

**ANANIAS LIMA DOS SANTOS**

Estudo dos métodos de síntese, sonoquímica e precursores poliméricos, na evolução estrutural e morfológica do  $ZnWO_4$

TRABALHO DE DISSERTAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS – PPGCEM

**MANAUS  
2021**

**ANANIAS LIMA DOS SANTOS**

Estudo dos métodos de síntese, sonoquímica e precursores poliméricos, na evolução estrutural e morfológica do  $ZnWO_4$

Trabalho de Dissertação apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, do Programa de Pós - Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM – da Universidade Federal do Amazonas – UFAM, Setor Norte, Campus Manaus.

Orientadora: Prof. Dra. Içamira Costa Nogueira.

**MANAUS  
2021**

## Ficha Catalográfica

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

S237e Santos, Ananias Lima dos  
Estudo dos métodos de síntese, sonoquímica e precursores poliméricos, na evolução estrutural e morfológica do ZnWO<sub>4</sub> / Ananias Lima dos Santos . 2021  
42 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Içamira Costa Nogueira  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Tunsgustato de Zinco. 2. Sonoquímico. 3. Precursores poliméricos. 4. Mudança de fase. I. Nogueira, Içamira Costa. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

## **DEDICATORIA**

Dedico este trabalho aos meus pais, Nemézio e Lucila, exemplos de vida e humildade, com quem aprendi as lições de vida e hoje me tornei o homem que sou.

## **EPÍGRAFE**

Virei incômodo, pois calei incomodados.  
Travei batalhas emocionantes vencendo os  
acomodados!

Jhones Mc

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela dádiva da vida e por me permitir realizar tantos sonhos nesta existência. Obrigado por me permitir errar, aprender e crescer, por sua eterna compreensão e tolerância, por seu infinito amor, pela sua voz “invisível” que não me permitiu desistir e principalmente por ter me dado uma família tão especial, enfim, obrigado por tudo.

Aos meus pais, Nemézio e Lucila, por estarem sempre ao meu lado pois sem eles eu jamais chegaria onde já cheguei. Vocês são peças fundamentais para que eu continue nessa árdua caminhada em busca de novos conhecimentos. É por vocês que eu estou lutando, as noites mal dormidas, as horas de laboratório não é em vão, é por vocês, dias sentado na frente de um computador é para provar que terminaremos esse mestrado juntos, porque vocês acreditam em mim, e não medem esforços para a concretização dos meus sonhos. Sem vocês, nada seria possível. Amo vocês meus velhos!

A Profa. Dra. Içamira Costa Nogueira, pela orientação, competência, profissionalismo e dedicação tão importante. Sou tão grato a senhora que não sei como expressar tamanha gratidão, pois me ajudou no momento que mais precisei, me estendeu a mão e me acolheu no momento que pensava em desistir do meu sonho. Obrigado é a palavra que usarei para sempre com a senhora, hoje, me sinto um pós-graduando privilegiado e apto que começou do zero após um episódio conturbado na minha caminhada, se estou alcançando meus objetivos é graças ao seu pontapé inicial em me orientar. Tantas vezes que nos reunimos, embora em algumas eu chegasse desestimulado, bastavam alguns minutos de conversa e umas poucas palavras de incentivo e lá estava eu, com o mesmo ânimo do primeiro dia de aula. Obrigado por acreditar em mim e pelos tantos elogios e incentivos. Tenho certeza que não chegaria neste ponto sem o seu apoio. Você foi e está sendo muito mais que orientadora: para mim será sempre uma excelente professora e amiga.

À minha amada esposa Ruandra Kaienne, por todo amor, carinho, compreensão e apoio em tantos momentos difíceis desta caminhada. Obrigado por permanecer ao meu lado, mesmo sem os carinhos rotineiros, sem a atenção devida e depois de tantos momentos de lazer perdidos. Obrigado pelos cuidados de cada dia, pelo seu sorriso e por saber me fazer feliz.

Aos irmãos que Deus colocou em minha vida e escolhi para conviver: Cristina Santos, Matias Lima, Cristiane Lima, Silas Lima, Mateus Santos, Francisco Santos, Elizangela Lima, Lucilane Lima. Amor incondicional, sempre. A distância não nos separa. Seus corações estão comigo e o meu com vocês. Aos meus sobrinhos, primos, tios e tias e meus cunhados, por serem

amigos e conselheiros. Aos meus sogros Lionete e Elizeu que, mesmos distantes, estão dando força para persistir e alcançar meu objetivo.

Aos meus amigos, Rodrigo Araújo, João Martins, Everton Ramos, Marinaldo Cunha, Sandro Santiago, Junes, Zaqueu Gomes, Rafael Ramires e outros que não citarei nomes, mas que entendem que também estão em meu coração, irmãos que eu não tive, e anjos que Deus colocou em meu caminho. Mesmo com a distância, sempre se fizeram presentes na minha vida e estarão sempre em meu coração. Obrigada pelo companheirismo, apoio e amizade incondicional. Amo vocês!

Aos membros da banca examinadora, Profa. Dra. Vera Lúcia Imbiriba Bentes e Prof. Dra. Gleice Lorena G. T. Botelho, que tão gentilmente aceitaram participar e colaborar com esta Defesa.

Aos órgãos de fomento CNPq e UFAM por todo o suporte tanto financeiro como técnico.

Enfim, quero demonstrar o meu agradecimento, a todos aqueles que, de um modo ou de outro, tornaram possível a realização da presente Defesa. A todos o meu sincero e profundo Muito Obrigado!

## LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Figura 01: Célula unitária de uma estrutura wolframita, $ZnWO_4$ .....	12
Figura 02: Mudança de estrutura dos compostos tipo $MeWO_4$ em função do raio Iônico, adaptado de GALLUCCI et al .....	12
Figura 03: Diagrama da faixa de ultrassom adaptado de Arefi-Oskoui e colaboradores .....	15
Figura 04: (a) Irradiação ultrassônica indireta (ultrassom de banho) (b) irradiação ultrassônica direta por buzina (ultrassom de ponta) (Adaptado de Asakura et al.....)	16
Figura 05: Equipamento do laboratório de Nanotecnologia de Nanomaterias da UFAM, que foi usado durante a síntese sonoquímica.....	17
Figura 06: Formação das bolhas mediante o mecanismo de cavitação nos líquidos, adaptado de Pokhrel e colaboradores.....	17
Figura 07: Representação esquemática da polimerização no Método Pechini.....	21
Tabela 01: Reagentes utilizados na obtenção dos pós $ZnWO_4$ .....	23
Figura 08: Análise de DRX do material pré-pirolisado a 350 °C por 4h.....	26
Figura 09 a: Curva TG do material pré-pirolisado a 350 °C por 4h e curva DTG indexada ...	27
Figura 09 b: Curva DSC do material pré-pirolisado a 350 °C por 4h. ....	27
Figura 10: Análise de DRX dos materiais pré-pirolisados tratados a diferentes temperaturas, durante 4h. a) 400 °C; b) 450°C; c) 500 °C; d) 550 °C .....	28
Figura 11: Refinamento de Rietveld do material pré-pirolizado tratado termicamente durante 4h a) 500 °C; b) 550 °C.....	29
Figura 12: Análise semiquantitativa de fase de XRD (incluindo a fase amorfa) por refinamento Rietveld do material pré-pirolizado tratado durante 4h a 500 °C .....	29
Tabela 2: Parâmetros cristalográficos estruturais e índices estatísticos de qualidade obtidos pelo refinamento de Rietveld dos materiais pré-pirolisados tratados durante 4h nas temperaturas de 500 e 550 °C .....	30
Figura 13: Análise FE-SEM, utilizando imagem SE, dos materiais pré-pirolisados tratados a diferentes temperaturas, durante 4h. a) 400 °C; b)450 °C; c)500 °C; d) 550 °C .....	31



Figura 14: Análise FE-SEM usando detector vCD a) 3kV (imagem SE); b) 15kV (imagem BSE); c) análise EDS das regiões # 1 e # 2; d-e) imagem SE de alta resolução. A inserção mostra detalhes dos cristais WO <sub>3</sub> .....	32
Figura 15: Análise de DRX do material precursor sonicado.....	34
Figura 16: Curva DSC do precursor sonicado.....	35
Figura 17: Análise de DRX dos materiais tratados em, 400°C, 450 °C e 500 °C por 1 hora e 500 °C por 2 hora e 500 °C por 3 horas .....	35

## LISTA DE ABREVEATURAS

**CdWO<sub>4</sub>** - Tungstato de Cádmo

**CoWO<sub>4</sub>** - Tungstato de Cobalto

**CTR** - Ácido cítrico

**DRX** - Difração de Raios X

**DSC** - Calorimetria Exploratória Diferencial

**EDTA** - Ácido etilenodiaminotetracético

**EG** - Etilenoglicol

**FeWO<sub>4</sub>** - Tungstato de Ferro

**ICSD** - Banco de dados de estrutura de cristal inorgânico (Traduzido do *Inglês*)

**K** – Kelvin

**MEV** - Microscópio Eletrônico de Varredura

**MnWO<sub>4</sub>** - Tungstato de Managnês

**Mpa** – Megapascal

**NiWO<sub>4</sub>** - Tungstato de Níquel

**NTA** - Ácido nitrilotriacético

**PP** - Precursores poliméricos

**TA** - Ácido tartárico

**ZnWO<sub>4</sub>** - Tungstato de Zinco

## RESUMO

O tungstato de zinco ( $\text{ZnWO}_4$ ) pertencente à classe das wolframitas tem chamado a atenção da comunidade científica devido suas diversas aplicações tecnológicas, emissões luminescentes, sensores de gases, cintiladores, fotocatalisadores, anticorrosivos e supercapacitores eletroquímicos. Neste trabalho, o  $\text{ZnWO}_4$  foi sintetizado pelos métodos, sonoquímica e precursores poliméricos e realizado um estudo do caminho de formação de fase deste material pelos dois métodos. Foi analisado o comportamento térmico do  $\text{ZnWO}_4$  obtido por intermédio das técnicas de Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial. A evolução estrutural foi analisada por meio de Difração de Raios X (DRX) e Refinamento de Rietveld. A morfologia dos pós foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FE-SEM). No método sonoquímico, o precursor sonificado apresentou fase amorfa. Por meio de tratamentos térmicos (400 a 500 °C) foi realizado o estudo da evolução estrutural do  $\text{ZnWO}_4$ , sendo observado fase amorfa, em seguida uma fase não identificada (fase intermediária) até a obtenção da fase cristalina única de  $\text{ZnWO}_4$  a 500 °C por 3 horas, com todos os picos de difração bem definidos, indexados à célula unitária monoclinica tipo wolframita, grupo espacial P2/c ( $C_{2h}^4$ ). Na síntese dos Precursores Poliméricos, foi obtida uma resina polimérica, a qual foi pré-pirolisada a 350 °C por 3h. O material precursor obtido apresentou característica de material amorfo. Para o estudo da formação de fase cristalina de  $\text{ZnWO}_4$  o precursor foi tratado termicamente a diferentes temperaturas, entre 400 e 550 °C. O processo de reação e transformação de fases em função dos tratamentos térmicos, levou a duas possíveis hipóteses, ambas baseadas na coexistência de mais de uma fase amorfa após o processo de pré-pirólise, indicada pela análise de DRX e FE-SEM. Ao final do processo reacional houve a formação apenas do composto cristalino  $\text{ZnWO}_4$ , sem a presença de fases espúrias, indicando que a razão estequiométrica  $[\text{Zn}] / [\text{W}] = 1$  foi conservada. A existência de fases metaestáveis amorfas indicou um caminho de formação diferente, ainda não descrito em detalhes na literatura para fases inorgânicas processadas pelo método dos Precursores poliméricos.

**Palavras-chave:** Tungstato de Zinco, Sonoquímico, Precursores poliméricos, Mudança de fase.

## ABSTRACT

Zinc tungstate ( $\text{ZnWO}_4$ ) that belongs to the wolframites class has drawn the attention of the scientific community due to its diverse technological applications, luminescent emissions, gas sensors, scintillators, photocatalysts, anticorrosives and electrochemical supercapacitors. In this work,  $\text{ZnWO}_4$  was synthesized by sonochemical and polymeric precursors methods, and a study on the phase formation pathway in this material with these two methods was carried out. The thermal behavior of the obtained  $\text{ZnWO}_4$  was analysed by Thermogravimetric Analysis and Differential Scanning Calorimetry techniques. Structural evolution was analyzed by X-Ray Diffraction (XRD) and Rietveld Refinement. The post morphology was analyzed by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM). In the sonochemical method, the sonicated precursor presented amorphous phase.  $\text{ZnWO}_4$  structural evolution was studied through thermal treatments (400 to 500 °C), and an amorphous phase was observed, followed by an unidentified phase (intermediary phase) until the attainment of  $\text{ZnWO}_4$  single crystalline phase at 500 °C for 3 h, with all the well-defined diffraction peaks, indexed to the wolframite-type monocyclic unit cell, spatial group P2/c ( $C^4_{2h}$ ). In polymeric precursors synthesis, a polymeric resin was obtained, which was pre-pyrolyzed at 350 °C for 3 h. The precursor material obtained exhibited amorphous material characteristic. For the study of  $\text{ZnWO}_4$  crystalline phase formation, the precursor was thermally treated at different temperatures, between 400 and 550 °C. The process of reaction and phase transformation in function of thermal treatments lead to two possible hypotheses, both based in the coexistence of more than one amorphous phase after pre-pyrolysis process, indicated by XRD and FE-SEM analysis. At the end of the reactional process, there was only the formation of crystalline compound  $\text{ZnWO}_4$ , without the presence of spurious phases, indicating that the stoichiometric ratio  $[\text{Zn}] / [\text{W}] = 1$  was conserved. The existence of amorphous metastable phases indicated a different formation pathway, not yet described in details in the literature for inorganic phases processed by the polymeric precursors method.

**Keywords:** Zinc tungstate, Sonochemical, Polymeric precursors, Phase-change.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	10
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA</b> .....	11
2.1. Estrutura cristalina .....	11
2.2. Método de Síntese.....	13
2.2.1.Método por via seca.....	13
2.2.2 Método por via úmida.....	14
2.2.2.1 Método Sonoquímico.....	14
2.2.2.2. Método dos Precussores Poliméricos .....	20
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	22
3.1.Geral.....	22
3.2.Específicos .....	22
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	23
4.1.Método Sonoquímico.....	23
4.2.Método Precussores Poliméricos .....	24
4.3.Caracterização.....	24
4.3.1.Difração de Raio X (DRX) .....	24
4.3.2.Refino de Rietveld .....	24
4.3.3.Calorimetria exploratório diferencial (DSC) .....	25
4.3.4.Termogravimetria (TG) .....	25
4.3.5.Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) .....	26
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	26
5.1.Caminho de formação de fase pelo método dos percussores poliméricos.....	26
5.2. Caminho de formação de fase do ZnWO <sub>4</sub> obtido pelo método sonoquímico .....	34
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	36
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	37

## 1. INTRODUÇÃO

O planeta vem passando por momentos de mudanças em sua história, a humanidade está participando ativamente de revoluções sociais, econômicas e científico-tecnológicas, nas quais caracterizam-se pelas mudanças de paradigmas, de verdades, de leis da própria natureza que regem os fenômenos envolvidos. Através desse olhar científico, percebemos as revoluções que o homem, em sua incessante busca pelo conhecimento nos apresenta novas e avançadas provas de pesquisas [1].

Dispondo dessas ponderações que a ciência nos possibilita, compreendemos que tal revolução é capaz de evidenciar mudanças significativas na sociedade de maneira geral. Com essas inovações nos dias atuais, assim como os avanços, este trabalho tem como foco principal o estudo do nanomaterial de cerâmica avançada conhecido como Tungstato de Zinco  $ZnWO_4$ , esse material vem sendo bastante estudado e melhorado, ganhado assim destaque nos últimos anos ao meio científico[2].

Os tungstatos de metais de transições tais como:  $ZnWO_4$ ,  $CoWO_4$ ,  $MnWO_4$ ,  $FeWO_4$ ,  $NiWO_4$ ,  $CdWO_4$  [3, 4] podem ser sintetizados por diferentes rotas químicas, no qual é possível controlar e modificar a estrutura desses materiais, através do método, tempo, temperatura de síntese, e adicionando dopantes para alcançar materiais de alta qualidade, contribuindo significativamente ao campo de pesquisa de cerâmicas avançadas que busca propriedades físicas e químicas melhores para esses materiais [5].

