diodes*” - LED’s, revolucionou o presente contexto, especificamente quanto ao baixo consumo de energia, emprego de materiais não tóxicos e portáteis, possibilidade de emissão de luz com alta eficiência em diferentes comprimentos de onda e baixo custo ao comparar a vida útil destes com lâmpadas a vapor metálico e fluorescentes convencionais (BATRA *et al.*, 2019).

LED’s são materiais confeccionados geralmente usando semicondutores inorgânicos, que ao serem submetidos a tensões elétricas específicas, entre 2,8 e 3,8 eV (LED’s na região do espectro visível), possibilitam a emissão de luz proveniente das transições eletrônicas característica do referido semicondutor utilizado (Huang *et al.*, 2020; Prasad *et al.*, 2020). Portanto, uma vasta quantidade de materiais tem sido explorada no que tange as propriedades estruturais (Nobre *et al.*, 2019), fotoluminescentes (Dirany *et al.*, 2020; Santiago *et al.*, 2019) e semicondutoras (Fagundes *et al.*, 2018) visando aplicações de interesse tecnológicos. Dentre esses, os molibdatos - AMoO_4 e tungstatos - AWO_4 compostos por metais alcalino terrosos (A^{2+}), em destaque o cálcio – Ca^{2+} (Nobre *et al.*, 2020), estrôncio – Sr^{2+} (Sedighi *et al.*, 2019) e bário – Ba^{2+} (Sedighi *et al.*, 2019), apresentam propriedades físicas e químicas de notável interesse tecnológico (ALMEIDA *et al.*, 2014; ARORA e CHUDASAMA, 2006; SUNEETHA *et al.*, 2017).

Devido a intensa emissão fotoluminescente exibida pelos molibdatos e tungstatos alcalinos diversos pesquisadores têm concentrado estudos sobre as propriedades, estruturais, morfológicas, semicondutoras e fotoluminescentes. Principalmente, destes compostos dopados ou substituídos quimicamente com metais de transição, principalmente, terras raras (Pu *et al.*, 2020; Verma e Sharma, 2019; Yu *et al.*, 2020). O efeito da inserção de terras raras na estrutura cristalina dos molibdatos e tungstatos resulta no efeito sensibilizador da estrutura. Isto, proporciona um acréscimo na absorção e/ou deslocamento da emissão de fótons para diferentes comprimentos de onda do espectro

visível (Neto *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2020). Diversas são as possibilidades de substituições e dopagens visando atribuir propriedades eletrônicas provenientes dos orbitais p , d e f , provenientes dos metais de transição. Sobretudo, quando dopados com samário – Sm^{3+} (Ningombam e Nongmaithem, 2017), lantânio – La^{3+} (Han *et al.*, 2017), Térbio Tb^{3+} e Európio – Eu^{3+} (Chai *et al.*, 2018), Cério – Ce^{3+} (Nagarajan *et al.*, 2020) e Neodímio – Nd^{3+} (Abozaid *et al.*, 2019), tornam-se promissores em aplicações optoeletrônicas.

Embora haja uma quantidade expressiva de estudos envolvendo a dopagem de tungstato de cálcio (CaWO_4) com terras raras, pouco tem sido explorado quanto a substituição destes com íons pertencentes aos metais de transição externa. Dentre esses, elementos como o ferro – Fe (d^6), cobalto – Co (d^7), níquel – Ni (d^8) e cobre – Cu (d^9), ainda não explorados até o presente momento, tornam-se promissores. Principalmente, devido às propriedades semicondutoras, ópticas, catalíticas, capacitivas e magnéticas que estes possam atribuir ao tungstato de cálcio. Além disso, as metodologias de síntese têm sido um dos principais fatores investigados, tendo em vista a busca por abordagens livres de solventes orgânicos, surfactantes, elevadas temperaturas ou longos períodos reacionais. Neste contexto, o método sonoquímica exhibe vantagens ao comparado as demais técnicas devido produzir materiais com elevado grau cristalino, em boa parte dos casos, necessitar de curtos períodos reacionais e usar de equipamentos de baixo custo como lavadoras ultrassônicas.

Em face ao exposto, a presente tese de doutorado versa sobre a síntese de soluções sólidas a partir do tungstato de cálcio substituído com íons cobre ($\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$, $0 \leq x \leq 0,05$) usando a síntese sonoquímica a temperatura ambiente. Além disso, foi realizado o estudo das propriedades estruturais por difração de raios X (DRX), refinamento estrutural pelo método Rietveld, espectroscopia vibracional Raman e na região do infravermelho médio e próximo (NIR-FTIR). A morfologia dos materiais obtidos foi investigada por espectroscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG). Enquanto as propriedades ópticas foram estudadas por espectroscopia UV-Vis por refletância difusa (DRS) e fotoluminescência.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Diodos emissores de luz – LED's

Desde a descoberta, ou melhor, confecção da primeira lâmpada incandescente por Thomas Edson no ano de 1879, diversos dispositivos emissores de luz foram criados e aperfeiçoados, surgindo neste panorama, as lâmpadas fluorescentes, vapor metálico e incandescentes. No entanto, inúmeros fatores reforçaram a necessidade em substituir esses dispositivos por novas formas de iluminação artificial, destacando-se, o menor consumo de eletricidade, durabilidade, baixa quantidade de energia dissipada em calor, satisfatória intensidade luminosa e o mínimo impacto ecológico quando descartados.

Neste contexto, surgiram os tradicionais “*Light-emitting Diodes*” ou LED's, que são dispositivos emissores de luz monocromática, a princípio, quando excitado materiais em estado sólido, principalmente semicondutores, por diferença de potencial elétrico. Os primeiros LED's foram apresentados a sociedade em 1980, e consistiam basicamente de Al-GaInP, com alta eficiência de emissão em diferentes regiões do espectro eletromagnético, mais precisamente nas cores vermelho, laranja e amarelo (Cho *et al.*, 2017). Ao longo da década de 1990, surgiram LED's com comprimento de onda característico da cor azul, violeta e verde, como também, a luz branca ao combinar as cores primárias do espectro, em resumo, as cores: verde (515-570 nm); azul (455-490 nm) e vermelho (625-720 nm), abreviadamente conhecido por RGB (Chang *et al.*, 2012).

O esquema disposto na Figura 1 apresenta de forma didática a estrutura de um LED simples. Portanto, os LED's são dispositivos geralmente compostos por uma cápsula plástica, em maioria, derivada de resina epóxi, que detém em seu interior uma fina camada de material fosforescente, que atua como bloqueador de radiação ultravioleta. Além disso, encontram-se dois eletrodos de chumbo, cátodo (-) e ânodo (+), que são interligados por um fio metálico. Na extremidade do cátodo, segmento que se encontra dentro da cápsula epóxi, uma pequena quantidade do semicondutor é acondicionada em uma cavidade refletora em contato ao fio metálico (Cho *et al.*, 2017).

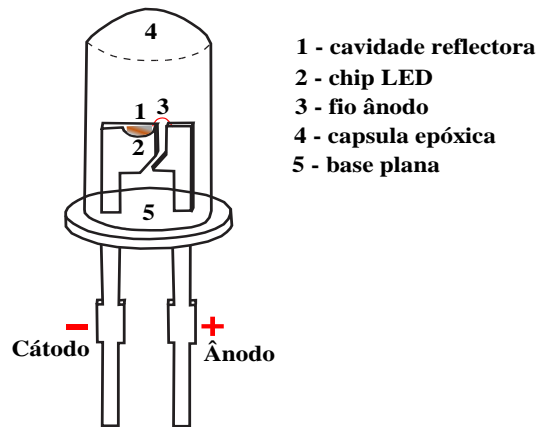


Figura 1. Representação esquemática de um LED.

Fonte: Adaptado do conteúdo disponível em < <https://www.google.com/search?q=Figura+de+um+LED&sxsrf=ALeKk00CvVgGPQD>>.

Ao aplicar uma diferença de potencial elétrico, a corrente migrará do cátodo em direção ao ânodo alcançando o semicondutor presente na cavidade refletora, resultando, conseqüentemente, na excitação/recombinação dos elétrons presentes na banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). O processo de excitação dos elétrons para a BV é proporcionado pelo excesso de energia proveniente da diferença do potencial elétrico, enquanto o processo inverso, é caracterizado pela perda energética ao retornar para a BV, e os elétrons emitem fótons com energia e comprimento de onda específicos.

Geralmente, os diferentes tipos de LED's são classificados de acordo com a potência elétrica necessária para promover a emissão de luz. Assim, classifica-se como baixa potência os que necessitam de 1 W (corrente de aproximadamente 20 mA); média potência os que exigem entre 1 e 3 W (em geral, corrente de 350 mA, 750 mA ou 150 mA) e os de alta potência, tipicamente com potência maior que 3 W e correntes associadas de 350, 750 ou 1000 mA (Chang *et al.*, 2012).

Tendo em vista as inúmeras vantagens apresentadas pelos LED's, investimentos bilionários estão sendo aplicados anualmente em todo o mundo no desenvolvimento e comercialização destes dispositivos. Estimasse que houve o crescimento no mercado de iluminação global associado ao uso de LED's de 5 para 45 % entre os anos de 2010 e 2020, concentrando cerca de 122 bilhões de dólares somente no ano de 2014. Corroborando a estes, o gráfico apresentado na Figura 2 dispõem do número de lâmpadas (incandescentes, halógenas, fluorescentes e LED's) instaladas no continente europeu entre os anos de 1990 e 2020, mostrando, portanto, um gradual decréscimo das lâmpadas

incandescentes. Por outro lado, houve um aumento expressivo no número de lâmpadas fluorescentes instaladas. Contudo, o surpreendente surgimento dos LED's após o ano de 2010, implicou no perfil exponencialmente crescente do consumo destes dispositivos até o ano de 2020, tornando-se preferência dos consumidores ao comparado com as lâmpadas fluorescentes e halógenas em relação ao mesmo período analisado.

O sucesso no mercado mundial envolvendo os LED's tem sido relacionado a vasta possibilidade de aplicações destes para diferentes finalidades, destacando-se, a indústria de eletrônicos portáteis, por exemplo, smartphones, notebooks, TV, lasers, e iluminação doméstica. O estudo realizado por SANDERSON e SIMONS, (2014) apresentou um panorama promissor para a indústria de dispositivos emissores de luz em estado sólido, destacando aplicações destes materiais em placas de circuito eletrônico no ano de 1962, evoluindo para aplicações em iluminação doméstica em e TV's em 2004, e 2007, respectivamente. Os mesmos autores reportam ainda do salto no número de patentes e publicações científicas entre os anos de 1952 e 2012, relacionadas aos dispositivos emissores de luz em estado sólido, resultando em um perfil evidentemente crescente e basicamente semelhante para ambos, alcançando valores próximos de 3.125,00 publicações, como também, patentes, no ano de 2012.

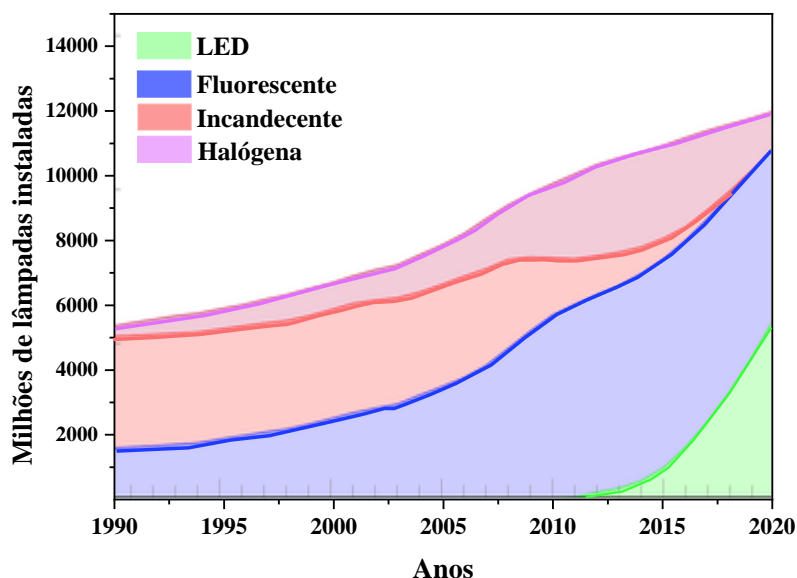


Figura 2. Evolução no consumo de diferentes tipos de lâmpadas no continente europeu no período de 1990 a 2020.

Fonte: Adaptado do conteúdo disponível em <<https://theconversation.com/general-electrics-exit-from-lighting-business-is-a-warning-to-other-players-in-the-sector-140181>>.

Aplicações em outros campos de pesquisas, têm sido, também, relatadas recentemente associando LED's com diferentes comprimentos de onda de emissão. Em destaque, MENDES e colaboradores (2020) realizaram o estudo dos efeitos da associação da terapia de fotobiomodulação com o ácido hialurônico ancorado a nanopartículas de ouro no processo de regeneração *in vivo* de lesões em tecido epitelial de camundongos. Os autores apresentaram resultados surpreendentes para a velocidade e homogeneidade no processo de cicatrização ao comparado com os resultados obtidos com os ensaios controles. No estudo realizado por FERNANDA e colaboradores (2018) a redução da calvície em humanos adultos foi obtida associando o uso da terapia fotodinâmica com diferentes comprimentos de onda (vermelho, verde e azul) pela adição de determinados cosméticos. Enquanto a redução do tamanho de células cancerígenas foi eficientemente alcançado no estudo desenvolvido por JO e colaboradores (2018), utilizando terapia fotodinâmica associada ao emprego do tungstato de cálcio como carreador de fármacos.

As supracitadas aplicações, dentre outras diversas, estão diretamente relacionadas com as propriedades fotoluminescentes dos semicondutores empregados na confecção dos referidos LED's. Portanto, uma das principais características dos LED's é sem dúvidas, a temperatura associada a cor emitida pelo dispositivo, tendo em vista que podemos classificá-las quanto a cores, como quentes ($T > 5000$ K), neutras (~ 5000 K) e cores frias, esta última, associadas a temperaturas superiores a 6500 K.

O esquema apresentado na Figura 3 mostra a correlação da temperatura dos dispositivos emissores de luz em função de diferentes cores emitidas do espectro eletromagnético. Assim, nota-se claramente que embora as cores amarelo, laranja e vermelho estejam em menores valores de temperatura (K), estas são denominadas de cores quentes. Por outro lado, as cores verde, azul e violeta, associadas a valores de temperatura acima de 5000 K, são denominadas de cores frias. Enquanto a luz branca é considerada neutra.

Estudos sobre a correlação da temperatura das cores do espectro eletromagnético são baseados fundamental na teoria do corpo negro, que foi extensamente investigada por Marx Planck nos anos de 1900. Portanto, em 1931, após inúmeras evidências científicas, o diagrama de cromaticidade, também conhecido como diagrama CIE, foi aprovado pelo comitê internacional de *l'Eclairage*, considerado, portanto, um marco para o estudo das propriedades colorimétricas dos materiais.

O diagrama de cromaticidade é basicamente uma representação gráfica das cores presentes na região visível do espectro eletromagnético. Resultante da combinação triestímulo (XYZ) de duas ou três cores primárias (verde, vermelho e amarelo). Também conhecidas pela abreviação RGB, do inglês “*red, green and blue*”, resultando em um par de coordenadas cromáticas, xy . Tendo em vista que a teoria do corpo negro relaciona a temperatura com o comprimento de onda de emissão do fóton, o diagrama CIE possibilita a determinação da temperatura da cor de um determinado fóton, uma vez que a temperatura está associada ao valor entre os limites das coordenadas.

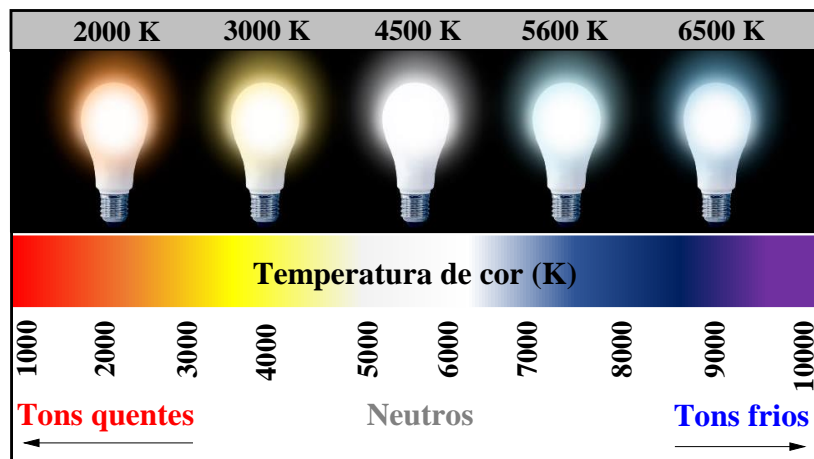


Figura 3. Correlação da cor emitida em função da temperatura (K).

Fonte: Adaptado do conteúdo disponível em < [https://www.google.com/search?q=correlated+color+temperature+\(cct\)&tbm=isch&ved=>](https://www.google.com/search?q=correlated+color+temperature+(cct)&tbm=isch&ved=>).

Na Figura 4, o diagrama de cromaticidade (CIE 1931) encontra-se graficamente apresentado. Corroborando a Figura 4, nota-se que na região em que estão concentradas as cores denominadas quentes o valor do par de coordenadas xy está consequentemente atrelado ao menor valor de temperatura, T_c . Por outro lado, os valores de coordenadas associadas às cores frias, principalmente próximo de cores azuis, exibem maiores valores de T_c .

As considerações matemáticas para a obtenção da temperatura de cor correlacionada, do inglês “*correlated color temperature*” (CCT), são baseadas inicialmente da determinação da combinação triestímulo RGB, para XYZ, usando operações matriciais do tipo 3×3 . Alternativamente, os valores de X , Y e Z partindo da contribuição dos valores triestímulos RGB podem ser obtidos usando as Equações 1 - 3.

$$X = (-0,14282)(R) + (1,54924)(G) + (-0,95641)(B) \quad (1)$$

$$Y = (-0,32466)(R) + (1,57837)(G) + (-0,73191)(B) \quad (2)$$

$$Z = (-0,60202)(R) + (0,77073)(G) + (0,56332)(B) \quad (3)$$

Posteriormente, estes podem ser convertidos em um par de coordenadas xy pela redução de coordenadas usando operação matricial do tipo 3×2 .

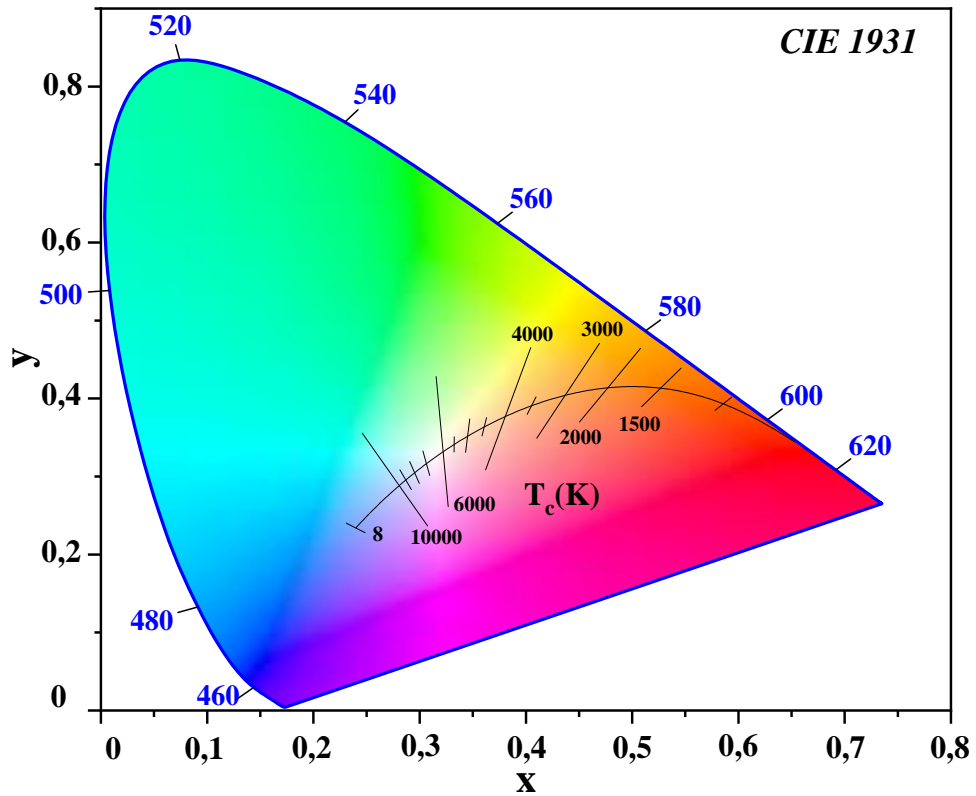


Figura 4. Diagrama de cromaticidade CIE 1931, disponível no software Origin 2019b, versão demo para Windows.

Opcionalmente, os valores de x e y pode ser determinado individualmente usando as Equações 4 e 5.

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (4)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (5)$$

Usando a expressão matemática proposta por McCamy que consiste em um polinômio de grau três (Equação 6), é possível determinar o valor de CCT para uma determinada cor no espectro eletromagnético na região do visível.

$$CCT = 449n^3 + 3525n^2 + 6823,3n + 5530,33 \quad (6)$$

onde,

$$n = \frac{x - 0,3320}{0,1858 - y}$$

Conseqüentemente, o valor de n depende de x e y . Contudo, pode ser estimado combinando as equações 1 a 5. Por fim, resultando na Equação 7, para fins de determinar arbitrariamente o valor de CCT usando a Equação 6.

$$n = \frac{(0,23881)(R) + (0,25499)(G) + (-0,58291)(B)}{(0,11109)(R) + (0,85406)(G) + (0,52289)(B)} \quad (7)$$

2.2. Fotoluminescência

Naturalmente, fenômenos de luminescência são comumente presenciados em insetos como vagalume (Oba *et al.*, 2020) e escorpião (ELIAS *et al.*, 2017), como também em cogumelos (Kaskova *et al.*, 2017), árvores (PUZYR e MEDVEDEVA, 2016) e espécies marinhas (MARTINI e HADDOCK, 2017). Contudo, o fenômeno de luminescência em compostos inorgânicos, principalmente nos semicondutores, revolucionou o estudo das propriedades de diferentes materiais, oportunizando inúmeras aplicações para diferentes finalidades.

O mecanismo de fotoluminescência abrange entre outros termos, como a fosforescência e fluorescência. O primeiro termo é caracterizado pela mudança de orientação dos spins eletrônicos, como resultado deste efeito, nota-se um certo retardo ao decair radiativamente de um estado excitado para o estado fundamental, em geral, 10^{-4} s (Santos, 2011). Diferentemente, as transições eletrônicas características do processo de fluorescência ocorrem em intervalos relativamente curtos de tempo, em maioria, na escala de 10^{-5} s (Nogueira, 2013). A Figura 5 apresenta resumidamente os processos de excitação dos elétrons pela absorção de fótons e consequente fenômenos de fluorescência e fosforescência, também conhecido como diagrama de energia de Jablonski, proposto pelo físico polonês Aleksander Jablonski (1898-1980).

Em moléculas orgânicas, a teoria da combinação linear dos orbitais atômicos (CLOA), é uma das ferramentas amplamente utilizada para o estudo das propriedades

eletrônicas. Portanto, cálculos computacionais auxiliam na determinação das regiões com energia potencial e cinética mínima (“*ground-state*”), ou seja, uma região denominada de orbital molecular ocupado de maior energia – “*Highest Occupied Molecular Orbital – HOMO*” e uma outra não ocupada, de menor energia “*Lowest Unoccupied Molecular Orbital – LUMO*”. A lacuna energética entre as referidas regiões é denominada de “*bandgap*”, geralmente abreviado pelas literaturas por E_{gap} (Liqiang *et al.*, 2006).

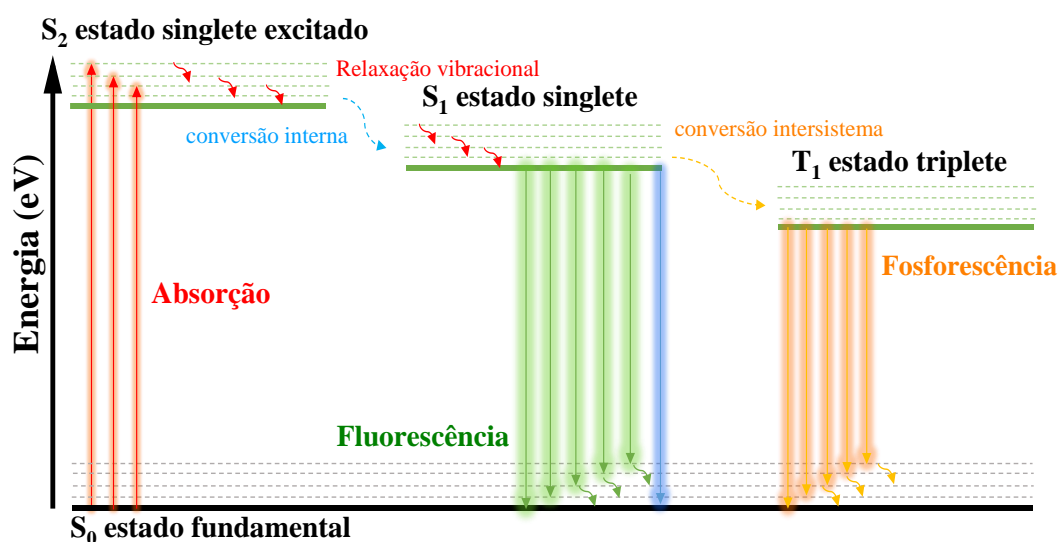


Figura 5. Representação esquemática do diagrama de Jablonski para os processos de fluorescência e fosforescência nos materiais.

Fonte: Adaptado de LAKOWICZ (2006).

Na Figura 6, está apresentado um esquema que visa facilitar a compreensão das regiões descritas no parágrafo anterior. Nota-se, que após absorver fótons de energia com magnitude igual ou superior a energia do E_{gap} os elétrons são promovidos do orbital HOMO para o orbital LUMO. No entanto, sofrem retardo cinético acompanhado de perda energética ao emitirem fótons, retornando para o orbital de origem.

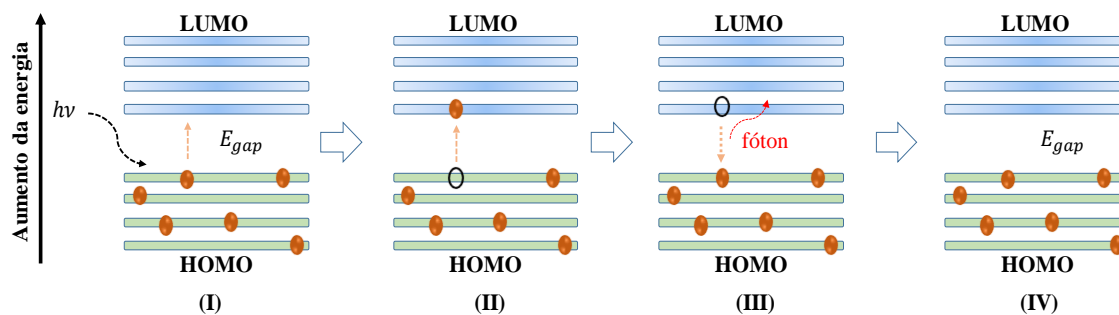


Figura 6. Representação esquemática dos orbitais de fronteira HOMO, LUMO e processo de excitação e recombinação dos elétrons ao receber e perder energia.

Fonte: Adaptado de ATKINS (2011).

Quando analisamos compostos cristalinos, a ideia de uma região ocupada de elétrons e outra vazia, torna-se complexa devido existir vários átomos confinados em uma rede cristalina. Assim, a sobreposição - “*overlap*” destes orbitais atômicos ocorre em função da combinação linear das funções de onda dando origem a uma região denominada de banda de valência (BV) e outra chamada de banda de condução (BC) (SHRIVER e ATKINS, 2003). O primeiro caso, assemelha-se ao orbital HOMO, o qual possui maior densidade de elétrons, porém, com baixo conteúdo energético “*ground-state*”. Em contraste, a banda de condução é uma região de elevado conteúdo energético e possui similaridade com o orbital LUMO, ou seja, é caracterizado pela “ausência” de elétrons (ATKINS, 2011).

O modelo das bandas é amplamente utilizado para explicar inúmeros fenômenos que ocorrem nos semicondutores e ligas metálicas. À medida que o valor de E_{gap} é diminuído pela forte interação das bandas, observa-se a facilidade no transporte de elétrons da banda de valência para a banda de condução (LI e WU, 2015). Desta forma, o modelo possibilita a compreensão do modelo de transporte de carga em materiais condutores. Que por sua vez, ocorre mais facilmente ao comparado aos semicondutores e este, por sua vez, mais pronunciado do que em semicondutores intrínsecos (SHRIVER e ATKINS, 2003; ATKINS, 2011). A magnitude do valor de E_{gap} aumenta expressivamente na ordem de condutores para isolantes (não condutores), como mostrado no esquema apresentado na Figura 7. O referido esquema faz menção ao modelo das bandas de forma didática, distinguindo materiais condutores de semicondutores, semicondutores intrínsecos e não-condutores ou isolantes.

Quando a radiação eletromagnética é absorvida por um material, elétrons são excitados para níveis adjacentes, ou seja, sofrem saltos quânticos que possibilitam alcançarem níveis mais energético (E_n), distinto do nível fundamental (E_0).

O retorno destes para o nível de origem pode ocorrer diminuindo a energia cinética gradativamente até que parte de sua energia potencial seja perdida na forma de fótons. Posteriormente, retornam para o estado inicial, processo denominado de decaimento não-radiativo (LIQIANG *et al.*, 2006; SANGUINETTI *et al.*, 2008). No entanto, quando este processo ocorre com perda de energia dos níveis superiores para o estado inicial, de forma direta, é denominado decaimento radiativo (Nogueira, 2013).

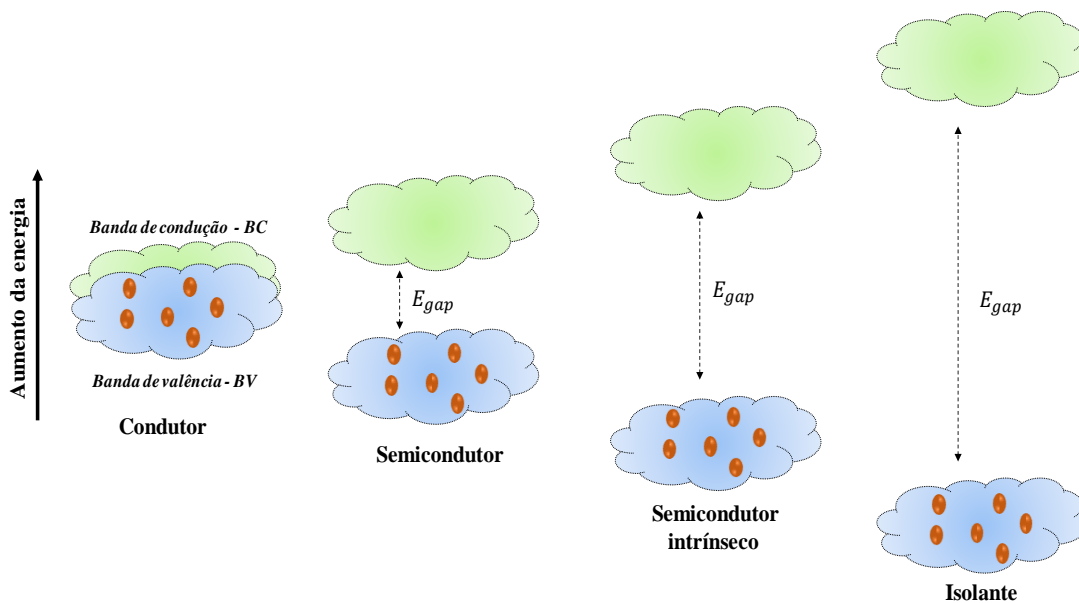
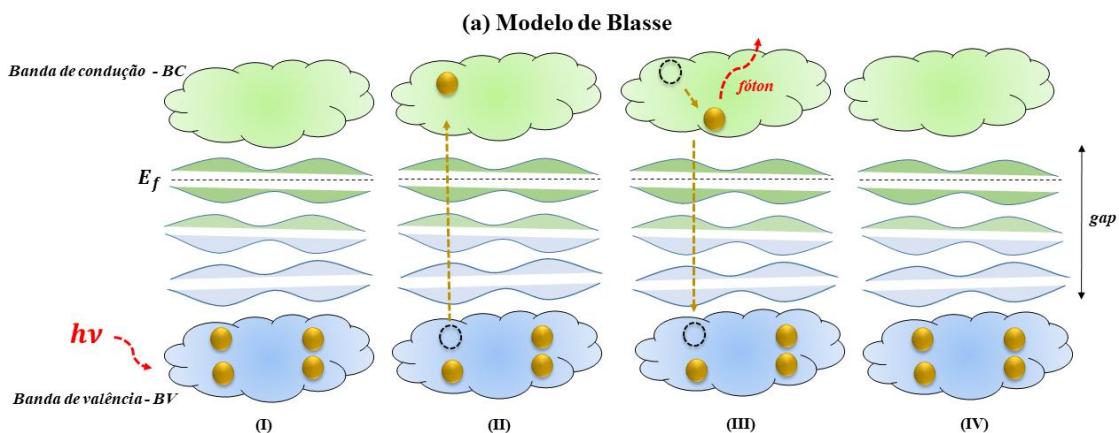


Figura 7. Representação esquemática dos modelos das bandas para condutores, semicondutores, semicondutores intrínsecos e não-condutores.

Fonte: Adaptado de ATKINS (2011).

Alguns modelos buscaram explicar os processos de excitação envolvidos nos espectros de excitação e emissão dos materiais, em geral, integrando conceitos acerca dos semicondutores. Entre estes, destacam-se o modelo de Blasse, modelo de Korzhik e modelo de Leonelli, esquematicamente representado na Figura 8 (ZHIRAN e BLASSE, 1985).

O modelo de Blasse consiste no processo de excitação/recombinação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, de modo que o retorno dos elétrons para a banda de valência é acompanhado por decaimentos radiativos e não-radiativos (Sun et al., 2015).



