

**Síntese de cristais de  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$  via método de coprecipitação e processamento em forno micro-ondas hidrotermal: estudo estrutural e fotoluminescente**

**Synthesis of crystals of  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$  via method of coprecipitation and processing in a hydrothermal microwaves oven: structural and photoluminescent study**

**Síntesis de cristales de  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$  vía método de coprecipitación y procesamiento en horno hidrotérmico de microondas: estudio estructural y fotoluminiscente**

Recebido: 23/10/2020 | Revisado: 28/10/2020 | Aceito: 30/10/2020 | Publicado: 04/11/2020

**Francisco de Assis Sales Ribeiro**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9437-2232>

Universidade Federal de Pernambuco, Brasil

E-mail: franciscoarthur1992@gmail.com

**Marinaldo Matias da Silva Junior**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3590-4443>

Universidade Federal do Vale do São Francisco, Brasil

E-mail: marinaldo.junior28@gmail.com

**Cybelle Rodrigues Duarte**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3105-7221>

Universidade Federal de São Carlos, Brasil

E-mail: cybelleduarte13@gmail.com

**Renato César da Silva**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9294-007X>

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, Brasil

E-mail: natocezar@gmail.com

**Vicente de Sousa Marques**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2235-9423>

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, Brasil

E-mail: vsmarques7@gmail.com

## Resumo

A busca por materiais com alto grau de pureza e cristalização causará impacto na era industrial tecnológica devido às diversas aplicações. No entanto, é importante procurar métodos sintéticos que sejam mais econômicos e eficientes. Nesse sentido, cristais de  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$  foram sintetizados pelo método de coprecipitação e processados em forno de micro-ondas hidrotermal utilizando diferentes proporções de solventes ( $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ), a fim de obter os cristais com alto grau de cristalização. Os cristais sintetizados foram caracterizados por difração de pó de raios-X, parâmetros de rede, espectroscopia ultravioleta-visível e medidas de fotoluminescência. Os padrões de raios X mostraram que os cristais têm uma organização estrutural de longo alcance, livre de fase secundária. Os parâmetros de rede da célula unitária obtidos neste trabalho estão muito próximos dos respectivos valores da ficha JCPDS nº 30-1287, existindo algumas variações que podem estar relacionadas com o método de síntese. As medições de absorção de UV-vis mostraram os valores de “*band gap*” óptico em função das proporções de solventes variando de 3,92 a 4,26 eV. Os espectros de fotoluminescência apresentaram banda larga com emissões máximas variando de azul a verde. Enfim, o  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$  pode ser obtido com sucesso pela metodologia usada, e o uso de diferentes proporções de solventes ( $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) interfere no comportamento óptico do material.

**Palavras-chave:** Molibdato; Solventes; Fotoluminescência.

## Abstract

The search for materials with a high degree of purity and crystallization will impact the technological industrial era due to the various applications. However, it is important to look for synthetic methods that are more economical and efficient. In this sense,  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$  crystals were synthesized by the coprecipitation method and processed in a hydrothermal microwave oven using different solvent ratios ( $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ), in order to obtain the crystals with high degree of crystallization. The synthesized crystals were characterized by X-ray powder diffraction, lattice parameters, ultraviolet-visible spectroscopy and photoluminescence measurements. The X-ray patterns showed that the crystals have a long-range structural organization, free of secondary phase. The network parameters of the unit cell obtained in this work are very close to the respective values of the JCPDS file nº 30-1287, with some variations that may be related to the synthesis method. The measurements of UV-vis absorption showed the values of the optical band gap as a function of the proportions of solvents ranging from 3.92 to 4.26 eV. The photoluminescence spectra showed broadband

with maximum emissions ranging from blue to green. Finally,  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$  can be successfully obtained by the methodology used and the use of different proportions of solvents ( $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) interferes with the optical behavior of the material.