O desenvolvimento de diferentes rotas sintéticas para preparar materiais inorgânicos, como óxidos complexos multicomponentes, levam a uma compreensão da relação entre a estrutura e as propriedades desses óxidos complexos e, conseqüentemente, permite um tremendo avanço no desenvolvimento de componentes eletrônicos, materiais catalisadores e eletrólitos sólidos. No entanto, apesar desse progresso, a maior parte das conquistas obtidas foram baseadas em uma metodologia de tentativa e erro. Nos últimos anos, estudos mais aprofundados sobre a cinética de transformação de fases, que levaram em conta a estabilidade das fases metaestáveis, têm promovido uma melhor compreensão das rotas de formação de fases, permitindo o desenvolvimento de rotas de síntese mais previsíveis [6, 7].

O Tungstato de Zinco  $ZnWO_4$  é um material já estudado, mas vem sendo melhorado por meio das rotas químicas empregadas em sua produção, como também os tipos de precursores usados, tornando-se assim, um excelente material. O tungstato de zinco nas últimas décadas vem ganhando grande visibilidade no meio científico por possuir características diferenciadas dos demais nanomateriais, o que fez gerar grande atração no campo da pesquisa tais como: excelente estabilidade térmica/química e propriedades óticas favoráveis, e estão sendo considerados para várias aplicações em dispositivos eletro-ópticos [8], fibras ópticas, diodos emissores de luz (LEDs) [9], contadores de

cintilação, sensores de umidade[10], sistemas de tomografia, [11], supercapacitores eletroquímicos [12], anti-corrosivo [13] e atividade fotocatalítica [14].

Diante do exposto, o presente trabalho destaca a evolução estrutural das fases através de dois tipos de rotas químicas. Tanto o método sonoquímico como o método de precursores poliméricos-Pechini, buscou-se obter um material cristalino com um tempo de queima menor e com uma baixa temperatura ao qual já é reportado na literatura. As técnicas aplicadas no trabalho, visam um melhoramento no estudo do processo de cristalização por meio dos dois métodos usados, uma vez que intuito da ciência é sempre oferecer algo novo ou até mesmo melhorar aquilo que já foi feito em outros estudos, facilitando assim a compreensão de suas propriedades físicas e químicas do material.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Estrutura Cristalina

Os tungstatos metálicos são um grupo de cerâmicas avançadas multifuncionais, que se classificam como óxidos complexos, com fórmula química geral do tipo  $\text{MeWO}_4$  ou  $\text{Me}_2\text{WO}_4$  onde Me representa o cátion divalente ou monovalente, respectivamente [15]. Conforme o tamanho do cátion, os tungstatos divalentes ( $\text{MeWO}_4$ ) apresentam estruturas cristalinas específicas, quando o raio iônico de  $\text{Me} \leq 0,77\text{\AA}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ), os tungstatos cristalizam com estrutura monoclinica do tipo wolframita, com grupos espaciais  $P2/c$  e duas unidades de fórmula em cada célula unitária, se os cátions apresentam raio iônico  $> 0,77\text{\AA}$ , os tungstatos cristalizam com estrutura tetragonal do tipo scheelita, grupo espacial  $I4_1/a$  e quatro unidades de fórmula por célula unitária [16].

Nas scheelitas, os cátions Me apresentam-se coordenados a 8 íons de oxigênio ( $\text{MeO}_8$ ), formando poliedros do tipo dodecaedros e os cátions de tungstênio (W), apresentam-se coordenados a 4 íons de oxigênio ( $\text{WO}_4$ ), formando poliedros do tipo tetraedros, de modo que a célula unitária apresenta unidade  $\text{Me}_2\text{WO}_4$  [17, 18]. Nas wolframitas, os cátions Me apresentam-se coordenados a 6 íons de oxigênio ( $\text{MeO}_6$ ) e os cátions de W apresentam-se coordenados também a 6 íons de oxigênio ( $\text{WO}_6$ ), formando ambos, poliedros octaédricos e a célula unitária apresenta unidade  $\text{MeWO}_4$  [19, 20].

Na Figura 1, é ilustrada uma célula unitária de uma estrutura wolframita, representada pelo  $\text{ZnWO}_4$ . A presença de dois átomos de oxigênio não equivalentes é responsável por três pares de ligação Zn-O e W-O, com diferentes comprimentos, originando, dessa maneira, uma configuração octaédrica distorcida, em que tanto o Zn, quanto o W possuem número de coordenação 6,  $\text{WO}_6$  e  $\text{ZnO}_6$ . [21].

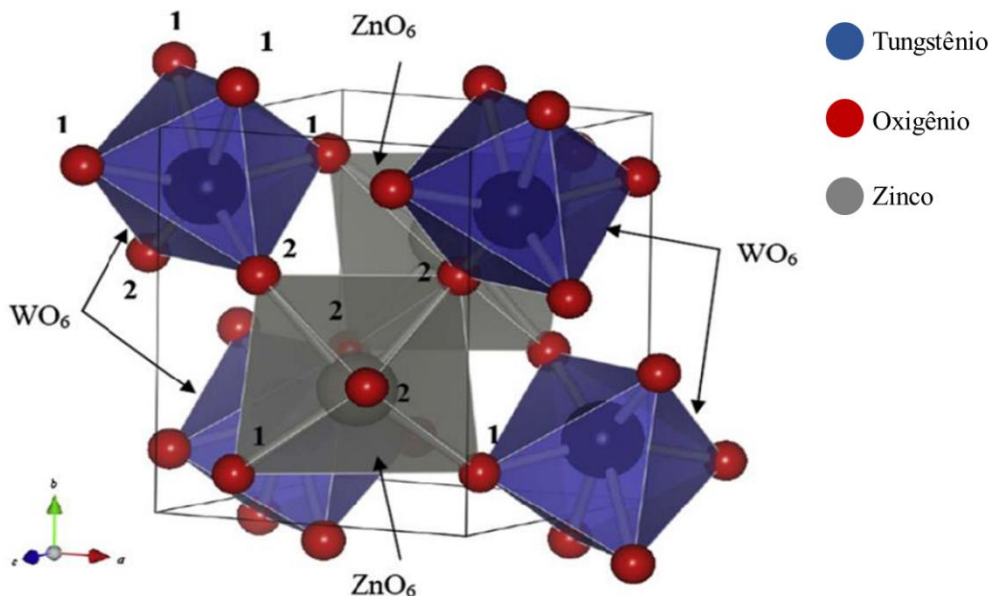


Figura 1. Célula unitária de uma estrutura wolframita,  $\text{ZnWO}_4$  [22].

Segundo GALLUCCI et al. [23], para mudar a estrutura do sistema da scheelita para a wolframita, deve-se modificar a temperatura ou o tamanho do cátion (Me) envolvido. Os dois procedimentos levam à mudança de coordenação de Me. Quando o raio iônico do cátion aumenta, a estrutura do sistema pode mudar da wolframita para a scheelita, como mostra a Figura 2. Sendo assim, os cátions pequenos como o  $\text{Mg}^{2+}$  ou com orbitais 3d incompletos favorecem a estrutura wolframita, enquanto os cátions maiores, tais como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  favorecem a estrutura scheelita [24].

Em consequência desta mudança, há um aumento dos parâmetros de rede a e c da célula unitária. É possível também uma mudança da estrutura scheelita para wolframita utilizando-se altas pressões. Para o  $\text{CaWO}_4$ , a mudança ocorre em torno de 1,2 GPa e para o  $\text{BaWO}_4$  em torno de 5 GPa. Essa mudança de estrutura faz com que o tungstênio (W) saia de uma coordenação tetraédrica ( $\text{WO}_4$ ) para uma octaédrica ( $\text{WO}_6$ )[23].

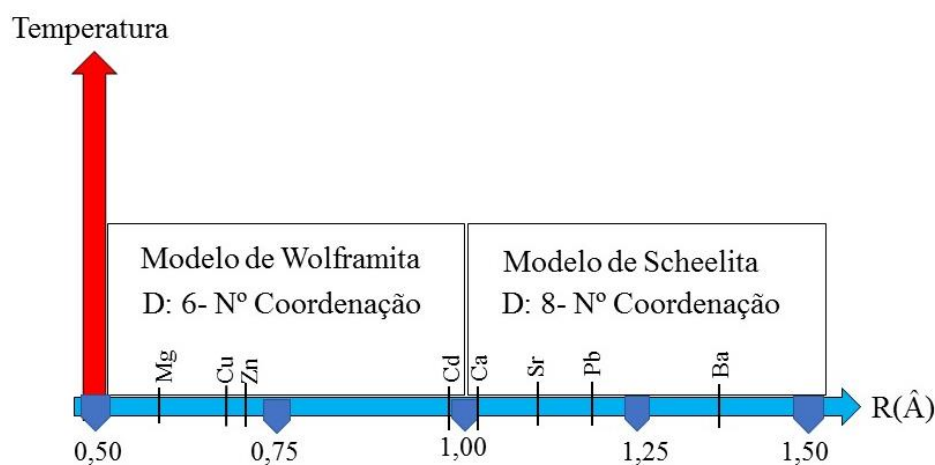


Figura 2. Mudança de estrutura dos compostos tipo  $\text{MeWO}_4$  em função do raio iônico, adaptado de GALLUCCI et al. [23].



Para KUZMIN et al. [25], na coordenação octaédrica existe muita distorção e os átomos de oxigênio, que formam o octaedro, dividem-se em dois grupos: um com quatro ligações curtas de 1,84 Å e outro com duas ligações longas de 2,13 Å, no  $\text{NiWO}_4$  e no  $\text{ZnWO}_4$ .

Dispondo de todas essas informações sobre como esse material é passivo de modificações em sua estrutura, pode-se observar que a obtenção do  $\text{ZnWO}_4$  dar-se através da utilização de diversas técnicas de síntese, como por exemplo, reação do estado sólido [26], co-precipitação [27], síntese sonoquímica [28], sol-gel [29], Czochralski [30], síntese via sal fundido [31], síntese hidrotermal [32], dentre outras. Contudo, a literatura reporta a obtenção desse material nanoestruturado por meio de métodos químicos de síntese, dentre eles podemos destacar, os métodos sonoquímico [33] e Precursores Poliméricos (PP) [34].

## 2.2. Métodos de Sínteses

A obtenção de materiais micro e nano estruturados vem sendo uma grande aposta para a evolução tecnológica, pois ao produzir esses materiais é possível controlar a forma, tamanho e estruturas por meio do método de síntese empregado. Dentre esses vários métodos que existem e que são capazes de obter pós cerâmicos, temos, os métodos de via seca (métodos físicos) e via úmida (métodos químicos).

### 2.2.1. Método por via seca

Os métodos por via seca, são usados há bastante tempo, dentre eles destacamos o método mecanoquímica [35] e o de moinho de alta energia [40]. Estes métodos trabalham, predominantemente com um processo físico que realiza misturas entre óxidos e/ou carbonatos com o auxílio de moinho de alta energia que são mais frequentes nessas sínteses [36].

Nesse método verifica-se algumas vantagens que são de suma importância para esse material, tais como: relação entre massa de amostra e o volume final muito flexível, requer pouca atenção do operador já que o equipamento ficará ligado por horas, não requer ácidos concentrados, não requer capelas especiais. Assim também temos as desvantagens desse método, como: perdas de elementos por volatilização, alto risco de contaminação, um elevado número de partículas não uniformes, conseqüentemente um caráter multifásico com proporção de aglomeração excessivo, segregação nos dopantes e uma perda significativa na estequiometria do material.

### 2.2.2. Método por via úmida

Na reação por via úmida as interações ocorrem entre as espécies em solução. A solução da amostra é submetida a ação de reagentes específicos, também em solução, para que ocorram as

reações que permitam a identificação de um íon ou de um grupos de íons presente na amostra. As diferenciações dos tipos de rotas empregadas nesse processo são contrárias a feita nos modelos tracionais como moinho de alta energia e calcinação com altas temperaturas. O uso de determinadas temperaturas nas sínteses feitas no método de via úmida depende exclusivamente de quais reagentes precursores e como também é preparado os materiais, já que existem usualmente diversos tipos de rotas nessa classe, nas quais exemplificamos algumas delas.

O método de co-precipitação é uma técnica simples, rápida, e que possui as vantagens como, baixa temperatura de calcinação, baixo custo e, além disso, não requer condições especiais de trabalho [29]. A técnica hidrotermal é amplamente empregada na síntese inorgânica, uma vez que pode diretamente produzir compostos de boa cristalinidade e permitir um material de exelente morfologia [27]. Atualmente o método hidrotermal assistido por micro-ondas tem sido usado extensivamente para a rápida geração de nanomateriais, em vez das rotas químicas convencionais. Existem várias outras vantagens das rotas de aquecimento por microondas , tais como alta ionização, permite aquecer uniformemente um sistema, produz mais locais de nucleação em comparação com as rotas de aquecimento convencionais [28].

Todas as rotas químicas citadas apresentam vantagens significativas capazes de serem muito eficientes e concisas para a produção de pós cerâmicos, mas a ênfase principal do trabalho está voltada a técnica sonoquímica e precusores poliméricos, já que essa rotas químicas vem ganhado credibilidade no meio científico por apresentar métodos de sínteses versátil e de fácil realização, proporciano assim maneiras simples de obter materiais cerâmicos.

#### 2.2.2.1. Síntese Sonoquímica

Apesar de ser uma técnica que vem ganhando espaço na última década, a sonoquímica já era utilizada no século passado, onde os primeiros testes começaram em 1917 na tecnologia náutica, tendo como início, o desenvolvimento de um sistema de rastreamento eficiente empregando o princípio do sonar, pelo cientista L. R. Richards [37]. As primeiras atribuições da sonoquímica em relação as reações químicas, ou seja, reações processadas na presença de ondas sonoras de alta frequência, foram realizadas na década de 1920, pelos cientistas Richards e Loomis, estudando o efeito desta técnica em soluções, sólidos, bem como, em líquidos puros [36].

Em um cruzamento de pesquisas bibliográficas, foi possível verificar que os prefixos *Sono* e *Nano* só vem crescendo a cada dia que passa, pois os grupos de pesquisa voltados ao campo da ciências dos materias estão se expandindo quase que exponencialmente. A crescente utilização desses métodos começaram com dois artigos publicados em 1994, dois em 1995 e em 1996 foi publicado um artigo de revisão nas áreas de Sono e Nano [38].

Suslick et al. publicaram uma revisão inicial sobre os materiais nanoestruturados gerados pela radiação ultrassônica. Esta revisão tratou de nanomateriais, mas não foi direcionado especificamente para este estudo em curso. A revisão se concentrou apenas na sonoquímica de carbonilas de metais de transição e reações catalíticas que envolvem as nanopartículas resultantes de sua decomposição sonoquímica [39].

Por conseguinte, em meados do ano de 2002 o número era razoavelmente de aproximadamente 59 artigos e hoje em 2021 com o avanço tecnológico na ciência já somam quase 10 mil artigos publicados sobre tais assuntos. Com a crescente utilização da sonoquímica nesta década, torna-se interessante explorar mais esse campo de trabalho e verificar através de testes como é possível obter nanomaterias, uma vez que essa técnica requer uma rota de síntese simples, com materiais de baixo custo e tempo de preparo controlado.

A sonoquímica é uma área de pesquisa na qual as moléculas sofrem reações químicas devido à aplicação da radiação ultrassônica (20 kHz – 10 MHz) que é um fenômeno físico usualmente aplicado na ciências dos materiais [40]. Os padrões Americano definem o ultrassom como um som com uma frequência superior a 20 kHz [41]. A Figura 3 exemplifica o diagrama da faixa do ultrassom. O ultrassom pode ser classificado em três categorias principais de acordo com sua frequência, incluindo o ultrassom de potência (20–100 kHz), o ultrassom de alta frequência (100 kHz – 1 MHz) e o ultrassom de diagnóstico (1–500 MHz) [38]. Geralmente, o ultrassom com uma faixa de frequência de 20 kHz a 200 MHz é usado em sistemas químicos [42, 43].

