

## INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL DOS PÓS CERÂMICOS DE TUNGSTATO DE BÁRIO OBTIDOS SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE PH PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO E TRATAMENTO SOLVOTERMAL

V. A. do Nascimento<sup>1</sup>, M. R. M. C. Santos<sup>2</sup>, H. R. Sousa<sup>3</sup>, P. B. Sousa<sup>4</sup>, P. A. A. Sousa<sup>5</sup>, L. S. Santos Júnior<sup>6</sup>.

<sup>1-6</sup>Campus Universitário Ministro Petrônio Portella - Bairro Ininga. Centro de Tecnologia, Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados CEP: 64.049-550 - Teresina - PI.

<sup>1</sup>E-mail: val.albuquerque@hotmail.com

### RESUMO

*As cerâmicas avançadas são muito utilizadas nas indústrias devido a propriedades ópticas de alta eficiência. Neste contexto, os tungstatos em geral são materiais que têm despertado um grande interesse tecnológico devido às suas propriedades eletro-ópticas, para as mais variadas aplicações dentro de faixa específica do espectro fotoluminescente. O presente trabalho propõe a síntese de BaWO<sub>4</sub> pelo método de co-precipitação, crescidos por tratamento solvotermal sob variadas condições de pH. A caracterização dos produtos foi realizada por Espectroscopias no Infravermelho e Raman. Foi verificada a formação de partículas de BaWO<sub>4</sub> de alta pureza e homogeneidade em pH diferentes, apresentando boa cristalinidade e ordenamento estrutural.*

**Palavras-chave:** Tungstato de bário, Co-precipitação, pH.

### INTRODUÇÃO

No mundo contemporâneo o desenvolvimento de novos materiais cerâmicos com propriedades ópticas de alta eficiência, se apresenta como um processo de

grande valor agregado. Materiais cerâmicos pertencentes à família do tipo *scheelita*, os tungstatos, apresentam fórmula geral  $ABO_4$  (onde  $A = Ba$  e  $B = W$ ), têm uma longa história de aplicações eletro-ópticas e fotoluminescentes (1). Assim, tornaram-se objeto de extensivas pesquisas com foco nas suas excelentes propriedades ópticas e estruturais.

Um método, que vem se destacando entre outros métodos de síntese devido à facilidade de obtenção de óxidos à temperatura ambiente a partir de uma solução aquosa utilizando sais solúveis no meio é o método de coprecipitação (2). E a técnica solvotermal, denominada hidrotermal quando o solvente empregado é a água, é utilizada quando materiais não solúveis em condições normais, na presença de solventes e sob condições de alta pressão e temperatura, são dissolvidos e em seguida recristalizados, podendo-se obter cristais simétricos de alta pureza e homogeneidade (3).

O cristal  $BaWO_4$  tem sua estrutura pertencente ao grupo das *scheelitas*. Podem ser designadas por apresentar estrutura cristalina tetragonal dipiramidal. A estrutura *scheelita* é visualizada em termos de seus dois poliedros de cátions constituintes: o sítio do bário com coordenação oito, e o sítio tetraédrico do tungstênio (4). Cada vértice do sítio do bário, composto de um átomo de oxigênio, compartilha seus vértices com oito tetraedros de  $WO_4^{2-}$  adjacentes. Cada tetraedro é ligado a oito sítios de bário (dois para cada oxigênio) (5).

Neste trabalho serão descritos os resultados obtidos da síntese de nanocristais de  $BaWO_4$  sintetizados pelo método de co-precipitação, e crescidos por tratamento solvotermal sob variadas condições de pH.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Foram feitas cinco sínteses empregando a técnica de coprecipitação em todas, dissolvendo assim, 2,5 mmol de  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  em 100 mL de água deionizada, logo após foi submetido à agitação por cerca de 15 min, posteriormente foi adicionado 2,5 mmol de  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ . Em seguida foi feito o ajuste do pH com solução de NaOH a 9 e 11. Para a solução com pH 7 não foi necessário fazer nenhum ajuste.