**Keywords:** Molybdate; Solvents; Photoluminescence.

## Resumen

La búsqueda de materiales con un alto grado de pureza y cristalización impactará en la era tecnológica industrial debido a las diversas aplicaciones. Sin embargo, es importante buscar métodos sintéticos que sean más económicos y eficientes. En este sentido, los cristales de  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$  fueron sintetizados por el método de coprecipitación y procesados en un horno de microondas hidrotermal utilizando diferentes proporciones de solventes ( $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ), con el fin de obtener cristales con un alto grado de cristalización. Los cristales sintetizados fueron caracterizados por difracción de rayos X de polvo, parámetros de red, espectroscopía ultravioleta visible y mediciones de fotoluminiscencia. Los patrones de rayos X mostraron que los cristales tienen una organización estructural de largo alcance, libre de fase secundaria. Los parámetros de red de la celda unitaria obtenidos en este trabajo están muy próximos a los valores respectivos del archivo JCPDS n° 30-1287, con algunas variaciones que pueden estar relacionadas con el método de síntesis. Las medidas de absorción UV-vis mostraron los valores de “*band gap*” óptico en función de las proporciones de disolventes que van desde 3,92 a 4,26 eV. Los espectros de fotoluminiscencia mostraron banda ancha con emisiones máximas que van del azul al verde. Finalmente  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$  se puede obtener con éxito mediante la metodología utilizada y el uso de diferentes proporciones de solventes ( $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) interfiere con el comportamiento óptico del material.

**Palabras clave:** Molibdato; Solventes; Fotoluminiscencia.

## 1. Introdução

Os materiais exercem mais influência na nossa cultura do que a maioria de nós se dá conta. Nos transportes, habilitação, vestuário, comunicação, recreação e produção de alimentos - virtualmente, todos os seguimentos da nossa vida diária são influenciados em maior ou menor grau pelos materiais. Historicamente, o desenvolvimento e o avanço das sociedades estiveram intimamente ligados às habilidades dos seus membros em produzir e

manipular materiais para satisfazer as nossas necessidades (Callister Junior & Rethwisch, 2016).

Dentre a grande variedade de materiais existente para atender as nossas necessidades, as cerâmicas se destacam por serem utilizadas desde o homem primitivo. As cerâmicas são materiais formados entre elementos metálicos e não-metálicos e normalmente consistem em óxidos, nitretos e carbetos (Callister Junior & Rethwisch, 2016). Até meados do século passado, as cerâmicas tradicionais, isto é, aquelas compostas por minerais argilosos, eram os materiais mais importantes nessa categoria (Callister Junior & Rethwisch, 2016). Contudo, nos tempos atuais, tem crescido o interesse dos pesquisadores em sintetizar materiais cerâmicos avançados devido às inúmeras aplicações tecnológicas que as suas propriedades permitem quando comparadas com as cerâmicas tradicionais.

Dentre as cerâmicas avançadas, os materiais com propriedades luminescentes têm sido intensamente estudados, devido a grandes variedades de aplicações tecnológicas, tais como: mostradores de celulares, tubos de televisão, tomógrafos computacionais, lâmpadas fluorescentes e outras (Tranquilin, 2009, Tian et al., 2011).

O molibdato de cálcio e estrôncio ( $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$ ) é um material cerâmico tecnológico, que faz parte da classe das cerâmicas avançadas, que quando excitado a temperatura ambiente exibe uma emissão luminescente correspondente ao espectro verde e/ou azul (Marques et al., 2010). O  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$  apresenta um sistema de cristalização tetragonal tipo scheelita e grupo espacial I41/a (Chun et al., 2018, Silva et al., 2018, Marques et al., 2008). Nessa estrutura, a rede cristalina é composta por átomos de molibdênio (Mo) com ligações de natureza covalente, enquanto que o sistema modificador de rede é composto pelo cátion metálico que de preferência tende a formar ligações iônicas com os átomos de oxigênio, neste caso o Ca e Sr.

Chun et al. (2018) relatam que entre os vários molibdatos que são estudados e reportados na literatura, o  $\text{SrMoO}_4$  apresenta as vantagens exclusivas de *gap* de banda larga, estrutura estável e baixa energia de fônon, levando à um grande potencial de aplicação em dispositivos emissores de luz. E recentemente, Czajka et al. (2018) descreveram que o  $\text{CaMoO}_4$ , tornou-se interesse de muitos pesquisadores devido às suas boas propriedades térmicas e químicas.

Segundo Passos et al. (2017), as propriedades de um material cerâmico avançado dependem tanto do método de preparo como dos cátions modificadores de rede. Na literatura são encontrados diferentes métodos de síntese que podem ser usados para a produção de materiais cerâmicos tecnológicos como: *Czochralki*, precursores poliméricos, deposição por

laser pulsado, o método do fluxo, a técnica da zona flutuante, o processo de microemulsão, o método do complexo de citrato, a técnica hidrotérmica e as rotinas solvotérmicas (Silva et al., 2018, Hosseinpour-Mashkani, Hosseinpour-Mashkani & Sobhani-Nasab 2016, Marques et al., 2010, Campos et al., 2007).