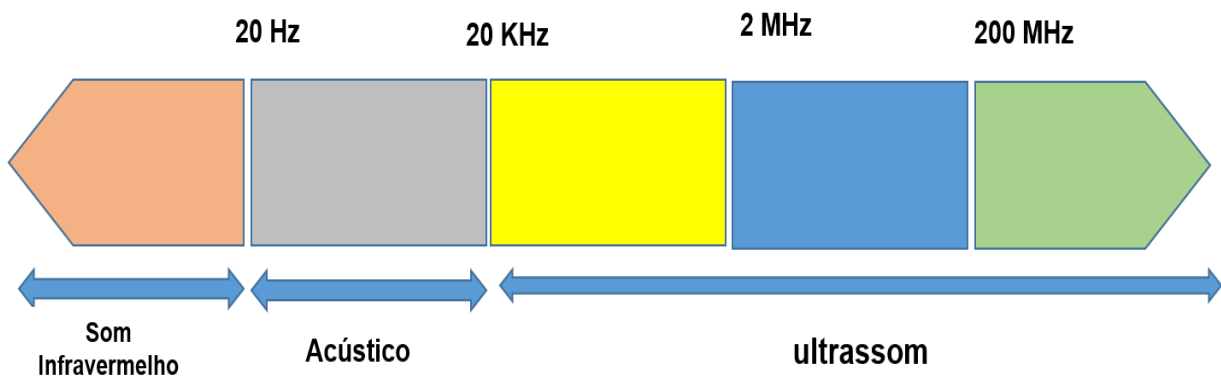


Figura 3. Diagrama da faixa de ultrassom adaptado de Arefi-Oskoui e colaboradores [44]

Quando se trata de efeitos físicos embutidos no ultrassom de alta intensidade, verifica-se que esses são frequentemente aplicados em sínteses químicas e que seu uso é cada vez mais comum na produção de nanomateriais. Com isso, conhecer um pouco do processo sonoquímico e sua classificação é de grande importância.

Os processos sonoquímicos mais utilizados nesta década de 2000 são classificados em dois grupos principais, onde temos o processo de irradiação indireta (ultrassom de banho) e irradiação

direta (ultrassom de ponta). A Figura 4 (a) exemplifica a irradiação indireta, onde, o ultrassom produzido pelo transdutor atinge a solução pretendida após a transmissão em meio fluido mediador (isto é, água). Na irradiação direta Figura 4 (b), o transdutor de ultrassom estará em contato direto com a solução que será sonicada e não precisa de um recipiente e/ou fluido mediador para participar indiretamente do processo físico.

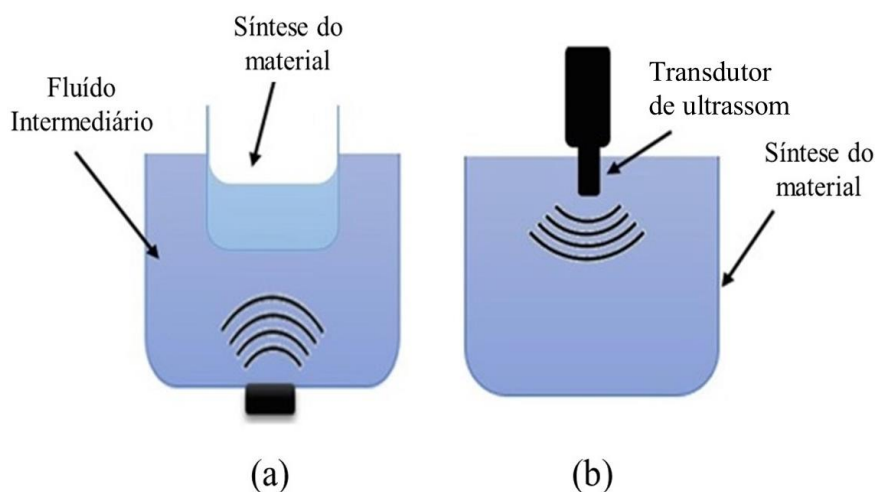


Figura 4. (a) Irradiação ultrassônica indireta (ultrassom de banho) (b) irradiação ultrassônica direta (ultrassom de ponta) Adaptado de Asakura et al. [45].

No banho ultrassônico, sua densidade de potência é significativamente menor que a gerada por um ultrassom de ponta, sendo assim, entende-se que banhos ultrassônicos são insignificativos para as reações sonoquímicas, mas podem ser úteis para os efeitos físicos do ultrassom, por exemplo, para ativar metais altamente reativos (por exemplo, Li ou Mg), gerando emulsões, acelerando as dissoluções de sólidos, facilitando as cristalizações e esfoliantes em camadas [46]. Os banhos de limpeza ultrassônicos são os mais comuns em laboratórios de pesquisa e são facilmente manipuláveis.

Em consonância às particularidades da utilidade da técnica ultrassônica, esse trabalho dispõe do uso do ultrassom de ponta que são típicas de laboratórios de química orgânica e inorgânica (Fig.4-b), onde fornecem cerca de 10 a 100 watts de energia acústica no líquido durante a sonicação. A Figura 5 mostra um exemplo de ultrassom de ponta usado neste trabalho.



Fig. 5: O sonicador ultrassônico série 130 Watts (modelo LB-130) , equipamento do laboratório de Nanotecnologia de Nanomaterias da UFAM, que foi usado durante a síntese sonoquímica.

A exclusividade desse tipo de equipamento está nos fenômenos físicos chamados de microjatos e/ou ondas de choque. Os microjatos gerados durante o processo de síntese faz com que gerem bolhas e essas bolhas entrem em colapso modificando assim as características estruturais e morfológicas do material, dando êxito a técnica sonoquímica [47].

A alta velocidade desses microjatos geram um impacto na superfície do material sonificado, podendo causar corrosão e corrosão de superfícies, possibilitando modificações do material. Esses choques chegam a atingir pressões de 60 kbar e velocidades de  $4 \text{ kms}^{-1}$  na água. Através dessas ondas de choques é possível induzir vários efeitos físicos com diferentes consequências químicas, incluindo a cavitação acústica que é o principal efeito físico dessa técnica [48].

A cavitação acústica gera um ambiente de agitação muito forte conforme é exposto pelo esquema da figura a seguir. A figura 6 mostra ilustravelmente como acontece o processo sonoquímico.

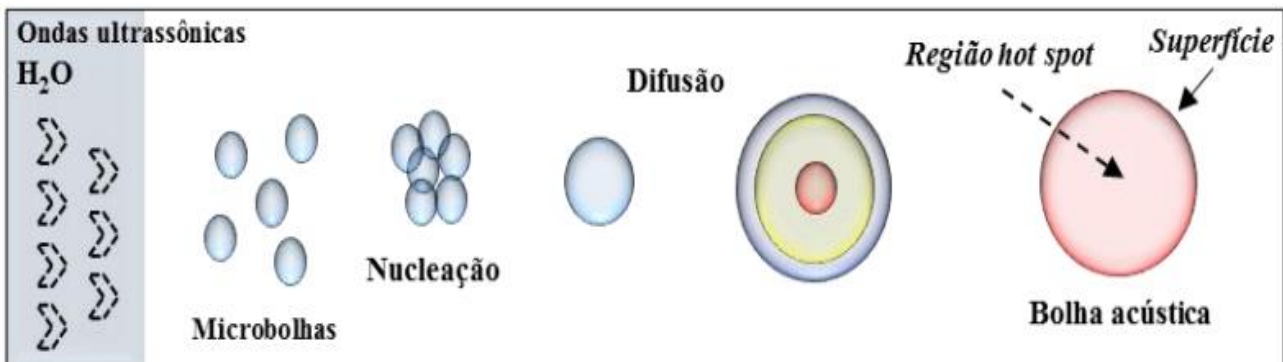


Figura 6: Formação das bolhas mediante o mecanismo de cavitação nos líquidos, adaptado de Pokhrel e colaboradores [49].

A cavitação acústica, acontece através da criação, crescimento e o colapso implosivo de bolhas em um meio líquido [50]. Na etapa do crescimento da bolha, o colapso da bolha é expressamente rápido, pois é acompanhado de uma mudança de temperatura que pode ultrapassar  $5000^{\circ}\text{C}$  em aproximadamente um nanosegundo. O colapso das bolhas é um desencadeamento da decomposição do material que está contido no interior da bolha [51].

Apesar da alta taxa de resfriamento que esse processo tem, em geral não há cristalização dos materiais, sendo assim, é possível afirmar que na maioria das sínteses que envolvem a sonoquímica, os produtos finais tendem a ser amorfos. Embora a temperatura na região interfacial seja muito inferior a do interior das bolhas, ela é ainda alta o suficiente para romper as ligações químicas e induzir uma variedade de reações. Enquanto o produto da reação no interior da bolha tende a ser

amorfo, espera-se que o produto da reação na interface da bolha com o solvente seja nanocristalino [52,53].

Tendo em vista o que foi exposto, dar para afirmar que as reações sonoquímicas só ocorrem na fase líquida e que os produtos finais são partículas amorfas, em raros casos, nanocristalinos. Isso só acontece em uma mínima parte das reações sonoquímicas de produtos inorgânicos, que na maioria da vezes são para obter nanomateriais. Isso ocorre por conta das variações nas sínteses, mudanças no tamanho, forma, estrutura e na fase sólida do material (amorfa ou cristalina), cujo o objetivo principal é o tamanho nanométrico.

Por meio do nosso trabalho, foi possível fazer um levantamento de refereciamento de vários outros trabalhos já realizados usando método de pechini para obter nanomateriais. Mas em especial, destacamos quatro métodos dentro da técnica sonoquímica que são primordias na ciência dos materiais e nanotecnologia.

**1- A efetividade da sonoquímica na preparação de materiais amorfos** - Tendo em vista que metais amorfos possam ser obtidos por têmpera a frio de metais a granel, verifica-se que isso só acontece por conta da utilização dos óxidos de metal que decorre advindo da taxa de resfriamento, chegando a ser de grande importância para muitos óxidos e confirmando que essa escolha vai além daquela que pode ser obtida usando o método de têmpera a frio. Devida a essas circunstâncias, a utilização de materiais formadores de vidro é de suma importância para formar os produtos amorfos [54]. Mas isso muda radicalmente quando a sonoquímica é aplicada nesse tipo de síntese de óxidos metálicos amorfos (ou sulfetos ou outros calcogeneto), pois não há necessidade alguma de adicionar esses formadores de vidro, enaltecendo assim o uso efetivo da técnica sonoquímica para produção de material amorfos com tamanho nanométrico [55]

**2- Inserção de nanomateriais em materiais mesoporosos** - A utilização de ondas ultrassônicas para a inserção de catalisadores amorfos nanométricos nos materiais mesoporos se tornou quase que indispensável. Jeong et al [56], realizaram um estudo detalhado de como as nanopartículas são depositadas em uma camada lisa nas paredes internas dos mesoporos, sem bloqueá-las. Mas fazendo uma breve comparação com outros métodos já testados, comprova-se que a eficácia em relação a impregnação ou espalhamento térmico, só acontece por causa da sonoquímica que por sua vez se destaca por apresentar as melhores propriedades [57].

**3- Deposição de nanopartículas em superfícies cerâmicas e poliméricas** - O uso da sonoquímica na deposição dos tipos de nanomateriais (metais, óxidos metálicos, semicondutores) nas superfícies de cerâmica e materiais poliméricos, eleva o nível da qualidade de uso desse material [58,59]. Uma camada de revestimento homogênea lisa é formada na superfície. A acoragem das

nanopartículas na superfície desse material, forma ligações químicas ou interações químicas com o substrato na qual não podem ser removidas por lavagem [60]

**4- A formação de micro e nanoesferas protéicas** - A participação da técnica sonoquímica na preparação de microesferas de proteína tem excelentes resultados, pois a sonicação em solução de proteína (por exemplo, albuminas séricas e ácido poliglutâmico) está diretamente ligada a formação de microcápsulas que podem conter gás ou líquido não aquoso e cujas superfícies são facilmente modificadas [61]. Estudos recentes mostraram que a proteína esférica é biologicamente ativa, embora sua atividade biológica seja reduzida. O processo de esferização sonoquímica é apenas 3 minutos mais curto do que qualquer outro processo. As microesferas de proteína também podem ser modificadas após a preparação sonoquímica, por exemplo, com a conjugação de ligantes seletivos de células cancerosas (folato, anticorpos monoclonais, peptídeos RGD, sulfonato de mercaptoetano) à sua superfície [62]. Procedimentos semelhantes a esses citados podem ser usados para preparar microesferas à base de polissacarídeo, por exemplo, as microesferas de quitosana foram preparadas em uma única etapa usando o método sonoquímico [63].

A aplicação da sonoquímica vem se expandindo cada vez mais na ciência dos materiais, onde suas principais contribuições seriam na dispersão, emulsificação, esmagamento, impregnação, tratamento de superfície, síntese e ativação de nanopartículas. Durante esses processos, as rápidas vibrações ultra-sônicas e os efeitos de cavitação causam o aumento da colisão entre as moléculas, o que, por sua vez, aumentaria a reatividade química proporcionando um material de alta qualidade para as aplicações no campo de pesquisa da ciência dos materiais [47].

Levando em consideração toda a explicação de como acontece o processo sonoquímico, surge então o interesse de compreender como este método influencia na obtenção, evolução estrutural e morfológica dos cristais de  $ZnWO_4$ .

#### 2.2.2.2. Método dos Precursores Poliméricos

Mediante a todos os métodos químicos que já foram citados no decorrer desse trabalho, destaca-se o Método dos Precursores Poliméricos (PP) também conhecido como Método Pechini muito utilizado na produção de nanopós, proporcionando tamanho de partículas controlada, alta pureza e homogeneidade química, além de apresentar um baixo custo para o desenvolvimento da pesquisa, uma vez que não necessita de aparelhos tão sofisticados como em outras técnicas.

O Método Pechini [64], é listado como um dos diferentes métodos químicos utilizados na produção de óxidos na forma de pós [65]. O mesmo possui diferenciações no controle da estequiometria, baixas temperaturas e menor tempo no tratamento térmico [66,67].

Apesar dos diversos trabalhos publicados nos últimos anos que enfatizam efetividade do método de Pechini, destacamos alguns deles:

Na cobaltita de níquel ( $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ), a estrutura do tipo espinélio apresenta baixa estabilidade térmica em torno dos  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , o que ocasiona a perda de  $\text{NiO}$ , afetando de maneira significativa as propriedades físicas e estruturais do material produzido. Neste trabalho a cobaltita de níquel foi preparada pelo método dos precursores poliméricos, e teve o material tratado termicamente a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  e calcinado nas temperaturas entre  $450 - 650\text{ }^\circ\text{C}$  [68].

A síntese controlada de nanopartículas de dióxido de estanho dopado com lítio pelo método dos precursores poliméricos, buscou analisar a estrutura do material, pois o conceito aplicado neste método de preparação reside na formação de uma resina polimérica contendo os cátions desejados (Li e Sn) com ácido cítrico e outros ácidos hidroxicarboxílicos. As atividades desses ácidos impede a precipitação dos metais devido à formação de compostos intermediários organometálicos, obtendo assim, nanopartículas de menor tamanho e alta cristalinidade em relação a outros métodos de síntese, resultando em um controle preciso da concentração de cátions nas nanopartículas [69].

Em contrapartida aos trabalhos citados até o momento, temos o estudo sobre a análise cinética da síntese de  $\text{Mg}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{TiO}_3$  de cerâmica dielétrica por micro-ondas, onde o Zn substituiu  $\text{MgTiO}_3$  sintetizado pelo método do precursor polimérico, havendo assim uma diferenciação do material inicialmente preparado para o produto final. A cinética da reação foi analisada pela técnica de análises TGA-DSC no fluxo de ar em diferentes taxas de aquecimento, onde objetivou-se estudar a cinética de decomposição térmica do precursor polimérico e o mecanismo da reação foi deduzida usando um método de etapas duplas iguais. Parâmetros termodinâmicos ( $\Delta H^*$ ,  $\Delta G^*$  e  $\Delta S^*$ ) no  $T_p$  (temperatura de pico) foram calculados, o que foi extremamente importante para o grau de reação, o que consequentemente afetou o produto final. Embora os estudos sobre a síntese e as propriedades dielétricas de cerâmicas à base de  $\text{MgTiO}_3$  tenham sido relatados em outros trabalhos, não há estudos que relatam a análise cinética para a decomposição térmica de precursores poliméricos de cerâmicas à base de  $\text{MgTiO}_3$ , o que daria exclusividade ao trabalho enfatizado [70].