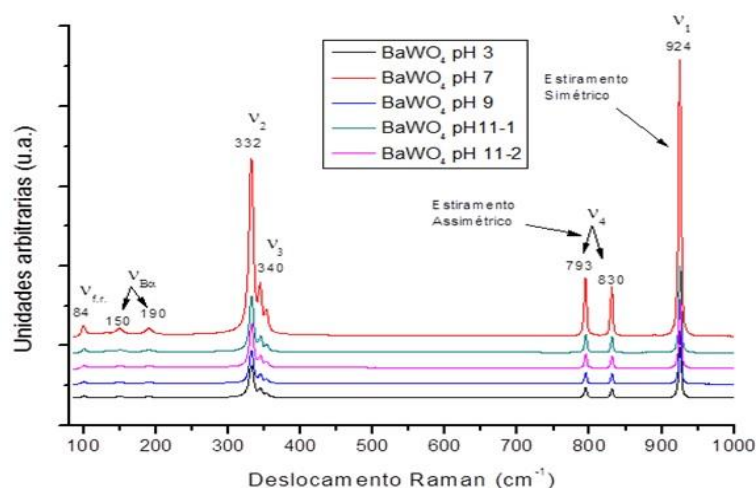
- Ajuste de pH:

Foi adicionado uma gota de cloreto de sódio (HCl) na solução I para o pH ficar 3. Logo após foi feita uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 4 mol.L<sup>-1</sup> e com peso molar 40 g.mol<sup>-1</sup> em 250 mL (mililitros) de água deionizada para o ajuste do pH 9 e 11 nas soluções III, IV e V. Na solução III foram adicionadas cinco gotas de NaOH a 1 mol.L<sup>-1</sup> e uma gota de NaOH a 4 mol.L<sup>-1</sup> a fim de obter o pH 9. Já para solução IV ficar com pH 11 foi adicionado uma gota de NaOH 4 mol.L<sup>-1</sup> e na solução V foram adicionados duas gotas de NaOH 4 mol.L<sup>-1</sup> para ficar com pH 11.

Os sistemas permaneceram em agitação por mais 30 minutos e o precipitado formado foi transferido para uma autoclave de teflon sendo levado à estufa por 24h a 100 °C. Após este período os pós foram lavados três vezes com etanol com pureza de 99,5% e uma vez com água deionizada. Em seguida foram postos para a secagem em temperatura ambiente, onde depois os pós obtidos foram utilizados para as caracterizações do produto.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

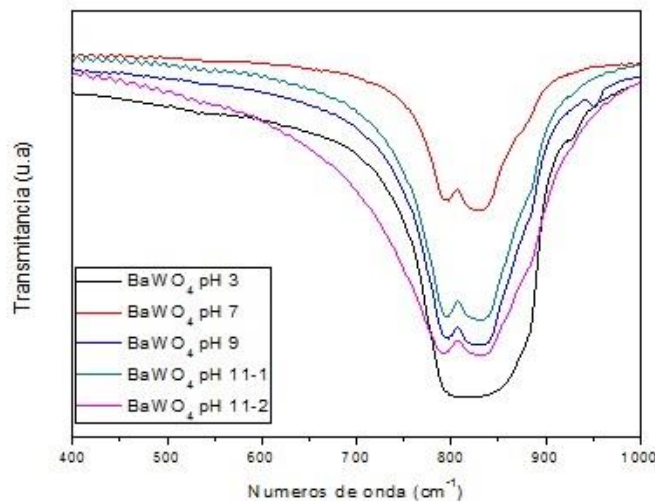
Foi realizada a caracterização dos pós de BaWO<sub>4</sub> com diferentes pH por meio das técnicas de Espectroscopia de Espalhamento Raman e Infravermelho com Transformada de Fourier, que são técnicas de análise vibracional, que diz respeito à estrutura, simetria e à qualidade cristalina, permitindo os cálculos da teoria de grupos e uma análise mais localizada na cristalinidade, como mostra nas figuras 1 e 2 abaixo.



**Figura 1**– Espectro Raman para os pós de BaWO<sub>4</sub> com diferentes pH, processado a 100°C por 24 horas em estufa.