O uso da radiação micro-ondas no processo de síntese tem recebido atenção especial devido às vantagens na formação de materiais com diferentes morfologias e alto grau de cristalinidade, possibilitando assim diversas aplicações tecnológicas, incluindo aplicação fotoluminescentes (Marques et al., 2010). Essa combinação do método hidrotermal com um sistema de micro-ondas é importante no processamento de materiais e recebe o nome de micro-ondas hidrotermal (Komarneni et al., 1992).

Segundo Thongtem et al. (2008), a água por apresentar uma alta constante dielétrica, permite um aquecimento elevado em pouco tempo, quando tratado com radiação de micro-ondas. Já o etileno glicol é um solvente que apresenta uma menor constante dielétrica e um excelente acoplamento com oscilações intensas no campo eletromagnético, promovendo assim vibrações moleculares. Por tanto, devido à alta frequência das radiações micro-ondas a solução atinge elevadas temperaturas em pequenos intervalos de tempo, o que economiza energia e tempo de processamento, além de apresentar baixo custo na produção (Marques et al., 2010).

Diante do exposto, o objetivo principal dessa pesquisa foi sintetizar cristais de  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$  via método da coprecipitação e promover o crescimento das partículas em um sistema de micro-ondas hidrotermal a 140 °C por 1 hora, com o intuito de obter o material com alto grau de cristalização. Em seguida, caracterizar o material obtido pelas seguintes técnicas: difração de raios X (DRX); parâmetros de rede; espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-vis) e medidas de fotoluminescência (PL).

Todos os resultados de síntese, caracterização estrutural e microestrutural foram obtidos no laboratório de química da Universidade Federal do Piauí (UFPI) e na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

## 2. Metodologia

A síntese dos cristais  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$  foi realizada em duas etapas, síntese química pelo método da coprecipitação seguida de processamento em sistema de micro-ondas, com base no método proposto por Marques et al. (2010) com modificações.

Os cristais sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de difração de pó de raios-X, parâmetros de rede, espectroscopia ultravioleta-visível e espectroscopia de fotoluminescência. Os reagentes utilizados, o método de síntese e as técnicas de caracterização empregadas são descritas a seguir.

## 2.1 Materiais

Na Tabela 1, estão descritos todos os reagentes utilizados para a síntese dos cristais, e seus respectivos níveis de purezas e fornecedores.

**Tabela 1:** Reagentes usados no processo de síntese dos cristais de  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$ .

Reagentes	Fórmulas	Fornecedores	Pureza (%) *
Etileno glicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	J. T. Baker	99,5
Ácido molíbdico	$\text{H}_2\text{MoO}_4$	Aldrich	85
Acetato de cálcio monohidratado	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,5
Nitrato de estrôncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Aldrich	99,5
Hidróxido de amônio	$\text{NH}_4\text{OH}$	Mallinckrodt	30

\*obtida através do fabricante do respectivo reagente químico.  
Fonte: Autores.

## 2.2 Síntese dos cristais e processamento em sistemas de micro-ondas

Os cristais de  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$  foram sintetizados a temperatura ambiente via método da coprecipitação, utilizando água deionizada e etileno glicol em proporções variadas. Em seguida, as soluções foram processadas em sistemas de micro-ondas.

Inicialmente, foram preparados óxidos a partir de um método químico baseado na dissociação de um sal (acetatos, cloretos e nitratos) do metal formador de rede e na ionização de um ácido que apresenta como ânion o metal modificador de rede. O primeiro passo foi preparar o sistema onde ocorreu a síntese (água deionizada + etileno glicol). Foi adicionado 5 mL de hidróxido de amônio até a solução atingir o pH 10, enquanto a água proporcionou a dissociação do sal. Os processos de sínteses foram feitos em condições de ultra pureza, para

evitar a existência de contaminantes e subprodutos. Devido os elementos Cálcio e Estrôncio apresentarem propriedades pouco semelhantes, o ideal foi usar os dois como cátions modificadores de rede, no qual foi utilizado 50% de cálcio e 50% de estrôncio.