Enfatizando o que foi exposto nas citações anteriores, o método de pechini abranje diversas linhas de pesquisas, como materiais dielétricos, fluorescentes e magnéticos, além de catalizadores e supercondutores que podem operar em temperaturas altíssima, assim como na deposição de filmes e revestimento de óxidos. Dentre essas várias vantagens desse método, podemos destacar sua simplicidade, temperaturas relativamente baixas de tratamentos do precursor e a facilidade de alterar as variáveis que são empregadas no processo [71].



A figura 7, é um exemplo geral de como ocorre uma reação pelo método de pechini de forma simples e didática, onde primeiramente temos os processos de quelação e posteriormente o processo de poliesterificação, trazendo então credibilidade ao produto final.

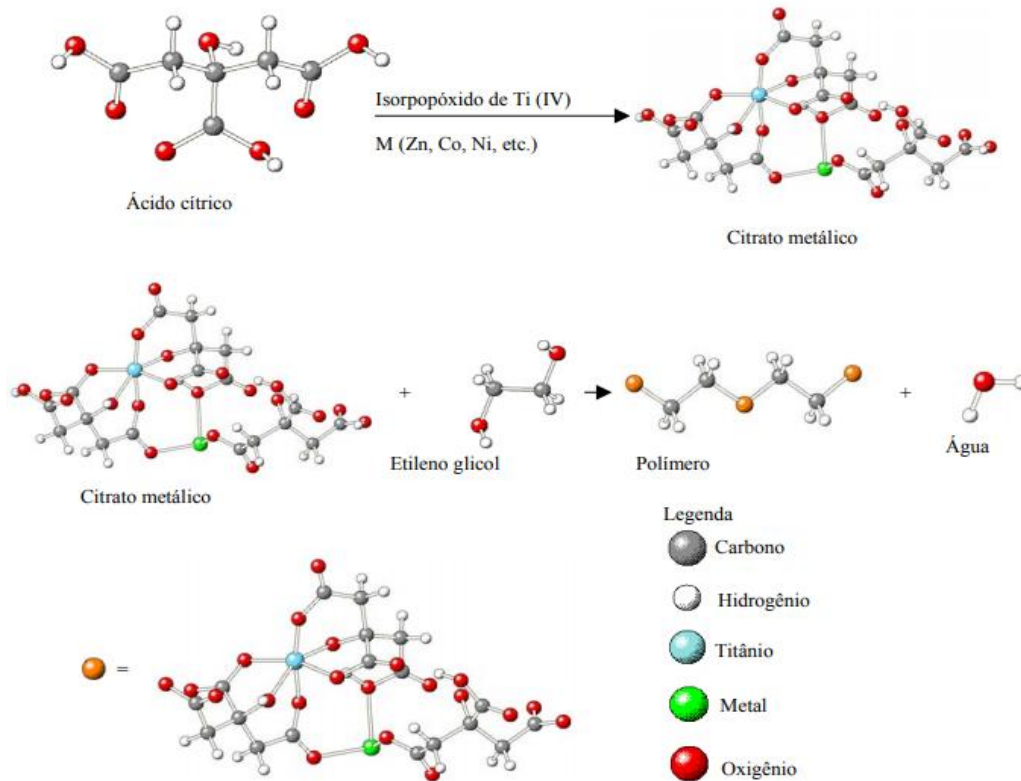


Figura 7 - Representação esquemática da polimerização no Método Pechini [72]

No primeiro processo um ácido hidrocabórxílico é usado para formar um complexo metálico estável, a partir da reação com um metal precursor solúvel. Em geral, o ácido usado é o ácido cítrico [73]. A proporção molar de ácido cítrico em relação ao metal (cátion) precursor é obtida de forma experimental e pode variar conforme a valência do íon. Após a formação do citrato, um álcool polihidroxílico (geralmente utiliza-se Etileno Glicol) é adicionado ao citrato metálico sob aquecimento (80-110 °C) para que ocorra a reação de poliesterificação e o excesso de água seja removido resultando em uma resina polimérica por toda a solução, garantindo uma distribuição homogênea e evitando a segregação dos diferentes íons metálicos imobilizando-o em uma rede rígida de poliéster. [74,74,75].

Uma vez formada a resina polimérica, esta é calcinada e ocorre a quebra de ligações poliméricas onde surge uma expansão da resina pelo aprisionamento dos gases como vapor de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CO [76]. O material obtido resulta em um pó poroso e de fácil desaglomeração chamado de (“puff”), esse consiste em um material semicarbonizado, preto e frágil semelhante a uma espuma. Através da maceração pode-se desagregá-lo [76]. Todas as substâncias orgânicas presentes no “puff” são removidas após a aplicação de um tratamento térmico e assim, o óxido é formado.

Portanto, caracteriza-se o método PP como uma variação do processo sol-gel, ao qual se destaca por seu custo-benefício, simplicidade, qualidade cristalina, além de obter alta homogeneidade e controle exato de estequiometria na síntese de pós, filmes finos e partículas de tamanho nanométrica [76].

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Geral

Estudar a evolução estrutural e morfológica do  $ZnWO_4$  por dois métodos de síntese por via úmida: sonoquímica e precursores poliméricos.

#### 3.2 Específicos

- Sintetizar  $ZnWO_4$  pelo método sonoquímica e pelo método dos precursores poliméricos;
- Estudar o comportamento térmico do material obtido pós síntese por meio de análises térmicas;
- Investigar o caminho de formação de fase cristalina do  $ZnWO_4$  em função de tratamentos térmicos, por meio da técnica de difração de Raios x e Refinamento de Rietveld;
- Analisar a evolução morfológica do  $ZnWO_4$  pelos dois métodos de síntese.

### 4. METODOLOGIA

O  $ZnWO_4$  foi obtido pelo método dos precursores poliméricos e pelo método sonoquímica. Para as sínteses foi utilizado os seguintes equipamentos: balança analítica, agitador magnético com aquecimento, sonicador ultrassônico (modelo LB-130), centrífuga, estufa, muflas e vidrarias. Os reagentes precursores utilizados estão listados na Tabela 1.

Reagentes	Fórmula molecular	Fornecedor	Pureza (%)
Tungstato de sódio	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	Stream chemical	99,0
Nitrato de zinco	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Isofar	98,0
Ácido tungstico	$H_2WO_4$	Sigma-Aldrich	99
Etileno Glicool (EG)	$C_2H_6O_2$	Isofar	99
Ácido cítrico (AC)	$C_6H_8O_7$	Sigma-Aldrich	99,5
Hidróxido de amônio	$NH_4OH$	Isofar	28 $NH_3$ em $H_2O$

Tabela 1 - Reagentes utilizados na obtenção dos pós  $ZnWO_4$ .

#### 4.1 Método sonoquímica

A síntese do  $\text{ZnWO}_4$  pelo método sonoquímica foi realizada da seguinte forma: os precursores de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi estequiometricamente pesados em balança analítica na proporção 1:1, com concentrações molares de  $2 \times 10^{-2}$  e solubilizados separadamente em 15 ml de água destilada. Após a dissolução desses sais, a solução com íons ( $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{NO}_3^-$ ) foi adicionada à solução contendo íons ( $\text{Na}^+$  e  $\text{WO}_4^{2-}$ ) sob temperatura ambiente e posteriormente foi levado para o sonicador ultrassônico série 130 Watts (modelo LB-130) com tempo de sonicação de 30min. Após 30 min de descanso, as suspensões resultantes foram levadas a centrífuga e lavada com água destilada e álcool etílico para remoção dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{NO}_3^-$  residuais, e secos a  $80^\circ\text{C}$  em estufa por 8h.

Buscando obter a fase cristalina desejada do precipitado foi realizada a síntese em triplicata para se ter material suficiente para as caracterizações. Após a obtenção e secagem e tratamentos das amostras realizou-se análises de DRX para verificar a mudança de fase dessas amostras em consonância com o tempo usado na sonicação, levando em considerações seus parâmetros para obtenção e reprodutibilidade das amostras.

#### 4.2 Método dos Precursores Poliméricos

A síntese do  $\text{ZnWO}_4$  pelo Método dos Precursores Poliméricos foi realizada com os seguintes precursores:  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$  com graus de pureza e fornecedores de acordo com a Tabela 1. Inicialmente, o ácido cítrico foi dissolvido em água deionizada e aquecido a  $75^\circ\text{C}$  sob constante agitação. Posteriormente,  $\text{H}_2\text{WO}_4$  foi dissolvido em água deionizada com o auxílio de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e adicionado à solução de ácido cítrico, formando uma solução de citrato de tungstênio. Esta solução de citrato foi mantida sob constante agitação a  $75^\circ\text{C}$  até obter uma solução clara e homogênea. Em seguida,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi solubilizado em água deionizada e adicionado em uma quantidade estequiométrica à solução de citrato nas mesmas condições de agitação e temperatura. Utilizou-se uma relação molar AC/Metal de 3:1. Após a homogeneização da solução, etileno glicol foi adicionado para promover uma reação de poliesterização. Não foi observada nenhuma precipitação visível durante a etapa de polimerização. A razão ácido cítrico/etileno glicol em massa foi fixada em 60/40. A resina polimérica transparente obtida foi então pré-pirolisada em um forno convencional a  $350^\circ\text{C}$  durante 4 h. Finalmente, os precursores pré-pirolisados obtidos foram tratados termicamente em atmosfera de ar ambiente a 400, 450, 500 e  $550^\circ\text{C}$  por 4h.

#### 4.3. CARACTERIZAÇÃO

#### 4.3.1. Difração de raios X (DRX)

A técnica de DRX é de suma importância para o estudo de monocristais, policristais e materiais amorfos. Nela não há restrições ao tipo de material, pois para isso, existe adequações aos tipos de materiais que serão analisados. No projeto, a caracterização estrutural dos pós foi realizada por meio da técnica de DRX, em um Difratorômetro de Raios X marca Shimadzu, Modelo XRD 6000, com radiação  $\text{CuK}\alpha_1$  de 1,5406 Å. O equipamento foi operado sob as condições de 30 kV e 100 mA, velocidade de escaneamento de 1 °/min, intervalo de  $2\theta$  de 5° até 100°. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Geoquímica da UFAM. Os difratogramas obtidos foram analisados a partir dos padrões de difração encontrados nas fichas cristalográficas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

#### 4.3.2 Refinamento pelo Método de Rietveld

A análise do refinamento de Rietveld é uma ferramenta voltada para a interpretação dos padrões de difração de raios X ou de nêutrons. O Método de Rietveld é baseado na construção de padrões de difração calculados de acordo com o modelo estrutural [77]. Neste trabalho, o método de Rietveld foi aplicado para determinação de fases cristalográficas, parâmetros de rede, volume da célula unitária e coordenadas atômicas. A partir da publicação da teoria do método de Rietveld foram desenvolvidas várias versões de programas de aplicação. O programa utilizado neste trabalho foi desenvolvido por A. C. Larson e R. B. Von Dreele e denomina-se GSAS (General Structure Analysis System) [78] com interface gráfica EXPGUI desenvolvida por B. H. Toby [79]. Os parâmetros refinados foram: os parâmetros de perfil (largura à meia altura, parâmetro de assimetria, parâmetro de orientação preferencial) e os parâmetros estruturais (fator de escala, parâmetros de rede, posições atômicas, deslocamentos atômicos e fatores de temperatura). O background foi corrigido usando o polinomial de Chebyshev do primeiro tipo. A função do perfil do pico foi modelada usando uma função de pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (pV-TCH) [80] com a função de assimetria descrita por L. W. Finger et al. [81], que explica a assimetria devido a divergência axial. Para explicar a anisotropia na largura à meia altura das reflexões foi usado o modelo de Stephens [82]. Os padrões difratométricos usados nos refinamentos foram retirados do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

#### 4.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – Differential Scanning Calorimetry) foi utilizada a fim de avaliar o comportamento térmico dos materiais, acompanhar as perdas de massa, identificar as transições que acompanham as liberações e/ou absorção de calor. A medida de DSC foi realizada em uma célula *Netsch, modelo DSC 3500 Sirius*, operando sob fluxo

de N<sub>2</sub> a 50 ml/min, com razão de aquecimento e resfriamento 10°C/min, na faixa de temperatura ambiente a 600° C. Foram empregados cadinhos de alumina e a massa média de amostra utilizada nos experimentos foi de 10 mg. Este equipamento pertence ao Laboratório de Termociências do departamento de Engenharia Mecânica da UFAM.

#### 4.3.4. Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é uma técnica de detalhamento de alterações que o aquecimento pode provocar sobre a substância, com o objetivo de estabelecer a que temperatura iniciam os processos na amostra. As curvas de variação massa em função da temperatura, que na sua maioria revela mais perda do que ganho de massa. Para a visualização e esclarecimento das curvas de TG foi aplicado a derivada da primeira, ou seja a termogravimetria derivada (DTG), onde os degraus da curva de TG são substituídos por picos em que demarca áreas proporcionais as variações de massa. As curvas de TG/DTG dinâmicas foram obtidas em um analisador térmico SHIMADZU, modelo TA-60WS, com seguintes condições instrumentais: razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> sob intervalo de temperatura de 25 a 800 °C, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de gás de 50 mL.min<sup>-1</sup>. Foi usado aproximadamente 10 mg de cada amostra. Este equipamento pertence ao Laboratório de pesquisa e ensaios de combustíveis- LAPEC/UFAM.

#### 4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi usada para estudar as morfologias do pó de ZnWO<sub>4</sub>, assim como também, avaliar as características específicas que só encontramos nessa técnicas, tais como: forma, distribuição e tamanho. Estas análises foram realizadas por um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-SEM) modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) operado com um feixe de elétrons incidentes de 6kV. Este equipamento pertence ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – LIEC da UFSCar, São Carlos-SP em colaboração com o Prof. Dr. Edson Roberto Leite.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caminho de formação de fase do ZnWO<sub>4</sub> obtido pelo método de precursores poliméricos

O material pré-pirolisado a 350 °C por 4h, foi submetido à Difração de Raios X e foi observada um padrão de difração característico de material amorfo (fase amorfa), ou seja, o material não apresentou ordenamento cristalino à longa distância (Figura 8).