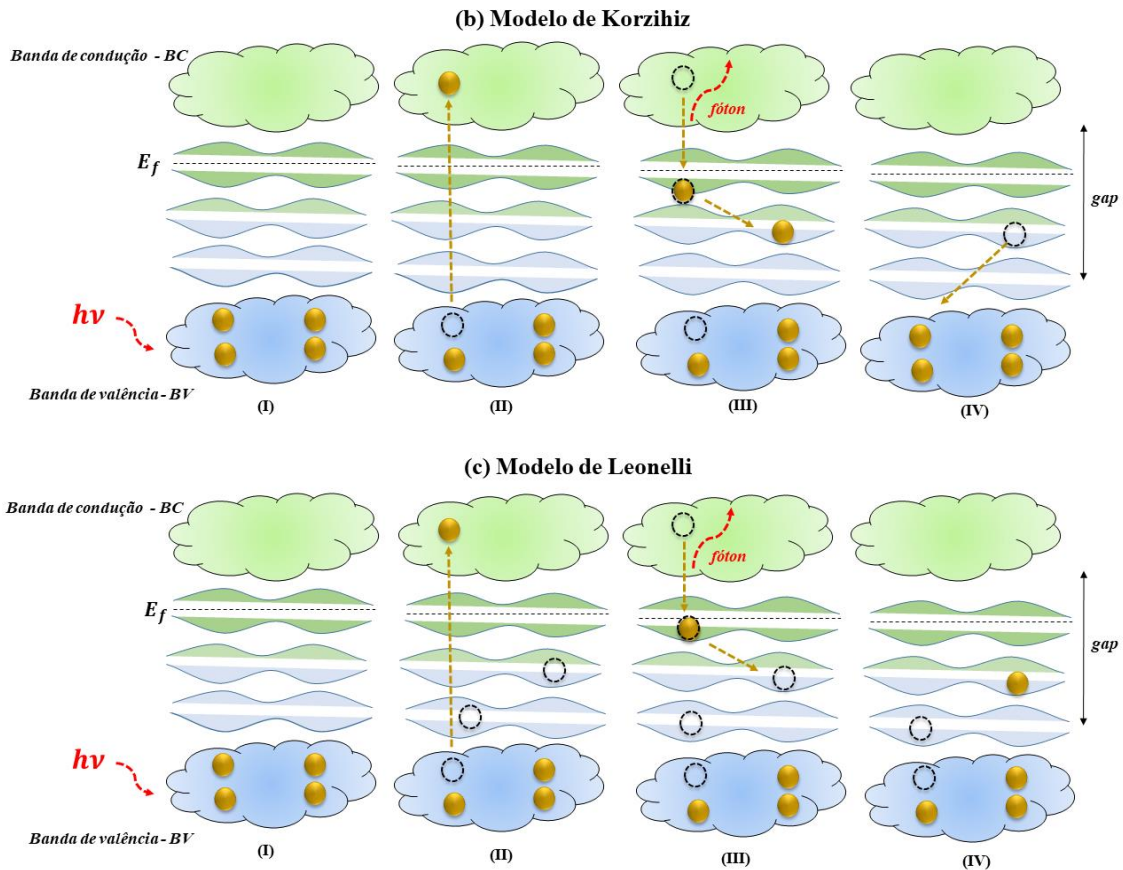


Figura 8. Representação dos modelos de (a) Blasse, (b) Korkihiz e (c) Leonelli. As esferas em cor amarelo simbolizam os elétrons.

Fonte: Adaptado de NOGUEIRA (2013) e SANTOS (2011).

O modelo de Korzhik consiste na atribuição de defeitos armadilhadores de elétrons entre acima da banda de valência e abaixo do nível de Fermi (E_F), inferior a banda de condução. O mecanismo de excitação/recombinação sofre confinamento dos elétrons, principalmente no retorno da BC para a BV, proporcionado pelos níveis intermediários oriundos dos defeitos cristalinos (Korzhik *et al.*, 1996). Enquanto o modelo de Leonelli, considera a formação de espécies portadoras de cargas denominadas “*polarons*” formados pelo aprisionamento de elétrons por armadilhadores, impedindo estes de retornar para o nível energético de origem (Tran *et al.*, 1997). A mobilização de buracos causados pela ausência de elétrons, é eminente neste modelo, em geral, associados com a distorção de clusters, vacâncias de átomos de oxigênio e presença de impurezas, tais como pontos quânticos.

Além dos modelos apresentados anteriormente, destaca-se o modelo da banda larga, o qual correlaciona o efeito fotoluminescentes de diversos semicondutores, principalmente amorfos. O referido modelo menciona a presença de defeitos

armadilhadores de elétrons localizados nos níveis intermediários entre as bandas BV e BC. No entanto, difere-se dos demais modelos descritos, pelo simples fato de que estes defeitos possam ser provenientes do grau de ordem/desordem cristalina, vacâncias de átomos de oxigênio, polarização do arranjo e deformações dos clusters presentes (Longo et al., 2008). A Figura 9 apresenta o esquema envolvido no modelo da banda larga para os processos de excitação/recombinação dos elétrons nas estruturas.

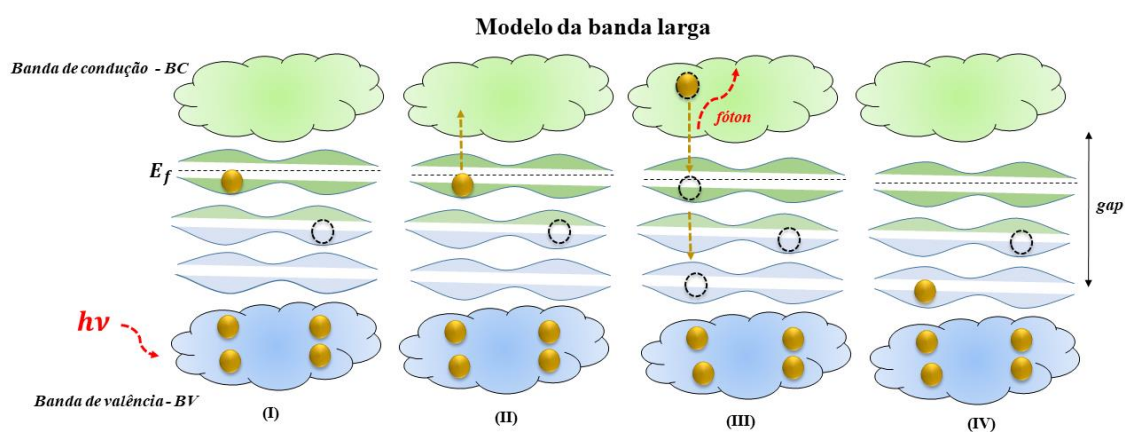


Figura 9. Representação esquemática do modelo da banda larga.

Fonte: Adaptado de NOGUEIRA (2013).

Nos últimos anos, houve uma quantidade expressiva de publicações acerca das propriedades fotoluminescentes, semicondutoras e fotocatalíticas de diversos óxidos puros, dopados ou quando na forma de heteroestruturas (Chakraborty *et al.*, 2018; Feng *et al.*, 2019; Sedighi *et al.*, 2019). PATIL e colaboradores (2020) realizaram o estudo das propriedades estruturais e fotoluminescentes da mistura de fases compostas pela heterojunção $\text{CaWO}_4/\text{BaWO}_4$. Diferentemente, CHAI e colaboradores (2018) obtiveram soluções sólidas dopando a estrutura do tungstato de cálcio com lantanídeos (Eu^{3+} e Tb^{3+}), resultando em forte emissão fotoluminescente na região do azul, vermelho e verde, para o CaWO_4 , $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$, respectivamente.

2.3. Semicondutores e Soluções Sólidas

A definição da palavra “semicondutor” no dicionário português consiste basicamente em classificá-lo como um corpo não metálico que conduz eletricidade imperfeitamente. Contudo, em textos científicos os semicondutores são usualmente definidos como materiais que possuem lacuna energética, ou seja, *bandgap*, entre as

bandas BV e BC no intervalo de 0 a 4 eV, como também, resistividade elétrica entre 10^{-2} a $10^9 \Omega \text{ cm}$ à temperatura ambiente (Kasik *et al.*, 2008).

Os semicondutores podem ser do tipo: (i) **elementar**, constituídos principalmente pelos elementos dos grupos 5 e 6 da tabela periódica, o qual possuem facilidade em cristalizar em estruturas com propriedades semicondutoras; (ii) **compostos binários**, comumente obtidos partindo dos elementos pertencentes ao grupo 3, 4 e 5 da tabela periódica, o qual exibem elevado caráter iônico; (iii) **óxidos**, que representam uma extensa lista de materiais amplamente conhecidos, resultado da combinação entre metais com oxigênio; (iv) **semicondutores em camadas**, do inglês “*layered semiconductors*”, que tem por exemplo o iodeto de chumbo (PbI_2), dissulfeto de molibdênio (MoS_2) e seleneto de gálio (GaSe), com interações predominantemente covalentes entre as camadas; (v) **semicondutores orgânicos**, que possibilitam o transporte de carga ao longo de uma estrutura carbônica conjugada e (vi) **semicondutores magnéticos**, o qual possuem características semicondutoras em compostos de európio (Eu) e manganês, como por exemplo, o seleneto de európio (EuS) e ligas como o $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (BACCARO e GUTZ, 2017; MARTÍN-PALMA e MARTÍNEZ-DUART, 2017; MARTÍN-SÁNCHEZ *et al.*, 2017).

A expansão tecnológica, principalmente nas últimas décadas, tem impulsionado o interesse, como também, investimentos bilionários, em pesquisas direta ou indiretamente relacionadas aos semicondutores. Neste contexto, tendências consideradas inovadoras têm sido relatadas no meio científico empregando semicondutores em processos e composição de produtos que viabilizam a redução dos impactos ecológicos. Principalmente, inerentes aos derivados dos combustíveis fósseis, poluentes orgânicos sintéticos, atividade agrícola e águas residuais.

No estudo de MARQUES e colaboradores (2019), os nanotubos de titanato de sódio decorados com nanopartículas de ouro exibiram elevada performance na evolução de hidrogênio via fotocatalise usando o glicerol, subproduto do biodiesel, como molécula de sacrifício. Por outro lado, BARROS e colaboradores (2020) reportam a promissora performance da mistura de óxidos obtida por decomposição térmica das folhas do abacaxi como catalisador na reação de conversão do óleo de soja para obtenção de biodiesel.

No que tange a purificação de águas residuais, nanopartículas semicondutoras de dióxido de titânio ($n\text{TiO}_2$) mostraram-se eficiente catalisadores na fotodegradação da

formulação do agrotóxico Tordon 2,4-D em meio aquoso (Nobre *et al.*, 2019). Ainda sobre purificação de águas residuais, soluções contendo corantes sintéticos foram eficientemente remediadas via abordagem fotocatalítica usando os fotocatalisadores tungstato de bismuto - Bi_2WO_6 (Campos *et al.*, 2019), molibdato de prata – Ag_2MoO_4 (Sousa *et al.*, 2020) e mistura de fases de TiO_2 (Nobre *et al.*, 2019b). Enquanto uma satisfatória taxa de remoção destes referidos corantes sintéticos, foi obtida usando microcristais de trióxido de molibdênio - MoO_3 como adsorvente em meio aquoso (SÁ *et al.*, 2021).

Aplicações biomédicas relacionadas aos semicondutores têm desempenhado papel fundamental no controle da proliferação de microrganismos tais como fungos, como reportam CARVALHO e colaboradores, (2021) sobre a lindgrenite – $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ como um fungicida atóxico de alta performance. Por outro lado, reportamos anteriormente a elevada atividade bactericida do tungstato de prata – Ag_2WO_4 frente às cepas de bactérias (Gram-positivas e Gram-negativas), bem como, fungos patogênicos (Nobre *et al.*, 2019a). Além disso, estudos recentes mostram que estes semicondutores não toxicidade ou genotoxicidade relativa (Nobre *et al.*, 2020), havendo, portanto, a possibilidade de serem utilizados como carreadores de fármacos via laser pulsado (Jo *et al.*, 2018). Por fim, estudo apresentados por ASSIS e colaboradores (2019), evidenciaram a inibição do crescimento de células humanas cancerígenas quando na presença de microcristais de tungstato de prata decorados com nanopartículas de prata ($\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{WO}_4$) em sua superfície.

Obviamente, os semicondutores têm sido amplamente investigados pela indústria eletrônica devido às propriedades semicondutoras (Fagundes *et al.*, 2019), magnéticas (Peña-Garcia *et al.*, 2019), ópticas (Araújo Júnior *et al.*, 2017) e fotoluminescentes (Nobre *et al.*, 2020) de grande interesse para confecção de dispositivos eletrônicos, em destaque, para fins de armazenamento de energia e componentes de dispositivos portáteis.

Os óxidos que cristalizam em estruturas denominadas “*scheelites*” e “*wolframites*” têm despertado o interesse da comunidade científica nas últimas décadas. Principalmente, devido as excelentes propriedades estruturais, ópticas, semicondutoras, magnéticas e fotocatalíticas exibidas por estes compostos. Em particular, a classe dos óxidos *scheelites* que contém o tungstênio como sítio B, exibem estrutura tetragonal com dureza entre 4,5 e 5 na escala Mohs. A fórmula ABO_4 é classicamente apresentada a classe dos *scheelites*, em que A representa cátions com valência 2+ e raio iônico $> 0,77 \text{ \AA}$

(Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} e Ca^{2+}). Por outro lado, se o A for um cátion com valência 2+ e raio iônico $< 0,77 \text{ \AA}$ haverá a formação de compostos pertencentes a classe dos minerais *wolframites*. Além disso, mudanças estruturais associadas a diversos fatores, tais como pressão e temperatura, podem ocasionar a transição de fases da estrutura tetragonal da *scheelites* em monoclinica da *wolframites* ou vice-versa (SEBASTIAN, 2008).

ERRANDONEA e colaboradores (2004) apresentam um dos primeiros estudos reportando a transição de fase da estrutura do tipo *scheelite* à *wolframite*, em particular, submetendo o tungstato de cálcio a diferentes condições de pressão. Entre outros importantes resultados obtidos pelos referidos autores, a contração dos parâmetros de rede (a , b e c) e volume de célula unitária para a estrutura tetragonal do CaWO_4 foram determinantes na discussão do efeito observado.

Mudanças estruturais decorrentes de dopagem química também foram relatadas no estudo realizado por WANG e colaboradores (2017), realizando a dopagem do tungstato de cádmio - CdWO_4 (*scheelite*) puro com íons európio (Eu^{3+}), em que foi observado a mudança de fase para estrutura monoclinica, característica de minerais *wolframite* quando tratados termicamente a $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na Figura 10(a)-(c), estão dispostas as estruturas cristalinas pertinente a célula unitária do tungstato de estrôncio (SrWO_4), tungstato de manganês (MnWO_4) e tungstato de cobre (CuWO_4). As referidas foram modeladas utilizando as fichas cristalográficas da base de dados *Inorganic Crystals Structure Database* (ICSD) n°. 155455 (SrWO_4), 67907 (MnWO_4) e 16009 (CuWO_4), com auxílio do software de domínio público *Visualization for Electronic and Structural Analysis* (VESTA), versão 3.4.8 para Windows.

O tungstato de estrôncio o qual pertence à classe dos minerais *scheelites* [Figura 10(a)], possui estrutura tetragonal com grupo espacial $I4_1/a$ e parâmetros de rede $a = b = 5,391(8) \text{ \AA}$ e $c = 11,893(7) \text{ \AA}$ (Errandonea *et al.*, 2005). Nesta, existem clusters $[\text{SrO}_8]$ compostos por átomos de estrôncio coordenados a oito átomos de oxigênios e clusters $[\text{WO}_4]$, em que átomos de tungstênio estão coordenados a quatro átomos de oxigênios, em uma célula unitária de volume aproximado de $345,64 \text{ \AA}^3$. Diferentemente, a estrutura monoclinica ($P12/c1$) do tungstato de manganês (*wolframite*) possui clusters $[\text{WO}_8]$ e $[\text{MnO}_6]$, com parâmetros de rede $a = 4,8277(8) \text{ \AA}$, $b = 5,761(1) \text{ \AA}$ e $c = 4,997(8) \text{ \AA}$, e volume de célula unitária de aproximadamente $138,95 \text{ \AA}^3$ (Macavei and Schulz, 1993).

A célula unitária do MnWO_4 [Figura 10(b)] possui somente o equivalente a 40 % do volume da célula unitária para o SrWO_4 . Portanto, variações decorrentes do acréscimo de pressão sobre minerais *scheelites* podem conduzir a transformação de fase para obtenção de estruturas cristalinas semelhantes a classe dos minerais *wolframites* pela compactação dos clusters $[\text{WO}_4]$ e $[\text{AO}_8]$. Em contraste, o efeito do aumento de temperatura sobre minerais *wolframites* implicará no alongamento das ligações A-O e W-O. Conseqüentemente, aumento de volume de célula unitária transformando-os em estrutura tetragonal, característica de compostos *scheelites*.

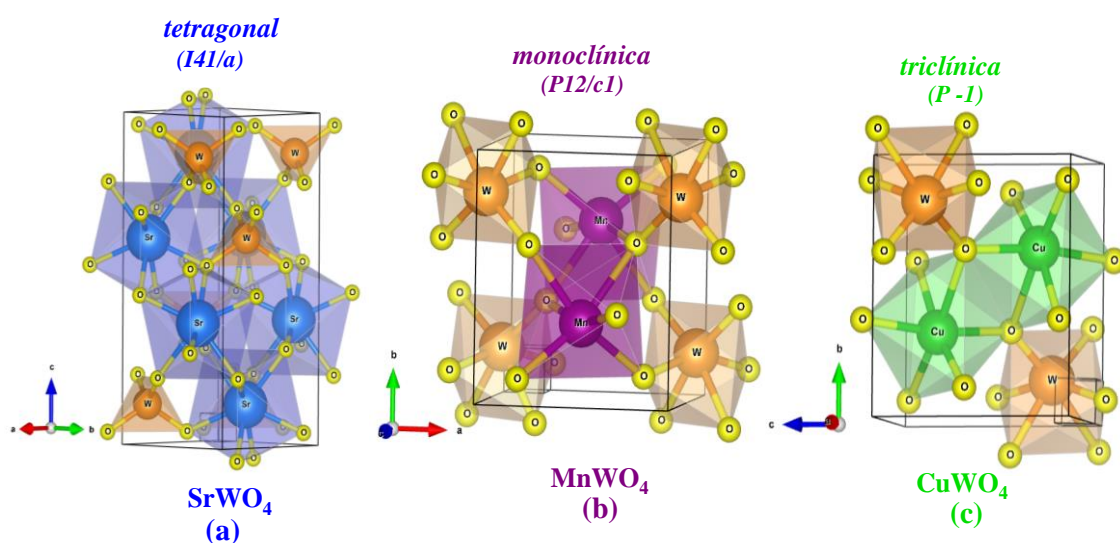


Figura 10. Representação esquemática da célula unitária do (a) tungstato de estrôncio (SrWO_4), (b) tungstato de manganês (MnWO_4) e (c) tungstato de cobre (CuWO_4), desenhadas com auxílio do software VESTA, versão 3.4.8 para Windows.

A estrutura triclinica ($P\bar{1}$) do tungstato de cobre mostrada na Figura 10(c), dispõem de clusters $[\text{CuO}_6]$ e $[\text{WO}_8]$, com parâmetros de rede $a = 4,7026(6) \text{ \AA}$, $b = 5,8389(7) \text{ \AA}$ e $c = 4,8784(6) \text{ \AA}$ e volume de célula unitária $132,73 \text{ \AA}^3$ (KIHNBORG e GEBERT, 1970).

O CuWO_4 é um dos casos em que minerais pertencentes a classe dos *wolframites*, contudo, não exibem estrutura monoclinica. Neste caso particular, as distorções das ligações Cu-O, proporcionadas pelo efeito Jahn-Teller, comum em compostos de cobre, implicam na distorção da estrutura cristalina na busca pela menor energia do arranjo. Resultando, ao fim, na obtenção da estrutura triclinica.

Devido ao volume de célula unitária observado para os compostos pertencentes a classe dos minerais *scheelites*, bem como, os espaços vazios entre os clusters $[\text{WO}_4]$ e $[\text{AO}_8]$, a obtenção de estruturas modificadas por dopagem intersticial ou substituição

química é amplamente favorável (KAROLEWICZ *et al.*, 2019). Quando dopados ou substituídos quimicamente, as propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e semicondutoras podem ser, parcial ou totalmente modificadas obtendo materiais com propriedades de interesse tecnológico (Rao *et al.*, 2019). Neste contexto, compostos *scheelites* e *wolframites* tem atraído o interesse de pesquisadores em todo o mundo, como resultado, em quantidade expressiva de publicações nos últimos anos reportando, principalmente, a modificação estrutural por substituição ou dopagem química (ABOZAID *et al.*, 2019; CHAI *et al.*, 2018; NINGOMBAM e NONGMAITHEM, 2017; NOBRE *et al.*, 2020b; YU *et al.*, 2020; ZHAI *et al.*, 2011).

No estudo apresentado por AFIF e colaboradores (2019), as soluções sólidas do tipo $Sr_{1-x}Ba_xWO_4$, em que $x = 0,1, 0,2$ e $0,3$ foram obtidas usando reações de estado sólido, visando aplicação destes materiais em células combustíveis. As propriedades fotocatalíticas do tungstato de bário dopado com terras raras ($BaWO_4:xTm^{3+},yPr^{3+}$) foram investigadas no estudo recentemente publicado por SANTIAGO e colaboradores (2020). Por outro lado, modificações estruturais e fotoluminescentes decorrentes da dopagem química foram apresentadas no estudo realizado por CHUKOVA e NEDILKO (2019).

2.4. Tungstato de Cálcio

A composição do tungstato de cálcio ($CaWO_4$) foi relatada inicialmente pelo químico e farmacêutico sueco Carl Wilhelm Scheele (1742-1786), que levou, conseqüentemente, a descoberta do elemento químico tungstênio – W. Portanto, a denominação atribuída a classe dos minerais *scheelites* se deve ao sobrenome de seu próprio descobridor. Um dos primeiros registros científicos sobre o tungstato de cálcio foi escrito por Lord Kelvin em 1896 (MACAVEI e SCHULZ, 1993). Anos mais tarde, a elucidação da estrutura tetragonal do arranjo *scheelite* foi realizada por Dickinson no ano de 1920. A síntese e caracterização estrutural de monocristais de tungstato de cálcio foi publicada no ano de 1964, disponível no periódico científico *British Journal of Applied Physics* tendo os autores B. Ckocayne, D. S. Robertson e W. Bardsley.

Segundo o informe mineral do Departamento de Produção Mineral do Brasil, os principais depósitos naturais de tungstatos de cálcio na forma do mineral *scheelite* encontram-se na China (1.900.000 t), Estados Unidos da América (140.000 t), Rússia (250.000 t), Canadá (120.000 t), Portugal (4.200 t), Bolívia (53.000 t), Austrália e Brasil (21.629 t), como destacado no mapa apresentado na Figura 11.

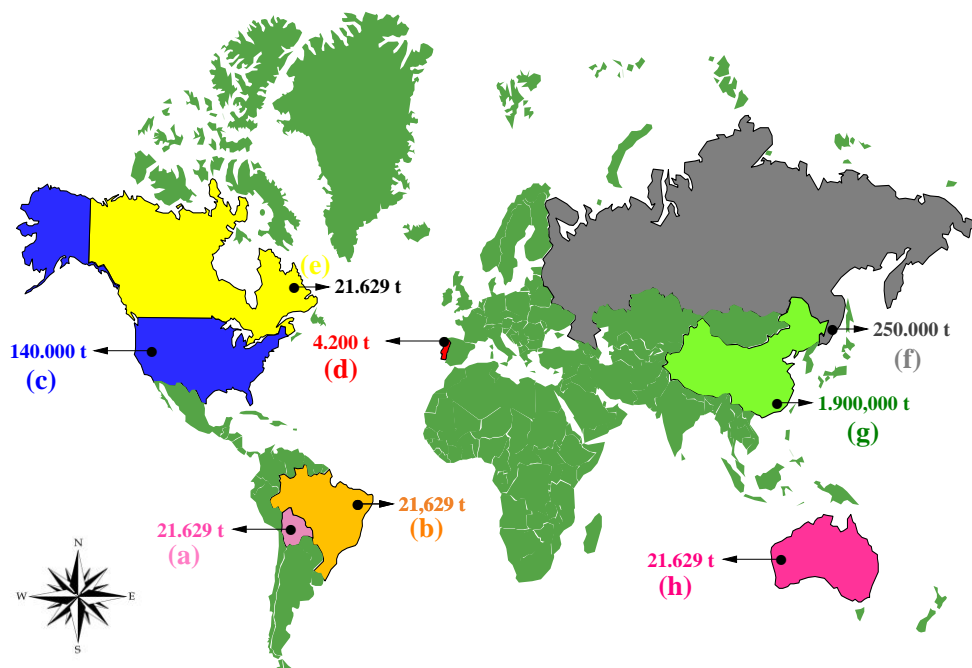


Figura 11. Mapa mundial com destaque nos países (a) Bolívia, (b) Brasil, (c) Estados Unidos da América, (d) Portugal, (e) Canadá, (f) Rússia, (g) China e (h) Austrália, onde estão concentradas as principais reservas naturais em toneladas (t) do mineral *scheelite*.

No Brasil, as principais jazidas de tungstato de cálcio estão localizadas nas minas de Barra Verde, Boca de Lage, Brejui e Retiro todas pertencentes ao município de Currais Novos no Estado do Rio Grande do Norte. A importância dos minerais *scheelites* para aplicações tecnológicas tem refletido em um crescente número de publicações científicas ao longo dos últimos anos que além de indicar tendências no meio tecnológico, sustenta o interesse em investimentos futuros relacionados a estes materiais.

Na Figura 12(a) e (b), estão disponíveis os resultados das buscas realizadas na base de dados Scopus, no dia 02 de fevereiro de 2021, com a palavra-chave “*scheelite*” e filtrando as informações quanto a evolução do número de artigos no intervalo entre 2012 e 2021, como também, o percentual de publicação por área de conhecimento. Baseado nestes resultados, é possível observar um perfil crescente para o número de publicações científicas no intervalo entre 2012 e 2021 [Figura 12(a)], com exceção dos anos de 2016 e 2017, em que houve um sutil decréscimo em relação a tendência esperada. Contudo, estes resultados confirmam o interesse destes compostos pela comunidade científica mundial. Além disso, os resultados obtidos para as áreas do conhecimento onde estes materiais têm sido publicados com mais frequência resultou nos percentuais de 21,7, 19,5, 17,1, 15,2 e 12,7 %, referente as áreas de ciência dos materiais, ciência da terra e dos

planetas, física e astronomia, química e engenharias, respectivamente. Enquanto as demais áreas compreendem 21,7 % das publicações com o a palavra-chave pesquisada.

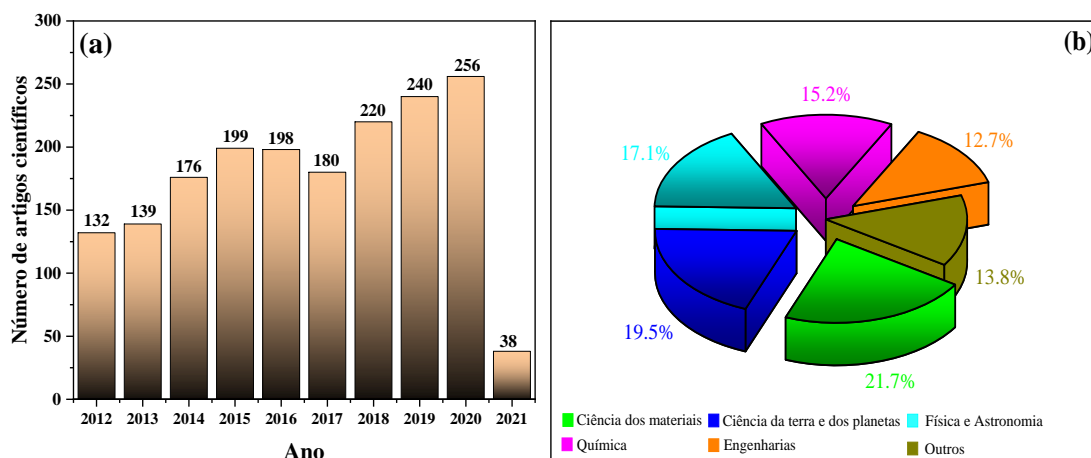


Figura 12. Resultado da busca realizado na base de dados Scopus utilizando a palavra-chave scheelite sobre (a) evolução do número de publicações (artigos) entre os anos de 2012 e 2021, (b) percentual de publicações para cada área do conhecimento.

2.4.1. Informações Estruturais do CaWO_4

O tungstato de cálcio é um semicondutor de estrutura tetragonal (*scheelite*) de grupo espacial $I4_1/a$, grupo pontual C_{4h}^6 e densidade $5,84 \text{ g cm}^{-3}$, com os parâmetros de rede, $a = b = 5,2425(5) \text{ \AA}$ e $c = 11,3715(50) \text{ \AA}$, e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e volume de célula unitária próximo de $312,53 \text{ \AA}^3$ (PATIL *et al.*, 2020). Quando puro, exibe cor branca característica de compostos que contém metais alcalinos terrosos (ns^2) em sua composição (WANG *et al.*, 2017). O padrão de difração e a representação esquemática da célula unitária para o CaWO_4 encontram-se apresentados na Figura 13(a) e (b), em que foi utilizado as informações cristalográficas do cartão ICSD n° 18135 (Burbank, 1965).

A intensidade e o perfil dos picos de difração obtidos para o tungstato de cálcio geralmente diferem em função de determinados fatores, dentre estes: (i) grau de cristalinidade; (ii) tamanho de partículas; e (iii) condições experimentais adotadas na metodologia empregada para obtenção destes materiais. O padrão de difração apresentado na Figura 13(a) foi obtido a partir dos dados do cartão ICSD n° 18135, usando o software VESTA para o comprimento de onda da radiação do cobre ($\text{CuK}\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$). Os planos cristalográficos associados aos picos de difração em $2\theta = 18,6$ e $28,6^\circ$ correspondem aos planos cristalográficos (001) e (112), respectivamente. Além disso, o pico de difração geralmente identificado próximo $2\theta = 31,4^\circ$, característico do plano

crystalográfico (004) sofre orientação preferencial por efeito de compactação da amostra ou efeitos de agentes surfactantes.

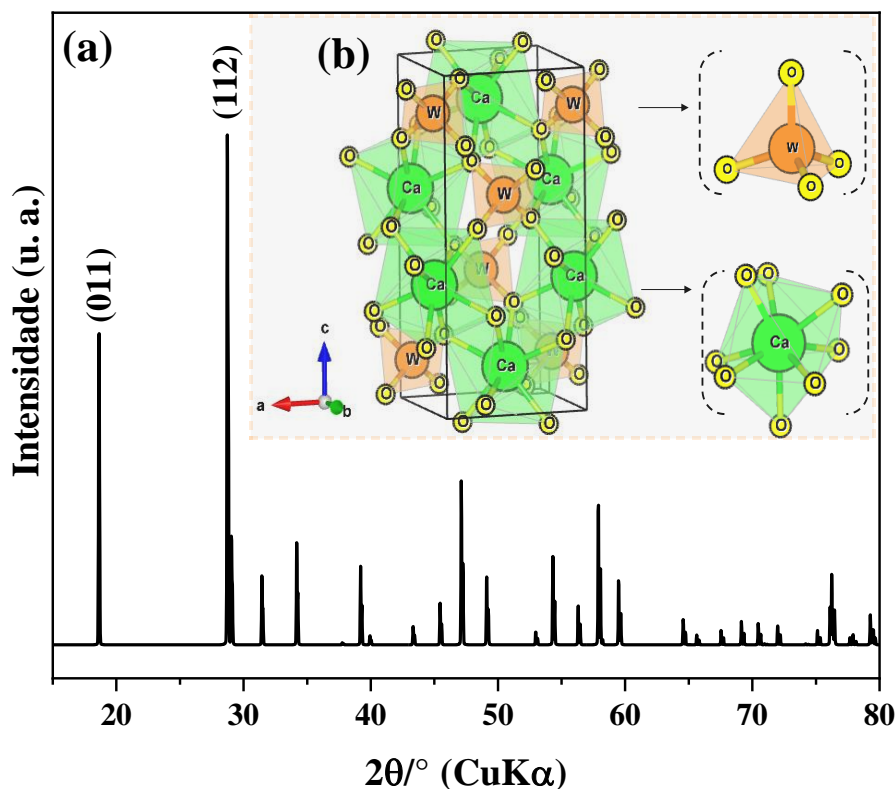


Figura 13. (a) Padrão de difração teórico e (b) representação da célula unitária tetragonal e os clusters $[CaO_8]$ e $[WO_4]$ para o $CaWO_4$.

No arranjo estrutural do $CaWO_4$ [Figura 13(b)], átomos de cálcio estão coordenados a oito átomos de oxigênio formando clusters $[CaO_8]$ com geometria em formato de deltaedros distorcidos. Enquanto os átomos de tungstênio, encontram-se coordenados a quatro átomos de oxigênios resultando em clusters tetraédricos $[WO_4]$ de simetria T_d (Sousa *et al.*, 2021). Nota-se, que existem dois tamanhos para as ligações Ca-O presentes nos clusters $[CaO_8]$, sendo as ligações equatoriais “Ca-O₁” igual a 2,449(11) Å, enquanto as ligações axiais “Ca-O₂”, possuem comprimento de ligação próximo de 2,480 Å. Este fato se deve ao diferente tipo de compartilhamento do oxigênio ligado ao cálcio, que no caso das ligações equatoriais (Ca-O-W) o oxigênio é compartilhado com o tungstênio. Por outro lado, nas ligações equatoriais o oxigênio é compartilhado com outro átomo de cálcio, tornando o tamanho de ligação um pouco maior ao comparado com o primeiro caso. No caso das ligações W-O, presentes nos clusters tetraédricos $[WO_4]$, são todas aparentemente idênticas com comprimento de ligação próximo de 1,771(11) Å.

2.4.2. Informações Vibracionais do CaWO₄

Quanto as características vibracionais dos tungstatos de cálcio, pode-se identificar ao todo 26 (vinte e seis) modos ativos ($\Gamma = 3A_g + 5B_g + 5E_g + 5A_u + 3B_u + 5E_u$) combinando a espectroscopia na região do infravermelho e Raman (Janbua *et al.*, 2015). Quando o íon WO_4^{2-} , encontram-se livres, ou melhor, isolados, apresentam segundo a teoria de grupos, simetria do tipo T_d , que resulta nos modos internos de vibração: A_1 (ν_1), E (ν_2) e $2F_2$ (ν_3 e ν_4). Neste referido caso de simetria (T_d), os movimentos translacionais e rotacionais dos íons transformam-se em F_2 e F_1 , respectivamente (JANBUA *et al.*, 2015).

A Figura 14 mostra os espectros experimentais normalizados de uma amostra do mineral *scheelite* (R040142) da cidade de Sonora, México. Os espectros foram obtidos usando lasers com comprimento de onda de excitação em 532 nm (150 mW) e 785 nm (500 mW), estes dados estão disponíveis gratuitamente para download na página do site RRUFF (<https://rruff.info/Scheelite/R040172>). Nota-se claramente que o tipo de laser utilizado para coletar os espectros, neste caso, no intervalo espectral entre 150 e 1100 cm^{-1} a intensidade e a posição das bandas associadas aos modos ativos são ligeiramente deslocados para maiores números de onda, resultado da maior de excitação para o laser com comprimento de onda em 532 nm.

Os modos ativos presentes nos espectros mostrados na Figura 14 podem sofrer variações quanto a intensidade e posição das bandas de vibração molecular em função de diversos fatores. Entre estes, o grau de cristalinidade, presença de elementos dopantes, formação de heteroestruturas e/ou mistura de fases, e tamanho de partículas são os comumente reportados. SU e colaboradores (2007) realizaram a correlação entre o tamanho de partículas com a variação da largura à meia altura, do inglês “*Full width at half maximum*” (FWHM), das bandas associadas aos modos ativos de maior intensidade, neste caso, os modos A_g e A_g+B_g , situados em 915 e 332 cm^{-1} , respectivamente. Enquanto SABU e colaboradores (2016), evidenciaram que as mudanças estruturais e vibracionais por espectroscopia Raman foram devidas as nanopartículas de CaWO_4 a diferentes dosagens de radiação.