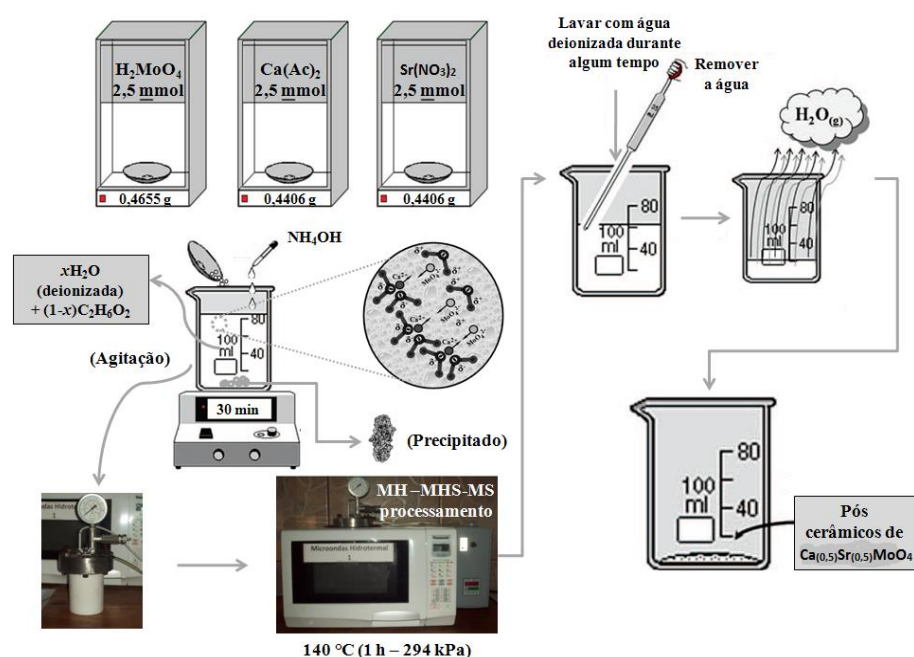
A rota sintética foi realizada mediante o seguinte procedimento experimental: inicialmente, 2,5 mol de acetato de cálcio monohidratado [Ca(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], nitrato de estrôncio [Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e ácido molibidico (H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>), foram adicionados em um béquer contendo 100 gramas de água e etileno glicol em concentrações variadas (xH<sub>2</sub>O:1-xC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), onde x = 1; 0,75; 0,50; 0,25 e 0. Durante a reação de formação dos precipitados, os cátions Ca<sup>2+</sup> e Sr<sup>+2</sup> são receptores de elétrons (ácidos de Lewis), enquanto os ânions MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> são doadores de elétrons (bases de Lewis). A reação entre estas duas espécies químicas nas soluções contendo diferentes quantidades dos solventes (H<sub>2</sub>O e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) resulta na formação do CaSrMoO<sub>4</sub>.

Adiante, o pH do sistema reacional foi aumentado para 12 quando adicionado 5 mL de hidróxido de amônio. O sistema permaneceu sob agitação constante onde completou formação do precipitado, que correspondia ao Ca<sub>(0,5)</sub>Sr<sub>(0,5)</sub>MoO<sub>4</sub>.

Finalizada a reação, transferiu-se a solução para o sistema hidrotérmico composto de uma célula de Teflon® autoclave e levada para ser assistido em micro-ondas doméstico, onde foi processada a 140°C por 1 hora. Após o processamento, lavou-se a solução com água deionizada até atingir o pH neutro (≈ 7). A pressão dentro da célula autoclave foi estabilizada em 294 kPa, e a taxa de aquecimento foi de 25 °C.min<sup>-1</sup>. E por fim, coletou-se os precipitados e levou para a estufa, onde foram secos por algumas horas à 65 °C. A Figura 1, resume todo o esquema de síntese para a produção dos cristais.



**Figura 1:** Esquema da síntese e processamento em sistemas de micro-ondas dos cristais de  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$ .



Fonte: Adaptada de Marques et al., (2010).

## 2.3 Caracterizações microestrutural e comportamento fotoluminescente dos cristais

Todas as técnicas de caracterização para os cristais de  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$  que foram sintetizados via método de coprecipitação seguido do método micro-ondas hidrotermal em diferentes proporções de solventes ( $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ), são apresentadas a seguir.

### 2.3.1 Determinação das fases cristalinas

Para a realização dos dados de difração de raios - X (DRX) foi usado equipamento Siemens D-5000, pelo qual, utilizou-se a radiação  $\text{CuK}$ , para determinação das fases cristalinas presentes. Os difratogramas das amostras foram comparados com as fichas JCPDS-ICDD (“*Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center of Diffraction Data*”) disponíveis no software do equipamento.

Esta técnica fornece informações sobre a estrutura cristalina da amostra através das distâncias interplanares e intensidades de reflexão nos planos que constituem o retículo



cristalino (Callister, 2016). As reflexões, em direções definidas, obedeceram à Lei de Bragg, descrita na Equação 01:

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad (1)$$

onde:

- $n$  é um número inteiro;
- $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente;
- $d$  é a distância interplanar;
- $\theta$  é o ângulo de difração de *Bragg*.