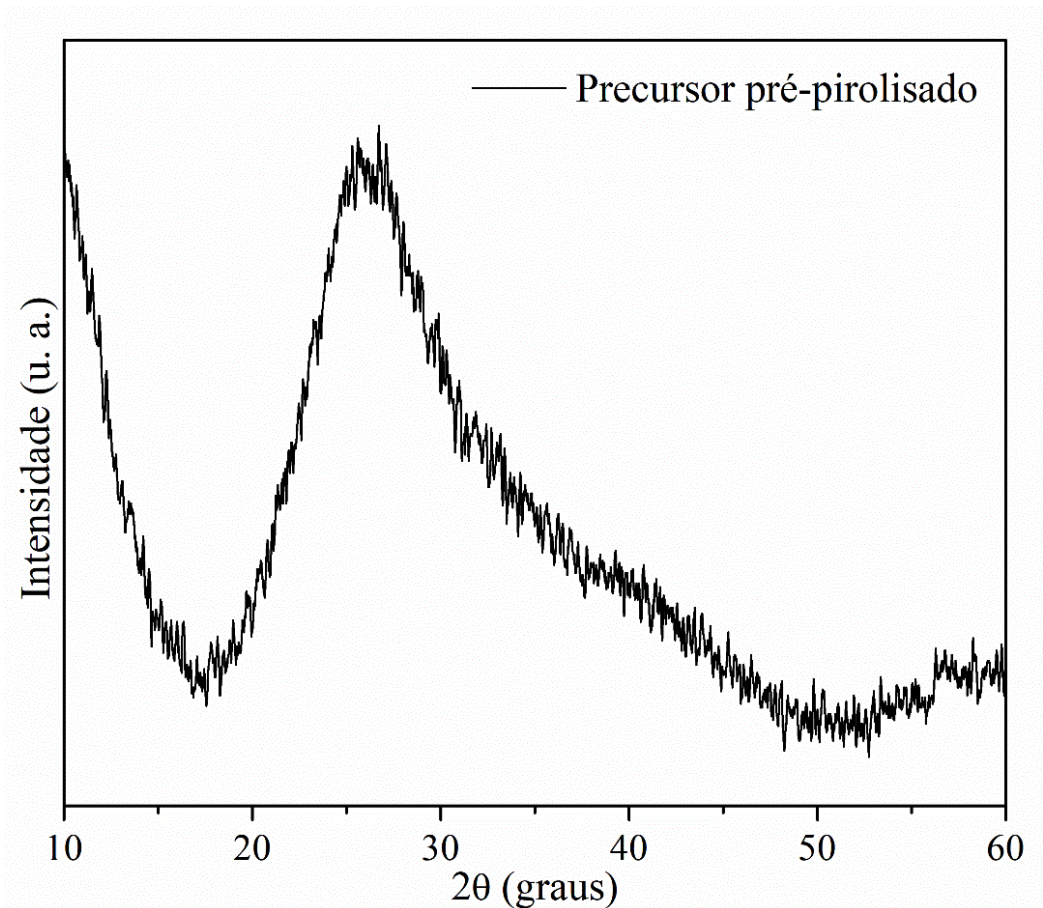


Figura 8. Análise de DRX do material pré-pirolisado a 350 °C por 4h

O material amorfo foi submetido a análises térmicas, TG (Figura 9) e DSC (Figura 10), para identificação de possíveis eventos térmicos. A curva TG mostra uma perda de peso total de 64% que pode ser observada na Fig. 9a, sugerindo que uma quantidade significativa do material precursor orgânico ainda está presente no precursor pré-pirolisado. Os quatro picos relacionados a decomposição térmica do material orgânico residual pode ser observada na análise termogravimétrica diferencial DTG (Fig. 9a, inserção).

A curva DSC do precursor pré-pirolisado ilustrado na Fig. 9b mostra um pico endotérmico a 75 °C e três picos exotérmicos. Pode ser observado que os picos relatados na análise de DSC combinam bem com aqueles relatados na análise DTG (inserção na Fig. 9a). Assim, podemos atribuir todos esses picos de DSC à decomposição térmica do material orgânico residual. A intensa reação exotérmica observada, relacionada à decomposição térmica do material orgânico residual, deve estar cobrindo o sinal de picos relacionados a outros eventos exotérmicos, explicando por que não podemos identificar picos relacionados à transformação de fase, como a cristalização.

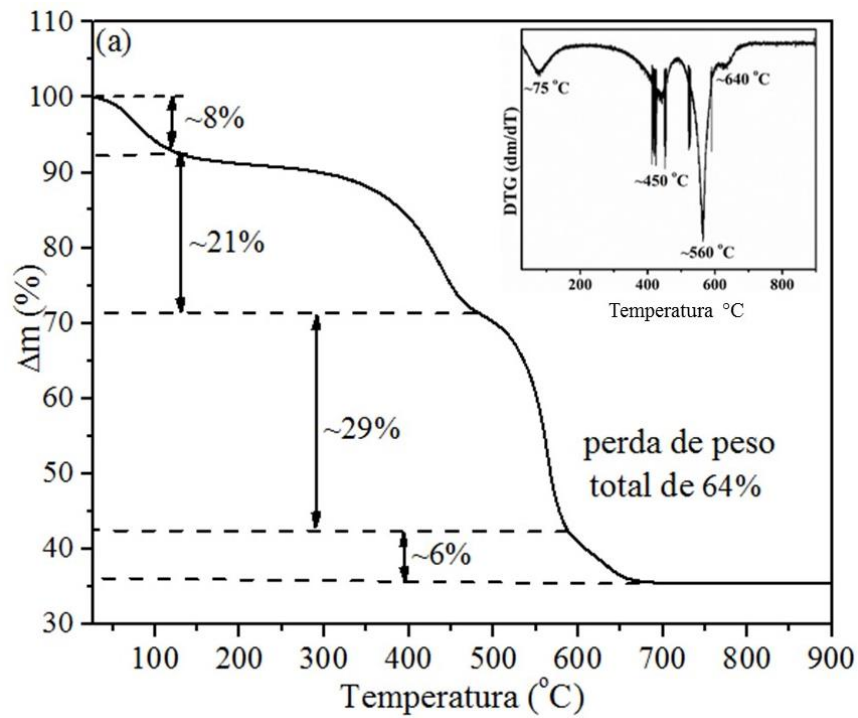


Figura 9 a. Curva TG do material pré-pirolisado a 350 °C por 4h e curva DTG indexada.

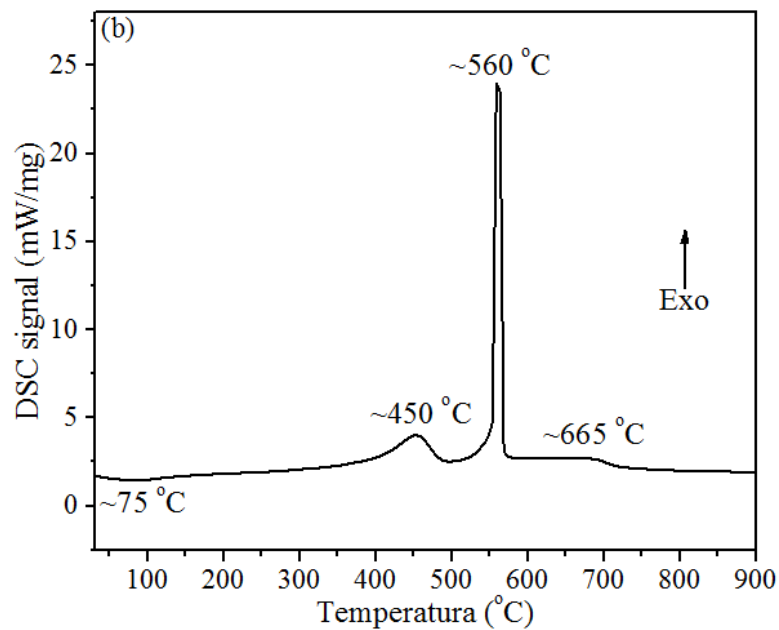


Figura 9 b. Curva DSC do material pré-pirolisado a 350 °C por 4h.

A evolução da fase em função da temperatura do  $\text{ZnWO}_4$  sintetizado pelo Método dos Precursores Poliméricos (PP) foi analisada por meio da Difração de Raios X, como mostra a Figura 10.

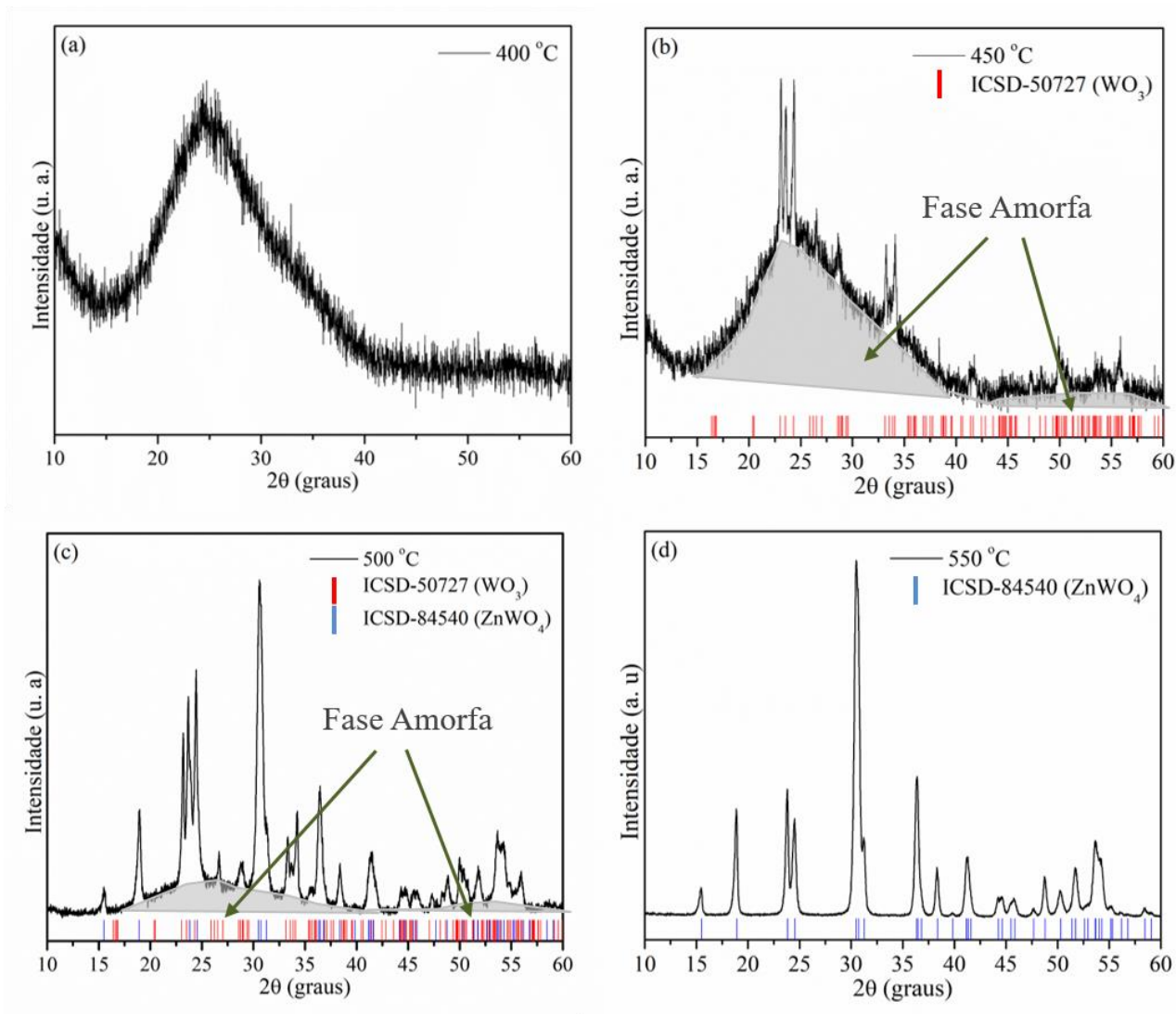


Figura 10- A análise de DRX dos materiais pré-pirolisados tratados a diferentes temperaturas, durante 4h. a) 400 °C; b) 450°C; c) 500 °C; d) 550 °C.

Pode-se observar que o precursor pré-pirolisado tratado a 400 °C (Figura 10a) mostra um padrão de difração característico de material amorfo, sem a presença de fase cristalina. A 450 °C (Figura 10b), observa-se os primeiros picos de difração, sendo indexados à fase cristalina WO<sub>3</sub> (estrutura monoclinica, grupo espacial P21/n, ICSD n° 50727 [83]). Esta é a primeira fase a se cristalizar. No entanto, ainda está presente uma quantidade significativa de fase amorfa. Elevando a temperatura para 500 °C (Figura 10c), observasse a coexistência de 3 fases, amorfa, WO<sub>3</sub> e ZnWO<sub>4</sub> (estrutura monoclinica, ICSD n° 84540 [84]). A 550 °C (Figura 10d), todos os picos de difração são indexados à fase cristalina ZnWO<sub>4</sub>, a única fase presente. Os picos de difração intensos e bem definidos a 550 °C indicaram alto grau de ordem estrutural, comprovando a eficácia do método PP empregado neste trabalho para a obtenção de ZnWO<sub>4</sub> cristalino monofásico. Ryu et al [85] relataram a síntese do composto ZnWO<sub>4</sub> pelo método PP; no entanto, eles observaram um caminho de formação de fase diferente. Eles primeiro relataram a formação do ZnWO<sub>4</sub> e depois a



coexistência das fases de  $\text{ZnWO}_4$  e  $\text{WO}_3$ . Além disso, também relataram a formação de  $\text{ZnWO}_4$  monofásico como produto final, a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

Uma análise detalhada de DRX de refinamento Rietveld foi realizada nas amostras tratadas termicamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e  $550\text{ }^\circ\text{C}$  conforme mostra a figura 11, usando o software GSAS. Esta análise confirmou a presença das duas fases cristalinas a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , conforme relatado anteriormente na figura 10c, bem como a presença de uma única fase ( $\text{ZnWO}_4$ ) a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .

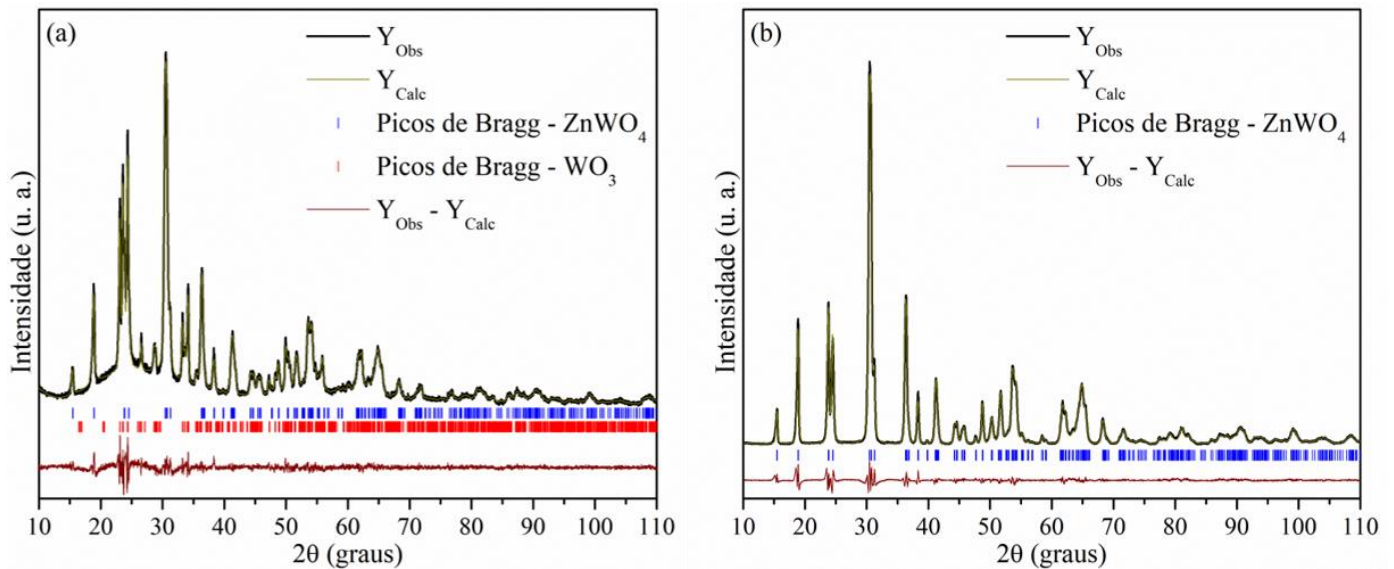


Figura 11– Refinamento de Rietveld do material pré-pirrolizado tratado termicamente durante 4h a)  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ; b)  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .

A  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , uma análise de fase semiquantitativa (realizada pelo software Diffract-TOPAS) mostrou concentrações de 80,3% e 19,7% das fases cristalina e amorfa, respectivamente, conforme a figura 12. Aqui usamos o software "Diffrac-Topas" (Bruker), e a análise foi baseada na razão da área do pico (incluindo o fundo amorfo). Este tipo de análise permite obter uma boa aproximação da fração total cristalizada.