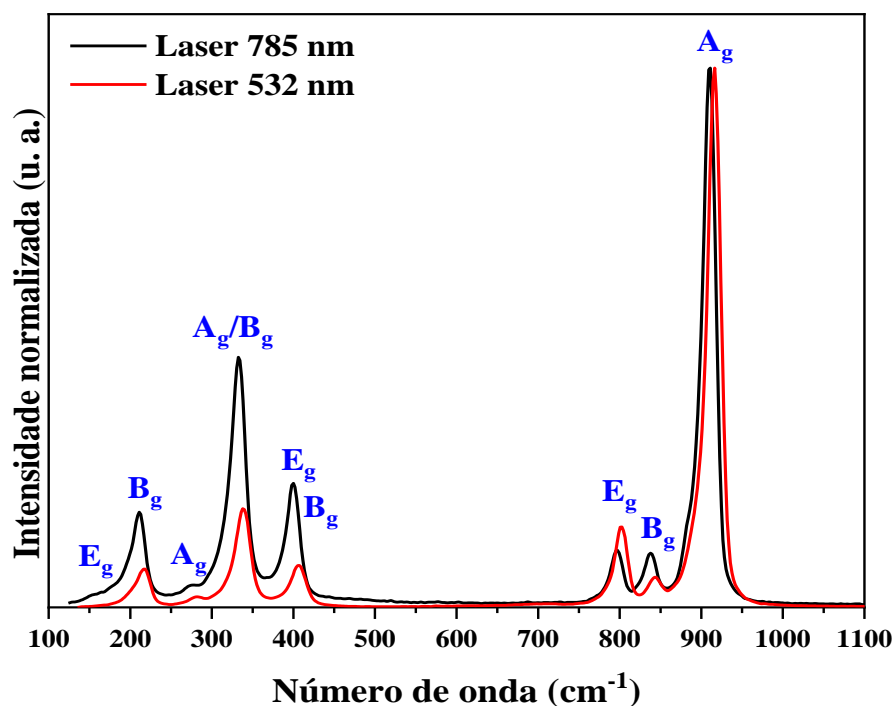


Figura 14. Espectros Raman coletados para o mineral scheelite usando os lasers com comprimento de onda de excitação em 532 e 785 nm, respectivamente.

Fonte: Adaptado dos dados disponíveis em: <<https://ruff.info/Scheelite/R040172>>.

Para o tungstato de cálcio, não existe uma relação direta do grupo pontual da molécula com a célula unitária, principalmente devido ao grupo C_{4h} não ser subgrupo de T_d ou vice-versa. Porém, o grupo pontual S_4 possui correlação direta com os dois referidos grupos pontuais (C_{4h} e T_d), tendo em vista que este é subgrupo de C_{4h} e T_d (SATHYANARAYANAN, 2004). Assim, podemos obter uma relação para os modos de simetria pertinentes ao tungstato de cálcio como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Correlação entre os grupos pontuais de simetria para o tungstato de cálcio, adaptado de SATHYANARAYANAN (2004).

Grupo pontual do íon livre T_d	Sítio do grupo S_4	Grupo pontual da célula unitária C_{4h}
$(\nu_1) A_1$	A	A_1
$(\nu_2) E$	B	B_g
$(rot) F_1$	E	E_g
$(trans)(\nu_3)(\nu_4)$	E	A_u
		B_u
		E_u

Na Figura 15 estão didaticamente apresentados os diferentes tipos de modos Raman ativos para o tungstato de cálcio e seus respectivos números de ondas aparentes.

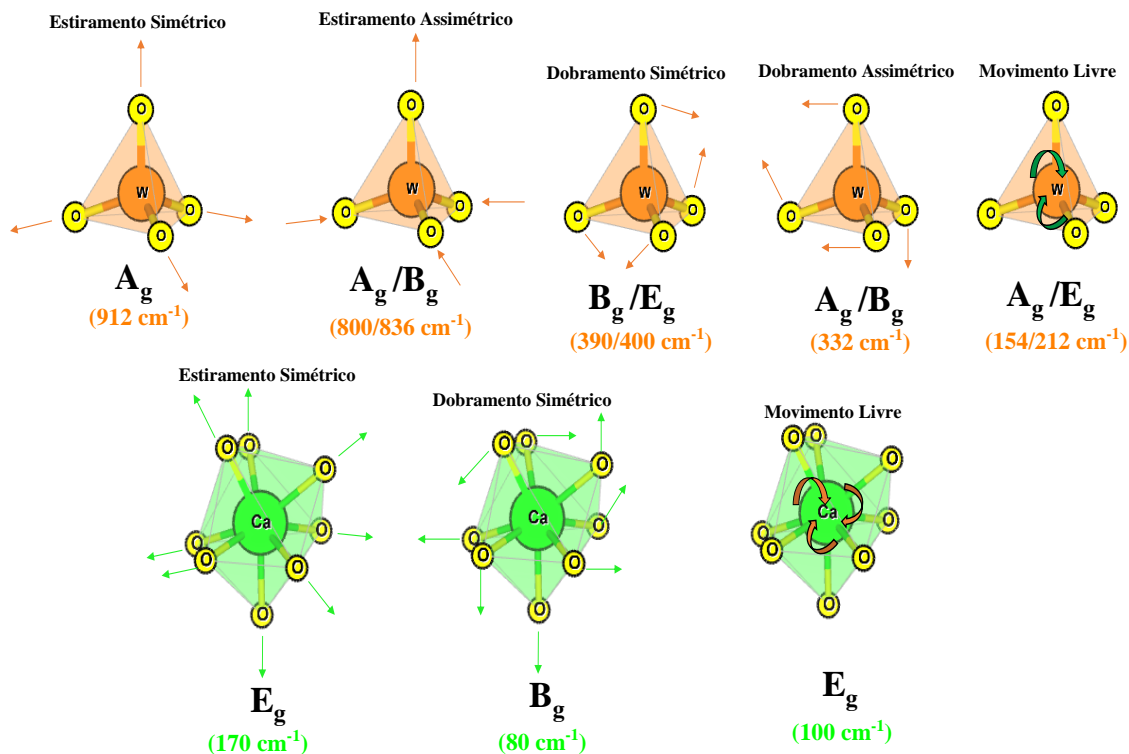


Figura 15. Representação didática dos movimentos atribuídos aos modos ativos para o CaWO_4 na espectroscopia Raman.

A representação dos modos ativos foi baseada no estudo realizado por SCZANCOSKI e colaboradores (2015), em que a representação dos modos ativos para a estrutura tetragonal do SrWO_4 , que inclusive é pertencente a classe dos minerais *scheelites*, foi apresentada. É importante ressaltar que os limites operacionais do equipamento e as condições de manipulação das amostras no momento da coleta dos espectros Raman implicam diretamente na intensidade dos modos ativos, como também, a posição em números de onda destes referidos modos ativos. No espectro apresentado na Figura 15, o intervalo espectral limitou a visualização dos modos ativos característicos dos dobramentos simétricos e movimento livre das ligações Ca-O, presentes nos clusters $[\text{CaO}_8]$.

2.4.3. Propriedades Ópticas do CaWO_4

Em face as diversas propriedades exibidas pelos tungstatos de cálcio, sem dúvidas, a fotoluminescência (FL) é a que mais tem impulsionado estudos com estes materiais (Abozaid *et al.*, 2019; Nagarajan *et al.*, 2020; Neto *et al.*, 2020). Uma quantidade

expressiva de publicações científicas, principalmente no que tange às diferentes metodologias de síntese, processos de dopagens e substituições químicas, vem sendo apresentado nas últimas décadas, visando em específico, potencializar as propriedades ópticas destes materiais.

As transições eletrônicas do tipo ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ ou ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$, pertinentes ao tungstato de cálcio, em que envolvem transições nos íons WO_4^{2-} , encontram-se relacionadas ao modelo de absorção dos fótons e excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. CIACO e colaboradores (2004) reportaram o estudo fotoluminescente de tungstatos de cálcio obtido pelo método do precursor polimérico e concluíram que o elevado grau de cristalinidade diminui drasticamente a intensidade fotoluminescente. Os autores propõem ainda que as transições eletrônicas são governadas por elétrons oriundos da banda de valência, com maiores contribuições dos orbitais O 2p. Quando excitados, os elétrons alcançam os níveis eletrônicos presentes na banda de condução, em que é observado maiores contribuições dos orbitais W 5d e orbitais Ca 4s.

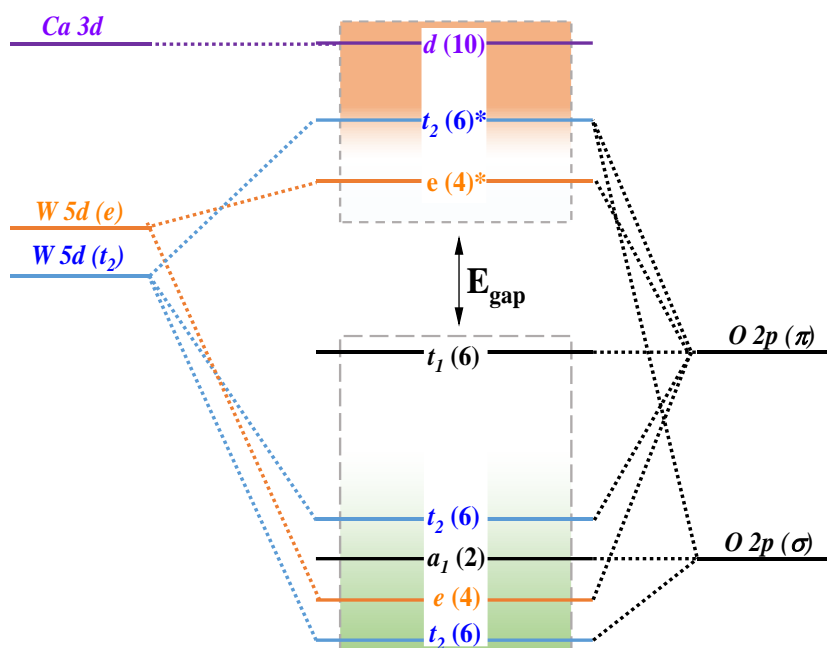


Figura 16. Representação esquemática da divisão e hibridização do campo cristalino para o íon WO_4^{2-} .

Fonte: Adaptado de ZHANG e colaboradores (1998).

Na Figura 16, a esquemática representação do diagrama do campo cristalino e hibridização dos orbitais moleculares para o íon WO_4^{2-} para o tungstato de cálcio o qual

fora adaptado dos estudos realizados por WANG e colaboradores (2020) e ZHANG e colaboradores (1998).

O modelo proposto é amplamente adotado para combinações lineares envolvidos na formação de clusters tetraédricos em que ocorrem pelas combinações lineares dos orbitais dos átomos de tungstênio, ou seja, sítio B (t_2 e e) com os orbitais dos átomos de oxigênio ($p\sigma$ e $p\pi$). Resultando, portanto, no cluster tetraédrico para o íon WO_4^{2-} em que os orbitais ligantes O $2p$ (π), encontram-se na borda energética da banda de valência. Por outro lado, os orbitais antiligantes W $5d$ (e^* e t_2^*), promovem efetiva contribuição na banda de condução.

Na medida em que defeitos cristalinos, vacâncias de átomos de oxigênio, ordem/desordem estrutural ou presença de dopantes estejam presentes a curto e longa distância na estrutura cristalina para o tungstato de cálcio, ocorrem distorções no diagrama do campo cristalino apresentado na Figura 16. Assim, os níveis intermediários surgem entre a banda de valência e banda de condução, assemelhando-se a “degraus” energéticos para os elétrons promovidos da banda de valência para a banda de condução. Logo, os potenciais para a banda de valência e banda de condução, como também, o valor de *bandgap* (E_{gap}) óptico são ligeiramente diferentes ao comparado com estruturas otimizadas (Sousa *et al.*, 2021).

Após consulta de diversos textos científicos sobre o tungstato de cálcio puro, publicados nas últimas décadas, nota-se que existem uma grotesca diferença quanto ao valor de *bandgap* experimental para estes materiais. Em suma maioria, os valores de *bandgap* nestes estudos são obtidos usando a espectroscopia na região do UV-Vis acoplada ao módulo de refletância difusa para amostras sólidas. Em parte, adotam o modelo de Kubelka-Munk, porém, outros preferem o modelo proposto por Tauc. Em ambos os casos, transições permitidas diretas ($n = 1/2$) são consideradas para as transições dos elétrons da banda de valência para a banda de condução.

Os métodos apresentados ao fim do parágrafo anterior para determinação do valor de *bandgap* experimental do tungstato de cálcio, consiste basicamente em plotar os valores de refletância modificados conforme cada metodologia no eixo y , em função da energia do fóton ($h\nu$), eixo x . Logo, a extrapolação da seção reta principal da curva paraboloide obtida, quando atribuído $y = 0$, é equivalente ao valor do *bandgap*.

Baseado nos diferentes valores de *bandgap* como sumarizados na Tabela 2 é possível notar que as condições experimentais, como temperatura, tempo, presença de surfactante e método de síntese implicam diretamente no tamanho de cristalito para os materiais obtidos. Por consequência, os valores de *bandgap* são influenciados devido a presença de diferentes graus de microdeformação, vacâncias e distorções causadas pelas condições experimentais adotadas, que resultam na inserção de níveis intermediários entre as bandas que podem favorecer ou não a diminuição do valor de *bandgap*.

Tabela 2. Valores de *bandgap* experimentais obtidos usando a técnica de refletância difusa para CaWO₄ sintetizados por diferentes métodos e condições de síntese.

E_{gap} (eV)	D_{hkl} (nm)	M	t (min)	T (°C)	Ref.
3,2	36	MH/T T	30/135	- /500	♠
3,5	23,43	TT	15	500	∅
3,70	-	HM	10	90	⊗
3,749	-	TT	300	900	♦
4,080	24,75	CP/T T	- /240	25	♣
4,69	-	SC	180	40	♥
5,69	115,7	MH	30	140	⊕

Legenda: E_{gap} - *bandgap*; D_{hkl} tamanho de cristalito, M - método de síntese, t - tempo, T - temperatura, ♣ - (Sabu *et al.*, 2016), ♦ = (Wang *et al.*, 2020), ♠ = (Sobhani-Nasab e Sadeghi, 2016), ♥ = (de Sousa *et al.*, 2021), ⊗ = (Ayappan *et al.*, 2019), ⊕ = (Longo *et al.*, 2011), ∅ = (Manjunath e Thimmanna, 2018).

Em virtude das inúmeras possibilidades de aplicações dos tungstatos de cálcio, relacionadas principalmente a dispositivos eletrônicos, a busca por novos materiais que tenham emissão fotoluminescente em diferentes comprimentos de onda do espectro visível tem sido bastante requisitada para inúmeras finalidades. Portanto, a substituição ou dopagem química, tornaram-se abordagens promissoras na busca por materiais com de baixo custo, no entanto, propriedades fotoluminescentes desejáveis com o mínimo de elemento substituinte ou dopante.

ABOZAID e colaboradores, (2019) realizaram a obtenção do tungstato de cálcio dopado com neodímio (Nd³⁺) em multicamadas visando materiais com propriedades fotoluminescentes para aplicações em diagnóstico por imagem. No estudo realizado por CHAI e colaboradores (2018), filmes flexíveis foram obtidos usando o polímero poly(methyl methacrylate) – PMMA e nanopartículas de tungstato de cálcio dopadas com lantanídeos (Eu³⁺ e Tb³⁺), em que propriedades fotoluminescentes *in situ* foram

confirmadas. Enquanto, VERMA e SHARMA (2019) apresentaram em seu estudo, resultados promissores no campo de captação de luz solar mediante dispositivos fotovoltaicos confeccionados com tungstato de cálcio dopados com diferentes terras raras (Tb^{3+} , Sm^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+}), sintetizados pelo método hidrotermal a 180 °C por 12 horas.

O estudo das propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e catalíticas do tungstato de cálcio dopado ou substituído quimicamente com metais de transição externos e metais alcalinos, também tem sido relatado na literatura. Neste contexto, KAROLEWICZ e colaboradores (2019) obtiveram nanopartículas de tungstatos de cálcio dopados com íons manganês (Mn^{2+}) e európio (Eu^{3+}) em que resultou no acréscimo significativo da intensidade fotoluminescente ao comparado com o espectro do tungstato de cálcio puro. O estudo da obtenção de soluções sólidas com os íons manganês também foi realizado por RAO e colaboradores (2019) em que mudanças estruturais evidenciadas por refinamento estrutural usando o método Rietveld foram confirmadas. Soluções sólidas $Ca_{1-x}Zn_xWO_4$ também foram obtidas mediante substituição química dos átomos de cálcio na estrutura tetragonal do tungstato de cálcio por íons zinco (Zn^{2+}) como reportado por SANTIAGO e colaboradores (2019a). Porém, as propriedades fotoluminescentes foram suprimidas para todas as soluções sólidas obtidas em comparação com o tungstato de cálcio puro. Enquanto no estudo realizado por NETO e colaboradores (2020), tungstato de cálcio puro e dopados com íons zinco e prata foram sintetizados usando a abordagem por ultrassom. Neste referido estudo, os resultados de fotoluminescência corroboram aos obtidos por Santiago e colaboradores (2019a) para os materiais dopados com zinco, onde houve a supressão da intensidade fotoluminescente. Este fenômeno também foi confirmado para os materiais dopados com íons prata. Contudo, as propriedades fotocatalíticas dos materiais dopados com íons prata foram superiores aos resultados obtidos para o tungstato de cálcio puro. Assim, o estudo das propriedades desta classe de materiais, dopados ou substituídos com metais de transição externa ou metais alcalinos, é a chave para explorar e direcionar aplicações de interesse tecnológico aliadas ao baixo custo e fácil processamento.

Com o intuito de resumir graficamente os possíveis elementos dopantes do sítio A do tungstato de cálcio, inéditos até o presente momento na literatura, como também, destacar os elementos químicos já estudados para estas finalidades é apresentada a tabela periódica simplificada na Figura 17.

■ Inéditos ■ Explorados																	
1																	18
H												B	C	N	O	F	Ne
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
		*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figura 17. Tabela periódica simplificada dos elementos químicos, cor azul elementos estudados como dopantes do sítio A do tungstato de cálcio, e cor verde, elementos ainda não estudados.

Com base nas informações contidas na referida tabela periódica, quase todos os elementos de transição interna pertencentes ao grupo dos lantanídeos foram utilizados com elementos dopantes (destaque em cor azul) da estrutura do tungstato de cálcio. Contudo, uma numerosa possibilidade de substituições ou dopagens química partindo dos elementos destacados em cor verde, considerados promissores e que podem atribuir diversas propriedades, tais como: morfológicas, semicondutoras, magnéticas, ópticas, catalíticas de interesse tecnológico ao tungstato de cálcio.

Entre os elementos químicos destacados como inéditos na Tabela periódica apresentada na Figura 17, quanto a estudo de dopantes ou substituintes da estrutura do tungstato de cálcio. O cobre como elemento dopante é um dos considerados promissores devido propriedades de interesse tecnológico que este elemento exhibe. O cobre (Cu), é um elemento de transição externa classificado na mesma família que os metais nobres, prata (Ag) e ouro (Au), que possui condutividade na ordem de $6,0 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^{-1}$, ponto de fusão de $1083 \text{ }^\circ\text{C}$ e ponto de ebulição de $2582 \text{ }^\circ\text{C}$. Possui número atômico 29, distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$, que ao formar ligações metálicas com outros átomos de cobre resultam na estrutura cúbica de face centrada (CFC). Por outro lado, quando coordenadas com compostos orgânicos ou na composição de óxidos semicondutores os íons cobre, exibem comumente valência Cu^+ ou Cu^{2+} .

Os complexos contendo o cobre com valência Cu^{2+} , ou seja, configuração d^9 ($t_{2g} = [\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow]$, $e_g = [\uparrow\downarrow][\uparrow]$), sofrem forte repulsão dos ligantes em estruturas octaédricas. A fim de minimizar a tensão dos ligantes na estrutura, dois elétrons ocupam os orbitais d_{z^2} , e um elétron ocupa o orbital $d_{z^2-y^2}$, resultando, portanto, em uma maior repulsão para os ligantes coordenados ao longo do eixo $+z$ e $-z$, do que os quatro demais ligantes coordenados ao átomo central. Este efeito, denominado Jahn-Teller, é comumente presente em complexos com íons cobre, o qual conduz a obtenção de estruturas com simetria tetragonal distorcida, na busca por menor energia de repulsão, partindo de estruturas octaédricas. Neste contexto, LALIĆ e colaboradores (2011) reportaram do efeito Jahn-Teller causado pelo cobre na estrutura do tungstato de cobre (CuWO_4), em que embora seja esperado a formação da estrutura monoclinica ($P2/c$), característica dos minerais *wolframites*, a distorção pseudo-tetragonal promovida pelo cobre Cu^{2+} , conduz a obtenção da estrutura triclinica de simetria $P\bar{1}$.

No estudo realizado por SANTOS e colaboradores (2020), óxidos de molibdênio e cobalto, obtidos via eletrodeposição de seus respectivos sais, foram dopados com íons Cu^{2+} . Partindo dos materiais obtidos, foi perceptível notar que houve a ocorrência majoritária de espécies com valência Cu^+ em comparação com o Cu^{2+} , quando caracterizados por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS).

A distorção ocasionada pelos íons cobre na estrutura cristalina de outros compostos, principalmente óxidos semicondutores, conduz ao surgimento de níveis eletrônicos intermediários que geralmente resultam na modificação das propriedades estruturais, semicondutoras, ópticas e, morfológicas. Portanto, suportado nas importantes propriedades associadas aos íons cobre, bem como, as propriedades inerentes ao efeito dopante em estruturas do tipo *scheelites*, este estudo buscou investigar a obtenção de soluções sólidas do tipo $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$, com interesse, principalmente, nas propriedades estruturais e fotoluminescentes.

2.5. Métodos de síntese do Tungstato de Cálcio

Diversas são as metodologias e rotas de síntese para obtenção do tungstato de cálcio, principalmente devido à contribuição dos fatores:

- Possibilidade de uso de diferentes sais precursores;
- Formam precipitados com característica insolúvel;

- Alta reatividade entre os íons em solução;
- Não carecem de elevadas temperaturas ou extenso tempo reacional.

O método de decomposição térmica, também denominado reações em estado sólido, utilizado para obtenção dos tungstato de cálcio, envolve geralmente a participação de sais ou óxidos contendo os elementos precursores. Dentre estes, o óxido de tungstênio (WO_3) e sais de cálcio, principalmente o cloreto (CaCl_2) e o nitrato de cálcio hidratado – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Li *et al.*, 2011). Os materiais obtidos por essa rota de síntese apresentam elevado grau de cristalinidade, redução de defeitos cristalinos e tamanho médio dos cristais em escala micrométrica. Porém, as elevadas temperaturas empregadas no processo de reação ($\sim 700 - 1325$ °C) demandam de grandes quantidades de energia, tornando-se em alguns casos inviável economicamente (Wang *et al.*, 2017).

Quanto as reações em meio aquoso ou com a participação de outros solventes, destacam-se os métodos: hidrotermal convencional – HC (SINGH *et al.*, 2017), micro-ondas hidrotermal – MH (Alencara *et al.*, 2018), sol-gel ou método de Pechini – SG (SUNEETHA *et al.*, 2017), precipitação química – PQ (Alencara *et al.*, 2018) e sonoquímica – SQ (Sousa *et al.*, 2021). Embora disponha-se de uma grande quantidade de metodologias, tais quais as apresentadas, a necessidade de equipamento sofisticados, elevadas temperaturas e pressões e longos períodos reacionais, são alguns dos fatores que dificultam o processo de obtenção dos materiais.

Dentre as metodologias apresentadas, têm-se destacado a síntese por ultrassom ou também conhecida por sonoquímica. Este é um termo atribuído a síntese de materiais em meio aquoso utilizando um aparelho que gere ondas ultrassônicas, propagando-as pelo meio líquido e transferindo energia para o processo reacional. Em resumo, este método consiste na formação de bolhas acústicas em meio líquido pela passagem de corrente em um piezelétrico, resultando, portanto, em ondas ultrassônicas com frequência que oscilam entre 20 – 44 kHz (Gedanken, 2004).

A formação de bolhas, ou seja, cavitação acústica, concentra grandes quantidades de energia ($\sim 10^4 - 10^6$ K), que se propagam pelo meio líquido e que ao chocar-se com partículas presentes no ambiente reacional, transferem a energia acumulada. O resultado é a obtenção de materiais nanoparticulizados e que usualmente exibem propriedades modificadas ao comparado com materiais obtidos por outras rotas de síntese. Isto tem sido observado, principalmente, quanto as propriedades morfológicas,

ópticas, estruturais e vibracionais exibidas por alguns materiais (Braga, 1997; Gedanken, 2004).

Na Figura 18(a) e (b) estão esquematizados dois tipos de equipamentos ultrassom utilizados para realizar a síntese de materiais. As lavadoras ultrassônicas [Figura 18(a)], comumente empregadas para limpeza de instrumentação cirúrgica, joias, dispositivos ópticos, e outros, são aparatos que operam sob pulso fixo com frequência próxima de 42 kHz em que é possível o ajuste do tempo e temperatura “*Cut off*”. Esse tipo de equipamento tem sido amplamente empregado na síntese de semicondutores, devido ao baixo custo de aquisição, fácil manipulação e possibilidade de monitoramento do controle de temperatura por instrumentação auxiliar (Carvalho *et al.*, 2021). No estudo realizado anteriormente (Nobre *et al.*, 2019a), foi reportado a síntese de microcristais de tungstato de prata por síntese sonoquímica usando uma lavadora ultrassônica convencional sob temperatura de 65 °C.

Na Figura 18(b), é ilustrado um equipamento de ultrassom por sonda de ponteira. O referido equipamento conta com tecnologia mais sofisticada ao comparado com as lavadoras convencionais, e que possibilita o ajuste de frequência e amplitude do pulso, intervalo de pulso, energia, tempo, temperatura e potência. Uma série de materiais tem sido obtidos nas últimas décadas usando equipamentos de ultrassom como apresentado na Figura 18(b). Neste contexto, foi reportado anteriormente (Fagundes *et al.*, 2019) a síntese do hexatitanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$), sob condições experimentais de baixo custo ao comparado as literaturas até então adotadas para tal finalidade. Por outro lado, recentemente foi reportado a obtenção do molibdato de cálcio, CaMoO_4 (Nobre *et al.*, 2020), bem como as suas propriedades tóxicas e genotóxicas.

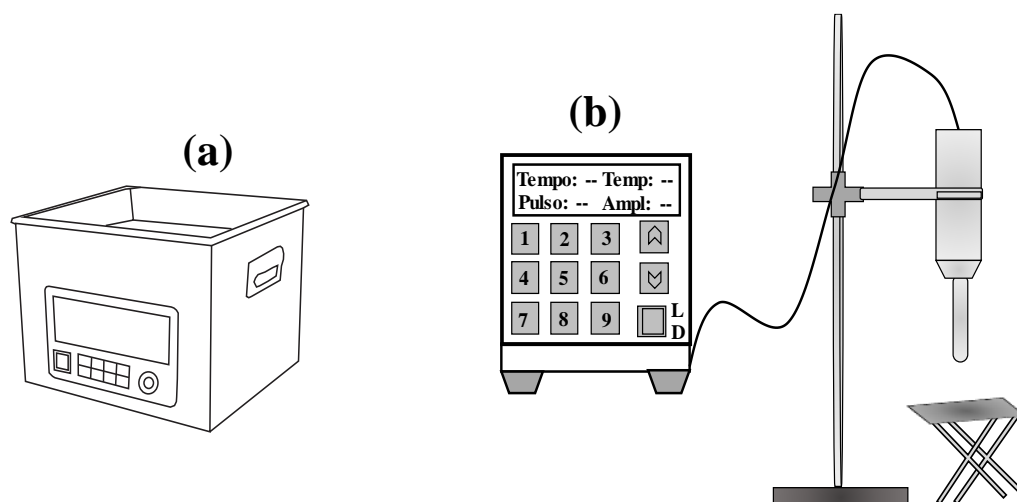


Figura 18. Equipamentos ultrassom (a) lavadora convencional e (b) sonda ultrassônica de alta potência.

As ondas ultrassônicas foram inicialmente utilizadas pelo homem com a finalidade de auxiliar no tráfego marítimo no início do século XX, mais precisamente no ano de 1917, pelo cientista L. R. Richards. Porém, os processos reacionais empregando a sonoquímica foram somente explorados com maior frequência no fim do século XX, embora tenha sido constatado o emprego desta pelos cientistas Richards e Looms no ano de 1920 (Linares *et al.*, 1988).

Na obtenção de semicondutores, a sonoquímica tem sido bastante difundida ao longo dos anos, principalmente no desenvolvimento de tecnologias e metodologias para acrescentar o rendimento catalítico de alguns processos reacionais. Quanto à obtenção de tungstato de cálcio, GHOREISHI (2017) reporta a fácil obtenção de nanopartículas por sonoquímica usando agentes surfactantes no processo reacional. Os materiais exibiram relativo grau de cristalinidade, confirmando ainda, as propriedades ópticas e vibracional por reflectância difusa e espectroscopia na região do infravermelho.

JANBUA e colaboradores (2015) realizaram a obtenção de microesferas compostas por nanopartículas de tungstato de cálcio empregando a síntese sonoquímica nos tempos de 1, 5, 10 e 30 minutos. A confirmação na obtenção dos materiais se deu pela caracterização estrutural por difração e refinamento Rietveld, vibracional por Raman e infravermelho, óptico por UV-vis usando a reflectância difusa e microscopia eletrônicas de varredura.

NAVEED UL HAQ e colaboradores (2013) apresentam em seu estudo, diferentes morfologias para as nanopartículas de tungstato de cálcio preparadas pelo

método sonoquímica, destacando entre outras informações, a possibilidade do controle da morfologia e tamanho pelo método proposto.

Portanto, diante das inúmeras vantagens associadas ao método sonoquímica, torna-se de interesse o emprego deste na obtenção de tungstatos de cálcio, como também, a obtenção de soluções sólidas compostos basicamente pela substituição de metais em estruturas do tipo *scheelites*.

3. OBJETIVOS

3.1. Geral

Sintetizar por via sonoquímica soluções sólidas de tungstato $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$, (onde, $x = 0; 0,005; 0,01, 0,03$ e $0,05$ mol), assim como estabelecer a influência do método e dopante sobre as propriedades estruturais, vibracionais, ópticas, morfológicas e fotoluminescentes dos materiais.

3.2. Específicos

- Sintetizar tungstato de cálcio sob diferentes tempos de síntese sonoquímica;
- Sintetizar as soluções sólidas do tipo $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$, $x = 0; 0,005; 0,01; 0,03$ e $0,05$ mol, pelo método sonoquímica a temperatura ambiente por 30 min;
- Caracterizar dos tungstatos estruturalmente por difração de raios X (DRX) e refinamento estrutural pelo método Rietveld;
- Realizar o estudo das propriedades vibracionais e ópticas por Raman e na infravermelho por transformada de Fourier (IVFT-NIR) e UV-Vis por refletância difusa, respectivamente;
- Caracterizar morfológicamente os tungstatos por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG);
- Realizar o estudo óptico por fotoluminescência (FL).

4. MATERIAIS E MÉTODO

4.1. Materiais

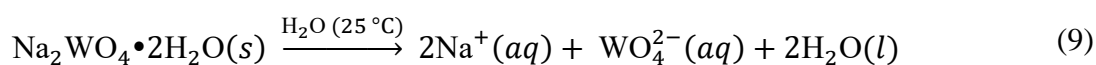
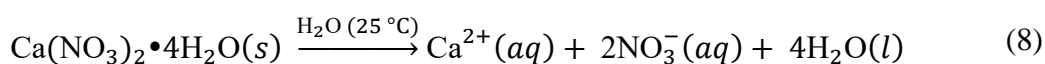
Neste estudo foram utilizados os sais tungstato de sódio dihidratado – $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pureza > 99 %), nitrato de cálcio heptahidratado – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (pureza > 99 %) e nitrato de cobre trihidratado – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (pureza ~ 95 – 105 %), da Sigma-Aldrich (São Paulo).

4.2. Síntese do CaWO_4 Puros e $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($0,005 \leq x/\text{mol} \leq 0,05$)

A síntese dos tungstatos de cálcio puros foi conduzida inicialmente com o intuito de verificar o tempo de síntese sonoquímica na evolução do grau de cristalinidade dos produtos obtidos. Deste modo, adotou-se os tempos de síntese sonoquímica iguais a 1, 10, 20 e 30 minutos, como segue:

- Solução A – em um tubo falcon foram transferidos 50 mL de água destilada e adicionado 1 mmol de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
- Solução B – repetiu-se o procedimento da solução substituído o soluto, sendo 1 mmol de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A solubilização ocorreu mediante o uso de agitação Vortex por 3 min a temperatura ambiente. As reações de solubilização dos sais em meio aquoso estão apresentadas nas Equações 8 e 9.

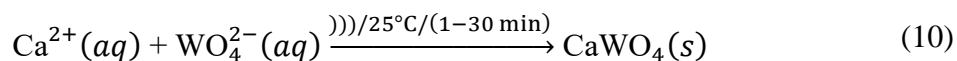


Após a solubilização dos sais, a solução B foi transferida para um béquer (borossilicato, 125 mL de capacidade) e submetida a agitação por ultrassom ())) à temperatura ambiente, em um equipamento ULTRONIQUE (modelo QR1000) de 20 kHz, operando com 99 % da potência (potência máxima de 1000 W) e pulsos de nível 1, para o processo de cavitação.

Paralelamente, a solução A foi adicionada gota-a-gota na solução B. Em seguida, permaneceu durante o período reacional de 1 minuto sob agitação ultrassônica.

Repetiu-se o procedimento para os tempos de 10, 20 e 30 minutos, respectivamente.

O processo químico de formação do CaWO_4 está representado na Equação 10 desconsiderando os íons espectadores.



A suspensão de cor branca obtida após o processo reacional foi centrifugada e lavada diversas vezes com água destilada com a finalidade de eliminar os íons, Na^+ e NO_3^- . Portanto, foram usados cinco ciclos consecutivos de 5 minutos sob velocidade de centrifugação de 5000 rpm. O precipitado obtido foi seco em estufa por 24 horas a temperatura de 65°C .

A Figura 19 resume as etapas desenvolvidas na obtenção dos tungstatos de cálcio puros usando a síntese sonoquímica em diferentes tempos a temperatura ambiente.

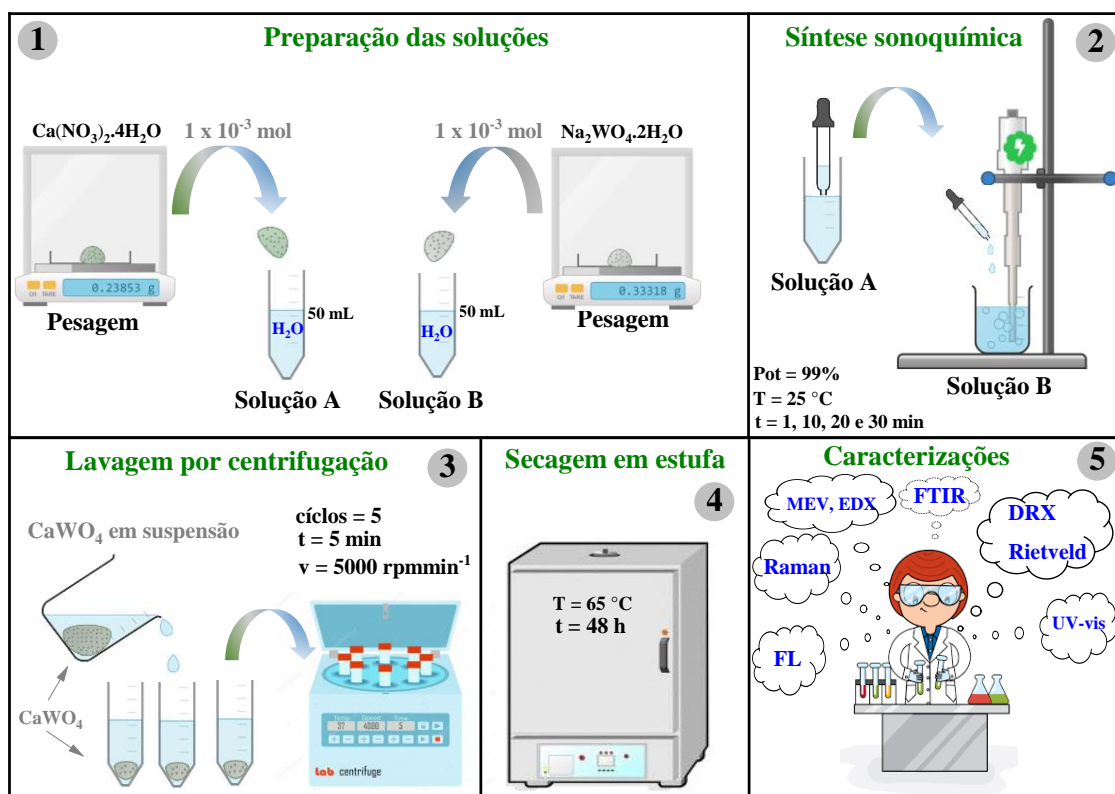


Figura 19. Representação esquemática das etapas adotadas na síntese dos tungstatos de cálcio puros em diferentes tempos de síntese.