Devido às fracas interações entre o grupo ( $WO_4^{2-}$ ) e ( $Ba^{2+}$ ) os cristais do tipo scheelita apresentam dois tipos de modos vibracionais para o Raman, onde um modo é interno e outro externo. As vibrações internas correspondem às oscilações no grupo molecular ( $WO_4^{2-}$ ), já as vibrações externas correspondem ao movimento do cátion e da rígida unidade molecular.

Na Figura 1 mostra o Espectro Raman do pó de  $BaWO_4$  com diferentes pH e processamento de 100 °C por 24 horas na estufa, onde mostra as bandas, 924  $cm^{-1}$  referente ao estiramento simétrico do W-O, 830  $cm^{-1}$  e 793  $cm^{-1}$  se refere ao estiramento assimétrico dos oxigênios na ligação O-W-O, 340  $cm^{-1}$  e 332  $cm^{-1}$  relaciona-se com a flexão assimétrica e simétrica do O-W-O respectivamente, já as bandas 189  $cm^{-1}$  e 149  $cm^{-1}$  corresponde ao estiramento e flexão do Ba-O respectivamente. O modo livre de vibração é observado na banda 100  $cm^{-1}$  para o  $WO_4$ .



**Figura 2**– Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier para os pós de  $BaWO_4$  com diferentes pH, processado a 100°C por 24 horas em estufa.

A Figura 2 mostra os Espectros de Infravermelho para as amostras de  $BaWO_4$  com diferentes pH, podendo ser observados dois modos ativos,  $E_u$ , em cerca de 778  $cm^{-1}$  e  $A_u$ , em torno de 852  $cm^{-1}$ .

## CONCLUSÃO

A técnica do Raman e Infravermelho para o pó de  $BaWO_4$  com diferentes pH, identificou que os modos são significativos de uma estrutura tetragonal. É

perceptível através do Raman que a fase almejada que caracteriza o tungstato de bário foi atingida e com a formação do pó desejado. O produto formado segue uma ordenação estrutural e não é observado a presença de outras fases secundárias.

**AGRADECIMENTOS:** Ao apoio do Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados, ao PIBIC CNPq e UFPI.

#### **REFERÊNCIAS:**

- (1) LIMA JUNIOR, L. F. **Síntese, processamento por hidrotermal convencional/microondas e propriedades fotoluminescentes do pó de BaWO<sub>4</sub>**. 2008. 71 fl. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Araraquara, 2008.
- (2) TSARYUK, V.I.; ZOLIN, V.F. Vibration and vibronic spectra of lanthanide compounds with different types of coordination polyhedra of tungsten and molybdenum. **Spectrochimica Acta Part A**, Kidlington. v.57, n.2, p.355-359, Fev, 2001.
- (3) BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 53, p. 117-176, 2007.
- (4) LIMA, M. V. S. **Estudo do comportamento fotoluminescente e morfológico do BaWO<sub>4</sub>**. 2010. 81 fl. Dissertação (Mestrado em Química) – UFSCar, Universidade Federal de São Paulo, 2010.
- (5) RIBEIRO, T. G. D. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxidos mistos de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> recobertas com quitosana. Estudos da influência da dopagem com Gd<sup>3+</sup> nas propriedades estruturais e magnéticas**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

### **STRUCTURAL INVESTIGATION OF POST BARIUM TUNGSTATE CERAMIC OBTAINED UNDER DIFFERENT CONDITIONS OF PH BY CO-PRECIPIATION METHOD AND TREATMENT SOLVOTERMAL**

#### **ABSTRACT**

*Advanced ceramics are widely used in industry due to optical properties of high efficiency. In this context, tungstates in general are materials that have aroused a*

*great technological interest because of its electro-optical properties, for the most varied applications within specific range of photoluminescent spectrum. This paper proposes the synthesis of BaWO<sub>4</sub> by the method of co-precipitation, grown by solvothermal treatment under varying conditions of pH. The characterization of the products was accomplished by FTIR and Raman spectroscopy. the formation of BaWO<sub>4</sub> particles was verified high purity and homogeneity at different pH, with good crystallinity and structural planning.*

Key-words: Barium tungstate, Co-precipitation, pH.