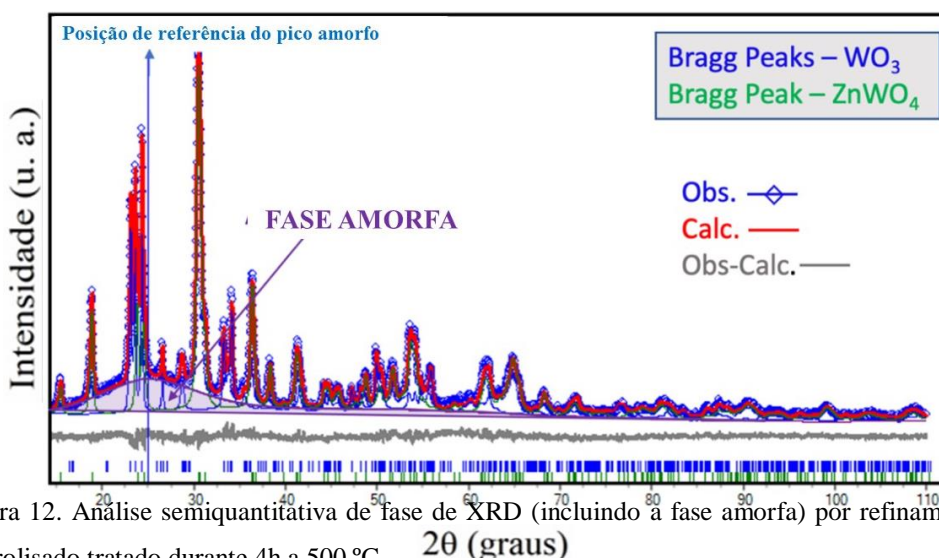


Figura 12. Análise semiquantitativa de fase de XRD (incluindo a fase amorfa) por refinamento Rietveld do material pré-pirrolizado tratado durante 4h a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Considerando apenas as fases cristalinas, uma concentração de 27% e 73% de  $\text{WO}_3$  e  $\text{ZnWO}_4$  foi identificado, respectivamente. Os parâmetros cristalográficos estruturais e índices estatísticos de qualidade obtidos a partir do refinamento de Rietveld estão listados na tabela 2. A simulação realizada pelo TOPAS e GSAS apresentou valores muito próximos de acordo com o padrão de difração teórico utilizado.

Tabela 2. Parâmetros cristalográficos estruturais e índices estatísticos de qualidade obtidos pelo refinamento de Rietveld dos materiais pré-pirolisados tratados durante 4h nas temperaturas de 500 e 550 °C.

Amostras	Fases	Parâmetros de Rede				Volume da célula (Å <sup>3</sup> )
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	
<sup>a</sup> 500 °C GSAS	ZnWO <sub>4</sub>	4,6946(9)	5,7212(1)	4,9266(5)	90,63(8)	132,318(1)
	WO <sub>3</sub>	7,3056(4)	7,5428(6)	7,6916(4)	90,71(1)	423,818(3)
<sup>b</sup> 500 °C TOPAS	ZnWO <sub>4</sub>	4,6939(8)	5,7207(6)	4,9267(4)	90,63(2)	132,290(5)
	WO <sub>3</sub>	7,3064(8)	7,5392(7)	7,6941(8)	90,48(8)	423,823(5)
<sup>c</sup> 550 °C GSAS (ICSD 84540)	ZnWO <sub>4</sub>	4,6939(8)	5,7204(8)	4,9271(4)	90,65(3)	132,294(5)
	ZnWO <sub>4</sub>	4,6926(3)	5,7212(9)	4,9280(6)	90,63(2)	132,3
(ICSD 50727)	WO <sub>3</sub>	7,3271(2)	7,5644(2)	7,7274(3)	90,48(8)	428,28

a:  $\chi^2 = 1,46$ ,  $R_{wp}$  (%) = 5,60; b:  $\chi^2 = 1,50$ ,  $R_{wp}$  (%) = 5,77; c:  $\chi^2 = 2,22$ ,  $R_{wp}$  (%) = 9,02

A evolução de fase também foi acompanhada por FE-SEM por intermédio de imagem de elétron secundário (SE), conforme mostrado na Figura 13. Como podemos observar na Figura 13a, o material tratado a 400 °C apresenta uma morfologia na forma de placas, sem a presença de grãos. A ausência de particulados está de acordo com os dados de DRX, que indicaram a presença de uma fase amorfa. Também podemos notar nesta amostra, a presença de regiões com diferentes contrastes e texturas (indicadas pela seta). Esta textura diferente pode indicar a presença de uma segunda fase amorfa, que não seria identificada pela análise de DRX. Aumentando a temperatura para 450 °C (Figura 13b), observasse o surgimento de cristais bem facetados com dimensões sub-micrométricas provenientes da matriz amorfa.

Os dados de DRX (Figura 10b) indicam que são cristais de  $\text{WO}_3$ . A 500 °C, observasse uma estrutura bastante complexa, formada pelos cristais de  $\text{WO}_3$ , uma segunda fase com características cristalinas (indicadas pelas setas) e a presença da fase amorfa. A segunda fase com características cristalinas foi identificada por DRX como  $\text{ZnWO}_4$  (Figura 13c). Por fim, a 550 °C (Figura 13d), observamos um material com textura granular, ou seja, um aglomerado formado por partículas alongadas primárias de tamanho irregular, semelhante à morfologia observada anteriormente para cristais de  $\text{ZnWO}_4$  formados a 500 °C. A análise de DRX ilustrada na Figura 10d mostra que nesta temperatura o material granular é a fase  $\text{ZnWO}_4$ .

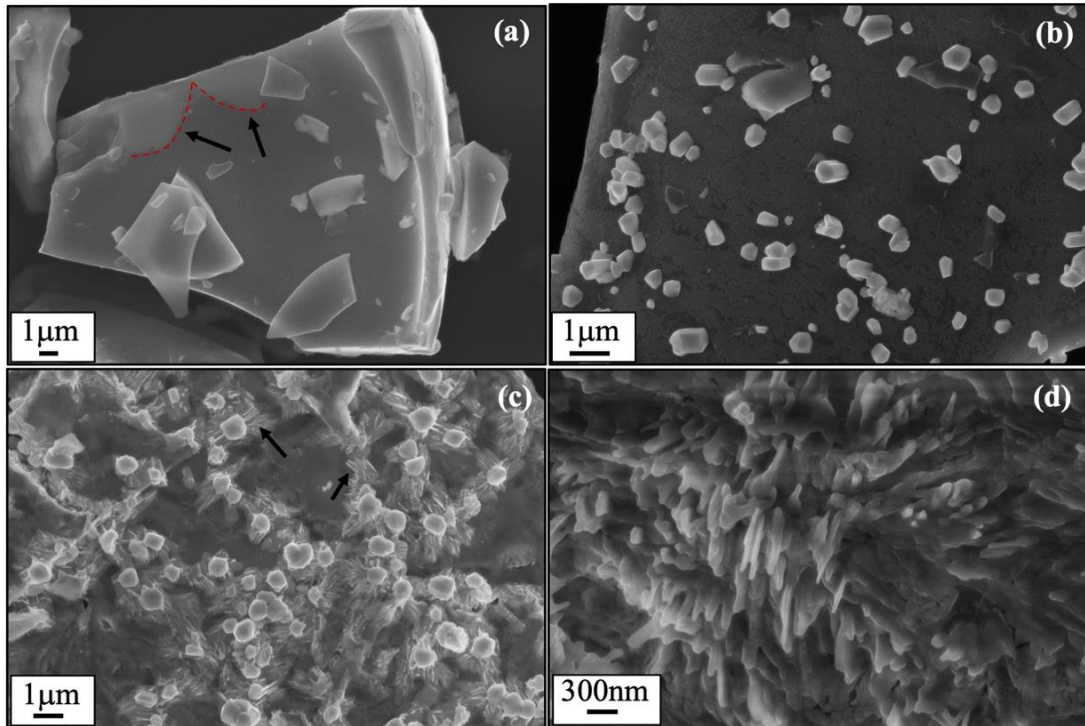


Figura 13– Análise FE-SEM, utilizando imagem SE, dos materiais pré-pirrolizados tratados a diferentes temperaturas, durante 4h. a) 400 °C; b)450 °C; c)500 °C; d) 550 °C.

Para obter informações mais detalhadas sobre a amostra tratada a 500 °C, realizamos a análise FE-SEM utilizando o detector vCD em tensão de operação baixa e alta, bem como a análise EDS. Os resultados são apresentados na Figura 14. A Figura 14a mostra a imagem SE coletada a 3 kV no detector vCD, onde pode-se observar a presença de cristais facetados de  $\text{WO}_3$  e a presença de uma fase cristalina (identificada como  $\text{ZnWO}_4$  por DRX) que está localizada próxima aos cristais de  $\text{WO}_3$ , bem como espalhada pela matriz amorfa.

A Figura 14b mostra uma imagem de BSE obtida em 15 kV, onde o contraste do número atômico (Z) é claro. Nesta imagem,  $\text{WO}_3$  (que possui um Z maior) apresenta um contraste brilhante, e as regiões mais ricas em Zn apresentam um contraste mais escuro. A análise de EDS realizada nas regiões # 1 e # 2 (ver Figura 14c) reforça que os cristais mais brilhantes são  $\text{WO}_3$  e que os cristais da região # 2 são mais ricos em Zn, corroborando a análise de DRX que indica a presença de  $\text{ZnWO}_4$ . É importante notar que a resolução espacial do EDS estar em torno de 1 micrão, portanto, sinais das regiões adjacentes à analisada também podem contribuir para o sinal de fluorescência de raios-X.

As Figuras 14d-e mostram imagens SE de alta resolução, onde se ver a presença de cristais  $\text{WO}_3$  bem facetados (ver detalhes na inserção da Figura 14d), cristais  $\text{ZnWO}_4$  em contato com os cristais  $\text{WO}_3$ , bem como cristais  $\text{ZnWO}_4$  espalhados na matriz amorfa sem estar em contato com os cristais  $\text{WO}_3$  (ver Figura 14e)

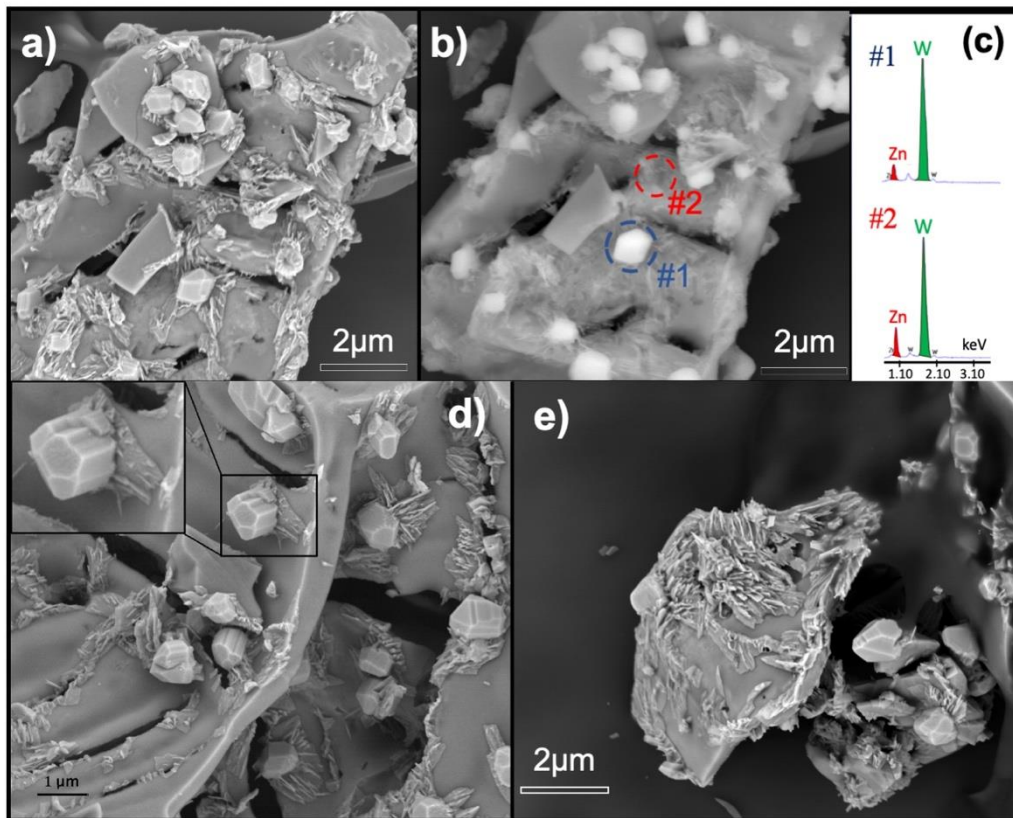
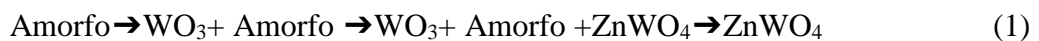


Figura 14- Análise FE-SEM usando detector vCD a) 3kV (imagem SE); b) 15kV (imagem BSE); c) análise EDS das regiões # 1 e # 2; d-e) imagem SE de alta resolução. A inserção mostra detalhes dos cristais  $\text{WO}_3$ .

Conforme relatado anteriormente, após a pré-pirólise, as análises de DRX e FE-SEM mostram a seguinte sequência de formação de fase, em função da temperatura de calcinação.



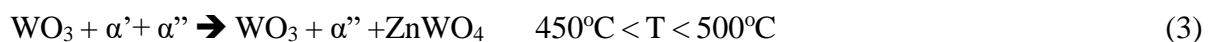
Quando analisamos a sequência de transformações de fases descritas na equação 1, notamos a presença de fases amorfas nas diferentes etapas do caminho da reação. A presença de diferentes fases amorfas durante o processo de formação de fases é indicada pela análise de FE-SEM e apresentado nas Figuras 13a-b. Outro ponto relevante é que ao final do processo reacional temos a formação apenas do composto cristalino  $\text{ZnWO}_4$ , sem a presença de fases espúrias, indicando que a razão estequiométrica  $[\text{Zn}] / [\text{W}] = 1$  é conservada.

Pode-se propor duas hipóteses para explicar o caminho de reação relatado aqui. A hipótese 1 leva em consideração a coexistência de várias fases amorfas. Após o estágio de pré-pirólise, três fases amorfas distintas são formadas. Uma fase é rica em W (denominada  $\alpha$ ), e a segunda fase é rica em Zn ( $\alpha''$ ). Por fim, a terceira fase apresenta uma razão estequiométrica

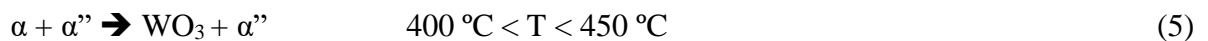
de íons metálicos  $[Zn] / [W] = 1$  (denominada  $\alpha'$ ). Essas três fases coexistem no material pré-pirrolisado, evidenciando um equilíbrio metaestável entre elas.

A sequência de formação de fases desta hipótese requer a coexistência de fases amorfas com estabilidade diferente em relação ao processo de cristalização. Nesta hipótese, a fase amorfa menos estável é a fase  $\alpha$ , seguida pela fase  $\alpha'$ . A fase amorfa mais estável é a fase rica em Zn ( $\alpha''$ ).

As equações de reações químicas, 2 a 4, resumem a transformação química proposta pela hipótese 1. Com o aquecimento, a fase  $\alpha$  cristaliza, dando origem ao  $WO_3$ . Ao aumentar a temperatura novamente, notamos que a formação de  $ZnWO_4$  ocorreu em dois eventos diferentes, seguindo mecanismos de formação diferentes. O primeiro ocorre através do processo de cristalização de uma fase amorfa (ver equação 3;  $\alpha' \rightarrow ZnWO_4$ ). O segundo mecanismo é por meio da reação de estado sólido entre  $\alpha''$  e  $WO_3$  (ver equação 4;  $WO_3 + \alpha'' \rightarrow ZnWO_4'$ ; onde  $ZnWO_4'$  é o tungstato formado em um segundo evento). É interessante notar que não observamos a formação de  $ZnO$  cristalino, reforçando a hipótese de reação no estado sólido entre o  $WO_3$  cristalino e a fase amorfa  $\alpha''$  para formar a fase cristalina de  $ZnWO_4$ . A reação entre o  $WO_3$  cristalino e a fase  $\alpha''$  ocorre via mecanismo de estado sólido, requerendo a formação de uma interface de reação entre esta fase e as fases de  $WO_3$  cristalina (frente de reação), bem como um processo difusional para propagar a frente de reação, resultando no  $ZnWO_4$  cristalino.



A segunda hipótese leva em consideração a coexistência de duas fases amorfas após a etapa de pré-pirólise. Uma fase amorfa rica em W ( $\alpha$ ), e a segunda fase rica em Zn ( $\alpha''$ ). Após o aquecimento, a fase  $\alpha$  cristaliza, dando origem a  $WO_3$  (ver eq. 5). Ao aumentar a temperatura, ocorre a reação entre o  $WO_3$  cristalino e a fase  $\alpha''$ , levando à formação da fase  $ZnWO_4$ , via reação de estado sólido (ver eq. 6). As equações de reações químicas 5 e 6 descrevem a transformação química proposta na hipótese 2.