Por motivos que serão discutidos na próxima seção, foi adotado o tempo 30 minutos para a obtenção das soluções sólidas $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ à temperatura ambiente.

Dessa maneira, o cálculo das quantidades de íons cálcio substituídas por íons cobre na estrutura tetragonal do tungstato de cálcio, encontram-se listadas na Tabela 3.

Tabela 3. Quantidades em mols de cada reagente usados na obtenção das soluções sólidas $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ empregando a síntese por ultrassom à temperatura ambiente por 30 minutos.

ID	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	10^{-3} mol	10^{-3} mol	10^{-3} mol
x = 0	1	1	-
x = 0,005	1	0,995	0,005
x = 0,01	1	0,990	0,01
x = 0,03	1	0,970	0,03
x = 0,05	1	0,950	0,05

Legenda: ID - identificação.

Partindo das quantidades calculadas para a obtenção de cada uma das soluções sólidas propostas neste estudo, a metodologia consistiu na mesma descrita para a síntese dos tungstatos de cálcio puros (Figura 19). Diferenciando-se, apenas, pelo simples fato de que as massas aferidas dos sais nitrato de cobre e nitrato de cálcio, foram solubilizados juntamente, para obter a solução A.

A representação esquemática apresentada na Figura 20 mostra as etapas adotadas na síntese das soluções sólidas partindo dos seus respectivos sais precursores, sob temperatura ambiente e 30 minutos de agitação ultrassônica. Finalmente, todas amostras foram maceradas e armazenadas em tubos Falcon com capacidade de 15 mL, para posteriores caracterizações.

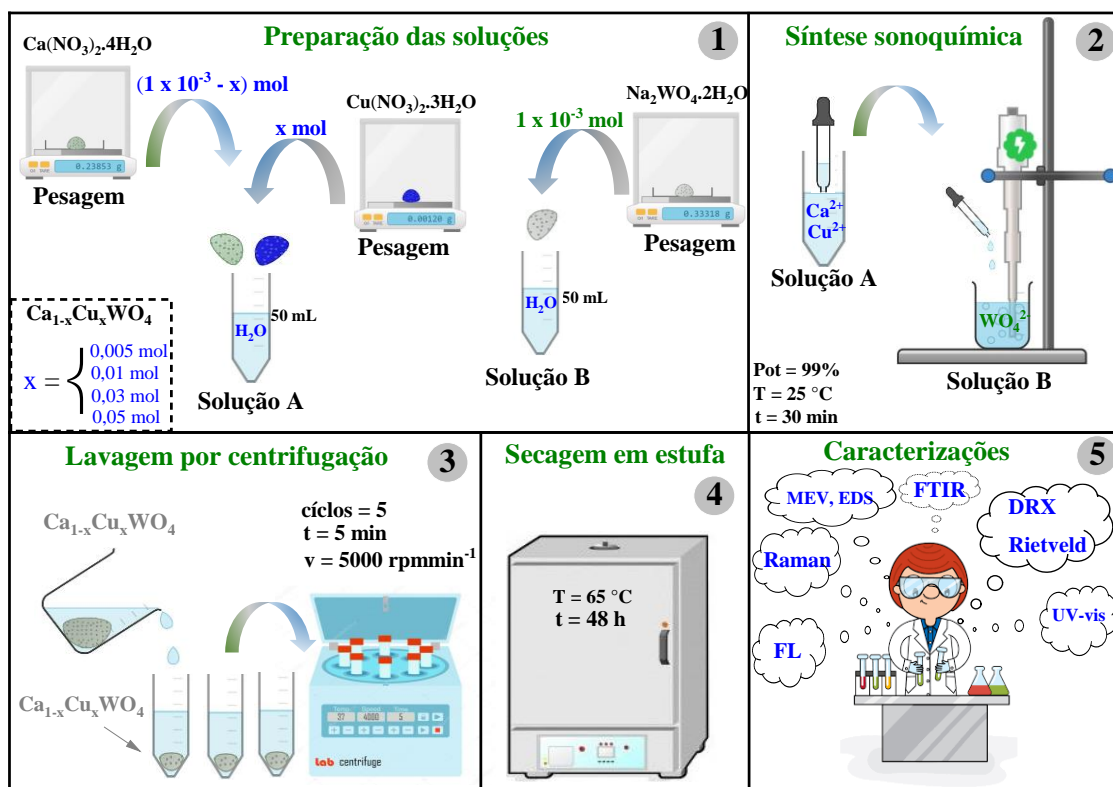


Figura 20. Representação esquemática das etapas adotadas na síntese dos tungstatos das soluções sólidas usando a síntese sonoquímica por 30 minutos a temperatura ambiente.

4.3. Caracterizações

4.3.1. Difração de Raios X e Refinamento Estrutural pelo Método Rietveld

Os tungstatos puros e substituídos foram caracterizados estruturalmente por Difração de Raios X (DRX) usando a metodologia do pó (HOLDER e SCHAAK, 2019). Os materiais foram inicialmente macerados em um almofariz com pistilo para obter partículas finamente homogêneas. Em seguida, as amostras foram acomodadas em porta-amostra de grafite amorfo. Os padrões de difração foram coletados usando um difratômetro Bruker, modelo D2Phaser, do Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Amazonas, Campus Manaus Distrito Industrial (CMDI), operando com radiação do cobre ($\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$), corrente de 15 mA, no intervalo 2θ , entre 10 a 80° , com passe de $0,02^\circ$ e velocidade de 2° min^{-1} .

Na Figura 21(a) e (b) mostra a imagem do difratômetro Bruker, modelo D2Phaser, e o exemplar de um porta-amostra utilizados neste estudo na análise de DRX das amostras



Figura 21. (a) Difratorômetro Bruker, modelo D2Phaser, e (b) porta-amostra para análise de pó.

Para o refinamento estrutural pelo método Rietveld (Young, 1993) dos padrões de difração experimental dos tungstatos foi utilizado o software de domínio público Fullprof versão junho de 2020 (Rodríguez-carvajal *et al.*, 2014). Entre outros, foram refinados os parâmetros de rede (a , b , c , α , β e γ), coordenadas atômicas (x , y e z), fator térmico isotrópico (U_{iso}), fator ocupacional (O_{cc}) e constantes da equação de Caglioti - U , V e W (Carvalho *et al.*, 2021).

No ajuste do perfil dos picos de difração do tungstato de cálcio puro (CaWO_4) e substituídos ($\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$) foi utilizado a função Thompson-Cox-Hastings – TCHZ (FINGER *et al.*, 1994). No ajuste do background, adotou-se o modelo polinomial e interpolação, refinados paralelamente aos demais parâmetros. A qualidade do refinamento foi monitorada mediante o perfil gráfico da linha residual ($Y_{obs} - Y_{cal}$), obtida pela diferença de intensidade dos picos de difração experimentais (Y_{obs}) e intensidade dos picos de difração teórico (Y_{cal}). Como também, mediante os valores dos índices estatísticos para a qualidade do refinamento estrutural denominados parâmetros R (R_p , R_{wp} , R_{exp} , χ^2 e S) de concordância.

4.3.2. Espectroscopia Vibracional Raman

O estudo dos modos vibracionais ativos para as estruturas dos tungstatos de cálcio, puros e soluções sólidas, foi realizado por espectroscopia Raman. Neste caso, usando um microscópio confocal Raman da Bruker, modelo SENTERRA, como mostrado na Figura 22, do Laboratório de Física de Materiais (FISMAT) da Universidade Federal do Piauí, com laser de comprimento de onda em 532 nm (laser verde), os espectros foram coletados

no intervalo de 50 a 1600 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} , 10 co-adições e tempo de integração de 10 s^{-1} .

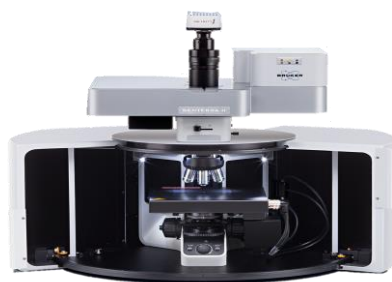


Figura 22. Microscópio Raman da Bruker, modelo SENTERRA, com linhas de laser de excitação em 532 e 785 nm.

4.3.3. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho Próximo - NIR

Os espectros na região do infravermelho próximo por transformada de Fourier (IVFT-NIR) foram coletados utilizando um espectrômetro Bruker, modelo VERTEX 70V, em módulo de Refletância Total Atenuada, do inglês *Attenuated Total Reflection* (ATR), do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC) mostrado na Figura 23. Na aquisição dos dados, uma pequena quantidade de cada amostra foi acomodada um acessório de platina, especificamente sobre um cristal único de diamante, e coletado espectros com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} em módulo de transmitância sob vácuo no intervalo espectral entre 120 a 4000 cm^{-1} .



Figura 23. Espectrômetro FTIR-NIR da Bruker, modelo VERTEX 70v.

4.3.4. UV-Vis por Refletância Difusa

Os valores de *band gap* dos tungstatos de cálcio puro e substituídos com íons cobre foram obtidos por espectroscopia UV-Vis, usando esfera integradora como módulo de refletância difusa para amostras em estado sólido.

Os espectros foram coletados usando um espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV-1800 (Figura 23), acomodando uma pequena quantidade de amostra em uma célula de alumínio com lente de quartzo. O sulfato de bário (BaSO_4 , Sigma-Aldrich, pureza $> 99,9\%$) foi utilizado como padrão de refletância para coleta do branco. A região espectral de interesse limitou-se a 200 a 900 nm, usando para cada amostra, varreduras com velocidade de 5 nm s^{-1} .



Figura 24. Espectrômetro UV-Vis da Shimadzu, modelo UV-2600i.

4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura sob Emissão de Campo (MEV-FEG)

Para fins de conhecer a morfologia e composição semiquantitativa elementar (Ca, Cu, W e O) dos tungstatos, as amostras foram analisadas em um microscópio da FEI Company, modelo Quanta FEG 250 (Figura 25), do Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) da Universidade Federal do Piauí. Na aquisição das micrografias foi usada tensão de aceleração de 200 a 30000 V, corrente do feixe $> 100 \text{ nA}$, com resolução de 1,6 nm a 3 kV em baixo vácuo e magnificação entre 12 e 1.000.000 \times . Todas as imagens foram capturadas usando o detector de elétrons secundários, bem como para coleta das informações semiquantitativas por energia dispersiva de raios X (EDX).



Figura 25. Microscópio Eletrônico de Varredura da FEI Company, modelo Quanta FEG 250, acoplado detector de por energia dispersiva de raios X (EDX).

No preparo das amostras, uma pequena quantidade de todas as amostras foi dispersada em 3 mL de acetona com auxílio de agitação ultrassônica por 10 minutos, em seguida gotejadas sobre o substrato de alumínio e seco em estufa a 60 °C por 10 minutos.

4.3.6. Espectroscopia de Fotoluminescência (EFL)

As informações extraídas dos espectros de fotoluminescência possibilitam um conjunto de informações acerca do grau de organização estrutural a curto e longo alcance na rede cristalina, destacando-se, os efeitos dos decaimentos radioativos ou não, após a absorção de fótons de energia pelos semicondutores.

Os espectros de fotoluminescência foram coletados utilizando um monocromador Monospec 27 da Thermal Jarrel Ash, acoplado a uma fotomultiplicadora modelo R446 da Hamamatsu Photonics do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmicas (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). As amostras foram excitadas utilizando um laser com comprimento de onda de emissão em 415 nm da Coherent Innova 90 K, com 500 mW de potência máxima (*output*), otimizada para 40 mW após passar por um *chopper* óptico.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Difração de Raios X e Refinamento Estrutural pelo Método Rietveld

A difração de raios X (DRX) é uma das técnicas mais apropriadas e importante para determinação e elucidação de estruturas cristalinas, principalmente quando as amostras a serem analisadas encontram-se na forma de pó. Além disso, a composição de fase, grau de cristalinidade, informações inerentes aos parâmetros de rede e transição de fases são amplamente possíveis de serem estudadas usando a DRX (HOLDER e SCHAACK, 2019).

Na Figura 26 estão apresentados os padrões de difração coletados para as amostras de tungstato de cálcio sintetizados nos tempos de 1, 10, 20 e 30 minutos usando a síntese sonoquímica à temperatura ambiente.

A indexação dos padrões de difração apresentados na Figura 25 para todas as mostras, resultou na confirmação da obtenção do tungstato de cálcio puro (Alencara *et al.*, 2018).

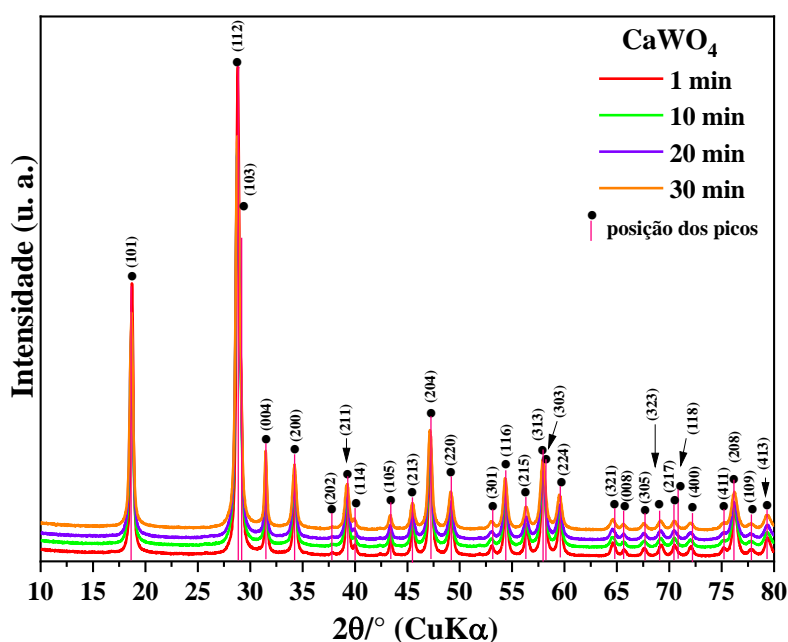


Figura 26. Padrão de difração do CaWO₄ sintetizados sob diferentes tempos de síntese sonoquímica a temperatura ambiente.

Todos os planos cristalográficos no intervalo 2θ entre 10 e 80° estão corroborando aos característicos da estrutura tetragonal ($I4_1/a$), esperado para compostos pertencentes a classe dos minerais *scheelites* (Wang *et al.*, 2020). Além disso, estão em concordância

com as informações cristalográficas contidas no cartão ICSD n° 18135 (Burbank, 1965) para o CaWO₄.

O perfil dos picos e a intensidade deles nos padrões de difração dos materiais sintetizados implicam afirmar da considerável periodicidade do arranjo estrutural a curto e longo alcance, mesmo para a amostra sintetizada com 1 min de agitação ultrassônica. Contudo, variações na intensidade dos picos de difração, sugerem presença de distorções e variações no tamanho de cristalito, principalmente associados aos planos cristalográficos (101), (112) e (204), nos ângulos $2\theta = 18,70^\circ$, $28,71^\circ$ e $47,20^\circ$, respectivamente.

A análise detalhada dos dados cristalográficos foi realizada mediante o refinamento estrutural, aplicando o método Rietveld (Nobre *et al.*, 2019c). Este referido método consiste basicamente em computar as informações cristalográficas utilizando o padrão de difração experimental (Y_{obs}) bem como as informações cristalográficas teóricas (Y_{cal}) para uma determinada estrutura de interesse. O refinamento dos dados é realizado usando função de ajuste de intensidade e perfil dos picos de difração que será estatisticamente validada pelo método dos mínimos quadrados (Nobre *et al.*, 2020). A qualidade dos parâmetros refinados pelo método Rietveld são checados pelos indicadores R (R_p , R_{wp} , R_{exp} , χ^2 e S), como também, pelo perfil da linha residual ($Y_{obs} - Y_{cal}$), obtida pela diferença entre o perfil gráfico do padrão experimental pelo perfil teórico (Toby, 2006).

As contribuições instrumentais foram corrigidas usando o método do padrão interno, realizando inicialmente, a aquisição do padrão de difração do hexaboreto de lantânio – LaB₆ (Sigma-Aldrich, pureza > 99,9 %), como também, seu refinamento estrutural. Em seguida, foi selecionado a função *Full Width at Half Maximum* (FWHM), como apresentada na Equação 11, inserido o arquivo *Instrumental Resolution Function* (.IRF) obtido após o refinamento do LaB₆. Por fim, refinou-se o padrão de difração experimental de cada uma das amostras de CaWO₄ sintetizadas subtraindo automaticamente as contribuições instrumentais.

$$FWHM = \sqrt{U\text{tg}^2\theta + V\text{tg}\theta + W} \quad (11)$$

onde, U , V e W , são parâmetros da equação de Caglioti, adotada no ajuste da largura à meia altura dos picos de difração.

Na Figura 27, estão dispostos graficamente os resultados obtidos para o refinamento estrutural usando o método Rietveld para as amostras de CaWO_4 sintetizadas em diferentes tempos de síntese a temperatura ambiente.

Baseado nos resultados gráficos é perceptível notar que houve uma boa correlação entre a posição, perfil e intensidade dos picos de difração experimental com os dados teoricamente calculados. Além disso, é importante ressaltar que houve a ocorrência de algumas flutuações na linha residual no intervalo 2θ entre 10 e 35° , devido ao efeito de orientação preferencial dos planos contidos no referido intervalo (Rao *et al.*, 2019).

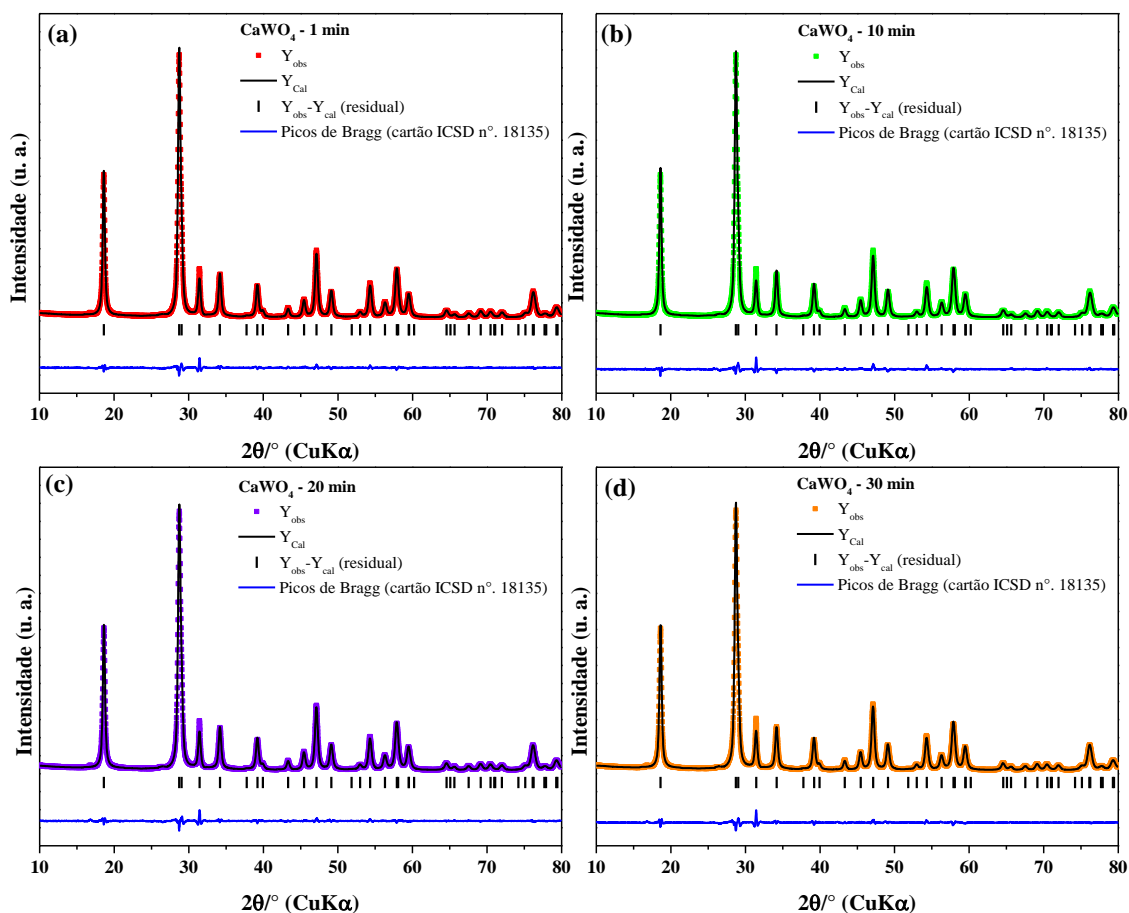


Figura 27. Resultados gráficos do refinamento estrutural pelo método Rietveld para o CaWO_4 sintetizados nos tempos de (a) 1 min, (b) 10 min, (c) 20 min e (d) 30 min de síntese sonoquímica.

A ausência de picos de difração pertinentes a fases secundárias ou resquícios de reagentes, foi confirmado pelo ajuste dos picos de difração contidos nos padrões de difração refinados para as amostras obtidas. Assim, pode-se inferir sobre o elevado grau de pureza para as amostras sintetizadas, resultado da equivalência estequiométrica

aplicada na obtenção do CaWO₄, partindo do nitrato de cálcio e tungstato de sódio em meio aquoso.

Os resultados complementares, referentes às coordenadas atômicas, sítio Wyckoff, fator térmico isotrópico e fator ocupacional, obtidos pelo refinamento estrutural pelo método Rietveld são mostrados na Tabela 4 e 5.

Tabela 4. Parâmetros de rede (a, b, c e V) e parâmetros estatísticos (χ^2 e S), obtidos para o refinamento estrutural dos tungstatos de cálcio puro.

Amostra	Parâmetros de rede			χ^2	S
	a/Å ³	c/Å	V/Å ³		
ICSD n°. 18135	5,2425(5)	11,3715(50)	312,53	-	-
1 min	5,246(3)	11,380(9)	313,246(1)	3,026	1,73
10 min	5,246(2)	11,380(6)	313,234(6)	3,606	1,89
20 min	5,246(6)	11,382(5)	313,324(7)	3,199	1,78
30 min	5,247(1)	11,383(9)	313,419(6)	3,332	1,82

Legenda: V = volume de célula unitária; χ^2 = qui-quadrado; S = *goodness-of-fit*.

Como esperado, a síntese por agitação ultrassônica em diferentes tempos a temperatura ambiente conduziu à formação de materiais com características específicas a cada tempo reacional adotado (Nobre *et al.*, 2019). Nota-se claramente que houve uma variação significativa para a posição atômica dos átomos de oxigênio na estrutura cristalina, associado às distorções das ligações Ca-O e W-O, nos clusters [CaO₈] e [WO₄], respectivamente (Alencara *et al.*, 2018). Este fato se deve ao processo de cavitação acústica, característico de formação e propagação de bolhas com elevado teor energético, o qual possibilita a formação de materiais em escala manométrica com considerável densidade de defeitos cristalinos (Mahdavi e Ashraf, 2017).

Os valores positivos para o fator térmico isotrópico indicam a formação de materiais com considerável grau de organização espacial, em que as suas propriedades tendem a ser semelhantes ao longo de todas as direções do arranjo cristalino (Botelho *et al.*, 2016).

Tabela 5. Valores de coordenadas atômicas (x, y e z) fator térmico isotrópico (U_{iso}) e fator ocupacional (O_{cc}) para os tungstatos de cálcio puro sintetizados e contidos no cartão ICSD n°. 13185.

Amostra	Átomo	Wyckoff	Coordenadas atômicas			U_{iso}	O_{cc}
			x	y	z		
Cartão ICSD n°. 13185	Ca	4b	0	0,25	0,625	-	-
	W	4a	0	0,25	0,125	-	-
	O	16f	0,1497(19)	0,0093(19)	0,2097(9)	-	-
1 min	Ca	4b	0	0,25	0,625	0,50916	0,25849
	W	4a	0	0,25	0,125	0,40241	0,24948
	O	16f	0,1572(4)	0,0036(3)	0,2059(8)	0,75492	1,04766
10 min	Ca	4b	0	0,25000	0,62500	0,65640	0,27421
	W	4a	0	0,25000	0,12500	0,68341	0,27185
	O	16f	0,1555(3)	0,0037(1)	0,2058(2)	0,37698	1,11717
20 min	Ca	4b	0	0,25000	0,62500	0,53666	0,26145
	W	4a	0	0,25000	0,12500	0,16177	0,25563
	O	16f	0,1573(9)	0,0042(4)	0,2078(2)	1,31568	1,04593
30 min	Ca	4b	0	0,25000	0,62500	0,60237	0,37834
	W	4a	0	0,25000	0,12500	0,53002	0,37181
	O	16f	0,1563(3)	0,0025(6)	0,2041(5)	0,37877	1,49060

Analisando os valores referentes aos parâmetros R de qualidade foi possível confirmar o valor do *goodness-of-fit* (S), também chamado de *Gof*, menor que 2. Sugerindo, portanto, que o ajuste realizado, encontra-se em concordância entre os dados experimentais e os teoricamente calculados (VERMA e SHARMA, 2019). Em adição, os valores de R_{wp} também confirmam essa afirmação, uma vez que para todas as amostras refinadas, obteve-se $R_{wp} < 10$, indicando que o refinamento realizado é confiável para os dados experimentais. Vale lembrar que os valores de S não são obtidos diretamente pelo arquivo output gerado ao final de cada ciclo de refinamento pelo software Fullprof, este valor foi obtido pela relação $S = \sqrt{\chi^2}$ (Toby, 2006).

O tamanho de cristalito (D_{hkl}), o qual compreende a menor unidade em termos de estrutura cristalina para um dado semicondutores é geralmente estudado utilizando a fórmula de Debye-Scherrer (Mustapha *et al.*, 2019), como apresentada na Equação 12:

$$D_{hkl} = \frac{\lambda k}{B_{Tot} \cos \theta_{hkl}} \quad (12)$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação usada no difratômetro ($\text{CuK}\alpha_1 = 0,15406 \text{ nm}$) em que foram coletados os padrões de difração e k é a constante associada com a forma das partículas. Geralmente, adota-se $k = 0,9$, ou seja, formato esférico. B_{Tot} é a largura a meia altura dos picos (FWHM) de difração corrigidos pelo método do padrão interno, já discutido em parágrafos anteriores e θ é o ângulo de difração característico de cada pico de difração presente no padrão de DRX.

Por outro lado, a contribuição da microdeformação - ε (MOTE *et al.*, 2012; MUSTAPHA *et al.*, 2019), calculada pela Equação 13, proporciona o estudo sobre os efeitos das imperfeições no cristal e distorções ocorridas durante o processo de síntese dos materiais.

$$\varepsilon = \frac{\beta_{Tot}}{4\text{tg}\theta} \quad (13)$$

onde, $\text{tg}\theta$ é o valor da tangente para cada ângulo θ associado aos picos presentes no padrão de difração. Combinando as Equações 12 e 13, resulta na expressão matemática apresentada na Equação 14, também denominada de Equação de Williamson-Hall (BINDU e THOMAS, 2014; MUSTAPHA *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 1998).

$$\beta_{Tot}\cos\theta = \frac{k\lambda}{D_{hkl}} + 4\varepsilon \times \text{sen}\theta \quad (14)$$

Portanto, ao plotar $\beta_{Tot}\cos\theta$ em função de $4\varepsilon \times \text{sen}\theta$ ou $4\text{sen}\theta$, podemos facilmente obter os valores da microdeformação e do tamanho médio de cristalito pelos valores que compõem a equação da reta que melhor ajusta os dados experimentais.

Outro parâmetro de grande importância para o estudo das propriedades estruturais dos semicondutores é a densidade deslocamento (δ), tido como o comprimento das linhas deslocadas por unidade de volume de célula unitária (BINDU e THOMAS, 2014). Neste caso, associada aos feitos estruturais diversos, principalmente as contribuições da microdeformação e do tamanho de cristalito (Mustapha *et al.*, 2019). Assim, a densidade de deslocamento para cada amostra sintetizada pode ser facilmente calculada pela Equação 15.

$$\delta = \frac{1}{D_{hkl}^2} \quad (15)$$

Na Figura 28(a)-(d) estão apresentados graficamente o plot de Williamson-Hall, como também, a correlação do tamanho de cristalito com a microdeformação, parâmetros

de rede $a = b$ e c , volume de célula unitária (V) vs deslocamento químico para os diferentes tempos de síntese adotados.

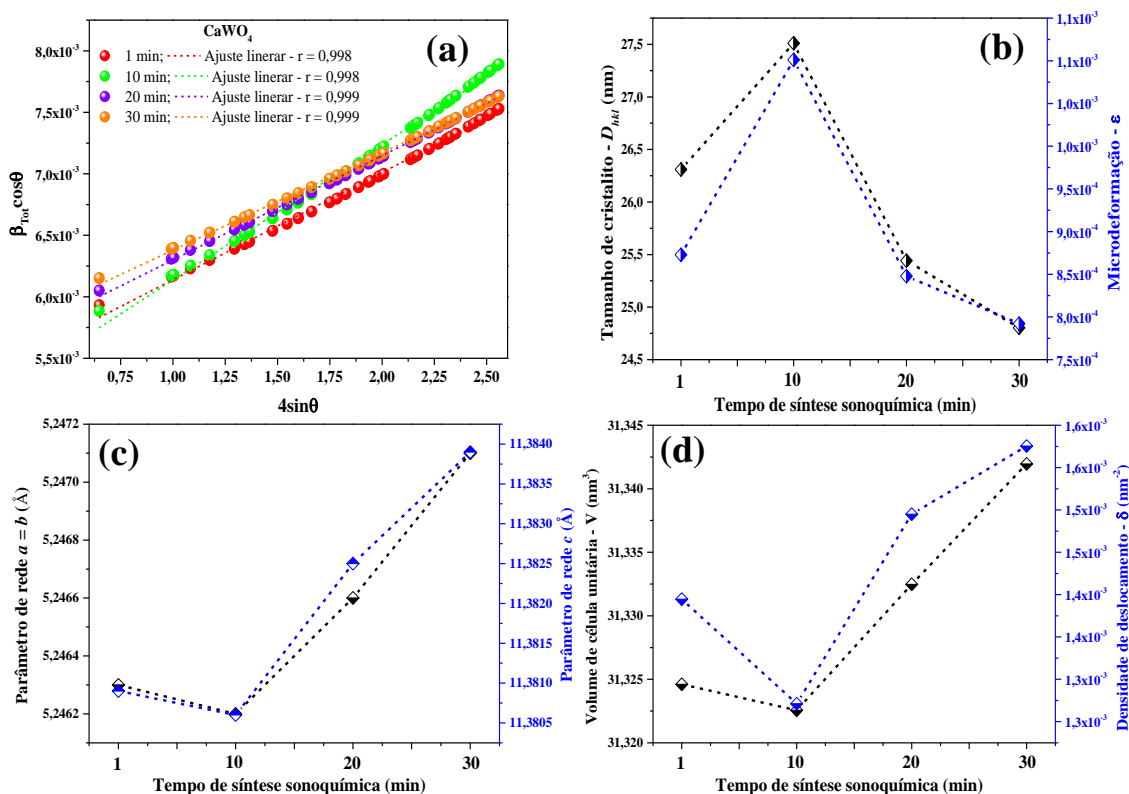


Figura 28. (a) Plot de Williamson-Hall, (b) correlação do tamanho de cristalito e microdeformação, (c) correlação dos parâmetros de rede e (d) volume de célula unitária pela densidade de deslocamento para o CaWO_4 .

Mediante o ajuste linear dos dados pertinentes ao plot $\beta_{\text{Tot}} \cos \theta$ em função de $4 \sin \theta$, como dispostos na Figura 28(a), foram obtidos os valores correspondentes ao coeficiente angular, o qual é equivalente a microdeformação. Assim, os valores foram $8,72(7) \times 10^{-4}$, $11,0(3) \times 10^{-4}$, $8,47 \times 10^{-4}$ e $7,92(2) \times 10^{-4}$, associados aos tempos de síntese sonoquímica 1, 10, 20 e 30 min, respectivamente. Enquanto seus respectivos tamanhos de cristalitos foram: 26,3(1), 26,5(1), 25,4 e 24,8(1) nm.

Baseado no gráfico apresentado na Figura 28(b), fica claro que houve a dependência da microdeformação com o tamanho de cristalito. Pois, a diminuição ou acréscimo do tamanho de cristalito, implicou na mesma tendência para a microdeformação. Estes resultados sugerem que ao aumento do tempo de síntese pelo método ultrassônico, impediu o efeito de agregação não orientada, comum em materiais obtidos por precipitação química, na composição do *bulk*. Assim, a diminuição do efeito

de agregação ou coalescência, conduz a formação de menor tamanho de cristalito sob menor efeito de deformação ao longo dos eixos de coordenadas.

No estudo realizado por MAHDAVI e colaboradores (2017) ficou evidente a dependência do tamanho de cristalito para nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) sintetizados pelo método sonoquímica. Neste, o acréscimo do tempo de síntese de 0 para 20 minutos, resultou no decréscimo de 24 nm para valores próximos de 18 nm.

As informações graficamente apresentadas na Figura 28(c), possibilitam afirmar que o efeito do tempo de síntese implicou na diminuição dos parâmetros de rede a , b e c , para a célula unitária tetragonal do CaWO_4 para o tempo de 10 minutos, ao comparado com 1 minuto. Contudo, posterior ao tempo de 10 minutos, nota-se que houve um aumento linear e crescente destes parâmetros para os tempos de 20 e 30 minutos. Analisando o perfil gráfico como um todo, nota-se que o decréscimo ou acréscimo dos parâmetros de rede $a = b$, implicou na mesma tendência para c , fato que corrobora aos valores de fator térmico isotrópico. Sobretudo, estes valores de parâmetros de rede encontram-se muito próximos dos reportados na literatura para o CaWO_4 (Santiago *et al.*, 2019).

Analisando os resultados publicados por JANBUA e colaboradores (2015b) quanto aos parâmetros de rede para microesferas e nanoesferas de CaWO_4 sintetizadas pelo método sonoquímica nos tempos de 1, 5, 15 e 30 minutos, nota-se que houve um perfil semelhante ao relatado neste estudo, para o intervalo de tempo entre 1 e 15 minutos.

Como pode ser visto na Figura 28(d), a densidade de deslocamento e volume de célula unitária também sofreram variações para os diferentes tempos de síntese estudados. Portanto, o decréscimo do volume de célula unitária no intervalo de 1 para 10 minutos, tendência semelhante ao observado para os parâmetros de rede, foi confirmada mediante os resultados gráficos contidos na Figura 28(d). Baseado nestes resultados, é sugerido que o efeito ultrassônico no referido intervalo implica na cristalização da amostra sob o efeito de Ostwald ripening, conseqüentemente, maior organização espacial dos átomos, ocasionando a diminuição do volume de célula unitária. Além disso, o perfil gráfico para a densidade de deslocamento, comportou-se de forma análoga, alcançando os maiores valores no tempo de 30 minutos de síntese.

Como discutido nos parágrafos anteriores, o tempo de síntese ultrassônico na preparação do CaWO_4 proporcionou diferenças nas posições atômicas,

consequentemente, valores de parâmetros de rede, devido ao efeito de cristalização pela radiação ultrassônica o qual foram perceptíveis em todas as análises realizadas até o momento. Partindo dos dados obtidos pelo refinamento estrutural, modelou-se a célula unitária utilizando o programa de domínio público VESTA, versão 3.5.7, para Windows, introduzindo o arquivo com extensão .cif, gerado após a conclusão do refinamento estrutural com o software Fullprof. Projetou-se, também, os mapas de Fourier para cada uma das amostras usando o programa *Gfourier*, contido no pacote de software Fullprof, como disponível para visualização na Figura 29(a, l). Além disso, o tamanho das ligações Ca-O₁ e Ca-O₂, de dois diferentes clusters, como também, o tamanho de ligação W-O, foram mensurados, visando identificar informações que suportem as discussões apresentadas até o momento.

A célula unitária tetragonal do CaWO₄ apresentada na Figura 29, possui grupo espacial $I4_1/a$ e grupo pontual C_{4h}^6 , com quatro fórmulas por célula unitária ($Z = 4$). Assim, existem dois diferentes sítios para os clusters tetraédrico para os átomos de tungstênio, como também, dois diferentes clusters deltaédricos para os átomos de cálcio. Contudo, somente um comprimento de ligação é observado para as ligações dos clusters tetraédrico do tungstênio, enquanto para o cálcio, dois diferentes tamanhos de ligações (Ca-O₁ e Ca-O₂) são identificados.

Os valores de comprimento de ligação tanto para os clusters [CaO₈] quanto [WO₄] como pode ser visto na Figura 29, revelam que ocorreram variações destes valores sob diferentes tempos de síntese. Fato que pode ser correlacionado às distorções, defeitos cristalinos e possíveis vacâncias de átomos de oxigênio (Chai *et al.*, 2018). Essas informações corroboram as informações apresentadas nos mapas de densidade eletrônica, obtido para cada amostra, em que foi perceptível notar a diferença nos níveis eletrônicos em três principais regiões da célula unitária, como destacadas sob os números 1, 2 e 3, nas Figuras 29(c, f, i, l).

Embora todas as amostras sintetizadas tenham resultado em considerável grau cristalino e pureza, para todos os tempos de síntese, optou-se por dar procedimento na obtenção das soluções sólidas atribuindo o tempo reacional de 30 minutos. Considerando como fator decisivo, o menor tamanho de partícula e menor contribuição da microdeformação obtidos para a amostra CaWO₄-30 min.

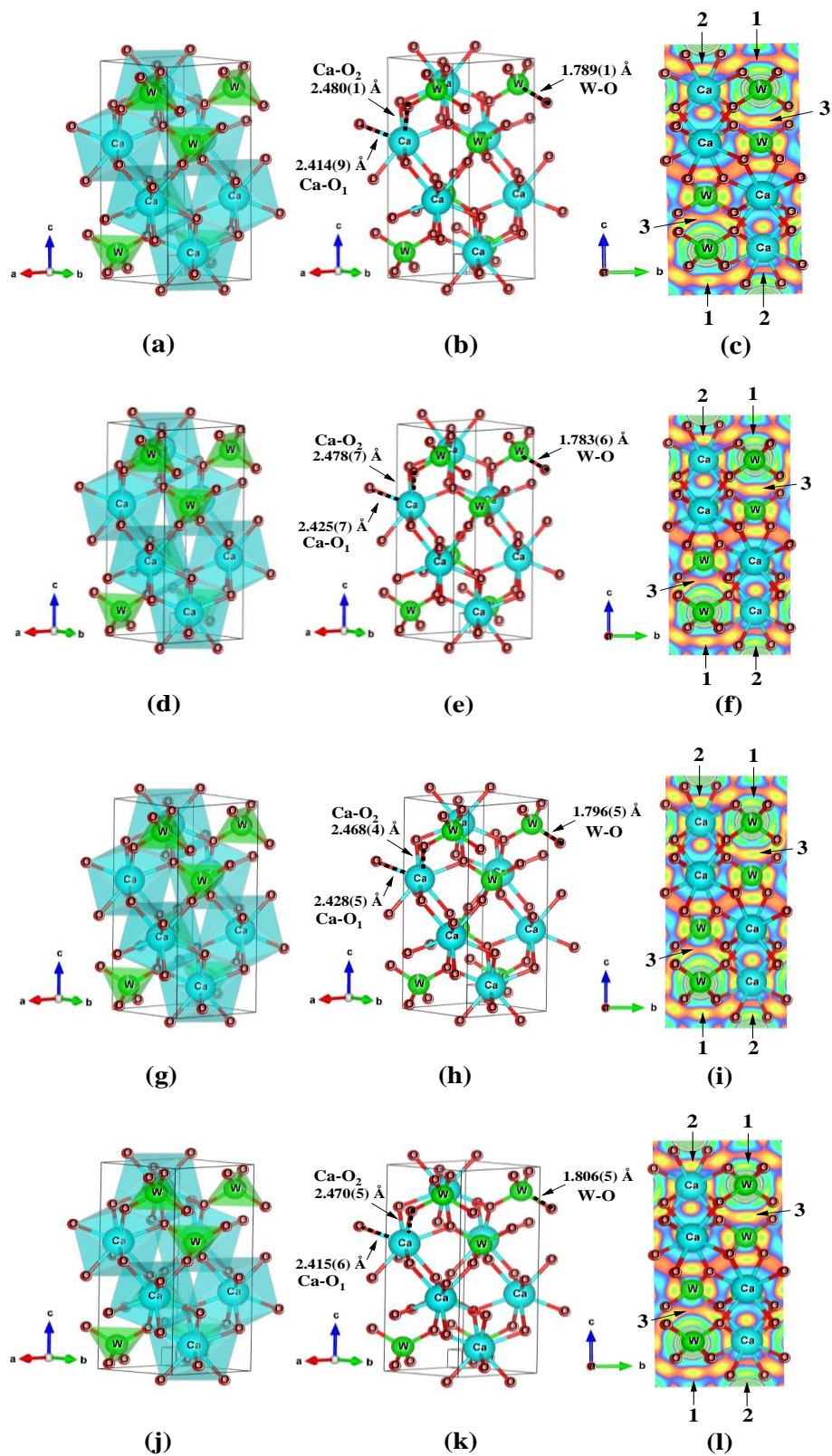


Figura 29. Representação esquemática da (a), (d), (g) e (j) célula unitária com clusters, (b), (e), (h) e (k) célula unitária com comprimento das ligações Ca-O₁, Ca-O₂ e W-O e (c), (f), (i) e (l) mapa de densidade eletrônica.

A Figura 30 mostra os padrões de difração coletados para o tungstato de cálcio puro ($x = 0$) e soluções sólidas $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$, $x = 0,005, 0,01, 0,03$ e $0,05$ mol de Cu^{2+} , sintetizadas pelo método sonoquímica, no intervalo 2θ entre 10 e 80° .

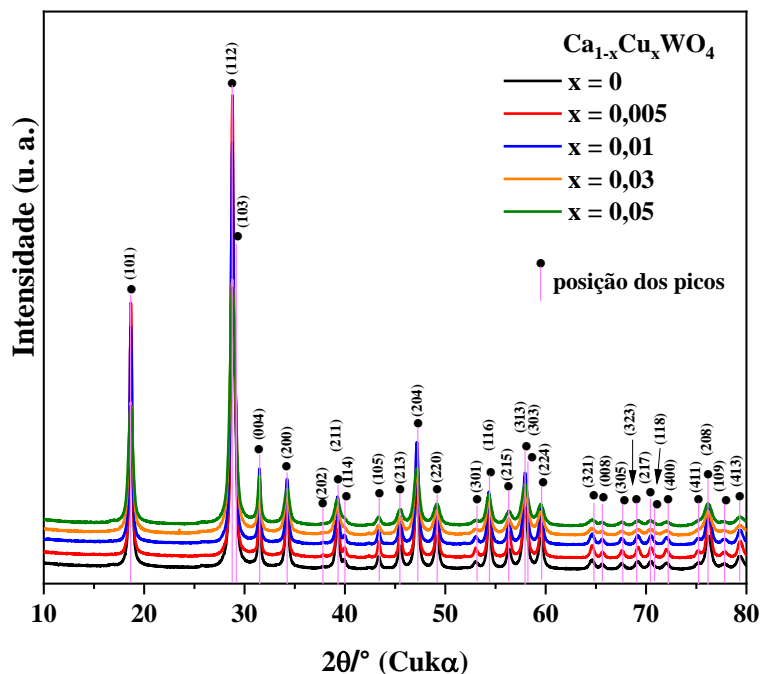


Figura 30. Padrões de difração da amostra de tungstato de cálcio puro ($x=0$) e soluções sólidas ($x = 0,005; 0,01; 0,03$ e $0,05$ mol).

A indexação dos padrões de difração das soluções sólidas é coincidente com a estrutura tetragonal do tungstato de cálcio de grupo espacial $I4_1/a$ e grupo pontual C_{4h}^6 para todos os materiais sintetizados (Vieira *et al.*, 2013). Todos os picos de difração indexados foram coincidentes com os dados do cartão ICSD n° 18135 e literaturas consultadas (ALMEIDA *et al.*, 2014; SINGH *et al.*, 2017).

O perfil e a intensidade dos picos de difração mostrado na Figura 30 sugerem a obtenção de estruturas com elevado grau de cristalinidade e organização a longo e curto alcance (Ciacio *et al.*, 2004). Além disso, não houve o surgimento de picos de difração que possam estar relacionados com a presença de mistura de fases ou resquícios de reagentes precursores da síntese.

A ausência de picos associados a fases secundárias no intervalo 2θ entre 10 e 80° , indicam a inserção dos íons Cu^{2+} na estrutura do tungstato de cálcio, sem que houvesse o comprometimento da estrutura cristalina nas quantidades de $x = 0,005; 0,01; 0,03$ e $0,05$ mol de Cu^{2+} . No entanto, houve variações significativas na intensidade e largura dos

picos de difração, principalmente para os planos cristalográficos indexados no intervalo 2θ entre 20 e 40° .

A Figura 31(a) e (b) corresponde a ampliação dos planos (101) e (112) normalizados para efeito de comparação. Estes dois planos são os mais intensos no intervalo 2θ entre 10 e 80° , tanto para o tungstato de cálcio puro ($x = 0$), quanto para as soluções sólidas, $x = 0,005, 0,01, 0,03$ e $0,05$ mol.

As mudanças ocorridas na intensidade e largura dos picos de difração referentes aos planos (101) e (112) mostrados na Figura 31(a) e (b), sugerem que a substituição proposta para os átomos de cálcio por cobre ocorreu para todas as quantidades. O tamanho de raio atômico e o efeito Jahn-Teller, característicos em compostos de cobre, são os principais fatores associados com a distorção da estrutura tetragonal (YADAV e SINHA, 2019). Implicando, também, em diferenças notadas quanto ao tamanho de cristalito, parâmetros de rede e microdeformação desses materiais.

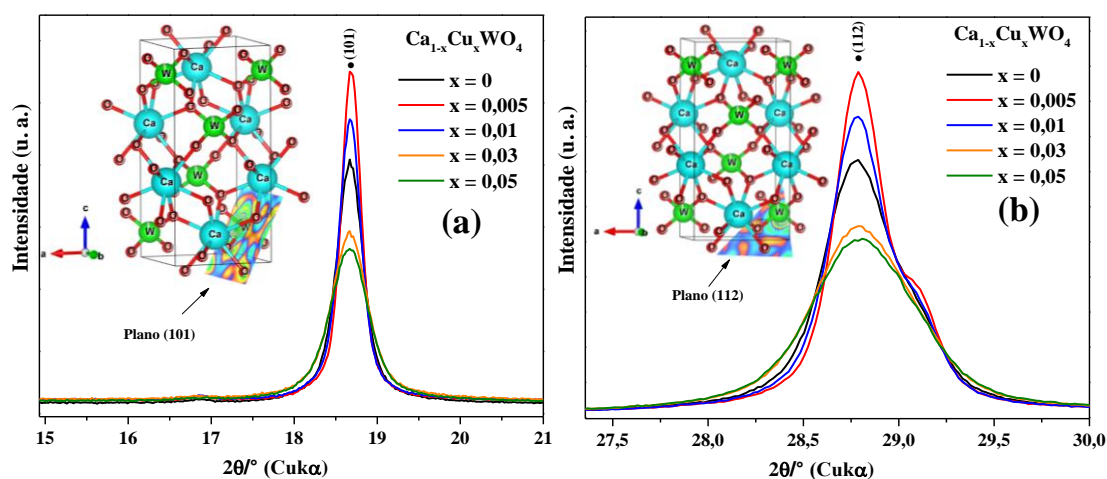


Figura 31. Ampliação dos (a) (101) e (b) (112) dos padrões de difração do tungstato de cálcio puro e substituídos.

Assim como adotado para o tungstato de cálcio puro, sintetizados em diferentes tempos de síntese, o estudo detalhado das estruturas obtidas para as soluções sólidas, foi realizado usando o refinamento estrutural pelo método Rietveld. Na Figura 32(a) a (e), estão apresentados os gráficos referentes ao refinamento Rietveld para o tungstato de cálcio puro ($x = 0$) e soluções sólidas $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$. Como também, na Figura 32(f), está mostrado a correlação para o tamanho de cristalito e microdeformação, obtidos pelo modelo de Williamson-Hall.

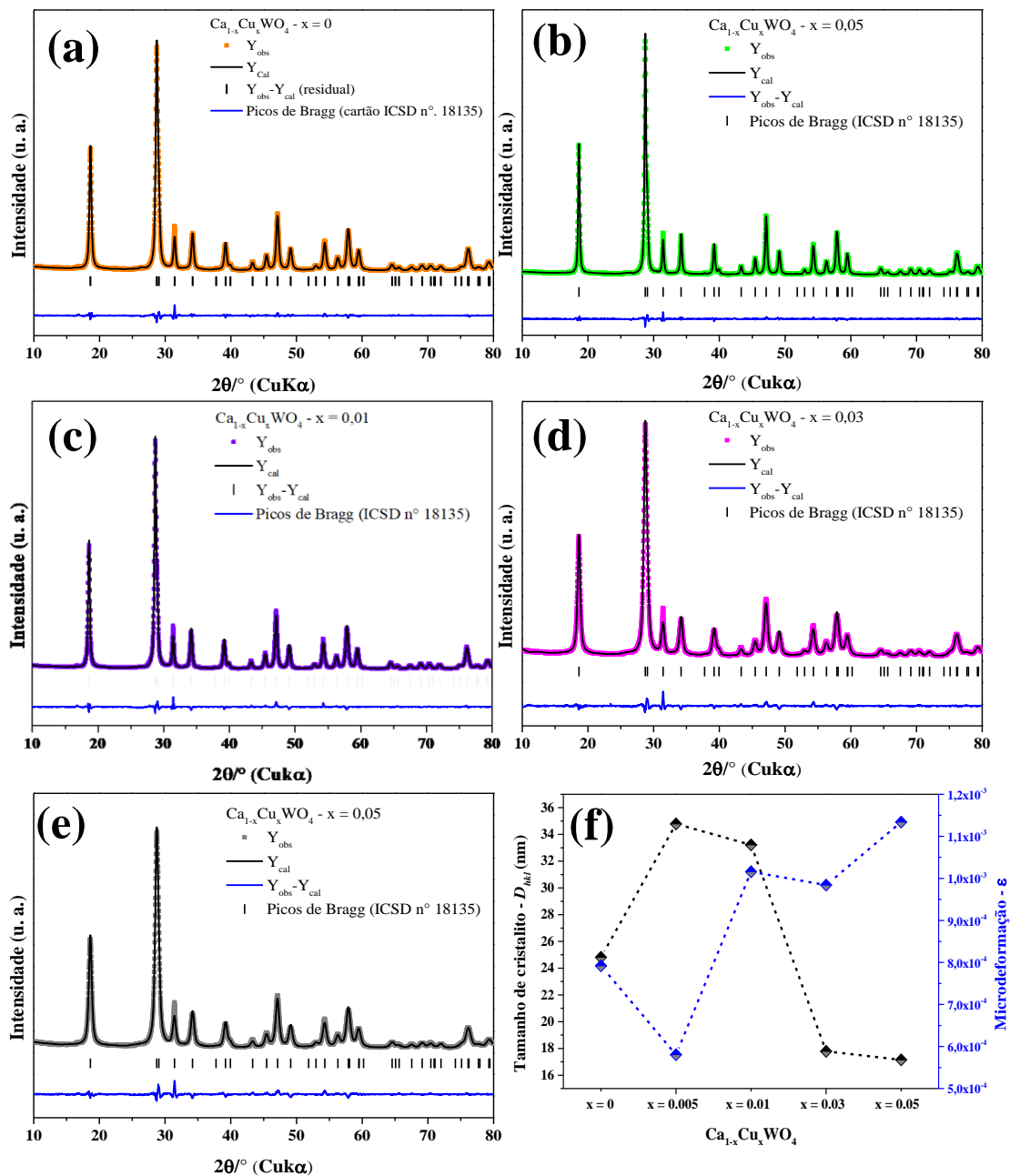


Figura 32. Refinamento Rietveld para o (a) tungstato de cálcio puro e soluções sólidas (b) a (e), e (f) comparação do volume de célula unitária com tamanho médio de cristalito.

Analisando o perfil gráfico do resultado do refinamento Rietveld mostrado na Figura 32(a) a (e), fica claro que a computação dos dados apresentados neste estudo, resultou concordância entre os dados experimentais e teóricos. Para todos os padrões refinados, o valor dos parâmetros estatísticos como disponíveis na Tabela 06, foram considerados confiáveis, e corroboram ao mínimo de resíduo notado na linha $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{cal}}$, ou seja, linha residual. Além disso, é possível inferir sobre a pureza destes materiais, uma vez que não foram identificados picos adicionais que venham a sugerir a presença de

impurezas, fases secundárias ou resquícios de materiais precursores. Logo, para todos os efeitos, confirma-se que ocorreu a substituição ou dopagem das estruturas sem que houvesse o rompimento da estrutura tetragonal do tungstato de cálcio.

O perfil exibido para a microdeformação e o tamanho de cristalito em função do acréscimo de íons cobre na estrutura do tungstato de cálcio (Figura 32), foi completamente diferente ao observado para o estudo do tungstato de cálcio em função do tempo de síntese sonoquímica. Contudo, semelhante aos perfis reportados por BARBOSA e colaboradores (2017) na obtenção de soluções sólidas do CaWO_4 com terras raras.

Na Tabela 6 estão dispostos os resultados de parâmetros de rede, volume de célula unitária obtidos pelo refinamento estrutural usando o método Rietveld, como também, tamanho de partícula calculado pelo método de Williamson-Hall. Valores de referência também foram inseridos para fins de comparação com os resultados obtidos neste estudo.

Tabela 6. Parâmetros de rede, volume de célula unitária, temperatura de síntese, tempo e tamanho médio do cristalito (método Williamson-Hall) para o tungstato de cálcio puro ($x=0$) e soluções sólidas ($x = 0,005; 0,01, 0,03$ e $0,05$ mol).

$\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$	T (°C)	t (min)	Parâmetros de rede (Å)		V (Å ³)	\bar{D}_{hkl} (nm)
			$a = b$	c		
$x = 0$	25	30	5,247(1)	11,383(9)	313,42(1)	24,816(7)
$x = 0,005$	25	30	5,245(4)	11,383(1)	313,19(6)	34,791(9)
$x = 0,010$	25	30	5,245(4)	11,382(8)	313,18(6)	33,217(6)
$x = 0,030$	25	30	5,246(5)	11,389(7)	313,51(4)	17,789(1)
$x = 0,050$	25	30	5,246(2)	11,389(5)	313,46(8)	17,154(3)
ICSD 18135	-	-	5,2425	11,3715	312,53(15)	-
♣	25	30	5,2439	11,3777	312,8695	27,38
♦	160	30	5,237(1)	11,361(1)	311,58(8)	-

Legenda: T - temperatura; t - tempo, \bar{D}_{hkl} - tamanho médio do cristalito; V - volume de célula unitária ♣ - NETO e colaboradores (2020) e ♦ - KAUR e colaboradores (2020).

Pequenas variações nas intensidades dos planos cristalográficos experimentais (Y_{obs}) e teóricos (Y_{cal}), ocorreram nos valores $2\theta = 18,6, 28,7, 31,4$ e $40,0^\circ$, associados aos planos hkl (011), (112), (004) e (024), respectivamente. Estes resultados sugerem um efeito acentuado de orientação preferencial destes planos, possivelmente, devido a

compactação das amostras na preparação e aquisição dos dados de difração (Holder and Schaak, 2019).

O efeito da microdeformação e tamanho de cristalito na largura de linha nos picos de difração para as soluções sólidas obtidas, foram estudados com o modelo de Williamson-Hall, mostrado na Figura 33. Partindo destes resultados, foi correlacionado o efeito destas variáveis com o acréscimo de íons cobre na estrutura tetragonal do CaWO_4 , como mostrado na Figura 32(f).

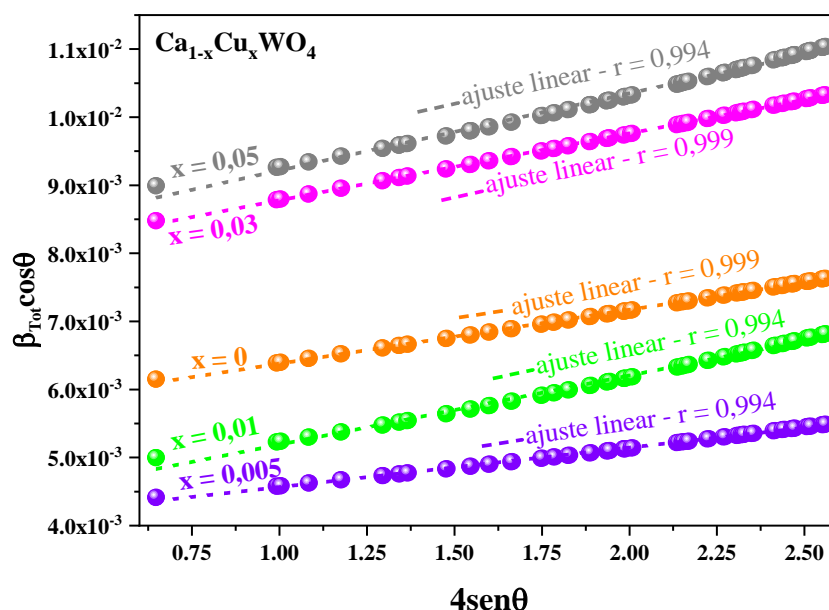


Figura 33. Plot de Williamson-Hall para o CaWO_4 puro e soluções sólidas.

Através da Figura 32 e 33, bem como os resultados sumarizados na Tabela 6, pode-se notar que houve o acréscimo do tamanho de cristalito quando adicionado 0,005 mol de íons cobre na rede cristalina do CaWO_4 , ao comparado com o CaWO_4 puro. Porém, para $x = 0,01$ mol de Cu^{2+} , observou-se que um leve decréscimo do tamanho de cristalito em relação a $x = 0,005$ mol. Entretanto, ainda superior em comparação a $x = 0$ mol de Cu^{2+} , ou seja, CaWO_4 puro.

Em seguida, a solução sólida composta por $x = 0,03$ mol de Cu^{2+} , resultou no decréscimo expressivo no tamanho de cristalito de 33,217(6) nm ($x = 0,01$ mol de Cu^{2+}) para 17,789(1) nm. Decrescendo um pouco mais, quando $x = 0,05$ mol Cu^{2+} , alcançando tamanho de cristalito igual a 17,154(3) nm. Ao contrário do que foi apresentado anteriormente para a microdeformação das estruturas puras, no estudo da variação do tempo de síntese sonoquímica, as soluções sólidas obtidas exibem perfil contrário a

tendência do tamanho de cristalito. Isto implica, que as características isotrópicas da estrutura são minimizadas com o acréscimo de Cu^{2+} na estrutura tetragonal do CaWO_4 .

Quanto a microdeformação, é possível notar que a inserção de íons Cu^{2+} nas quantidades de $x = 0,005$ e $0,01$ mol, promoveram a redução do volume de célula unitária, por consequência, aumento do número de partículas na formação do bulk da estrutura. Assim, corroborando os resultados de volume de célula unitária apresentados na Tabela 6. Por outro lado, o aumento dos íons Cu^{2+} nas quantidades de $x = 0,03$ e $0,05$ mol, pode ter conduzido não somente a substituição dos átomos de cálcio, mas também, a dopagem intersticial por íons cobre, Cu^+ . Isto pode justificar o aumento do volume de célula unitária e, conseqüentemente, decréscimo do tamanho de cristalito. Neste contexto, a microdeformação resultou em maiores valores para as soluções sólidas com $x \geq 0,01$ mol de íons Cu^{2+} , justificado pela expansão da célula unitária, principalmente, ao longo do eixo c .

A ocorrência de clusters com íons Cu^+ e presença de Cu^0 em molibdatos de cobalto foi reportada no estudo realizado por SANTOS e colaboradores (2020), utilizando a técnica de XPS. Usando a mesma técnica espectroscópica, TIAN e colaboradores (2019) também identificaram uma pequena fração de espécies Cu^+ na composição de filmes finos de CuWO_4 sintetizados a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Enquanto no trabalho desenvolvido por JIANG e colaboradores (2017) as propriedades ópticas, estruturais e fotoquímicas são realizadas para o $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$, identificando Cu^+ na composição das amostras sintetizadas. Portanto, as afirmações realizadas até o presente momento estão amplamente suportadas com base nas literaturas mencionadas acima.

Os resultados referentes aos parâmetros de rede, volume de célula unitária e densidade deslocamento químico, foram claramente correlacionados com a variação da quantidade de íons cobre na rede do CaWO_4 , como apresentado graficamente na Figura 34(a) e (b).

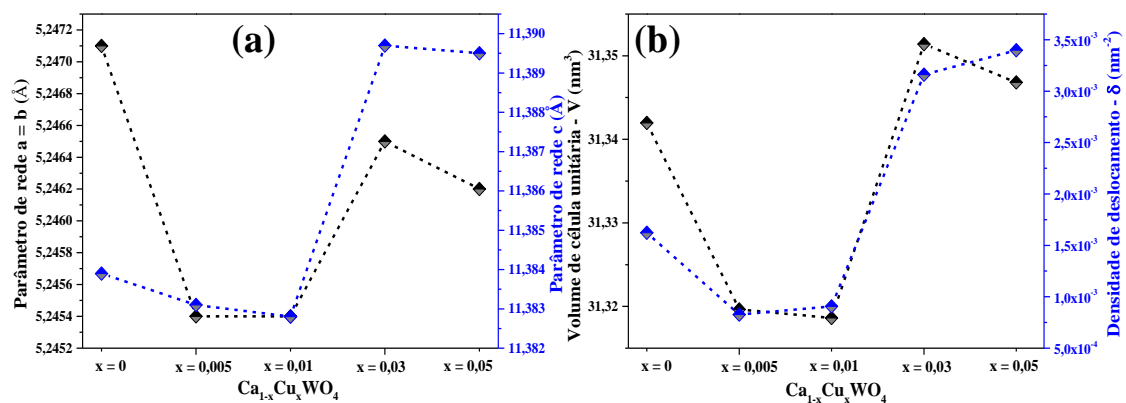


Figura 34. Representação gráfica da (a) variação do tamanho dos eixos de coordenadas a , b e c , e (b), volume de célula unitária e densidade de deslocamento químico, em função da quantidade de íons cobre substituindo a estrutura tetragonal do CaWO_4 .

Assim, a Figura 34(a), apresenta o comprimento dos parâmetros de rede $a = b$ e c , para o CaWO_4 puro e soluções sólidas. Resultando, portanto, no decréscimo do tamanho de todos os eixos de coordenadas, sugerindo que houve a compressão da célula unitária tetragonal, para o intervalo $0 < x < 0,01$ mol de Cu^{2+} . Principalmente para os eixos de coordenadas a e b .

Diferentemente, para $x = 0,03$ mol de Cu^{2+} , houve um expressivo aumento dos parâmetros de rede a , b e c , quando comparado com os valores de $x = 0,005$ e $0,01$ mol de Cu^{2+} . Porém, é fundamental destacar que o eixo de coordenada c , sofreu um aumento relativamente maior quando comparado ao ocorrido com os eixos a e b . Isto permite sugerir que a substituição dos átomos de cálcio presentes nos clusters localizados ao longo do eixo c , foram preferencialmente substituídos pelos íons Cu^{2+} , em comparação com os clusters ao longo dos eixos a e b . Enquanto para $x = 0,05$ mol de Cu^{2+} , houve um maior decréscimo dos eixos a e b do que em c , permaneceu praticamente constante. Ou seja, os átomos de cálcio localizados ao longo dos eixos a e b , foram preferencialmente substituídos em relação a c .

O volume de célula unitária e a densidade de deslocamento para o CaWO_4 puro e soluções sólidas, estão mostrados na Figura 34(b). Nesta, os valores de $x = 0,005$ e $0,01$ mol de Cu^{2+} , resultaram claramente na diminuição do volume de célula unitária, como também, a densidade de deslocamento, corroborado as discussões realizadas para a Figura 34(a).

Baseado na possibilidade de íons Ca^{2+} serem substituídos por íons Cu^{2+} na estrutura tetragonal do CaWO_4 , as células unitárias foram modeladas substituindo os

átomos de cálcio por cobre em diferentes clusters como disponível na Figura 35(a-d). Assim, é sugerido, a partir dos resultados apresentados que a diminuição expressiva do eixo de coordenada a e b , para $x = 0,005$ e $0,01$ mol de Cu^{2+} , esteja associado com a ocupação da célula unitária como apresentado na Figura 35(b). Para $x = 0,03$ mol de Cu^{2+} , ocorreu um notável aumento do eixo de coordenada c , em comparação a a e b , o que sugere a obtenção de estruturas como mostrado nas Figuras 35(c) e (d).

A ocorrência de estruturas como mostrado na Figura 35(a), justificam o maior volume de célula unitária observado, tendo em vista que clusters $[\text{CuO}_6]$ ao longo do eixo c , exercem distorções tetragonais devido ao efeito Jahn-Teller (Lima *et al.*, 2017).

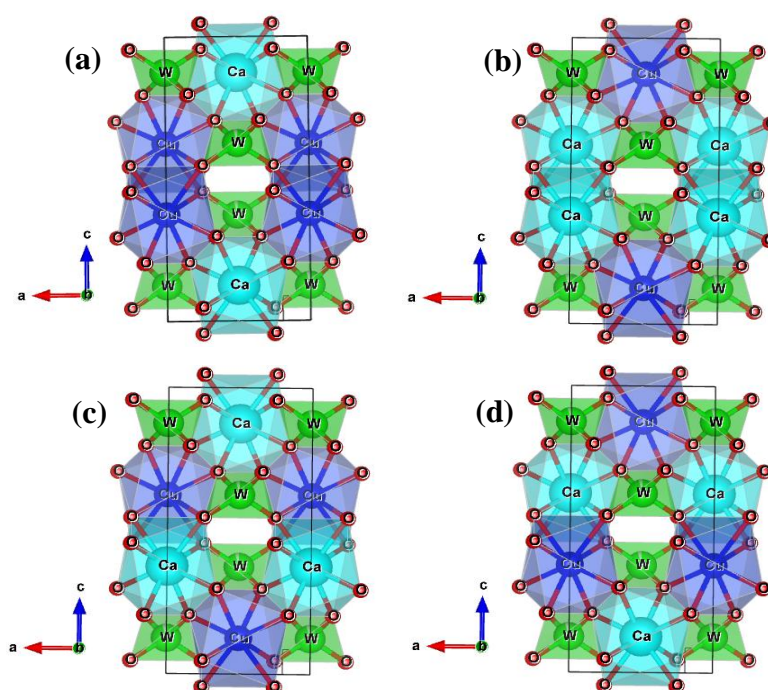


Figura 35. (a) a (d) Representações esquemáticas da estrutura tetragonal para as diferentes soluções sólidas obtidas neste estudo.

As informações complementares ao refinamento estrutural pelo método Rietveld, referentes às coordenadas atômicas (x , y e z), fator térmico isotrópico (U_{iso}) e fator ocupacional (O_{cc}), como também, os parâmetros estatísticos (R_p , R_{wp} , R_e , χ^2 e S), estão sumarizados na Tabela 7. Para efeito de comparação das informações estruturais contidas no cartão ICSD n° 18135, também foram inseridos.

Tabela 7. Valores de coordenadas atômicas (x, y e z) fator térmico isotrópico (U_{iso}) e fator ocupacional (O_{cc}) para o tungstato de cálcio puro (a) e soluções sólidas (b) a (e) e (f) valores contidos do Cartão ICSD N° 18135, obtidas pelo refinamento Rietveld.

Átomo	Wyckoff	Coordenadas atômicas			U_{iso}	O_{cc}
		x	y	z		
<u>ICSD n°. 18135</u>						
Ca	4b	0	0,25	0,625	-	-
W	4a	0	0,25	0,125	-	-
O	16f	0,1497(19)	0,0093(19)	0,2097(9)	-	-
<u>Ca_{1-x}Cu_xWO₄, x = 0</u>						
Ca	4b	0	0,25000	0,62500	0,77127	0,31862
W	4a	0	0,25000	0,12500	0,63775	0,31372
O	16f	0,1596(9)	0,0031(1)	0,2075(4)	2,07874	1,28849
Parâmetros R: $R_p = 4,29$; $R_{wp} = 5,83$; $R_e = 3,19$; $\chi^2 = 3,332$ e $S = 1,82$.						
<u>Ca_{1-x}Cu_xWO₄, x = 0,005</u>						
Ca	4b	0	0,25000	0,62500	0,66342	0,33598
W	4a	0	0,25000	0,12500	0,29767	0,32440
O	16f	0,1552(5)	0,0016(4)	0,2045(3)	0,81536	1,36476
Parâmetros R: $R_p = 4,83$; $R_{wp} = 5,92$; $R_e = 3,03$; $\chi^2 = 3,810$ e $S = 1,95$.						
<u>Ca_{1-x}Cu_xWO₄, x = 0,01</u>						
Ca	4b	0	0,25000	0,62500	0,66342	0,33598
W	4a	0	0,25000	0,12500	0,29767	0,32440
O	16f	0,1552(5)	0,0016(4)	0,2045(3)	0,81536	1,36476
Parâmetros R: $R_p = 5,08$; $R_{wp} = 6,39$; $R_e = 3,13$; $\chi^2 = 4,170$ e $S = 2,04$.						
<u>Ca_{1-x}Cu_xWO₄, x = 0,03</u>						
Ca	4b	0	0,25000	0,62500	0,26450	0,39013
W	4a	0	0,25000	0,12500	0,46894	0,37125
O	16f	0,1590(2)	0,0041(5)	0,2030(3)	0,09336	1,54348
Parâmetros R: $R_p = 5,51$; $R_{wp} = 7,08$; $R_e = 3,50$; $\chi^2 = 4,099$ e $S = 2,02$.						
<u>Ca_{1-x}Cu_xWO₄, x = 0,05</u>						
Ca	4b	0	0,25000	0,62500	0,79294	0,20008
W	4a	0	0,25000	0,12500	0,64692	0,21035
O	16f	0,1498(3)	0,0042(4)	0,2057(4)	0,44189	0,86064
Parâmetros R: $R_p = 5,74$; $R_{wp} = 7,24$; $R_e = 3,61$; $\chi^2 = 4,029$ e $S = 2,0$.						