Notasse agora que a formação de  $ZnWO_4$  em evento único e em uma faixa de temperatura mais longa (para  $T > 500^\circ C$ ), seguindo uma reação de estado sólido entre  $\alpha''$  e  $WO_3$  (ver eq. 6). Em ambas as hipóteses, consideras-se a coexistência de mais de uma fase amorfa, mostrando uma nova alternativa para um caminho de formação de fases no método PP. No entanto, o estudo de microscopia eletrônica (Figuras 13c e Figura 14d-e) mostra claramente a presença da fase cristalina

ZnWO<sub>4</sub> espalhada pela matriz amorfa. Este detalhe é uma forte evidência contra a formação da fase ZnWO<sub>4</sub> em um único evento por reação de estado sólido (como previsto pela hipótese 2), uma vez que esta reação requer a existência de uma frente de reação entre as fases WO<sub>3</sub> e  $\alpha''$  durante todo o processo de reação. A existência de uma terceira fase amorfa (com estequiometria de [Zn] / [W] = 1) e a sua cristalização direta em ZnWO<sub>4</sub> pode explicar a presença desta fase espalhada pelo precursor pré-pirolisado. Assim, acreditamos que a hipótese 1 é a mais plausível para descrever o processo de formação de fases do ZnWO<sub>4</sub> preparado pelo método PP.

### 5.2 Caminho de formação de fase do ZnWO<sub>4</sub> obtido pelo método sonoquímico

A evolução estrutural dos pós de ZnWO<sub>4</sub> obtidos pelo método sonoquímico foi estudada pela técnica de difração de raios-X (DRX). Após a síntese, o precipitado (precursor sonicado) obtido foi submetido a análise de DRX, como mostra a Figura 15. O difratograma não apresentou ordenamento cristalino à longa distância, caracterizando-se como material amorfo.

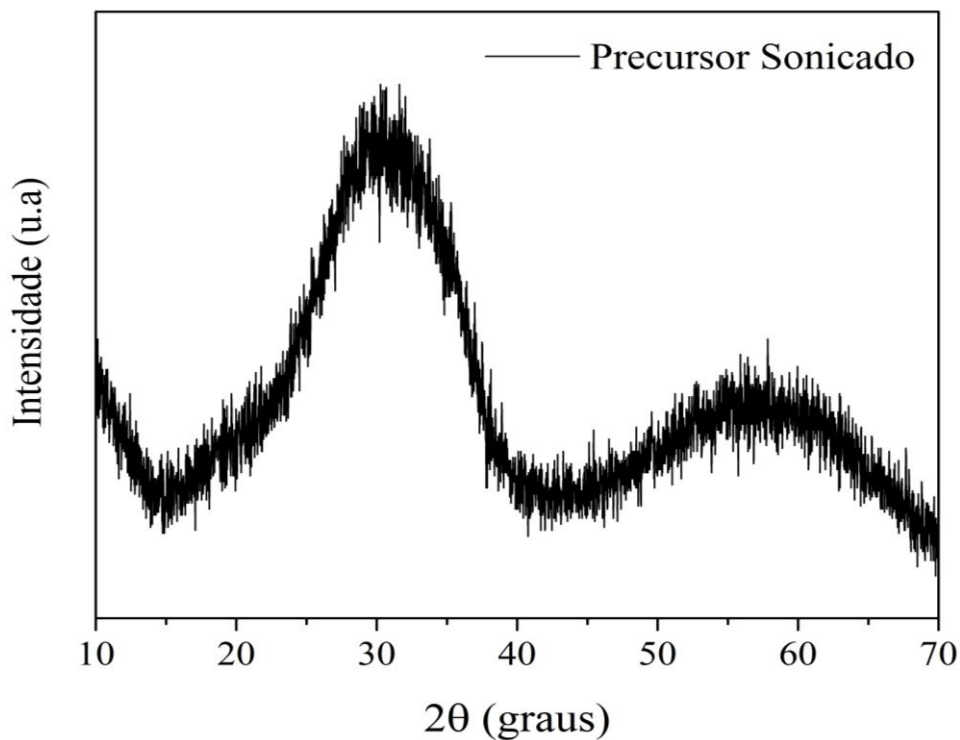


Figura 15. Análise de DRX do material precursor sonicado.

Como mostrado na figura anterior, o precursor sonicado não apresentou cristalinidade, então é necessário realizar tratamentos térmicos para obtenção da fase ZnWO<sub>4</sub>. Para determinar a temperatura de formação de fase e compreender os eventos térmicos durante o processo de tratamento térmico foi realizada a análise térmica de DSC.

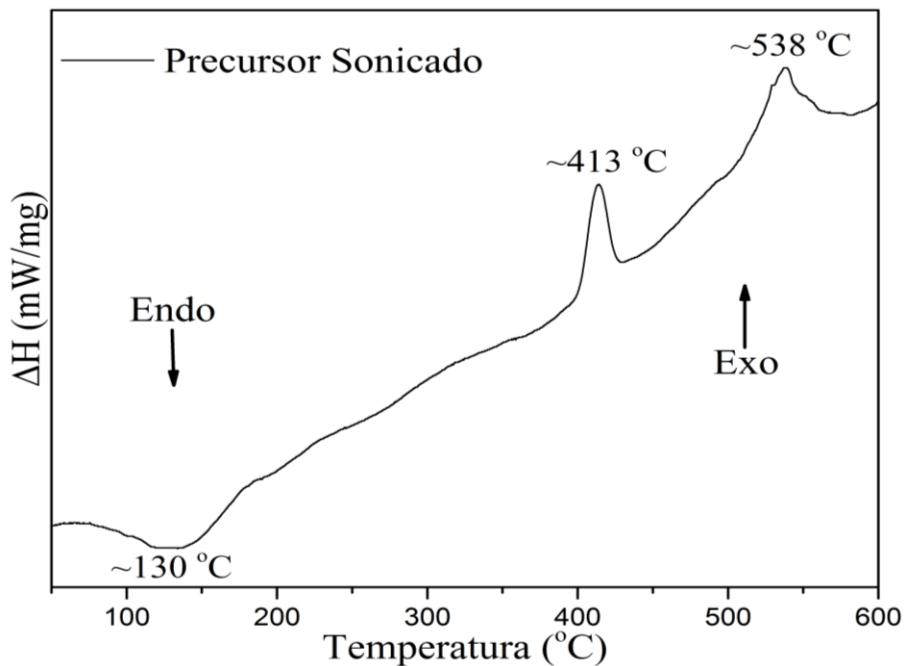


Figura 16. Curva DSC do precursor sonicado.

Nas curvas do DSC foi possível observar três eventos térmicos, um evento endotérmico e dois eventos exotérmicos. O primeiro evento térmico (endotérmico) ocorre a aproximadamente  $130^{\circ}\text{C}$ , correspondente à perda de massa por eliminação de água e gases adsorvidos. Os dois eventos exotérmicos em aproximadamente  $413^{\circ}\text{C}$  e  $538^{\circ}\text{C}$  correspondem a possíveis transições de fases, sendo provável o segundo evento está relacionada à formação do  $\text{ZnWO}_4$ . Diante dessas observações, foi possível fazer uma definição prévia das temperaturas de calcinação do pó amorfo, entre  $400^{\circ}\text{C}$  e  $500^{\circ}\text{C}$  para estudo da evolução estrutural.

A evolução da fase em função da calcinação do precursor amorfo sintetizado pelo Método Sonoquímico realizada por Difração de Raios X, é mostrada na figura abaixo.

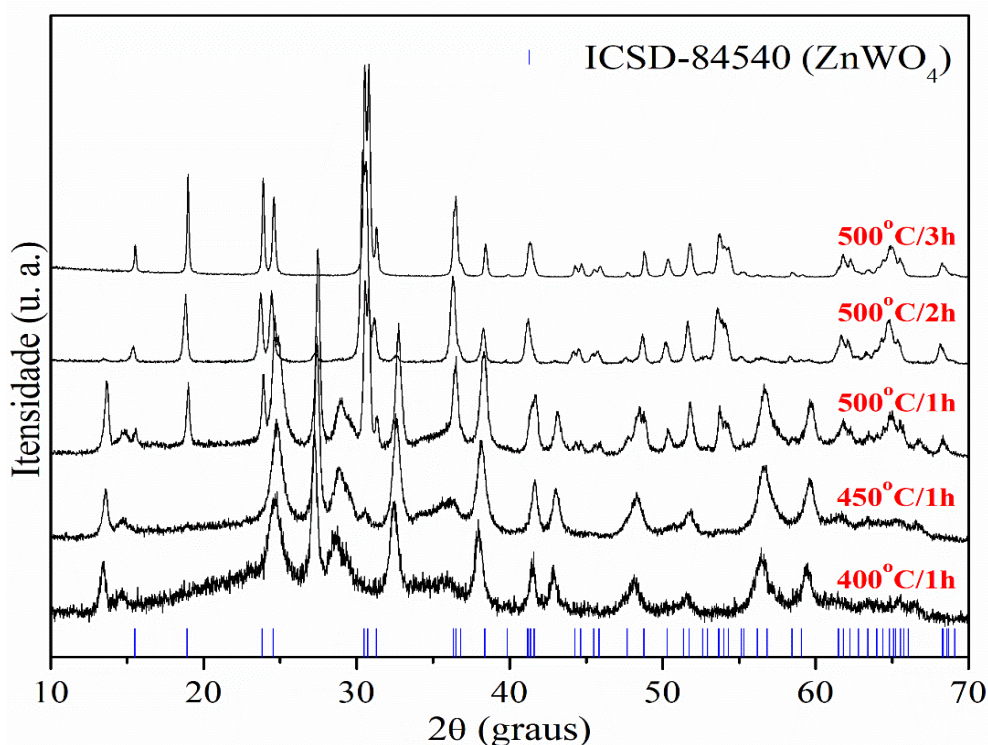
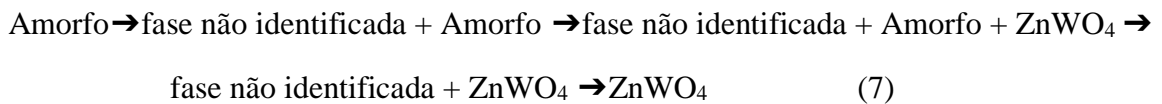


Figura 17- Análise de DRX dos materiais tratados em, 400°C, 450 °C e 500 °C por 1 hora, 500 °C por 2 hora s e 500 °C por 3 horas.

Pode-se observar que o precursor amorfo tratado a 400°C por 1h apresenta planos de difração com padrão desconhecido, onde não foi possível identificar uma carta ICSD. Observa-se também a presença da fase amorfa. A 450 °C por 1h a fase não identificada ainda está presente e há redução na quantidade da fase amorfa. A 500 °C por 1h observasse a formação dos primeiros picos da fase ZnWO<sub>4</sub>, pertencente ao sistema monoclinico (ICSD n° 84540 [84], no entanto a fase majoritária ainda é a fase não identificada e, a redução da fase amorfa é bem significativa. Mantendo a mesma temperatura de tratamento térmico (500 °C) e aumentando o tempo para 2h, a fase ZnWO<sub>4</sub> passa a ser a fase principal e alguns picos da fase não identificada ainda coexistem com baixa intensidade, não sendo mais observado a fase amorfa.

A 500 °C por 3 horas, a única fase presente é a fase corresponde ao ZnWO<sub>4</sub> . Os picos de difração intensos e bem definidos, indicaram alto grau de ordem estrutural, mostrando a eficácia do método sonoquímico empregado neste trabalho para a obtenção do ZnWO<sub>4</sub> cristalino monofásico. A evolução estrutural por DRXcorroborou com a análise térmica de DSC, mostrando que em aproximadamente 400 °C e 500 °C há transições de fases no material.

Conforme relatado, as análises de DRX mostram a seguinte sequência de formação de fase, em função da temperatura de calcinação.



Ao final do processo reacional temos a formação apenas do composto cristalino ZnWO<sub>4</sub>, sem a presença de fases espúrias, indicando que a razão estequiométrica [Zn] / [W] = 1 é conservada, assim como no método dos precursores poliméricos. Não foi possível relatar hipóteses para explicar o caminho de reação mostrado na equação acima devido a deficiência de medidas para complementar o estudo.

## 6. CONCLUSÃO

Estudou-se a formação da fase ZnWO<sub>4</sub> pelo método PP, em função da temperatura do tratamento térmico e observamos uma sequência de formação de fases descrita na equação 1. A 550 °C obteve-se o óxido complexo ZnWO<sub>4</sub>, sem fases indesejadas . Para explicar os processos de reação e transformação de fase, observados experimentalmente, propomos duas hipóteses, ambas baseadas na coexistência de mais de uma fase amorfa após o processo de pré-pirólise. A existência dessas fases



metaestáveis amorfas indica um caminho de formação diferente, ainda não descrito em detalhes na literatura, para fases inorgânicas processadas pelo método PP.

Verificando as evoluções estruturais que a síntese sonoquímica apresentou mediante os tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e tempos, foi possível estudar a evolução estrutural da fase  $\text{ZnWO}_4$ , desde a fase amorfa até a cristalina. A primeira transição, fase amorfa para cristalina, foi observada a formação de fase não identificada, na segunda transição já houve a formação da fase  $\text{ZnWO}_4$ . Para o estudo do caminho de reação era necessário ter realizado um estudo mais aprofundado da evolução morfológica do material, como foi realizado na síntese do Pechini, porém esse estudo não foi possível devido ao que o mundo vem passando com relação a pandemia do COVID 19, onde diversas pesquisas foram paralizadas e outras encerradas, e isso afetou diretamente nosso trabalho, pois o nosso laboratório e os laboratórios parceiros que nos auxiliávamos com a realização de análises térmicas e morfológicas foram fechados inicialmente e depois tiveram seu acesso limitado, ocasionando uma superlotação de análises que já estavam na fila de espera, isso foi um fator crucial para a não obtenção desses dados, causando assim uma deficiência de dados na pesquisa relacionada ao método sonoquímica.

## 7. REFERÊNCIAS

- 
- <sup>1</sup> HE, G. et al. Synthesis, characterization and optical properties of nanostructured  $\text{ZnWO}_4$ . **Material Science in Semiconductor Processing**, 2016, v. 41, p. 404-410.
  - <sup>2</sup> HUANG, Y. et al. Hierarchical porous  $\text{ZnWO}_4$  microspheres synthesized by ultrasonics spray pyrolysis: Characterization, mechanistic and photocatalytic  $\text{NO}_x$  removal studies. **Applied Catalysis A: General**, 2016, v. 515, p. 170–178.
  - <sup>3</sup> HOU, Z. et al. One-dimensional  $\text{CaWO}_4$  and  $\text{CaWO}_4$ :  $\text{Tb}^{3+}$  nanowires and nanotubes: electrospinning preparation and luminescent properties. **Journal of Materials Chemistry**, 2009, v.18, p. 2737-2746.
  - <sup>4</sup> SIRIWONG, P. et al. Hydrothermal synthesis, characterization, and optical properties of wolframite  $\text{ZnWO}_4$  nanorods. **Crystal Engineering Communications**, 2011, v. 13, p. 1564-1569.
  - <sup>5</sup> WEN, X. et al. Fabrication of a zinc tungstate-based a pn heterojunction photocatalysts towards refractory pollutants degradation under visible light irradiation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2019, v. 12, p. 137-145.
  - <sup>6</sup> NAVROTSKY, A., Nanoscale Effects on Thermodynamics and Phase Equilibrium in Oxide Systems, **ChemPhysChem**, 2011, v. 43, p. 2207-2215.