Baseados nos resultados apresentados na Tabela 7, é possível confirmar que os valores de coordenadas atômicas refinadas para os átomos de oxigênios, resultaram em variações significativas para as diferentes soluções sólidas obtidas. Confirmando, portanto, que houve modificações do comprimento e angulação das ligações Ca–O₁, Ca–

O₂ e W–O conforme observado nos resultados das distorções e microdeformação estrutural. Contudo, todos estes resultados são considerados aceitáveis para as ligações pertinentes aos clusters octaédricos e tetraédricos presentes na célula unitária tetragonal do CaWO₄ (Santiago *et al.*, 2019).

O perfil gráfico para o comprimento de ligação Ca–O₁, foi evidentemente crescente com a adição em mols de íons cobre na célula unitária tetragonal do CaWO₄. A correlação destes resultados com as informações apresentadas nas Figuras 34(a) e (b), revelam que mesmo quando houve a diminuição de volume célula unitária, mais precisamente, envolvendo as substituições com $x = 0,005$ e $0,01$ mol de Cu²⁺.

A partir dos resultados do refinamento estrutural para o tungstato de cálcio puro e soluções sólidas, foram obtidos os comprimentos de ligações para Ca–O₁, Ca–O₂ e W–O, disponíveis na Tabela 8 e Figura 36(a) e (c).

Essa tendência foi mantida para as demais soluções sólidas, ou seja, a compressão ocorrida na célula unitária para o intervalo descrito no parágrafo anterior, ocorreu sob orientação das distorções ao longo das ligações Ca–O₁.

Tabela 8. Comprimento de ligações para Ca–O₁, Ca–O₂ e W–O nos clusters [CaO₈] e [WO₄].

Ca _{1-x} Cu _x WO ₄	Comprimento de Ligação (Å)		
	W–O	Ca–O ₁	Ca–O ₂
$x = 0$	1,801(6)	2,415(6)	2,470(5)
$x = 0,005$	1,7831(4)	2,4839(4)	2,4148(7)
$x = 0,01$	1,7802(2)	2,4856(3)	2,4174(6)
$x = 0,03$	1,7888(8)	2,5018(1)	2,3909(8)
$x = 0,05$	1,7784(4)	2,5003(4)	2,4029

Por outro lado, o comprimento das ligações Ca–O₂ foi tendenciosamente decrescente, com o acréscimo de íons cobre para obtenção das soluções sólidas. Contudo, é importante ressaltar que o comprimento de ligação para $x = 0,03$ mol de Cu²⁺, mostrou ser maior do que o esperado. Enquanto que o comprimento de ligação Ca–O₂ foi menor do que o esperado, resultado da conectividade entre os clusters [CaO₈]-[WO₄], pelo compartilhamento de oxigênios em comum. Logo, este comportamento é de suma importância para as propriedades ópticas e semicondutoras, pois mostra que ocorreu distorções nas ligações W–O, bem como a interação entre seus clusters.

Conseqüentemente, mudanças significativas em suas propriedades são esperadas devido à inserção de níveis intermediários entre as bandas BV e BC.

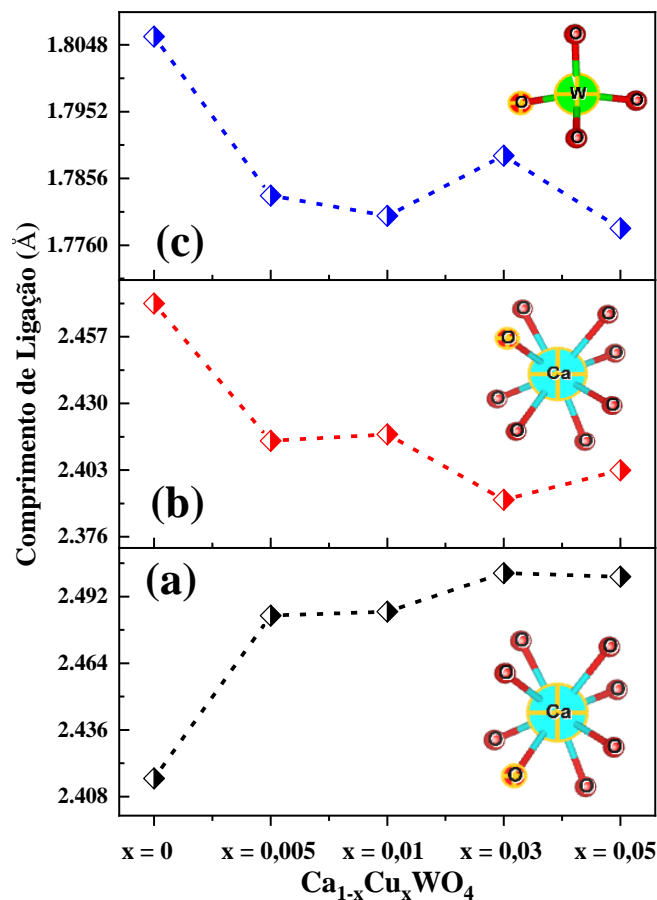


Figura 36. Comprimento de ligação de (a) Ca–O1, (b) Ca–O2 e (c) W–O para os clusters $[WO_4]$ e $[CaO_8]$.

5.2. Espectroscopia Vibracional Raman e no Infravermelho Próximo (NIR)

Os tungstatos de cálcio são reportados na literatura contendo dois principais grupos de modos ativos. Os denominados modos externos, estão relacionados aos modos ativos pertinentes fônons dos clusters deltaédricos $[CaO_8]$. Por outro lado, os modos internos estão associados com as vibrações moleculares dos clusters tetraédricos $[WO_4]$, considerando átomo de tungstênio como centro de massa estacionário (Sabu *et al.*, 2016).

Os clusters $[WO_4]$ possuem simetria T_d e exibem quatro fundamentais grupos de modos ativos, sendo estes os modos: $\nu_1(A_1)$, $\nu_2(E_1)$, $\nu_3(F_2)$, $\nu_4(F_2)$, um modo de rotação livre $R_l(F_1)$ e um modo translacional $T(F_2)$ (Janbua *et al.*, 2015). Porém, quanto aos clusters tetraédricos $[WO_4]$, o grupo pontual de simetria é reduzido a S_4 .

Em resumo, a estrutura tetragonal para o tungstato de cálcio, o qual grupo espacial $I4_1/a$ e grupo pontual de simetria C_{4h}^6 , exibe 26 (vinte e seis) modos de simetria ativos na espectroscopia vibracional segundo a teoria de grupos (GOLUBOVIC *et al.*, 2006). A representação irreduzível para os modos ativos do tungstato de cálcio é expressa na Equação 16.

$$\Gamma_{(Raman + IV)} = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 5B_u + 5E_g + 5E_u \quad (16)$$

Os subíndices “g” (*gerade*) e “u” (*ungerade*) são termos utilizados pela teoria de grupos para designar espécies que possuem elementos de simetria simétricos e assimétricos com relação ao eixo principal de simetria para a molécula, respectivamente. Dentre esses, somente 13 (treze) são ativos na espectroscopia Raman, representados pela fórmula irreduzível na Equação 17 (Abozaid *et al.*, 2019).

$$\Gamma_{(Raman)} = 3A_g + 5B_g + 5E_g \quad (17)$$

Na Figura 37(a,b) são mostrados os espectros Raman experimentais para o tungstato de cálcio puro e substituído com íons cobre, obtidos no intervalo de 50 a 1000 cm^{-1} , usando um laser de excitação com 532 nm.

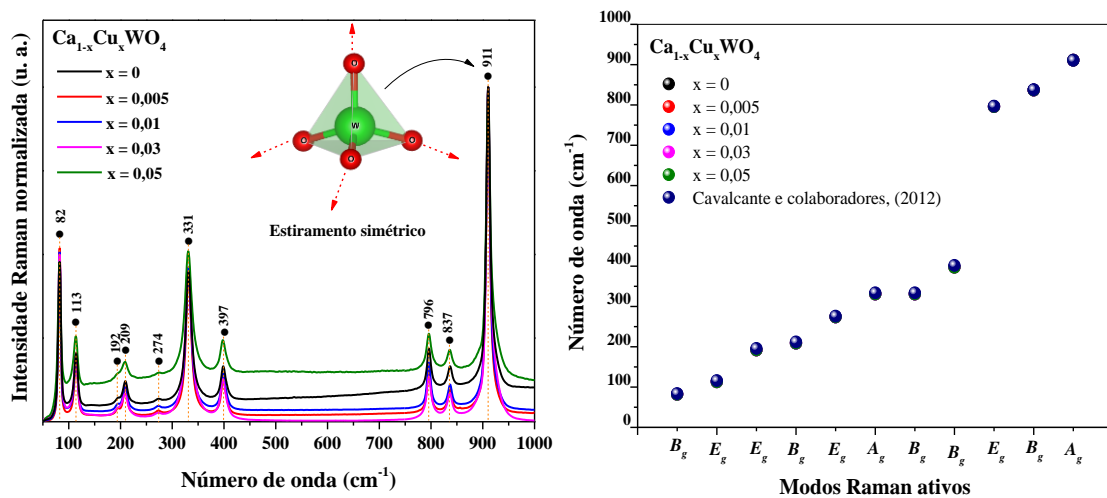


Figura 37. (a) Espectros Raman para o tungstato de cálcio puro ($x = 0$) e soluções sólidas ($x = 0,005, 0,01, 0,03$ e $0,05$ mol) e (b) o comparativo com os valores de número de onda reportados pela literatura. As linhas verticais indicam a posição das bandas.

Dez dos treze modos ativos para a estrutura do tungstato de cálcio foram identificados nos espectros experimentais coletados, destacando-se o modo ativo em 911 cm^{-1} , referente aos estiramentos simétricos das ligações ($\leftarrow \text{O} \leftarrow \text{W} \leftarrow \text{O}$)/($\rightarrow \text{O} \rightarrow \text{W} \rightarrow \text{O}$), presentes nos clusters tetraédricos $[\text{WO}_4]$ (Ayappan *et al.*, 2019). O estiramento

simétrico das ligações ($\leftarrow \text{O} \leftarrow \text{Ca} \leftarrow \text{O}$)/($\rightarrow \text{O} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{O}$) foi identificado no número de onda 192 cm^{-1} (Silva *et al.*, 2014).

Embora não tenha sido observado deslocamentos significativos para a posição dos modos ativos para as soluções sólidas em comparação com o tungstato de cálcio puro, houve a diminuição da intensidade e o alargamento das bandas identificadas no espectro vibracional. Sugerindo, portanto, que houve a substituição dos íons cálcio por íons cobre de forma efetiva, corroborando aos resultados obtidos na caracterização estrutural por difração de raios X.

Todos os modos ativos identificados nos espectros experimentais para o tungstato de cálcio puro e substituído com íons cobre estão em ótima concordância com os reportados pelas literaturas consultadas (CAVALCANTE, 2012; JANBUA *et al.*, 2015; LONGO *et al.*, 2008; NICOL e DURANA, 1995). Na Figura 37(b) e Tabela 9, estão apresentados a comparação entre os valores de número de onda experimental obtidos no presente estudo com os encontrados pelos trabalhos envolvendo diferentes metodologias de síntese para obtenção do tungstato de cálcio.

Tabela 9. Posição dos modos Raman experimentais para os materiais sintetizados e disponíveis nas referências adotadas.

$\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$	T (°C)	t (min)	Modos Raman Ativos (cm^{-1})										
			B_g	E_g	E_g	B_g	E_g	A_g	B_g	B_g	E_g	B_g	A_g
$x = 0$	25	30	82	113	192	209	274	331	331	398	796	837	911
$x = 0,005$	25	30	82	113	192	209	274	331	331	398	796	837	911
$x = 0,01$	25	30	82	113	192	209	274	331	331	398	796	837	911
$x = 0,03$	25	30	82	113	192	209	274	331	331	397	796	837	911
$x = 0,05$	25	30	82	113	192	209	274	331	331	397	796	837	911
⊕	160	30	82	116	192	209	273	332	332	398	797	838	911
⊕	1100	1440	84	116	196	212	276	334	334	402	797	838	911
⊖	190	24	-	-	-	210	-	332	332	398	799	839	915

Legenda: T - temperatura; t - tempo; ⊕ - Cavalcante e colaboradores (2012); ⊖ - SU e colaboradores (2011).

CAVALCANTE e colaboradores (2012), reportam a obtenção de micropartículas e nanopartículas de tungstato de cálcio pelos métodos hidrotermal convencional (HC) e micro-ondas solvotérmico (MS) à temperatura de $160 \text{ }^\circ\text{C}$, havendo ótima concordância com a posição dos modos ativos reportados neste presente estudo para a amostra sintetizada no tempo de 30 minutos.

Os modos ativos na espectroscopia vibracional na região do infravermelho próximo (IV-NIR) para os materiais sintetizados foram coletados com módulo ATR. Neste estudo, limitando-se no intervalo entre 130 e 1500 cm^{-1} , no entanto, apresentado somente a região de interesse, compreendida entre 150 e 1100 cm^{-1} .

Na Figura 38, os espectros IV-NIR para o tungstato de cálcio puro e soluções sólidas estão mostrados no intervalo de 130 a 1100 cm^{-1} .

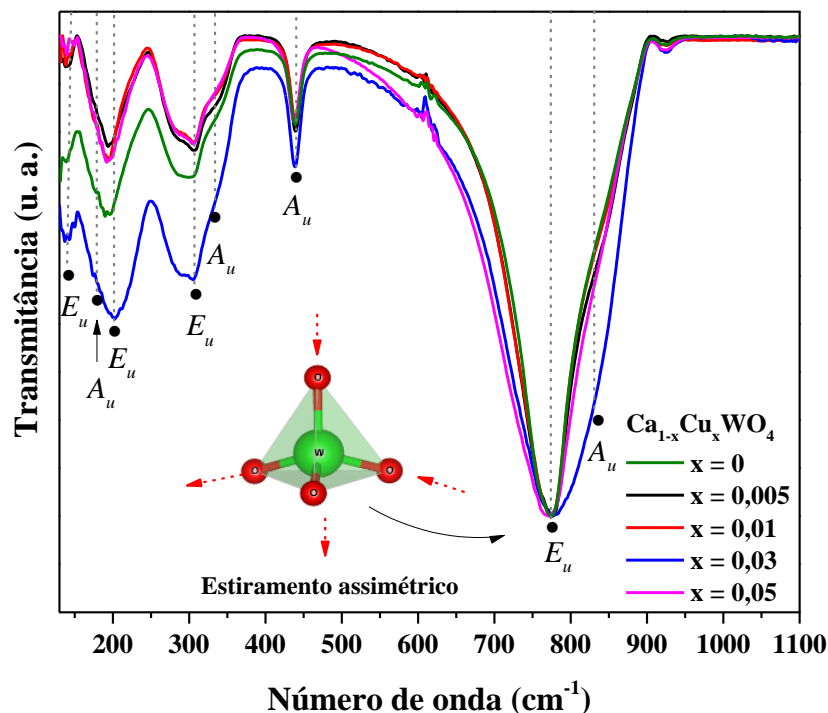


Figura 38. Espectros de IV-NIR do tungstato de cálcio puro ($x = 0$) e soluções sólidas, $x = 0,005$; $0,01$; $0,03$ e $0,05$ mol de Cu^{2+} .

Segundo a teoria de grupos treze modos ativos são esperados na espectroscopia IV-NIR. No entanto, os modos $1A_u$ e $1E_u$ são inativos, como também existem três modos B_u proibidos no infravermelho (GOLUBOVIC *et al.*, 2006). Portanto, somente oito modos ativos são possíveis de serem identificados na espectroscopia IV-NIR, estes mesmos com representação irreduzível expresso na Equação 18.

$$\Gamma_{(IV)} = 4A_u + 4E_u \quad (18)$$

Todos os oito modos ativos característicos da estrutura tetragonal do tungstato de cálcio de grupo espacial $I4_1/a$ grupo pontual de simetria C_{4h}^6 , foram identificados nos espectros IV-NIR para o tungstato de cálcio puro e soluções sólidas, como disposto na Figura 38.

Em resumo, as bandas em 773 e 829 cm^{-1} , correspondem aos modos E_u e A_u (ν_3), respectivamente, o qual são associados aos estiramentos assimétricos das ligações (O \leftarrow W \leftarrow O)/(O \rightarrow W \rightarrow O) presentes nos clusters $[\text{WO}_4]$ (PATIL *et al.*, 2020). Enquanto que o modo situado em 439 cm^{-1} , representado pelos elementos de simetria A_u (ν_4), encontra-se relacionado aos estiramentos simétricos das ligações (O \leftarrow W \leftarrow O)/(O \leftarrow W \leftarrow O), também presentes nos clusters tetraédricos $[\text{WO}_4]$ (Abozaid *et al.*, 2019).

A banda em 330 cm^{-1} (A_u), corresponde as vibrações internas (ν_2) das ligações (O–W–O) nos clusters tetraédricos $[\text{WO}_4]$. Enquanto as quatro bandas em 142 cm^{-1} (E_u), 176 cm^{-1} (A_u), 201 cm^{-1} (E_u) e 305 cm^{-1} (E_u) são relatados como associados com os modos externos, especificamente atribuídos as torções das ligações (O–Ca–O) presentes nos clusters deltaedrais $[\text{CaO}_8]$. Na Tabela 10 estão sumarizados os modos ativos e seus respectivos números de onda encontrados no espectro do tungstato de cálcio puro e substituídos.

Tabela 10. Valores de números de onda para os modos ativos identificados experimentalmente para os compostos sintetizados e reportados pelas literaturas.

$\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$	Modos Infravermelho Ativos (cm^{-1})							
	E_u	A_u	E_u	E_u	A_u	A_u	E_u	A_u
$x = 0$	142	176	201	305	330	439	773	829
$x = 0,005$	142	176	201	305	330	439	773	829
$x = 0,01$	142	176	201	305	330	439	773	829
$x = 0,03$	142	176	201	305	330	439	773	829
$x = 0,05$	142	176	201	305	330	439	773	829
♥	-	-	224	274	332	438	794	858
♥	-	-	219	276	322	439	794	863

Legenda: t - tempo (min); ♥ - Cavalcante e colaboradores (2012).

Semelhante ao observado na espectroscopia Raman, não houve variações consideráveis na posição picos associados aos modos ativos no espectro IV-NIR do tungstato de cálcio puro ao comparado com os materiais substituídos com íons cobre. Contudo, o alargamento da banda na região entre 600 e 950 cm^{-1} , associado aos estiramentos assimétricos das ligações W–O dos clusters $[\text{WO}_4]$, ocorreu para as soluções sólida com $x = 0,03$ e $0,05$ mol de Cu^{2+} . Este fato se deve a presença de ligações do tipo Cu–O–W ao longo da rede cristalina, o qual possui energia vibracional diferente ao comparado os estiramentos assimétricos das ligações Ca–O–W.

De modo geral, as pequenas oscilações ao comparar com os valores reportados nas literaturas consultadas (ver Tabela 10) foram identificados. Acreditando ser, devido

às deformações nos clusters tetraédricos [WO₄] e deltaedrais [CaO₈], como também, vacâncias de átomos de oxigênio.

5.3. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis) por Reflectância

Difusa

Os tungstatos de cálcio exibem excelentes propriedades ópticas que os tornam de interesse para inúmeras finalidades. Isto posto, buscou-se explorar as referidas características por espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) utilizando o modulo de refletância difusa. Consistindo em avaliar as bandas associadas às transições eletrônicas, com a finalidade de obter o “*band gap*”, ou seja, energia da lacuna (E_{gap}) que separa as bandas de valência (BV) e banda de condução - BC (SEDIGHI *et al.*, 2019).

Os valores de E_{gap} para o tungstato de cálcio puro e soluções sólidas foram obtidos transformando inicialmente os valores de comprimento de onda dos espectros UV-Vis coletados em energia por fóton (E_{fot}). Com este intuito, foi utilizada a equação de Max Planck (Equação 19), em que h é a constante de Planck, $h \cong 4,35(15) \times 10^{-15}$ eV s⁻¹ e λ é o comprimento de onda, coletados espectros no intervalo de 200 a 800 nm (ATKINS, 2011).

$$E_{fot} = \frac{hc}{\lambda} \quad (19)$$

Quanto a conversão dos valores de refletância experimentalmente, foram utilizadas no modelo de Kubelka-Munk (ARAÚJO JÚNIOR *et al.*, 2017). A presente metodologia consiste basicamente na conversão dos dados de refletância experimental na função de Kubelka-Munk – $F(R_{\infty})$. Neste caso, usando a Equação 20, que considera um material que absorve a radiação ao longo de camadas infinitamente finas ao longo das três dimensões (Santiago *et al.*, 2020).

$$F(R_{\infty}) \equiv \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (20)$$

onde, k e s correspondem ao coeficiente de absorvidade molar e coeficiente de espalhamento para a radiação absorvida, respectivamente. Já a refletância absoluta R_{∞} ($R_{\infty} = R_{amostra}/R_{padrão}$), associada com a relação entre a radiação absorvida pelas amostras ($R_{amostra}$) e um padrão analítico ($R_{padrão}$). No presente estudo, utilizou-se o

sulfato de bário – BaSO₄ (Sigma-Aldrich, ≥ 99,99 %) como padrão de refletância (Pinatti *et al.*, 2015).

O mecanismo de absorção de fótons pela estrutura do tungstato de cálcio é um importante parâmetro a ser considerado quando busca-se relacionar o efeito da presença de espécies dopantes, vacâncias de átomos de oxigênio (V_o^x), ordem/desordem estrutural a longo e curto alcance (Tian *et al.*, 2019). Neste processo, ocorrem transições eletrônicas entre as bandas de valência (BV) e banda de condução (BC), especificamente, envolvendo os elétrons presentes na BV para a BC, após absorver fótons com magnitude igual ou superior ao valor do E_{gap} .

O tipo de transição eletrônica entre as bandas pode ocorrer naturalmente envolvendo uma das quatro formas fundamentais, são essas: (i) transições permitidas diretas ($n = 1/2$); (ii) permitidas indiretas ($n = 2$); (iii) proibidas diretas ($n = 3/2$) e (iv) proibidas indiretas ($n = 3$) (Roca *et al.*, 2015). Estudos computacionais acerca das transições eletrônicas pertinentes ao tungstatos (AWO₄; A = Ca²⁺, Sr⁺² e Ba²⁺) descrevem que a natureza das transferências de cargas entre as bandas encontra-se relacionado com transições do tipo diretas permitidas ($n = 1/2$) (Gracia *et al.*, 2011).

Baseado na natureza do tipo de transição eletrônica pertinente aos diferentes tipos de materiais, em particular, os semicondutores com estruturas de bandas paraboloídes, é possível obter os valores de E_{gap} , com ótima acurácia empregando o modelo matemático apresentado na Equação 21. Nessa, α é o coeficiente de absorção linear da amostra, C_1 uma constante de proporcionalidade e $h\nu$ a energia do fóton absorvido (Pinatti *et al.*, 2015).

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_{gap})^n \quad (21)$$

Uma quantidade considerável de artigos científicos publicados reporta a combinação das Equações 20 e 21, com a finalidade de obter uma expressão matemática que possibilite estimar o valor de E_{gap} ao extrapolar a seção reta da curva paraboloíde para os espectros. Desta forma, no presente estudo foi considerado $n = 1/2$ e combinando algebricamente as Equações 20 e 21 para obter a equação de Kumbelka-Munk modificada como expressa na Equação 22. Para tal, utilizou-se $k = 2\alpha$, atribuindo C_2 , como sendo uma nova constante de proporcionalidade.

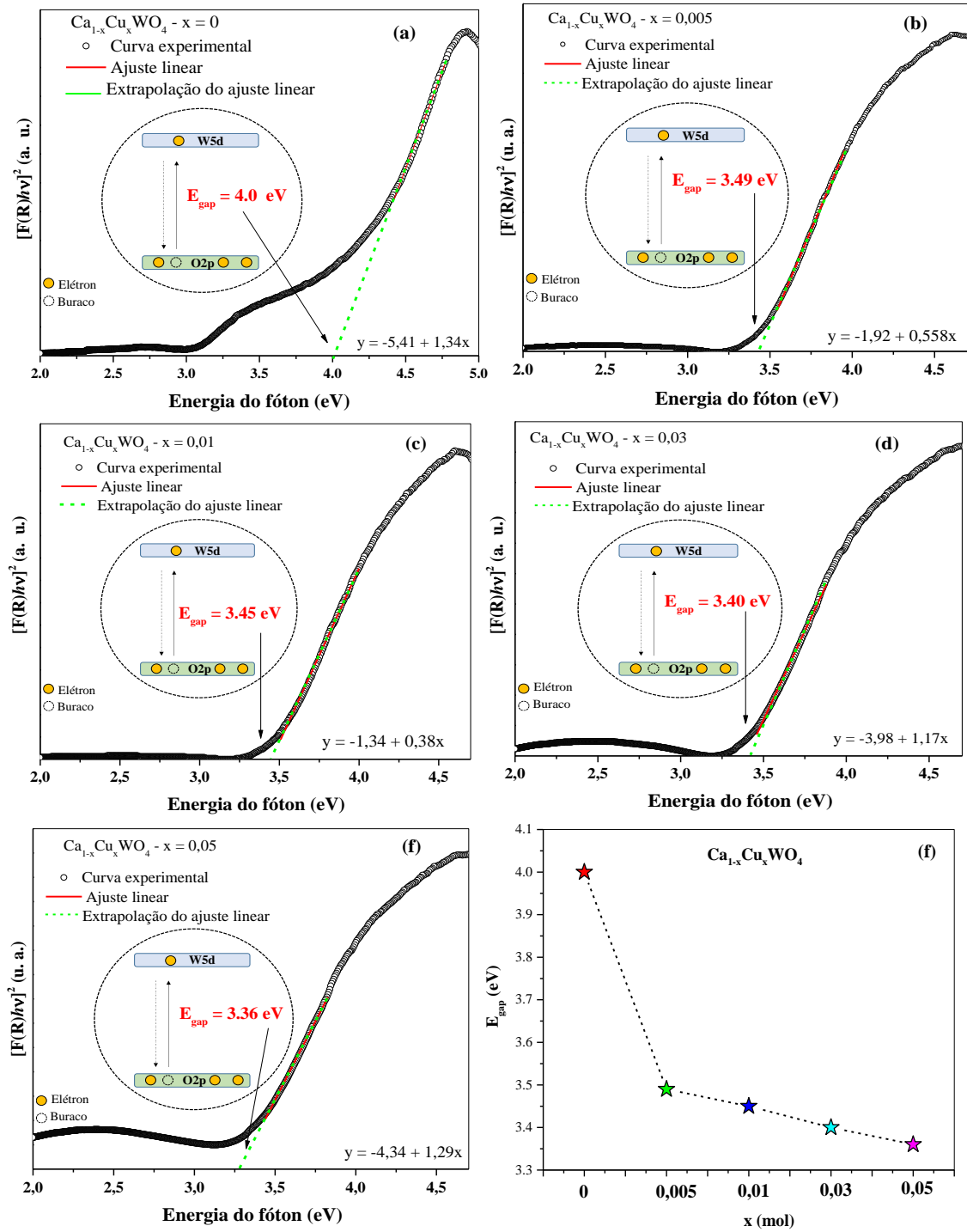


Figura 39. Espectros UV-Vis por refletância difusa do (a) tungstato de cálcio puro, (b) a (e) soluções sólidas e gráfico comparativo do E_{gap} vs x (mol de Cu^{2+}).

$$[F(R_{\infty})hv]^2 = C_2(hv - E_{gap}) \quad (22)$$

Os valores de E_{gap} foram finalmente obtidos pela extrapolação da seção reta da curva paraboloide, sendo esse, o valor correspondente ao eixo das abcissas quando realizado a plotagem dos valores de $[F(R_{\infty})hv]^2$ em função dos valores de E_{fot} . Na

Figura 39(a) a (e) são apresentados os espectros UV-Vis modificados e os respectivos valores de E_{gap} .

A Figura 39(f) apresenta resumidamente o efeito da diminuição do valor de E_{gap} com o acréscimo de íons cobre substituindo íons cálcio na estrutura do tungstato de cálcio. Obtendo para o tungstato de cálcio puro $E_{gap} = 4,0$ eV, enquanto para os materiais substituídos com $x = 0,005; 0,01; 0,03$ e $0,05$ mol de Cu^{2+} , os valores foram: 3,49, 3,45, 3,40 e 3,36 eV, respectivamente.

Diversos estudos suportados em estudos teóricos computacionais afirmam que as transições eletrônicas para o CaWO_4 envolvem, particularmente, elétrons presentes na banda de valência, dos orbitais $\text{O}2p$ (2_{px} , 2_{py} e 2_{pz}), para a banda de condução (CHUKOVA e NEDILKO, 2019; SU *et al.*, 2007b; ZHANG *et al.*, 1998). Esta última, composta pelos orbitais $\text{W } 5d_{pxx}$, $5d_{py}$ e $5d_{pz}$, já o segundo representado por $\text{W } 5d_{z^2}$ e $5d_{x^2-y^2}$.

Os íons cobre (Cu^{2+}) são espécies químicas que na presença de sítios WO_4^{2-} , formam o tungstato de cobre (CuWO_4) com estrutura *Wolframite*, mineral que cristaliza em sistema triclinico de grupo espacial $P\bar{1}$ e quatro moléculas por célula unitária – $Z = 4$ (Souza *et al.*, 2017). As características estruturais e morfológicas da *Wolframite* conduz a um pequeno valor de E_{gap} , para estes materiais, em geral, entre 2,1 e 2,6 eV (KIHNBORG e GEBERT, 1970; LALIĆ *et al.*, 2011; MOHAMMADIKISH *et al.*, 2019; SOUZA *et al.*, 2017; YADAV e SINHA, 2019).

Estudo realizado por LALIĆ e colaboradores (2011) apresentou a correlação do estudo experimental com o teórico computacional por teoria da densidade funcional (DFT), especificamente usando a densidade dos estados ocupados (DOS) para a estrutura monoclinica do CuWO_4 . Entre outras informações, os autores apresentaram resultados que implicam afirmar a contribuição dos orbitais $\text{W}5d$ e $\text{Cu}3d$ na composição da banda de condução e dos orbitais $\text{O}2p$ na banda de valência.

NAIK e SALKER (2009) apresentaram em seu estudo a obtenção da solução sólida $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5, 0,7$ e $1,0$), a inserção dos íons cobre na estrutura cristalina do tungstato de cobalto. Além disso, a forte contribuição dos íons cobre nas transições $d - d$ (Co/Cu), resultou no deslocamento significativo das bandas de absorção no espectro visível, como resultado da diminuição da energia associada com o E_{gap} .

MERUPO e colaboradores (2015) realizaram estudos sobre a obtenção das soluções sólidas $\text{Bi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{VO}_4$ ($x = 1, 3$ e 5 %mol) abordando as caracterizações estruturais, morfológicas e ópticas. Em resumo, discorrem do efeito de menor valor de E_{gap} para as soluções sólidas quando comparado com o BiVO_4 puro, ocasionado pela inserção de estados ou níveis abaixo da banda de condução, facilitando as transições eletrônicas entre as bandas (BV e BC).

Recentemente, diversos estudos têm utilizado de informações provenientes da espectroscopia de refletância difusa para auxiliar na obtenção de informações pertinentes aos potenciais das bandas de valência e de condução dos semicondutores (Alencara *et al.*, 2018; Dirany *et al.*, 2020; Pinatti *et al.*, 2019; Rueda-Marquez *et al.*, 2020). Portanto, empregando a metodologia apresentada por PATIL e colaboradores (2020), o potencial da banda de valência e de condução para os materiais obtidos neste estudo foram calculados empregando as Equações 23 e 24.

$$E_{BC} = \chi - E^e - 0,5E_{gap} \quad (23)$$

$$E_{BV} = \chi - E^e + 0,5E_{gap} \quad (24)$$

Em que, E^e é uma constante de valor $4,5$ eV, referente a energia dos elétrons livre na escala de hidrogênio e E_{gap} é o valor da energia do gap para o semicondutor em questão. Enquanto, χ é a eletronegatividade absoluta do semicondutor obtida pela Equação 25 (Mirsadeghi *et al.*, 2020).

$$\chi = \sqrt[6]{\chi(\text{Ca})^{1-x} \times \chi(\text{W}) \times \chi(\text{Cu})^x \times (\text{O})^4} \quad (25)$$

Sendo x o número de mols associado a substituição do cálcio por cobre na rede cristalina do tungstato de cálcio.

Os resultados para os potenciais da banda de valência e banda de condução para o tungstato de cálcio puro e soluções sólidas estão graficamente apresentados na Figura 40.

Mediante os resultados dispostos na Figura 40, fica claro evidente a proposta de obtenção de soluções sólidas atribuindo íons Cu^{2+} de rede tetragonal do CaWO_4 como substituinte parcial do Ca^{2+} que levou a significante modificações nas propriedades ópticas. Como já previsto na caracterização estrutural, as distorções das ligações Ca-O_1 , Ca-O_2 , W-O , como também, defeitos estruturais e tamanho de cristalito proporcionaram expressivamente a diminuição da energia dos potenciais das bandas BV e BV,

respectivamente. Para $x = 0$, ou seja, tungstato de cálcio puro, os valores de potenciais das bandas BC e BV foram de $-0,88(7)$ e $3,11(3)$ eV, respectivamente. Estes valores são concordantes para o tungstato de cálcio puro aos obtidos por PATILE colaboradores (2020).

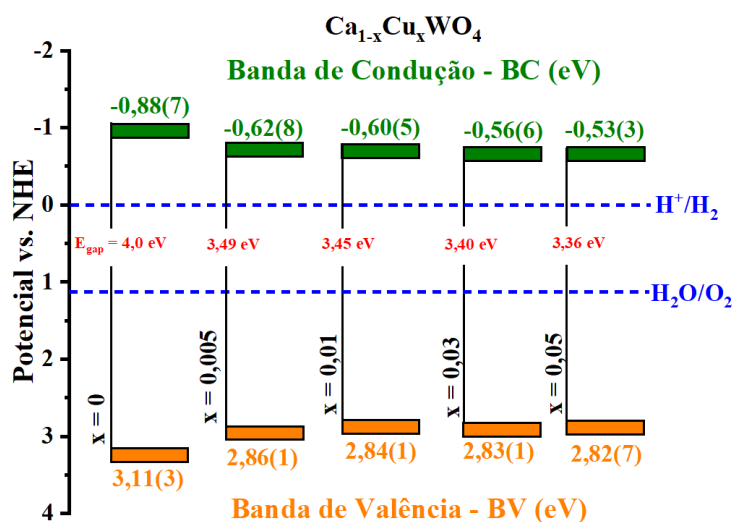


Figura 40. Diagrama de potenciais de bandas (BV e BC) calculados para os materiais sintetizados neste estudo.

A substituição de íons Ca^{2+} por íons Cu^{2+} para obtenção das soluções sólidas $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$, resultou no aumento gradual do valor do potencial para a BC, alcançando o valor de $-0,53(3)$ eV para $x = 0,05$ mol. Contrariamente, o valor do potencial para a BV diminuiu gradualmente com a adição de Cu^{2+} alcançando o valor de $2,82(7)$ eV para $x = 0,05$ mol.

Estes resultados, que inclusive corroboram aos apresentados e discutidos nas demais técnicas de caracterização até o momento, são considerados a chave para correlacionar as propriedades estruturais com as propriedades ópticas. Ficou evidente mediante aos resultados dispostos na Figura 40 que houve o surgimento de níveis intermediários entre as bandas BV e BV, os quais podem ser confirmados e correlacionados à presença de buracos (h^+) e vacâncias de átomos de oxigênio (Alencara *et al.*, 2018). Assim, as transições eletrônicas na estrutura da solução sólida $\text{Ca}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{WO}_4$ ocorrem com menor demanda energética para o fóton absorvido, devido aos elétrons estarem em um valor menor de potencial para a BV, decorrente do menor valor de E_{gap} (3,36 eV), em comparação com o tungstato de cálcio puro. Por outro lado, houve também, o aumento do potencial da BC [$-0,53(3)$ eV], associado ao menor valor de E_{gap} , implicando na aproximação do potencial da BC em relação ao nível de Fermi da

estrutura. Conseqüentemente, as transições eletrônicas são facilitadas para o processo de excitação/recombinação dos elétrons.

A dependência da ordenação estrutural em amostras de tungtatos de cálcio em função da temperatura de tratamento térmico foi apresentada por MIKHAILIK e colaboradores (2004). A partir dos resultados obtidos pelos referidos autores, que houve uma gradual supressão da intensidade fotoluminescente das amostras estudadas com o acréscimo da temperatura de tratamento térmico na obtenção destas. Portanto, dentre alguns fatores relacionado aos resultados obtidos, o grau de cristalinidade é um dos principais fatores, em que, a elevação da temperatura de sinterização conduz a eliminação de vacâncias de átomos de oxigênio e microdeformação estrutural. Logo, essenciais para a existência de níveis intermediários na estrutura cristalina (Mikhailik *et al.*, 2004).

5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

Além das informações obtidas acerca da morfologia e dimensões das partículas, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) possibilita o estudo semiquantitativo da composição dos elementos químicos presentes na matriz analisada (Akhtar *et al.*, 2018). Esta análise possibilita a correlação da morfologia e estudo semiquantitativo com as demais técnicas realizadas, entre outras, a caracterização estrutural por difração de raios X e refinamento pelo método Rietveld.

O processo envolvido na formação das estruturas do tungstato de cálcio, principalmente em meio aquoso, envolve a força iônica dos íons precursores (Ca^{2+} e WO_4^{2-}), resultando na formação do CaWO_4 (Ayappan *et al.*, 2019). Em geral, sofrem nucleação dando origem a “mesoestruturas” com diferentes formatos e dimensões, no entanto, em maior parte dos casos são compostas por unidades manométricas (Neto *et al.*, 2020). Embora haja uma forte dependência da morfologia das estruturas obtidas para o tungstato de cálcio com os métodos de síntese, meio reacional (solvente), uso de agentes capeantes, surfactantes e pH do meio, os tungstato de cálcio são classicamente conhecidos por formarem estruturas esféricas homogêneas (AYAPPAN *et al.*, 2019; KAUR *et al.*, 2020; MANJUNATH e THIMMANNA, 2018; PATIL *et al.*, 2020; SOBHANI-NASAB e SADEGHI, 2016).

Na Figura 41(a) a (d) é mostrado em partes as micrografias e espectros de energia dispersiva de raios X (EDX) para as nanopartículas de CaWO_4 sintetizadas pelo método

sonoquímica por 30 minutos à temperatura ambiente. A partir das imagens obtidas é possível confirmar a obtenção de nanopartículas com formato de poliedros irregulares, sem padrão de organização para os aglomerados observados. A análise por EDX resultou na obtenção de 82,0%, 10,6% e 7,4 %, para os elementos oxigênio, cálcio e tungstênio, respectivamente.

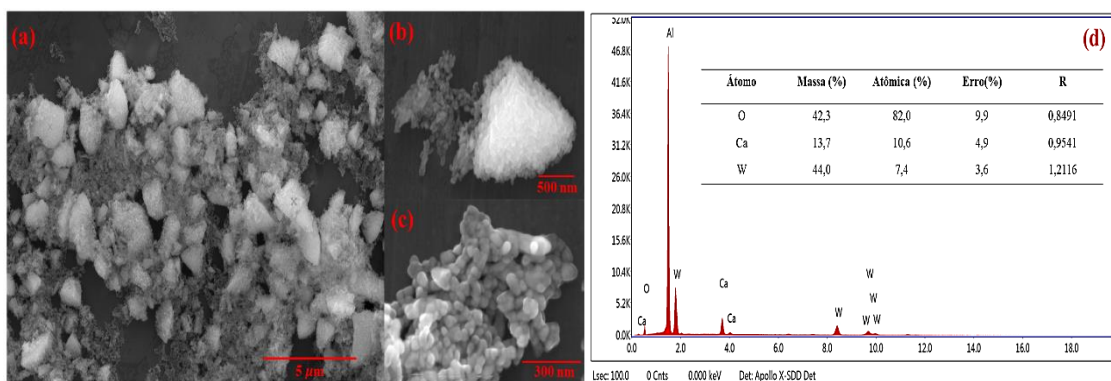


Figura 41. (a) a (c) micrografias e (d) EDS das nanopartículas do CaWO_4 .

Na Figura 42(a) a (p) são mostrados em partes as micrografias capturadas para as soluções sólidas ($\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$) obtidas pela inserção de íons cobre ($0,005 \leq x \leq 0,05$) na estrutura do tungstato de cálcio.

Para todas as amostras obtidas, houve a ocorrência de mesoestruturas com padrão esférico e dimensões micrométricas foi confirmada, especificamente entre 3,8 e 4,9 ($x = 0,005$), 3,7 e 5,2 ($x = 0,01$), 3,4 e 5,3 ($x = 0,03$) e 2,8 e 4,0 μm ($x = 0,05$). Além disso, é perceptível o acréscimo de íons cobre na matriz do tungstato de cálcio que influenciou no processo de nucleação e organização da morfologia das mesoestruturas esféricas para as quantidades de $x = 0,005$ [Figura 42(i) a (k)] e 0,01 mol de Cu^{2+} , Figura 42(m) a (o). Por outro lado, foi notado que a síntese das soluções sólidas para as quantidades de $x = 0,03$ e 0,05 mol de Cu^{2+} acompanha a desorganização das referidas mesoestruturas.

As ampliações das imagens revelaram que as mesoestruturas são compostas por nanopartículas com formato irregular com tamanho médio entre 23 e 60 nm para toda as soluções sólidas sintetizadas. Os resultados obtidos assemelham-se aos reportados pelas literaturas consultadas, mesmo quando obtidas por diferentes metodologias de síntese (Sabu *et al.*, 2016).

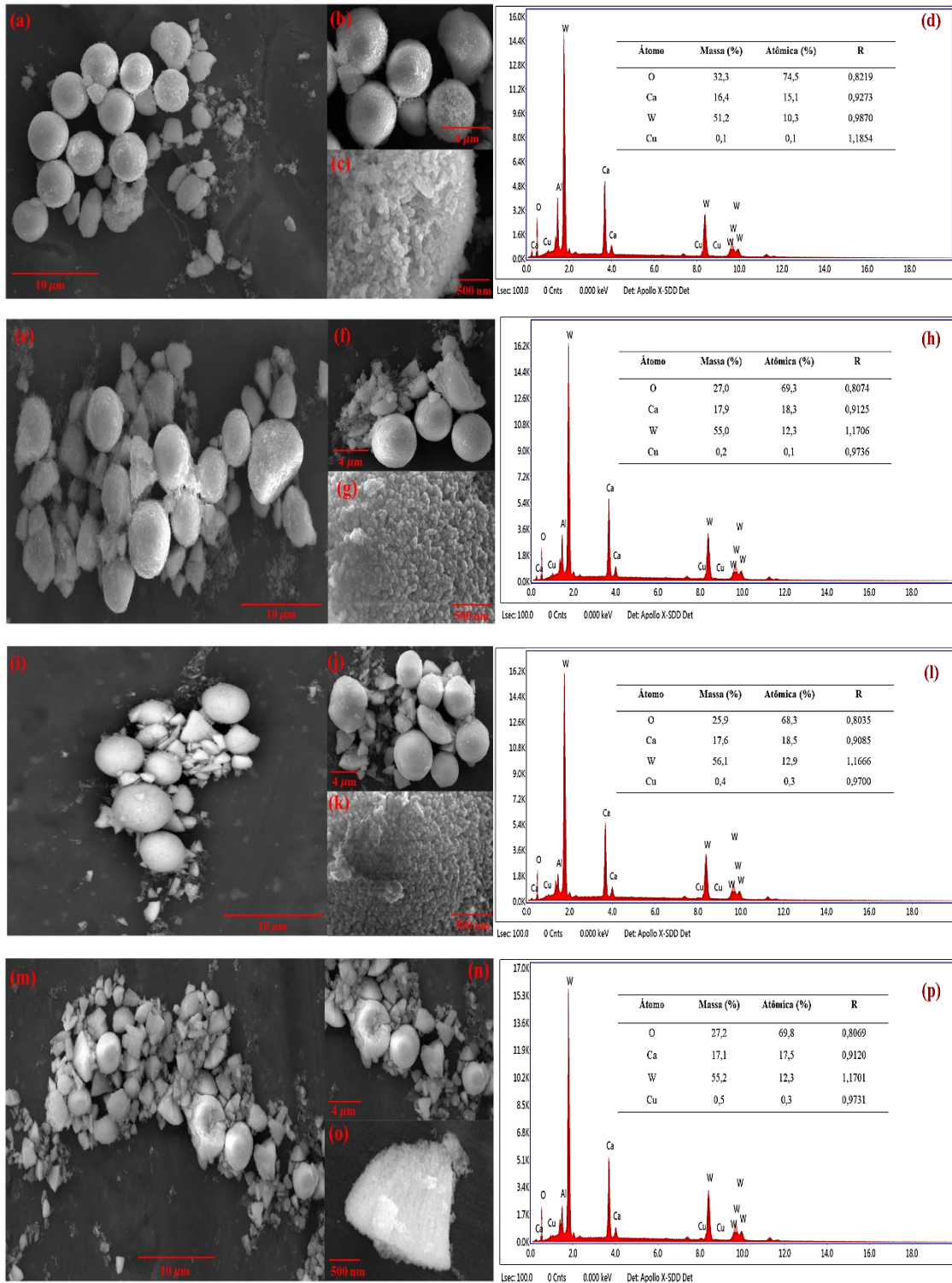


Figura 42. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das soluções sólidas: (a) a (c) $x = 0,005$; (e) a (g) $x = 0,01$; (i) a (k) $x = 0,03$ e (m) a (o) $x = 0,05$.

Os resultados de EDS apresentados nas Figuras 42(d), (h), (l) e (p) resultaram em valores dentro dos limites esperados. No entanto, levemente diferentes dos teoricamente calculados. O mecanismo de formação, processo de envelhecimento e cristalização foram fatores a serem considerados nas flutuações identificadas.

O pico de elevada intensidade para o elemento alumínio se deve ao substrato utilizado na coleta das medidas, pelo próprio software do equipamento foram recalculados os valores dos elementos presentes e apresentados como sumarizados nos gráficos de EDS apresentados.

Na síntese dos materiais, após a mistura dos sais precursores em meio aquoso, a força iônica conduziu a formação das estruturas de cada uma das soluções sólidas correspondentes, devido ao pequeno valor de produto de solubilidade do tungstato de cálcio ($K_{ps} = 7,8 \times 10^{-9}$) (MARINAKIS e KELSALL, 1987). O mecanismo pode ser claramente descrito pelo modelo de Ostwald ripening, que consiste inicialmente da formação de aglomerados nanoparticulizados resultando em estruturas com dimensões em escala micrométrica, denominados mesoestruturas (Wen-shou *et al.*, 2008). A tendência em formar essas estruturas se deve a carga superficial resultante da diferença de polaridade dos elementos químicos presentes, buscando, ao fim, maior estabilidade eletrostática e termodinâmica para todas as nanopartículas que compõem o aglomerado.

Na Figura 43 está disposto o esquema proposto para o mecanismo de formação das nanopartículas e mesoestruturas. O esquema visa facilitar a compreensão do processo de formação das nanopartículas e mesoestruturas para o tungstato de cálcio e soluções sólidas obtidas partindo do modelo de Ostwald Ripening.

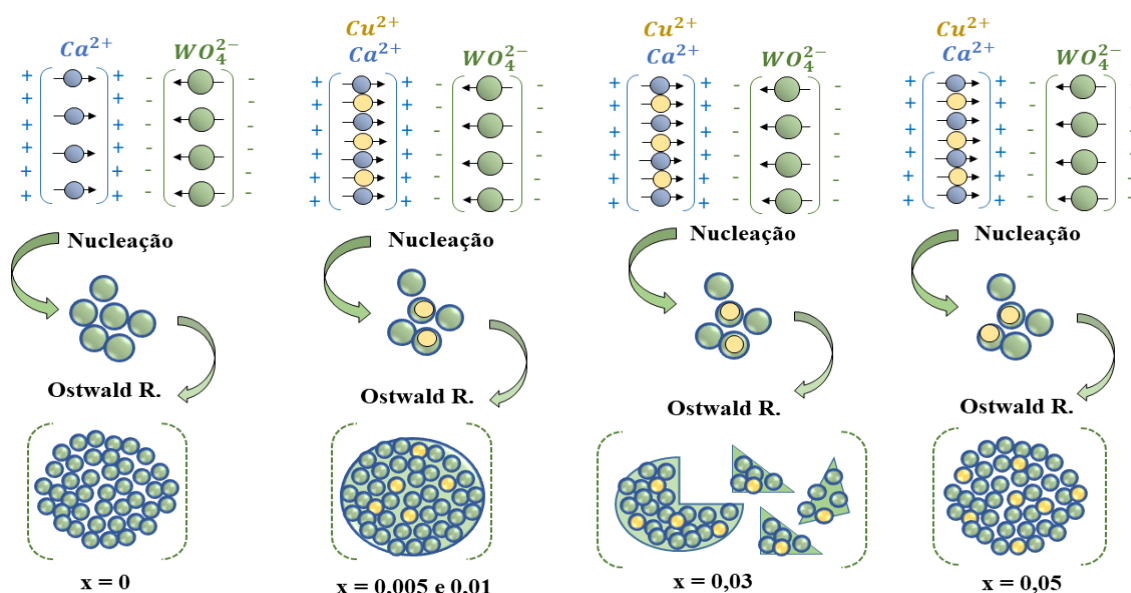


Figura 43. Esquema de formação das mesoestruturas para o tungstato de cálcio puro e soluções sólidas $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$, $x = 0,005, 0,01, 0,03$ e $0,05$ mol de Cu^{2+} .

MERUPO e colaboradores (2015) apresentaram em seu estudo, a síntese e caracterização de BiVO_4 dopado com íons cobre - Cu/Bi (2 %mol/mol). Dentre outros resultados obtidos, foi observado a diminuição do *band gap*, modificação da morfologia e deslocamentos dos picos de vibração molecular associados aos modos ativos, bem como deslocamentos nos principais picos de difração.

Os resultados obtidos no presente estudo apontam para o efeito de compensação de carga superficial pela aglomeração das nanopartículas, resultando em mesoestruturas com formato esférico. O qual pode ser suportado pelo efeito de diminuição do *bandgap* e variações nas intensidades dos picos presentes nos padrões de difração de raios X.

5.5. Fotoluminescência - FL

Os espectros de fotoluminescência (FL) fornecem entre outras importantes informações, as transições eletrônicas pertinentes a determinados materiais, sendo estas propriedades relacionadas ao grau de cristalinidade, presença de defeitos cristalinos, impurezas, ordem/desordem dos clusters e presença de vacâncias de átomos de oxigênio (Rauwel *et al.*, 2016).

Embora haja controvérsias quanto a região precisa para o comprimento de onda máximo do espectro de FL dos tungstatos de cálcio, em comum, sabe-se que há contribuições fotoluminescentes nas regiões pertinentes a cor azul (~460 nm), verde (~532 nm), e vermelho (~780 nm) (Cavalcante *et al.*, 2012).

O comprimento de onda para a emissão dos espectros de FL encontra-se intrinsecamente relacionado com a energia empregada na excitação, em resumo, a energia do fóton emitido é sempre menor do que a energia do fóton excitado. No presente estudo utilizou-se um laser com comprimento de onda em 405 nm.

Os espectros de FL obtidos para o tungstato de cálcio ($x = 0$) e soluções sólidas ($\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$, $x = 0,005, 0,01, 0,03$ e $0,05$ mol de Cu^{2+}) estão apresentados na Figura 44. É possível observar que o acréscimo de íons cobre na rede cristalina implicou diretamente na modificação do perfil dos espectros de FL. Dentre estas mudanças, destaca-se não somente a intensidade, mas também, o deslocamento dos máximos de absorção para menores comprimentos de onda, ou seja, maiores valores de energia.

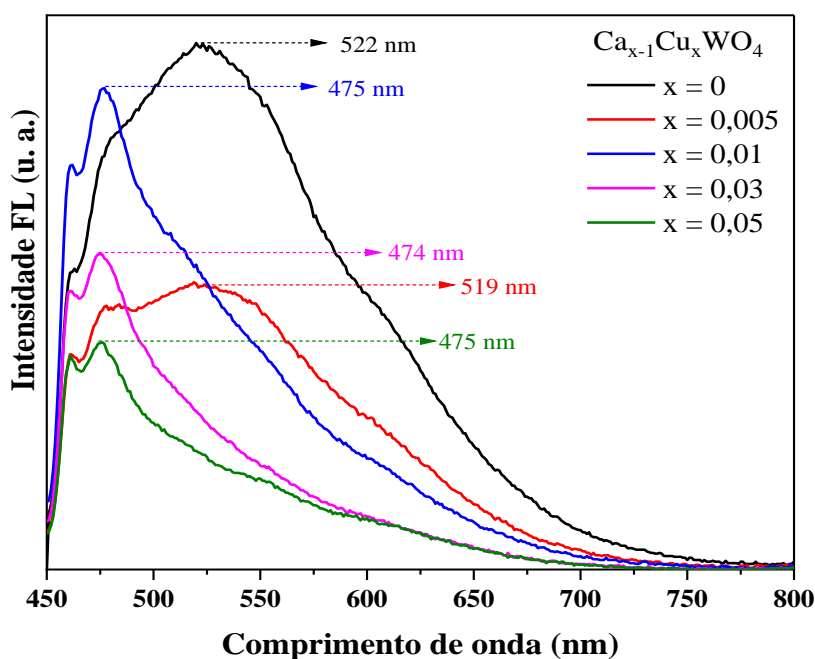


Figura 44. Espectros de FL do tungstato de cálcio ($x = 0$) e soluções sólidas $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$, $x = 0,005, 0,01, 0,03$ e $0,05$ mol de Cu^{2+} . Comprimento de onda da excitação (λ_{exc}) em 405 nm.

De acordo com as literaturas consultadas (XIAO *et al.*, 2010), as transições eletrônicas na região do azul, encontram-se relacionado com as transferências de carga do tipo radiativas (${}^1T_2 \rightarrow {}^1A_1$), derivadas dos níveis eletrônicos com baixa energia vibracional dos grupos WO_4^{2-} , quando estes encontram-se sob energia mínima.

Na Figura 45 é apresentada a deconvolução do espectro de FL para o tungstato de cálcio puro ($x = 0$), em que o comprimento de onda para a emissão fotoluminescente máxima encontra-se em 522 nm. Havendo, neste, contribuições na região do verde (46,66 %), azul (25,32 %), laranja (17,35 %) e vermelho (10,67 %) confirmadas pelas gaussianas obtidas.

A fração correspondente as gaussianas na região de cor verde do espectro eletromagnético está associado com a transferência de cargas entre grupos portadores de vacâncias de átomos de oxigênio, geralmente $[\text{WO}_3 \cdot V_o^Z]$ e $[\text{CaO}_7 \cdot V_o^Z]$, onde, $V_o^Z = V_o^x, \dot{V}_0$ e \ddot{V}_0 , notação de Kröger-Vink (CAVALCANTE, 2012; XIAO *et al.*, 2010). Por fim, as transições eletrônicas na região de cor vermelha e laranja do espectro eletromagnético, estão relacionadas com as transições de carga envolvendo as espécies portadoras de vacâncias $[\text{WO}_3 \cdot \dot{V}_0]$ e $[\text{WO}_3 \cdot \ddot{V}_0]$ (Longo *et al.*, 2008).

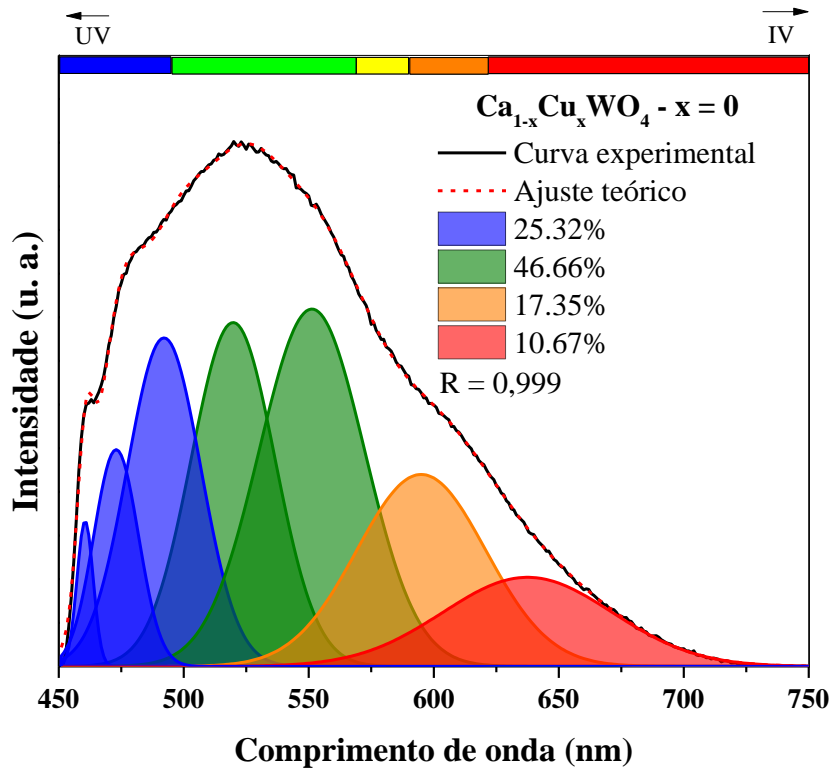


Figura 45. Espectro FL deconvoluido para o tungstato de cálcio ($x = 0$).

CAVALCANTE e colaboradores (2012) apresentaram uma discussão acerca do efeito de polarização dos clusters por meio do efeito que deriva do inglês *cluster-to-cluster charger-transfer* (CCCT) envolvendo principalmente os clusters $[\text{CaO}_8]_o^x$ - $[\text{CaO}_8]_d^x$ e $[\text{WO}_4]_o^x$ - $[\text{WO}_4]_d^x$, onde, o , d e x , são as abreviações de ordenados, desordenados e buracos, respectivamente. Havendo também, as espécies $[\text{CaO}_8]_o'$ - $[\text{CaO}_8]_d'$ e $[\text{WO}_4]_o'$ - $[\text{WO}_4]_d'$, onde ($'$) corresponde aos elétrons. Neste processo a polarização leva ao mecanismo de aprisionamento dos elétrons por armadilhas de elétrons, presentes nos níveis eletrônicos acima da banda de valência.

SOUZA e colaboradores (2017) atribuem ao efeito de forte emissão de FL do tungstato de cobre, as deformações dos clusters $[\text{CuO}_6]$ de simetria octaédrica, principalmente pela variação no tamanho das ligações ($-\text{O}-\text{W}-\text{O}-$) ocasionado pelo efeito Jahn-Teller, ao longo do eixo z . Resultando, portanto, na inserção de níveis intermediários entre a banda de valência e a banda de condução, fato confirmado pelos pequenos valores de E_{gap} .

Na Figura 46(a-d) estão dispostos para visualização os espectros deconvoluidos para as soluções sólidas $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$, $x = 0,005, 0,01, 0,03$ e $0,05$.

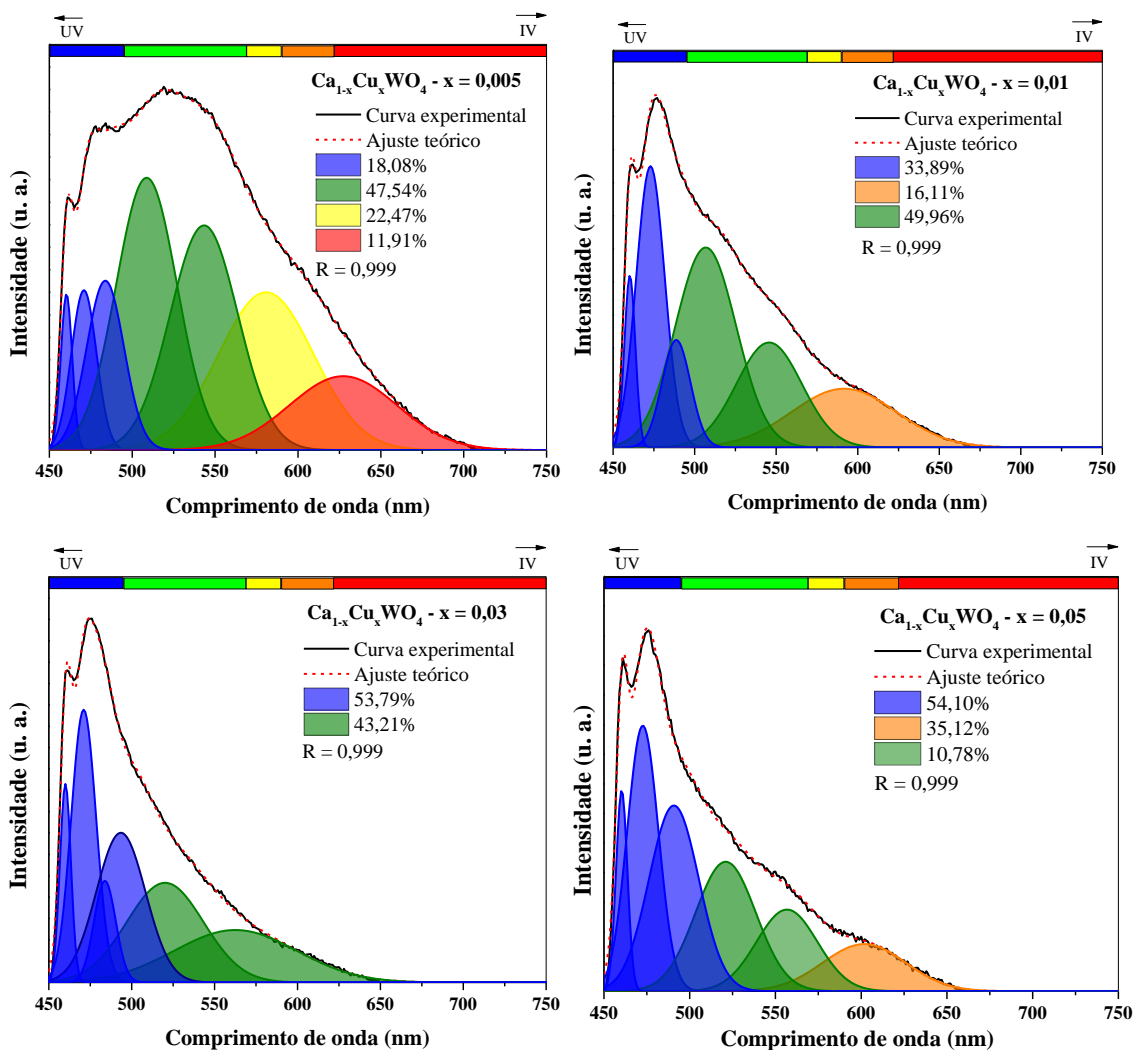


Figura 46. Espectros FL para as soluções sólidas $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$, (a) $x = 0,005$, (b) 0,01, (c) 0,03 e (d) 0,05 mol Cu^{2+} .

De modo geral, nota-se que o acréscimo de íons cobre na estrutura tetragonal do tungstato de cálcio resulta no acréscimo de emissão FL na região do azul. O presente efeito se deve a maior contribuição das transferências de carga entre os íons WO_4^{2-} , com natureza radiativa, corroborando os resultados obtidos por UV-vis, usando a refletância difusa, uma vez que a energia do E_{gap} foi diminuída, facilitando, portanto, as transferências de cargas entre as bandas de valência e de condução.

É possível notar que as transições eletrônicas pertinentes a região da cor vermelha, tornou-se completamente ausentes com as substituições igual ou superior a 0,01 mol de Cu^{2+} . Tendo em vista que estas estão correlacionadas com as transferências de carga entre as espécies $[\text{WO}_3 \cdot \dot{V}_0]$ e $[\text{WO}_3 \cdot \dot{V}_0]$, a presença de íons cobre na rede cristalina implicou em um forte efeito Jahn-Teller ao longo do eixo z, causado principalmente pelas distorções dos clusters $[\text{CuO}_8]$. O referido efeito possibilitou a

diminuição da participação das transições eletrônicas envolvendo vacâncias dos clusters $[\text{WO}_4]$, principalmente associados as espécies \dot{V}_0 e \ddot{V}_0 .

As vacâncias do tipo $\text{WO}_3 \cdot V_{\text{O}}^x$, associadas com as transferências de carga com emissão na região da cor verde do espectro eletromagnético, tornaram-se bem mais presentes, embora não tenha uma dependência linear da presença dos íons cobre com a emissão nesta referida região do espectro eletromagnético.

Na Figura 47(a) e (b) o diagrama de cromaticidade 1931, para as emissões fotoluminescentes do tungstato de cálcio puro e soluções sólidas, como também, a correlação do *bandgap* óptico com a temperatura de cor.

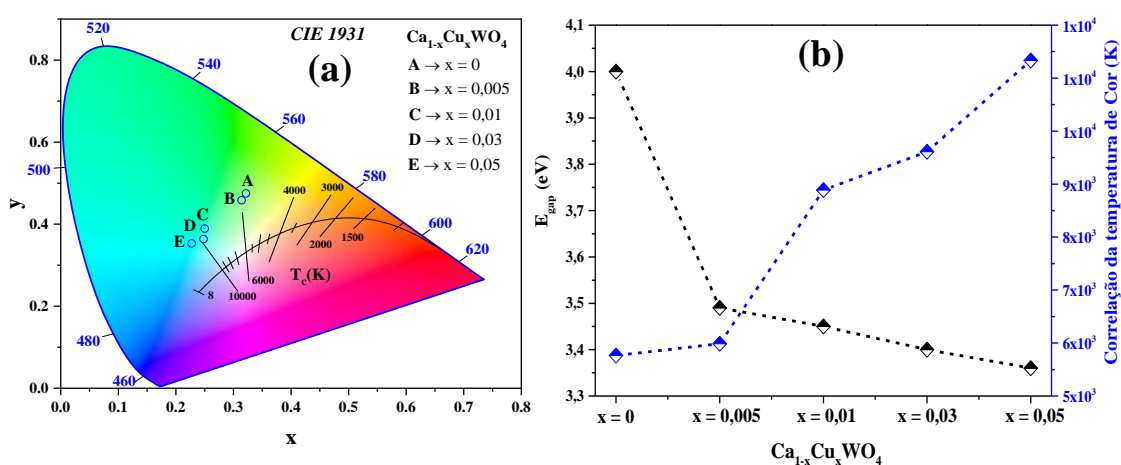


Figura 47. (a) diagrama de cromaticidade CIE 1931 e (b) *bandgap* óptico (E_{gap}) e correlação da temperatura de cor para cada uma das amostras sintetizadas.

O diagrama apresentado na Figura 47(a) e (b) resume a importância do estudo realizado. Baseado nestas informações, é possível notar que as coordenadas de cromaticidade, obtidas a partir dos espectros de FL dos materiais sintetizados, foram totalmente diferentes como pode ser conferido também, na Tabela 11. Essas mudanças ocorridas, já discutidas nos parágrafos anteriores, proporcionaram o deslocamento do comprimento de onda de emissão fotoluminescente para as soluções sólidas em relação ao tungstato de cálcio puro.

Partindo das coordenadas de cromaticidade, obtidas no diagrama de cromaticidade [Figura 47(a)], foram calculados os valores de CCT (*correlated color temperature*), para cada uma das amostras sintetizadas usando a Equação 7. Estes resultados encontram-se sumarizados na Tabela 11. Partindo destes, é possível verificar que o aumento de íons Cu^{2+} como substituinte parcial do Ca^{2+} na célula unitária tetragonal

do CaWO_4 implicou no aumento de temperatura de cor para $x = 0$ (5765 K), 0,005 (5986 K), 0,01 (8889 K), 0,03 (9611 K) e 0,05 mol de Cu^{2+} (11332 K) respectivamente.

Plotando estes resultados juntamente com os valores de seus respectivos *bandgap* óptico, como apresentado na Figura 47(b), podemos verificar que houve uma correlação inversa da temperatura de cor com os valores de *bandgap*. Partindo destas informações, é possível afirmar que a presença de íons Cu^{2+} como substituinte parcial do cálcio no CaWO_4 , na quantidade de 0,05 mol, proporcionou a obtenção de materiais com forte emissão fotoluminescente na região do azul. Havendo ainda, aumento de temperatura de cor de emissão de 5765 K para 11332 K, ou seja, partindo de cores designadas como neutras para cores frias.

Tabela 11. Valores de coordenadas de cromaticidade, temperatura de correlação de cor e *bandgap* para o tungstato de cálcio puro e soluções sólidas.

$\text{Cu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{WO}_4$	Coordenadas de cromaticidade		T (K)	E_{gap} (eV)
	x	y		
$x = 0$	0,321(7)	0,475(1)	5765	4,00
$x = 0,005$	0,314(1)	0,458(3)	5986	3,49
$x = 0,01$	0,250(1)	0,389(2)	8889	3,45
$x = 0,03$	0,257(9)	0,363(6)	9611	3,40
$x = 0,05$	0,227(2)	0,353(1)	11332	3,36

Legenda: T = temperatura em Kelvin (K), E_{gap} = *bandgap*, ID = identificação.

Na Figura 48(a) a (e) são apresentadas imagens dos pós obtidos para as amostras de tungstato de cálcio puro ($x = 0$) e soluções sólidas $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$, para $x = 0,005, 0,01, 0,03$ e $0,05$ mol de Cu^{2+} . A análise visual das imagens revela diferenças texturais e de coloração para as amostras, corroborando as demais análises realizadas neste estudo, o qual confirmam o efeito de substituição do tungstato de cálcio por íons cobre em diferentes quantidades.

BARBOSA e colaboradores (2017) obtiveram tungstatos de cálcio dopados com os íons de terra raras Dy^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} usando a coprecipitação química seguido de tratamento térmico. Os autores destacam que houve diferenças texturais e colorimétricas, obtendo materiais de cor amarelo, verde e vermelho, quando dopados com Dy^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} , respectivamente. Sugerindo está mudança na coloração das amostras como um indicador visual de dopagem química.