- 
- <sup>7</sup> CHEN, B-R., et al. Understanding crystallization pathways leading to the formation of manganese oxide polymorphs, **Nature Communications**, 2018, v. 9, p. 2546-2553.
- <sup>8</sup> XING, Li-Li, et al. Synergistic Effect of SnO<sub>2</sub>/ZnWO<sub>4</sub> Core–Shell Nanorods with High Reversible Lithium Storage Capacity. **Chemistry–An Asian Journal**, 2013, v. 87 p. 1530-1535.
- <sup>9</sup> OI, T., et al. Scintillation study of ZnWO<sub>4</sub> single crystals. **Applied Physics Letters**, 1980, v. 36 p. 278-279.
- <sup>10</sup> YOU, L., et al. Humidity sensing properties of nanocrystalline ZnWO<sub>4</sub> with porous structures. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 2012, v. 161, p. 799-804.
- <sup>11</sup> DE OLIVEIRA, A. L. M., et al. Influence of the thermal treatment in the crystallization of NiWO<sub>4</sub> and ZnWO<sub>4</sub>. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, 2009, v. 97 p. 161- 167.
- <sup>12</sup> PAVITHRA, N. S, et al. Surfactant assisted sonochemical synthesis of zinc tungstate nanoparticles: Anode for Li-ion battery and photocatalytic activities. **The European Physical Journal Plus**, 2018, v. 133. p. 12- 498.
- <sup>13</sup> MODESTO, M. G., Avaliação do molibdato de sódio, tungstato de sódio e um copolímero a base de silano como inibidores de corrosão para o aço carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%, Programa de Pós-Graduação em Química, 2008, **Universidade de São Paulo**, Tese de Doutorado.
- <sup>14</sup> MAVRIČ, T., et al. Design of a highly photocatalytically active ZnO/CuWO<sub>4</sub> nanocomposite. **Journal of colloid and interface science**, 2016, v. 483 p. 93-101.
- <sup>15</sup> DATURI, M., et al. Vibrational and XRD Study of the System CdWO<sub>4</sub>-CdMoO<sub>4</sub>, **The Journal of Physical Chemistry B**, 1997, v. 101, p. 4358-4369.
- <sup>16</sup> SCHOFIELD, P. F., et al. Neutron powder diffraction study of the scintillator material ZnWO<sub>4</sub>. **Journal of Materials Science.** , 1996, v. 31, p. 2873-2877.
- <sup>17</sup> ZHANG, Y., et al. Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO<sub>4</sub>, CaWO<sub>4</sub>, PbMoO<sub>4</sub>, and PbWO<sub>4</sub>, **Physical Review B**, 1998, v. 57, p. 12738-12750.
- <sup>18</sup> HIZHNYI, Y.A., et al. Theoretical investigation of the luminescence centres in PbWO<sub>4</sub> and CdWO<sub>4</sub> crystals, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, 2005, v. 537, p. 36–39.
- <sup>19</sup> LEE, J. D. Química inorgânica não tão concisa–tradução da 4ª edição inglesa. **São Paulo: Edgard Blücher**, 1996, v. 31, p. 516-786..
- <sup>20</sup> BØJESEN, E. D., et al. The chemistry of ZnWO<sub>4</sub> nanoparticle formation. **Chemical Science**, 2016, v. 7, p. 6394-6406.
- <sup>21</sup> BRIK, M. G et al. Ab-initio studies of the electronic and optical properties of ZnWO<sub>4</sub> and CdWO<sub>4</sub> single crystals. **Materials Chemistry and Physics**, 2012, v. 134, p. 1113-1120.
- <sup>22</sup> BEIK, J., et al. Nanotechnology in hyperthermia cancer therapy: from fundamental principles to advanced applications. **Journal of Controlled Release**, 2016, v. 235, p. 205-221.

- 
- <sup>23</sup> GALLUCCI, E., et al. Comprehensive study of third-order nonlinear tungstates: relationship between structural and vibrational properties in raman shifters, **Journal of Solid State Chemistry**, 2002, v. 163, p. 506-512.
- <sup>24</sup> MAURERA, M.A. Preparação de tungstos cerâmicos do tipo scheelita com propriedades luminescentes. Programa de Pós-Graduação em Química, 2002, **Universidade Federal do Rio grande do Norte**, Tese de doutorado.
- <sup>25</sup> KUZMIN, A., et al. Local atomic and electronic structure of tungsten ions in  $\text{AWO}_4$  crystals of scheelite and wolframite types, **Radiation Measurements**, 2001, v. 33, p. 583-586.
- <sup>26</sup> PARHI, P., et al. Synthesis and characterization of metal tungstates by novel solid-state metathetic approach. **Journal of Alloys and Compounds**, 2008, v. 465, p. 380–386.
- <sup>27</sup> KALINKO, A., et al. Static and dynamic structure of  $\text{ZnWO}_4$  nanoparticles. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 2011, v. 357, p. 2595–2599.
- <sup>28</sup> DUTTA, D. P et al. Effect of transition metal ion ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ ) doping on the photocatalytic properties of  $\text{ZnWO}_4$  nanoparticles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 2018, v. 357, p. 193-200.
- <sup>29</sup> BONANNI, M. et al. Conversion of Colloidal  $\text{ZnO-WO}_3$  Heteroaggregates into Strongly Blue Luminescing  $\text{ZnWO}_4$  Xerogels and Films. **Chemistry of Materials**, 2017, v. 10, p. 304-310.
- <sup>30</sup> BRICE, J. C., et al. Solute striae in pulled crystals of zinc tungstate. **British Journal of Applied Physics**, 2013, v. 18, p. 581-586.
- <sup>31</sup> YAN, B., et al. Salt synthesis, characterization and luminescence of  $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanophosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, 2010, v. 507, p. 460–464.
- <sup>32</sup> FU, H. et al. Photocatalytic activities of a novel  $\text{ZnWO}_4$  catalyst prepared by a hydrothermal process. **Applied Catalysis A: General**, 2019, v. 306, p. 58–67.
- <sup>33</sup> YU, C., et al. Sonochemical fabrication, characterization and photocatalytic properties of  $\text{Ag/ZnWO}_4$  nanorod catalyst. **Materials Science and Engineering: B**, 2009, v. 164, p. 16-22.
- <sup>34</sup> RYU, J. H., et al. Synthesis of  $\text{ZnWO}_4$  nanocrystalline powders, by the polymerized complex method. **Materials Letters**, 2003 v. 57, p. 1550-1554.
- <sup>35</sup> MANCHEVA, M., et al. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline  $\text{ZnWO}_4$  at room temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, 2011, v. 509, p. 15-20.
- <sup>36</sup> NOGUEIRA, I. C. Fotoluminescência dos compostos  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$  sintetizados com diferentes solventes. Programa de pósgraduação em ciências e engenharia de materiais-UFSCar, 2013, **Universidade Federal de Carlos**, Tese de Doutorado.
- <sup>37</sup> BRAGA, F. G. A sonoquímica. **Química**, 1997, v. 65 p.42-47.
- <sup>38</sup> SUSLICK, K.S., et al. Nanostructured materials generated by high-intensity ultrasound: sonochemical synthesis and catalytic studies. **Chemistry of materials**, 1996 v. 8, p. 2172-2179.

- 
- <sup>39</sup> SUSLICK, Kenneth S. et al. Acoustic cavitation and its chemical consequences. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, 1999, v. 357, p. 335-353.
- <sup>40</sup> MASTAI, Y., et al. Sonochemistry and Other Novel Methods Developed for the Synthesis of Nanoparticles, **The Chemistry of Nanomaterials**, 2004, v. 67, p. 542-644.
- <sup>41</sup> PILLI, S., et al. Ultrasonic pretreatment of sludge: a review, **Ultrasonics Sonochemistry**, 2011, v. 02, p. 1–18.
- <sup>42</sup> RUECROFT, G., et al. Sonocrystallization: the use of ultrasound for improved industrial crystallization, **Organic Process Research & Development**, 2005, v. 09, p. 923–932.
- <sup>43</sup> HALL, C.S., et al. High-frequency ultrasound detection of the temporal evolution of protein cross linking in myocardial tissue, **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, 2000, v. 47, p. 1051–1058.
- <sup>44</sup> AREFI-OSKOU, S. et al. A review on the applications of ultrasonic technology in membrane bioreactors. **Ultrasonics sonochemistry**, 2019, v. 58, p. 104569- 104633.
- <sup>45</sup> ASAKURA, Y., Experimental methods in sonochemistry, **Sonochemistry and the Acoustic Bubble**, 2015, v. 53, p. 119–150.
- <sup>46</sup> XU, H., et al. Síntese sonoquímica de nanomateriais. **Chemical Society Reviews**, 2013, v. 42, p. 2555-2567.
- <sup>47</sup> BLAKE, J. R., et al. Annu. frequency ultrasound detection, **Review Fluid Mech**, 1987, v. 19, 67-99.
- <sup>48</sup> DOKTYCZ, S. J., et al. Synthesis and characterization of metal tungstates by novel solid, **Science**, 1990, v. 247, p. 1061- 1067.
- <sup>49</sup> PONKHEL, N., et al. Sonochemistry: science and engineering. **Ultrasonics Sonochemistry**, 2016, v. 29, p. 104-128.
- <sup>50</sup> ALBUQUERQUE, M. C. C., et al. Sonochemical Synthesis of Stibnite Nanoparticles and Their Use as a Radiolytic Sterilizer in Polyvinyl Chloride Matrix, **In: INAC**, 2011, v. 41, p. 116-125.
- <sup>51</sup> URSACHI, I., et al. Magnético propriedades de nanopartículas de magnetita revestidas com sílica mesoporosa por sonoquímica método. **Boletim de Pesquisa de Materiais**, 2011 v. 46, p. 2468-2473.
- <sup>52</sup> JAFARI, V ., et al. Ultrasound-assisted colloidal synthesis of silica fume nanosilica: Effect of sonication time on product properties. **Advanced Powder Technology**, 2014, v.25, p. 1571-1577.
- <sup>53</sup> MASJEDI-ARANI, M., et al. Sonochemical Synthesis of Spherical Silica Nanoparticles and Polymeric Nanocomposites. **Journal of Cluster Science**, 2016, v.27, p. 39-53.
- <sup>54</sup> OXLEY, J. D., et al. Hydrodehalogenation with sonochemically prepared Mo<sub>2</sub>C and W<sub>2</sub>C. **Catalysis Today**, 2004, v. 88, p. 139-151.

- 
- <sup>55</sup> DOMINGUES, D. D. Incorporation of iron oxide into a TiO<sub>2</sub> nanoporous surface grown on Ti<sub>10</sub>Mo<sub>8</sub>Nb alloy for biomedical application. **Journal of the American Chemical Society** 2019, v. 13, p. 17742-19708.
- <sup>56</sup> JEONG, Soo-Hwan et al. A sonochemical route to single-walled carbon nanotubes under ambient conditions. **Journal of the American Chemical Society**, 2004, v. 126, p. 15982-15983.
- <sup>57</sup> PERKAS, N., et al. Iron-titania mesoporous catalyst for cyclohexane oxidation. **Chemical Communications**, 2001, v. 11, p. 988-989.
- <sup>58</sup> CABALA, G. V. E. Development of ceramic filters impregnated with silver nanoparticles for drinking water disinfection. **Advanced Powder Technology**, 2013, v. 08, p. 442-653.
- <sup>59</sup> SIMÕES, L. G. P. Synthesis of Hybrid Nanostructured Ceramics. **The Chemistry of Nanomaterials**, 2009, v.12, p. 542-549.
- <sup>60</sup> ZANROSSO, C. D. Polymeric composite films developed for heterogeneous photocatalysis. **Journal of Materials Science**, 2020, v.06, p. 235-319.
- <sup>61</sup> PASTRELLO, B. Biological studies of zinc oxide nanoparticles: interaction with proteins and evaluation of leukocyte oxidative Burst. **Chemistry—An Asian Journal**, 2016, v. 54, p. 1530-1535.
- <sup>62</sup> HENRIQUES, R. O. et al. Development of methodologies for the immobilization and co-immobilization of enzymes in magnetic nanoparticles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 2016, v. 06, p. 194-226.
- <sup>63</sup> TOALDO, L. T. Chitosan Magnetic Microspheres for Removal of 2B Methyl Violet Dye in Aqueous Medium. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2015, v. 33 p. 418-424.
- <sup>64</sup> PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. **US3330697**, 1967.
- <sup>65</sup> TAI, L.W., et al. Modified resin–intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. **Journal of Materials Research**, 2012, v. 7. p. 502-510.
- <sup>66</sup> CHO, W.S., et al. Synthesis of ultrafine BaTiO particles from polymeric precursor: their structure and surface property. **Journal of Alloys and Compounds**, 1998, v. 266. p. 118–122
- <sup>67</sup> QUINELATO, A. L. et al. Synthesis and sintering of ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> powder by use of polymeric precursor based on Pechini process. **Journal of Materials Science**, 2016, v. 36. p. 3825–3830.
- <sup>68</sup> RIBEIRO, S. R. N. et al. Synthesis and characterization of nickel cobaltite (NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) obtained by the polymeric precursor method. **Materia-Rio De Janeiro**, 2019, v. 24, p. 512- 518.
- <sup>69</sup> DEL PRADO, F. et al. Controlled synthesis of lithium doped tin dioxide nanoparticles by a polymeric precursor method and analysis of the resulting defect structure. **Journal of Materials Chemistry A**, 2018, v. 6, p. 6299-6308.
- <sup>70</sup> ULLAH, A. et al. Kinetic analysis on the synthesis of Mg<sub>0.95</sub>Zn<sub>0.05</sub>TiO<sub>3</sub> microwave dielectric ceramic by polymeric precursor method. **Ceramics International**, 2015, v. 41, p. 15089 15096.

- 
- <sup>71</sup> TENÓRIO, N. V. N. et al. Synthesis of catalysts by the Pechini method using glycerol as a chelating agent for the catalytic decomposition of methane. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 2018, v. 07, p. 799-804.
- <sup>72</sup> CÂMARA, M. S. C. da et al. Synthesis and characterization at the nanometric level of the Li<sub>2</sub>(M)Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> phase, M= Zn, Co and Ni by the Pechini method. **Journal of Materials Chemistry A**, 2004, v. 04, p. 689-721.
- <sup>73</sup> MARIAPPA, C. R. et al. Synthesis of nanostructured LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> powder by a Pechinotype polymerizable complex method. **Journal of Solid State Chemistry**, 2016, v. 179, p. 450–456.
- <sup>74</sup> SILVA, R. S. Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (0≤x≤0,30) sinterizadas a laser. Programa de Pós graduação em Física, 2007, **Instituto de Física de São Carlos**, Tese Doutorado em Física.
- <sup>75</sup> SILVA, R. S. D. et al. Synthesis of non-agglomerated Ba<sub>0.77</sub>Ca<sub>0.23</sub>TiO<sub>3</sub> nanopowders by a modified polymeric precursor method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 2007, v. 42, p. 173-179
- <sup>76</sup> GUALBERTO, J. C. da S. Síntese e Caracterização de ZnO pelo método de Pechini para aplicação em fotocatalise. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2017, **Universidade Federal do Amazonas**, Dissertação de Mestrado.
- <sup>77</sup> RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, 1969, v. 2, p. 65–71.
- <sup>78</sup> LARSON, A. C., et al. General Structure Analysis System (GSAS). **Los Alamos National Laboratory Report LAUR**, 1994, 86-748.
- <sup>79</sup> TOBY, B. H. E., a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, 2001, v. 34, p. 210-213.
- <sup>80</sup> THOMPSON, P., et al. A Correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry due to Axial Divergence. **Journal of Applied Crystallography**, 1987, v. 2, p. 79–83.
- <sup>81</sup> FINGER, L. W., et al. Correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry due to Axial Divergence. **Journal of Applied Crystallography**, 1994, v. 27, p. 892–900.
- <sup>82</sup> STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, 1999, v. 32, p. 281–289.
- <sup>83</sup> The Materials Project. **Materials Data on WO<sub>3</sub> (SG:14) by Materials Project**. United States: N. p., 2014. Web. doi:10.17188/1194174. Acessado em 14 de novembro de 2020
- <sup>84</sup> The Materials Project. **Materials Data on ZnWO<sub>4</sub> by Materials Project**. United States: N. p., 2020. Web. doi:10.17188/1193655. Acessado em 14 de novembro de 2020.
- <sup>85</sup> RYU, J. H., et al. Synthesis of ZnWO<sub>4</sub> nanocrystalline powders, by polymerized complex method, **Material Letters**, 2003, v. 57, p. 1550-1554.