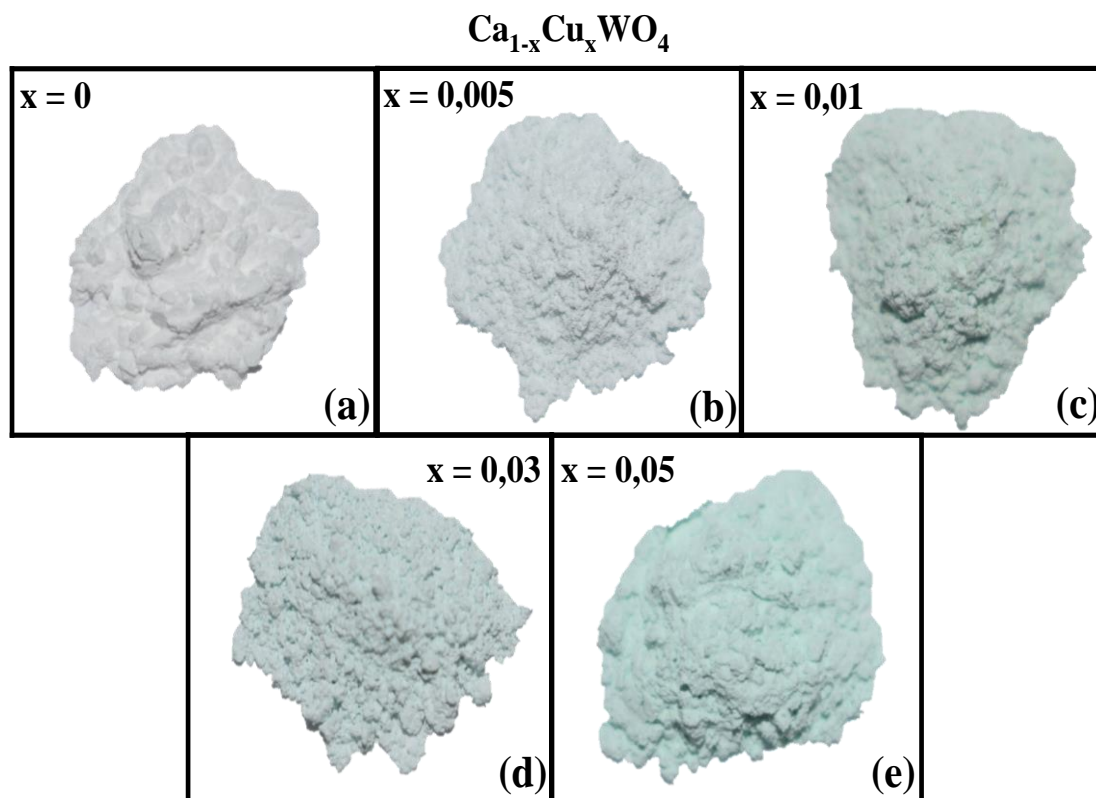


Figura 48. Imagens de amostras de tungstato de cálcio puro e soluções sólidas sintetizadas via sonoquímica por 30 minutos a temperatura ambiente.

Baseado nos resultados apresentados nos diferentes tópicos deste estudo, principalmente quanto as propriedades estruturais, vibracionais ópticas e morfológicas das soluções sólidas sintetizadas. É possível, sem sombra de dúvidas, inferir da importância das soluções sólidas $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$, $x = 0,005, 0,01, 0,03$ e $0,05$ mol de Cu^{2+} , pela substituição parcial do tungstato de cálcio (*scheelites*). Principalmente, devido às promissoras propriedades fotoluminescentes que se mostraram atrativas para o campo de dispositivos eletrônicos emissores de luz (LED's), como também, possíveis aplicações no campo de ciências biomédicas e fotocatalise.

6. CONCLUSÃO

Em resumo, tungstatos de cálcio puros foram obtidos por síntese sonoquímica nos tempos de 1, 10, 20 e 30 minutos a temperatura ambiente. A partir deste estudo inicial, soluções sólidas ($\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$), em que $x = 0,005; 0,01; 0,03$ e $0,05$ mol, foram obtidas com elevado grau de pureza e ausência de polimorfos do tungstato de cobre usando 30 minutos de síntese sonoquímica a temperatura ambiente.

A caracterização estrutural por DRX e refinamento estrutural pelo método Rietveld, confirmou a obtenção da fase tetragonal para o tungstato de cálcio puro e soluções sólidas como fase única presente. Os materiais apresentaram elevado grau de cristalinidade, considerável presença de microdeformação, deslocamento químico e menor tamanho de cristalito para substituições com $x > 0,01$ mol de Cu^{2+} , ao comparado com o CaWO_4 puro.

Os modos vibracionais ativos na espectroscopia Raman e IV-NIR característicos da estrutura tetragonal para o tungstato de cálcio puro e soluções sólidas, foram claramente identificados nos espectros coletados experimentalmente. Onde, modos ativos associados a mistura de fases, impurezas ou materiais de partida estiveram completamente ausentes, corroborando a caracterização por DRX e Rietveld quanto a pureza dos materiais sintetizados.

Os espectros UV-Vis obtidos para os materiais sintetizados, confirmaram a inserção dos íons cobre na rede cristalina pelo método proposto, uma vez que houve a diminuição do E_{gap} com o acréscimo de íons cobre nas soluções sólidas. Obtendo, inicialmente, 4,0 eV para o tungstato de cálcio puro ($x = 0$) e 3,49; 3,45; 3,40 e 3,36 eV, para as quantidades de $x = 0,005; 0,01; 0,03$ e $0,05$ mol de Cu^{2+} , respectivamente.

As microimagens capturadas para os materiais sintetizados, confirmaram a obtenção de nanopartículas aglomeradas para o tungstato de cálcio puro. Porém, houve a formação de microesferas compostas por nanopartículas, com morfologia bem definidas para as soluções sólidas com $x = 0,005, 0,01$ mol de Cu^{2+} . Contudo, em quantidades superiores a $0,001$ mol de Cu^{2+} na estrutura cristalina, notou-se uma desorganização das mesoestruturas, resultando em aglomerados de nanopartículas.

Os espectros de fotoluminescência coletados para os materiais sintetizados corroboraram com os resultados obtidos por UV-vis, confirmando-se o efeito de

deslocamento das bandas, potencializando emissões nos comprimentos de onda na região do azul e verde. Mediante o diagrama CIE foi possível obter as coordenadas de cromaticidade, como também, a temperatura de cor correlacionada. Isto permitiu concluir que a inserção de íons Cu^{2+} na estrutura tetragonal do CaWO_4 conduziu a obtenção de materiais com emissão em regiões de cor fria. Deslocando as emissões em regiões de temperatura próximas de 7765 K, para 5986 K ($x = 0,005$ mol de Cu^{2+}), 8889 K ($x = 0,01$ mol de Cu^{2+}), 9611 K ($x = 0,03$ mol de Cu^{2+}) e 11332 K, para $x = 0,05$ mol de Cu^{2+} .

Partindo dos resultados apresentados neste estudo, considerados inéditos até o momento, torna possível a investigação de aplicações em diferentes campos da tecnologia, principalmente na confecção de dispositivos armazenadores de energia, emissores de luz ou sensores diversos. Além disso, devido à baixa quantidade de cobre inserida na matriz do tungstato de cálcio, estes materiais podem ser promissores em aplicações no campo das ciências biomédicas, uma vez que podem desempenhar excelentes resultados como carreadores de fármacos por laser pulsado.

Portanto, é importante ressaltar da importância de estudos futuros, acerca das propriedades semicondutoras, fotocatalíticas e ópticas, de soluções sólidas de tungstatos compostos por outros metais alcalinos terrosos. Tais como, o bário, estrôncio ou magnésio, substituídos com íons Cu^{2+} . Além disso, substituições no tungstato de cálcio com proporções molares de íons Cu^{2+} superiores ao investigado neste estudo, pode resultar em interessantes e promissoras propriedades de interesse tecnológico.

7. TRABALHOS FUTUROS

Com base no estudo realizado, diversas aplicações podem ser investigadas partindo dos materiais sintetizados neste trabalho. Neste contexto, destacamos estudos na obtenção, caracterização e aplicação em eletrodo para detecção e eletro-oxidação de poluentes orgânicos. Aplicações em catalise heterogênea na esterificação de ácidos orgânicos e transesterificação de óleos de óleo vegetais e gorduras animais. A diminuição do bandgap do tungstato de cálcio também pode ser um forte motivo para investigar aplicações destes materiais na fotocatalise heterogênea de poluentes orgânicos.

8. REFERÊNCIAS

- ABOZAID, R. M. *et al.* Optical properties CaWO₄:Nd³⁺/PMMA composite layered structures. *Optical Materials*, v. 96, 2019.
- AFIF, A. *et al.* Scheelite type Sr_{1-x}Ba_xWO₄ (x = 0.1, 0.2, 0.3) for possible application in Solid Oxide Fuel Cell electrolytes. *Scientific Reports*, v. 9, n. 1, p. 1–10, 2019.
- AKHTAR, K. *et al.* Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. In: *Handbook of Materials Characterization*. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 113–145.
- ALMEIDA, M. A. P. *et al.* Effect of Zn²⁺ ions on the structure, morphology and optical properties of CaWO₄ microcrystals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 72, n. 3, p. 648–654, 2014.
- ALOYSIUS SABU, N. *et al.* Modifications in the structural and optical properties of nanocrystalline CaWO₄ induced by 8 MeV electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 123, p. 1–5, 2016.
- ARAÚJO JÚNIOR, E. A. *et al.* Synthesis, growth mechanism, optical properties and catalytic activity of ZnO microcrystals obtained via hydrothermal processing. *RSC Advances*, v. 7, n. 39, p. 24263–24281, 2017a.
- ARORA, S. K.; CHUDASAMA, B. Crystallization and optical properties of CaWO₄ and SrWO₄. v. 1095, n. 11, p. 1089–1095, 2006.
- ASSIS, M. *et al.* Ag Nanoparticles/ α -Ag₂WO₄ Composite Formed by Electron Beam and Femtosecond Irradiation as Potent Antifungal and Antitumor Agents. *Scientific Reports*, v. 9, n. 1, p. 1–15, 2019.
- AYAPPAN, C. *et al.* One-step hydrothermal synthesis of CaWO₄/ α -Ag₂WO₄ heterojunction: An efficient photocatalyst for removal of organic contaminants. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 104, 2019.
- BACCARO, A.; GUTZ, I. Fotoeletrocatalise Em Semicondutores: Dos Princípios Básicos Até Sua Conformação À Nanoescala. *Química Nova*, v. 41, n. 3, p. 326–339, 2017.
- LAKOWICZ, J.R. *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3rd ed., Springer, New York, 2006.

- BARBOSA, H. P. *et al.* Photoluminescence of single-phased white light emission materials based on simultaneous Tb³⁺, Eu³⁺ and Dy³⁺ doping in CaWO₄ matrix. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 696, p. 820–827, 2017.
- BATRA, S.; PANDAV, C. S.; AHUJA, S. Light Emitting Diode Lighting Flicker, its Impact on Health and the Need to Minimise it. *JOURNAL OF CLINICAL AND DIAGNOSTIC RESEARCH*, p. 11–15, 2019.
- BINDU, P.; THOMAS, S. Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, v. 8, n. 4, p. 123–134, 30 dez. 2014.
- BOTELHO, G. *et al.* Study of structural and optical properties of CaMoO₄ nanoparticles synthesized by the microwave-assisted solvothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, v. 183, p. 110–120, 2016.
- BRAGA, F. G. A sonoquímica. *Química*, p. 42-47, 1997.
- BURBANK, R. D. Absolute integrated intensity measurement: Application to CaWO₄ and comparison of several refinements. *Acta Crystallographica*, v. 18, n. 1, p. 88–97, 1965.
- CAMPOS *et al.* High Photocatalytic Activity under Visible Light for a New Morphology of Bi₂WO₆ Microcrystals. *Catalysts*, v. 9, n. 8, p. 667, 2019.
- CAVALCANTE, L. S. *et al.* Electronic Structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO₄ crystals. *CrystEngComm.*, v. 14, p. 853–868, 2012.
- CHAI, R. *et al.* In situ preparation and luminescence properties of CaWO₄ and CaWO₄:Ln (Ln = Eu³⁺, Tb³⁺) nanoparticles and transparent CaWO₄:Ln/PMMA nanocomposites. *Journal of Luminescence*, v. 202, p. 65–70, 2018.
- CHAKRABORTY, A. K. *et al.* Novel Visible-Light-Driven Photocatalyst Co₃O₄/FeWO₄ for Efficient Decomposition of Organic Pollutants. *Journal of Cluster Science*, v. 29, n. 1, p. 67–74, 2018.
- CHANG, M. H. *et al.* Light emitting diodes reliability review. *Microelectronics Reliability*, v. 52, n. 5, p. 762–782, 2012.
- CHO, J. *et al.* White light-emitting diodes: History, progress, and future. *Laser & Photonics Reviews*, v. 11, n. 2, p. 1600147, 2017a.

CHUKOVA, O.; NEDILKO, S. Structure of Centers of Matrix Emission of the Undoped and RE-Doped Scheelite-Type Lead Tungstate Crystals. *Ukrainian Journal of Physics*, v. 64, n. 9, p. 837, 2019.

CIACO, F. R. C. *et al.* O papel dos modificadores de rede na produção da fotoluminescência no CaWO_4 (The role of network modifiers in the production of photoluminescence in CaWO_4). v. 50, p. 43–49, 2004.

DA SILVA ALENCARA, L. D. *et al.* Effect of different synthesis methods on the textural properties of calcium tungstate (CaWO_4) and its catalytic properties in the toluene oxidation. *Materials Research*, v. 21, n. 3, 2018.

DE S. BARROS, S. *et al.* Pineapple (*Ananás comosus*) leaves ash as a solid base catalyst for biodiesel synthesis. *Bioresource Technology*, v. 312, p. 123569, 2020.

DE SÁ, M. L. *et al.* Preparation of new *h*- MoO_3 rod-like microcrystals for effective removal of cationic dye in aqueous solution. *International Journal of Environmental Research*, v. 15, n. 1, p. 105–124, 2021.

DE SOUSA, P. B. *et al.* Electronic structure, optical and sonophotocatalytic properties of spindle-like CaWO_4 microcrystals synthesized by the sonochemical method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 855, p. 157377, 2021.

DIRANY, N. *et al.* Effect of morphology and temperature treatment control on the photocatalytic and photoluminescence properties of SrWO_4 crystals. *Photochemical & Photobiological Sciences*, v. 19, n. 2, p. 235–250, 2020.

ELIAS, J. A.; CARVALHO, A. C. E; MÓL, G. S. O escorpião fluorescente: Uma proposta interdisciplinar para o Ensino Médio. *Química Nova na Escola*, v. 39, n. 1, p. 286–290, 2017.

ERRANDONEA, D. *et al.* High-pressure structural study of the scheelite tungstates CaWO_4 and SrWO_4 . *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 72, n. 17, p. 1–14, 2005.

FAGUNDES, N. G. G. *et al.* Novel and simple way to synthesize $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nanoparticles by sonochemical method. *Solid State Sciences*, v. 88, p. 63–66, 1 fev. 2018.

FEITOSA DE CARVALHO, T. A. *et al.* Investigation of optical, structural, and antifungal properties of lindgrenite obtained by conventional coprecipitation and ultrasound-assisted coprecipitation methods. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 295, n.

January, p. 121957, mar. 2021.

FENG, W. *et al.* The improved photocatalytic activity of CaWO₄ nanorods by loading Bi on the surface. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 30, n. 17, p. 16049–16055, 2019.

FERNANDA, P. *et al.* Photobiomodulation and Photodynamic Cosmetic Therapy on Hair Growth : Case Report *Clinical Dermatology : Research and Therapy*. v. 1, n. 3, p. 1–7, 2018.

FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. Correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. *Journal of Applied Crystallography*, v. 27, n. pt 6, p. 892–900, 1994.

GEDANKEN, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 11, n. 2, p. 47–55, 2004.

GHOREISHI, S. M. Facile synthesis and characterization of CaWO₄ nanoparticles using a new Schiff base as capping agent: enhanced photocatalytic degradation of methyl orange. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 28, n. 19, p. 14833–14838, 2017.

GOLUBOVIC, A.; GAJIC, R.; DOHCEVIC-MITROVIC, S. Nd Pronounced Anharmonicity in IR Spectra of CaWO₄ Single Crystals. *Science of Sintering*, v. 38, p. 265-272, 2006.

GRACIA, L. *et al.* Presence of excited electronic state in CaWO₄ crystals provoked by a tetrahedral distortion: An experimental and theoretical investigation. *Journal of Applied Physics*, v. 110, n. 2011, p. 1–11, 2011.

GREWAL, D. *et al.* The future of technology and marketing: a multidisciplinary perspective. *Journal of the Academy of Marketing Science*, v. 48, n. 1, p. 1–8, 2020.

HAN, Y. *et al.* Lanthanide ions-doped calcium molybdate pie-like microstructures: Synthesis, structure characterization, and luminescent properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 695, p. 3018–3023, 2017.

HOLDER, C. F.; SCHAACK, R. E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. *ACS Nano*, v. 13, n. 7, p. 7359–7365, 2019.

HUANG, Y. *et al.* Mini-LED, Micro-LED and OLED displays: present status and future

perspectives. *Light: Science and Applications*, v. 9, n. 1, 2020.

JANBUA, J. *et al.* Directed synthesis, growth process and optical properties of monodispersed CaWO_4 microspheres via a sonochemical route. *RSC Adv.*, v. 5, n. 26, p. 19893–19899, 2015a.

JANBUA, J. *et al.* Directed synthesis, growth process and optical properties of monodispersed CaWO_4 microspheres via a sonochemical route. *RSC Advances*, v. 5, n. 26, p. 19893–19899, 2015b.

JIANG, C. M. *et al.* Electronic Structure, Optoelectronic Properties, and Photoelectrochemical Characteristics of $\gamma\text{-Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ Thin Films. *Chemistry of Materials*, v. 29, n. 7, p. 3334–3345, 2017.

JO, S. D. *et al.* PEG-PLA-Coated and Uncoated Radio-Luminescent CaWO_4 Micro- and Nanoparticles for Concomitant Radiation and UV-A/Radio-Enhancement Cancer Treatments. *ACS Biomaterials Science and Engineering*, v. 4, n. 4, p. 1445–1462, 2018.

KAROLEWICZ, M.; FUKS, H.; TOMASZEWICZ, E. Synthesis and thermal, optical and magnetic properties of new Mn^{2+} -doped and Eu^{3+} -co-doped scheelites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 138, n. 3, p. 2219–2231, 2019.

KASIK, I. *et al.* Preparation and characterization of thin transducer layers sensitive to free chlorine in water. *Materials Science and Engineering: C*, v. 28, n. 5–6, p. 842–847, 2008.

KASKOVA, Z. M. *et al.* Mechanism and color modulation of fungal bioluminescence. *Science Advances*, v. 3, n. 4, p. 1–9, 2017.

KAUR, P. *et al.* Structural and optical characterization of Eu and Dy doped CaWO_4 nanoparticles for white light emission. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 834, p. 154804, 2020.

KIHLBORG, L.; GEBERT, E. CuWO_4 , a distorted Wolframite-type structure. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, v. 26, n. 7, p. 1020–1026, 1970.

KORZHIK, M. V. *et al.* Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in PbWO_4 single crystals. *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, v. 154, n. 2, p. 779–788, 1996.

- LALIĆ, M. V.; POPOVIĆ, Z. S.; VUKAJLOVIĆ, F. R. Ab initio study of electronic, magnetic and optical properties of CuWO₄ tungstate. *Computational Materials Science*, v. 50, n. 3, p. 1179–1186, 2011.
- LI, J.; WU, N. Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review. *Catal. Sci. Technol.*, v. 5, n. 3, p. 1360–1384, 2015.
- LI, L. Z. *et al.* Solid state synthesis, microstructure and photoluminescence of Eu³⁺ and Tb³⁺ activated strontium tungstate. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 22, n. 8, p. 1040–1045, 2011.
- LINARES, P. *et al.* Analytical sonochemistry: A review. *Journal of Automatic Chemistry*, v. 10, n. 2, p. 88–94, 1988.
- LIQIANG, J. *et al.* Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. v. 90, p. 1773–1787, 2006.
- LONGO, V. M. *et al.* Different origins of green-light photoluminescence emission in structurally ordered and disordered powders of calcium molybdate. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, n. 38, p. 8920–8928, 2008.
- LONGO, V. M. *et al.* A joint experimental and theoretical study on the nanomorphology of CaWO₄ crystals. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 41, p. 20113–20119, 2011.
- MACAVEI, J.; SCHULZ, H. The crystal structure of wolframite type tungstates at high pressure. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, v. 207, n. 2, p. 193–208, 1993.
- MAGLIONE, M.; DENIARD, P.; PAYEN, C. Incorporation of Jahn – Teller Cu²⁺ ions into Magnetoelectric Multiferroic MnWO₄: Structural, Magnetic, and Dielectric Permittivity Properties of Mn_{1-x}Cu_xWO₄. *Inorg. Chem.* v. 54, p. 10623-10631, 2015.
- MAHDAVI, R.; ASHRAF TALESH, S. S. The effect of ultrasonic irradiation on the structure, morphology and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles by sol-gel method. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 39, p. 504–510, 2017.
- MANJUNATH, K.; THIMMANNA, C. G. Effect of organic fuels on surface area and photocatalytic activity of scheelite CaWO₄ nanoparticles. *Materials Research Express*, v. 5, n. 3, 2018.

- MARINAKIS, K. I.; KELSALL, G. H. The surface chemical properties of scheelite (CaWO_4) I. The scheelite/water interface and CaWO_4 solubility. *Colloids and Surfaces*, v. 25, n. 2–4, p. 369–385, 1987.
- MARQUES, T. M. F. *et al.* Hydrogen production from aqueous glycerol using titanate nanotubes decorated with au nanoparticles as photocatalysts. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias*, v. 91, n. 4, p. 1–15, 2019.
- MARTÍN-PALMA, R. J.; MARTÍNEZ-DUART, J. M. Review of Semiconductor Physics. *Nanotechnology for Microelectronics and Photonics*, p. 51–80, 2017.
- MARTÍN-SÁNCHEZ, J. *et al.* Strain-tuning of the optical properties of semiconductor nanomaterials by integration onto piezoelectric actuators. *Semicond. Sci. Technol.* v. 33, p. 1-39, 2018.
- MARTINI, S.; HADDOCK, S. H. D. Quantification of bioluminescence from the surface to the deep sea demonstrates its predominance as an ecological trait. *Scientific Reports*, v. 7, n. March, p. 1–11, 2017.
- MENDES, C. *et al.* Effects of the Association between Photobiomodulation and Hyaluronic Acid Linked Gold Nanoparticles in Wound Healing. *ACS Biomaterials Science and Engineering*, v. 6, n. 9, p. 5132–5144, 2020.
- MERUPO, V. *et al.* Structural and optical characterization of ball-milled copper-doped bismuth vanadium oxide (BiVO_4). *CrystEngComm*, v. 17, p. 3366–3375, 2015a.
- MERUPO, V. I. *et al.* Structural, morphological and optical properties of sol-gel prepared Cu doped BiVO_4 powders. 2015 12th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control, CCE 2015, 2015b.
- MIKHAILIK, V. B. *et al.* One- and two-photon excited luminescence and band-gap assignment in CaWO_4 . *Physical Review B*, v. 69, n. 20, p. 205110, 2004.
- MIRSADEGHI, S. *et al.* Study of photocatalytic and electrocatalytic activities of calcium tungstate nanoparticles synthesized via surfactant-supported hydrothermal method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 31, n. 22, p. 20255–20269, 2020.
- MOHAMMADIKISH, M.; MASTERI-FARAHANI, M.; MAHDIAN, T. Optical properties of copper tungstate nanoparticles prepared by microemulsion method. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, v. 49, n. 3, p. 63–68, 2019.

- MOTE, V.; PURUSHOTHAM, Y.; DOLE, B. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, v. 6, n. 1, p. 2–9, 2012.
- MUSTAPHA, S. *et al.* Comparative study of crystallite size using Williamson-Hall and Debye-Scherrer plots for ZnO nanoparticles. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, v. 10, n. 4, p. 045013, 2019.
- NAGARAJAN, C. *et al.* Optical nonlinearities of centrosymmetric pure and cerium doped calcium tungstate dumbbell shaped nanoparticles. *Optical Materials*, v. 110, p. 110512, 2020.
- NAIK, S. J.; SALKER, A. V. Mechanistic approach of CO oxidation over $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{WO}_4$ system. *Catalysis Communications*, v. 10, n. 6, p. 884–888, 2009.
- NAVEED UL HAQ, A. *et al.* Synthesis Approaches of Zinc Oxide Nanoparticles: The Dilemma of Ecotoxicity. *Journal of Nanomaterials*, v. 2017, 2017.
- NETO, N. F. A. *et al.* Synthesis and characterization of Ag^+ and Zn^{2+} co-doped CaWO_4 nanoparticles by a fast and facile sonochemical method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 823, 2020.
- NICOL, M.; DURANA, J. F. Vibrational Raman Spectra of CaMoO_4 and CaWO_4 at High Pressures. v. 1436, n. 1971, 1995.
- NINGOMBAM, G. S.; NONGMAITHEM, R. S. Morphology and photoluminescence of self-assembled $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$ microspheres: effect of pH and surfactant concentration. *International Nano Letters*, v. 7, n. 2, p. 133–140, 2017.
- NOBRE, F. X. *et al.* Facile synthesis of $n\text{TiO}_2$ phase mixture: Characterization and catalytic performance. *Materials Research Bulletin*, v. 109, p. 60–71, 2019a.
- NOBRE, F. X. *et al.* Heterogeneous photocatalysis of Tordon 2,4-D herbicide using the phase mixture of TiO_2 . *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 6, p. 103501, 2019b.
- NOBRE, F. X. *et al.* Facile synthesis of $n\text{TiO}_2$ phase mixture: Characterization and catalytic performance. *Materials Research Bulletin*, v. 109, n. June 2018, p. 60–71, 2019c.
- NOBRE, F. X. *et al.* Antimicrobial properties of $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ rod-like microcrystals synthesized by sonochemistry and sonochemistry followed by hydrothermal conventional

- method. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 58, p. 104620, 2019d.
- NOBRE, F. X. *et al.* Calcium molybdate: Toxicity and genotoxicity assay in *Drosophila melanogaster* by SMART test. *Journal of Molecular Structure*, v. 1200, 2020a.
- NOBRE, F. X. *et al.* Structural and Optical Properties of $\text{Ca}_{0.9}\text{Cu}_{0.01}\text{WO}_4$ Solid Solution Synthesized by Sonochemistry Method at Room Temperature. *Inorganic Chemistry*, v. 59, n. 9, p. 6039–6046, 2020b.
- NOGUEIRA, I. C. Fotoluminescência dos compostos $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ sintetizados com diferentes solvente. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São carlos, 2013.
- OBA, Y. *et al.* Resurrecting the ancient glow of the fireflies. *Science Advances*, v. 6, n. 49, p. 1–12, 2020.
- PATIL, P. N.; SUBRAMANIAN, U.; JEYAKANTHAN, M. Enhanced blue emission of CaWO_4 in $\text{BaWO}_4/\text{CaWO}_4$ nanocomposite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 31, n. 9, p. 7260–7275, 2020.
- PEÑA-GARCIA, R. *et al.* Unusual thermal dependence of saturation magnetization in zinc oxide nanoparticles doped with transition metals obtained by sol gel method. *Ceramics International*, v. 45, n. 1, p. 918–929, 2019.
- PINATTI, I. M. *et al.* Structural and photoluminescence properties of Eu^{3+} doped $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ synthesized by the green coprecipitation methodology. *Dalton transactions*, v. 44, p. 17673–17685, 2015.
- PINATTI, I. M. *et al.* Luminescence properties of $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ nanorods co-doped with Li^+ and Eu^{3+} cations and their effects on its structure. *Journal of Luminescence*, v. 206, p. 442–454, 2019.
- PRASAD, A. *et al.* Applications of Light-Emitting Diodes (LEDs) in Food Processing and Water Treatment. *Food Engineering Reviews*, v. 12, n. 3, p. 268–289, 2020.
- PU, Y. *et al.* High-gravity-assisted green synthesis of rare-earth doped calcium molybdate colloidal nanophosphors. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 28, n. 6, p. 1744–1751, 2020.
- PUZYR, A. P.; MEDVEDEVA, S. E. Luminescence of wood samples during long-term storage. *Mycosphere*, v. 7, n. 6, p. 716–727, 2016.

- RAO, M. J. *et al.* Structural Analysis using X-Ray Diffraction and FTIR Spectroscopic Studies on Mn^{2+} Substituted CaWO_4 Materials Synthesized by Coprecipitation Method. *Asian Journal of Chemistry*, v. 32, n. 1, p. 49–52, 2019.
- RAUWEL, P. *et al.* A Review of the Synthesis and Photoluminescence Properties of Hybrid ZnO and Carbon Nanomaterials. v. 2016, 2016.
- ROCA, R. A. *et al.* Facet-dependent photocatalytic and antibacterial properties of $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ crystals: combining experimental data and theoretical insights. *Catal. Sci. Technol.*, v. 5, n. 8, p. 4091–4107, 2015.
- RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. *et al.* Magnetic Structures from Powder and Single Crystal Data. *Institut Laue-Langevin*. p. 1–7, 2014.
- RUEDA-MARQUEZ, J. J. *et al.* A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. *Journal of Cleaner Production*, v. 258, p. 120694, 2020.
- SANDERSON, S. W.; SIMONS, K. L. Light emitting diodes and the lighting revolution: The emergence of a solid-state lighting industry. *Research Policy*, v. 43, n. 10, p. 1730–1746, 2014.
- SANGUINETTI, S.; GUZZI, M.; GURIOLI, M. Accessing structural and electronic properties of semiconductor nanostructures via photoluminescence. [s.l.] Elsevier B.V., 2008.
- SANTIAGO, A. A. G. *et al.* Influence of $\text{Zn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{WO}_4$ heterostructures synthesized by spray pyrolysis on photoluminescence property. *Ceramics International*, v. 45, n. 17, p. 23256–23264, 2019.
- SANTIAGO, A. A. G. *et al.* Synthesis and characterization of $\text{BaWO}_4:\text{xTm}^{3+},\text{yPr}^{3+}$ obtained by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 31, n. 14, p. 11599–11608, 2020.
- SANTOS, Valdemir dos. Propriedades Fotoluminescentes do CuMoO_4 . 2011. 91 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Carlos, São Paulo, 2011.
- SANTOS, H. L. S. *et al.* Effect of copper addition on cobalt-molybdenum electrodeposited coatings for the hydrogen evolution reaction in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 58, p. 33586–33597, 2020.

- SCZANCOSKI, J. C. *et al.* Effect of different strontium precursors on the growth process and optical properties of SrWO₄ microcrystals. *Journal of Materials Science*, v. 50, n. 24, p. 8089–8103, 2015.
- SEBASTIAN, M. T. ALUMINA, TITANIA, CERIA, SILICATE, TUNGSTATE AND OTHER MATERIALS. In: *Dielectric Materials for Wireless Communication*. Elsevier, 2008. p. 379–443.
- SEDIGHI, F. *et al.* Fabricant and characterization of SrWO₄ and novel silver-doped SrWO₄ using co-precipitation method: Their photocatalytic performances for methyl orange degradation. v. 9, n. 2, p. 331–339, 2019.
- SILVA, M. S. *et al.* Crucibleless crystal growth and Radioluminescence study of calcium tungstate single crystal fiber. *Optical Materials*, v. 37, n. C, p. 51–54, 2014.
- SINGH, G.; RAJMUHON, N.; NONGMAITHEM, S. Morphology and photoluminescence of self-assembled CaWO₄:Sm³⁺ microspheres: effect of pH and surfactant concentration. *International Nano Letters*, v. 7, n. 2, p. 133–140, 2017.
- SOBHANI-NASAB, A.; SADEGHI, M. Preparation and characterization of calcium tungstate nanoparticles with the aid of amino acids and investigation its photocatalytic application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 27, n. 8, p. 7933–7938, 2016.
- SOUSA, G. S. *et al.* Photocatalytic performance of β-Ag₂MoO₄ microcrystals at different experimental conditions. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, v. 14, 2020.
- SOUZA, E. L. S. *et al.* Structural evolution, growth mechanism and photoluminescence properties of CuWO₄ nanocrystals. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 38, p. 256–270, 2017a.
- SOUZA, E. L. S. *et al.* Structural evolution, growth mechanism and photoluminescence properties of CuWO₄ nanocrystals. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 38, p. 256–270, 2017b.
- SU, Y. *et al.* Tunable physical properties of CaWO₄ nanocrystals via particle size control. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 18, p. 6684–6689, 2007.
- SUN, J. *et al.* Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of Ca₉Eu(PO₄)₇ nanophosphors. *CrystEngComm*, v. 17, n. 41, p. 7888–7895, 2015.
- SUNEETHA, P.; RAJESH, C.; RAMANA, M. V. Nd-doped CaWO₄ nanocrystals—

synthesis and characterization. *Materials Research Express*, v. 4, n. 8, p. 085020, 2017.

TIAN, C. M. *et al.* Elucidating the electronic structure of CuWO₄ thin films for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 7, n. 19, p. 11895–11907, 2019.

TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction*, v. 21, n. 1, p. 67–70, 1 mar. 2006.

TRAN, C. *et al.* Origin of sharp lines in photoluminescence emission from submonolayers of InAs in GaAs. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 55, n. 7, p. 4633–4638, 1997.

VERMA, A.; SHARMA, S. K. Rare-earth doped/codoped CaMoO₄ phosphors: A candidate for solar spectrum conversion. *Solid State Sciences*, v. 96, p. 105945, out. 2019.

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

WANG, S. *et al.* Structure characterization, optical and photoluminescence properties of scheelite-type CaWO₄ nanophosphors: Effects of calcination temperature and carbon skeleton. *Optical Materials*, v. 99, n. November 2019, p. 109562, 2020.

WANG, X. *et al.* Influence of Doping and Excitation Powers on Optical Thermometry in Yb³⁺-Er³⁺ doped CaWO₄. *Scientific Reports*, v. 7, p. 1–9, 2017a.

WANG, Y. *et al.* Metastable scheelite CdWO₄:Eu³⁺ nanophosphors: Solvothermal synthesis, phase transitions and their polymorph-dependent luminescence properties. *Dyes and Pigments*, v. 147, p. 283–290, 2017b.

WEN-SHOU, W. *et al.* Controlled synthesis of calcium tungstate hollow microspheres via ostwald ripening and their photoluminescence property. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 49, p. 19390–19398, 2008.

XIAO, Q.; ZHOU, Q.; LI, M. Synthesis and photoluminescence properties of Sm³⁺-doped CaWO₄ nanoparticles. *Journal of Luminescence*, v. 130, n. 6, p. 1092–1094, 2010.

YADAV, P.; SINHA, E. Structural and Optical Properties of Triclinic CuWO₄ Prepared by Solid-State Reaction Technique. *Macromolecular Symposia*, v. 388, n. 1, p. 1–6, 2019.

YOUNG, R. A. *The Rietveld Method*. Oxford University Press, v. 8, n. 4, p. 143–147, 1993.

YU, H. *et al.* Energy transfer and luminescent properties in Tb³⁺ and Eu³⁺ co-doped CaMoO₄/SrMoO₄ thin films. *Materials Research Express*, v. 7, n. 3, p. 036201, 2 mar. 2020.

ZHAI, X. *et al.* Rattle-type hollow CaWO₄:Tb(3+@SiO₂ nanocapsules as carriers for drug delivery. *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*, v. 40, n. 48, p. 12818–25, 2011.

ZHANG, Y.; HOLZWARATH, N. A. W.; WILLIAMS, R. T. Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO₄, CaWO₄, PbMoO₄, and PbWO₄. *Physical Review B*, v. 57, n. 20, p. 12738–12750, 1998.

ZHIRAN, H.; BLASSE, G. Energy transfer phenomena in luminescent materials based on GdB₃O₆. *Materials Chemistry and Physics*, v. 12, n. 3, p. 257–274, 1985.

SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W. *Química Inorgânica*, 3ª Ed. Bookman: Porto Alegre, 2003.

ATKINS, P.W. *Físico-Química: Fundamentos*; 5ª ed. Rio de Janeiro, LTC Editora, 2011. SATHYANARAYANAN, D. N., *Vibrational Spectroscopy Theory and Application*, New Age International Publishers, New Delhi. 2004.