Com base nas análises de DRX foi possível estimar os parâmetros de rede utilizando o refinamento dos mínimos quadrados por meio do programa Unitcell-97 e os tamanhos de cristalito através da equação de *Scherrer*, Equação 2.

$$D_{hkl} = \frac{k \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2)$$

onde:

- $D$  é o diâmetro médio das partículas;
- $K$  é a constante de que depende da forma das partículas;
- $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação eletromagnética;
- $\theta$  é o ângulo de difração de *Bragg*;
- $\beta$  é a largura na metade da altura do pico de difração;

Usando os parâmetros de rede obtidos através do DRX, foi feita a comparação dos resultados obtidos com os JCPDS –ICDD, (“*Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center of Diffraction Data*”), card N°30-1287 disponíveis no *software* do equipamento.

### 2.3.2 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) tem sido amplamente empregada no estudo de nanomateriais para estudos de bandas eletrônicas.

A caracterização por espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis) foi realizada com um equipamento da marca *Cary*, modelo 5G, sobre as suspensões coloidais dos cristais. Foi adaptado ao sistema uma porta amostra para os pós. O óxido de magnésio (MgO) foi usado como material de referência.

A partir dos espectros de reflectância, foi possível estabelecer a energia de “*gap*” desses materiais obtidos em diferentes proporções de solventes.

### 2.3.3 Fotoluminescência (PL)

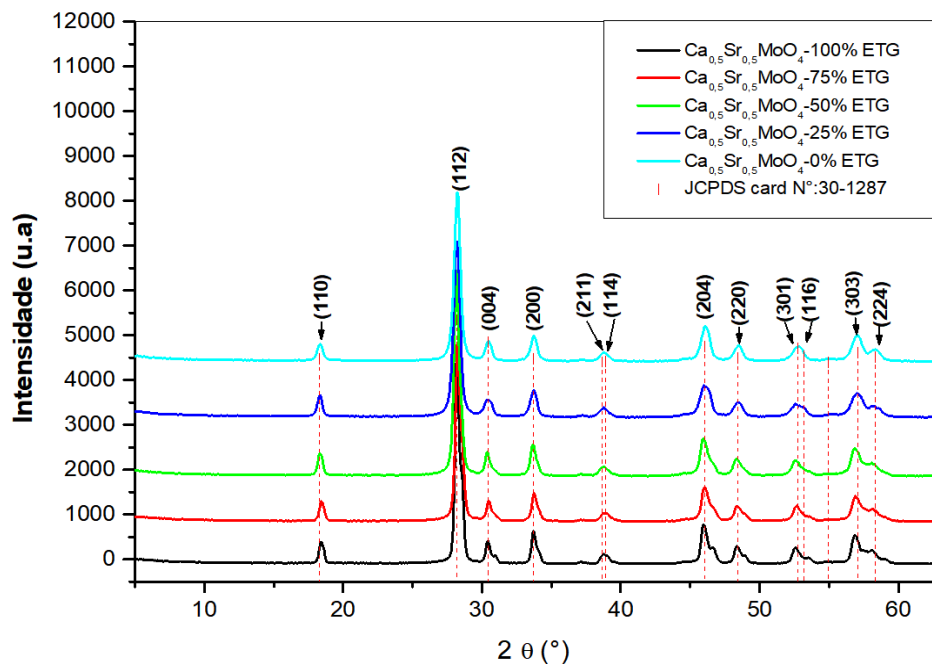
A espectroscopia de fotoluminescência é de fundamental importância para se investigar propriedades ópticas dos materiais. Essas medidas das emissões fotoluminescentes fornecem informações que permite propor aplicações do material em dispositivos eletrônicos.

As informações sobre o comportamento luminescente do material foram obtidas utilizando um equipamento *Jobin Yvon, Fluorog*. As medidas de PL foram realizadas através da excitação das amostras para a observação de efeitos quânticos envolvendo mudanças nas energias de “*gap*”, e de forma comparativa obtido em estudos de espectroscopia de absorção no UV-Vis.

## 3. Resultados e Discussão

A Figura 2, mostra os difratogramas para cada amostra dos cristais de  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$ . Como pode ser visto, todos os picos apresentaram-se simétricos e bem definidos, revelando que não houve a presença de fase secundária, o que pode inferir que o material apresente uma boa organização estrutural. Sendo assim, independente das proporções de solventes empregadas na obtenção dos cristais, todos os picos presentes no difratograma podem ser indexados na estrutura tetragonal do tipo scheelita, conforme o JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) fixa N°30-1287.

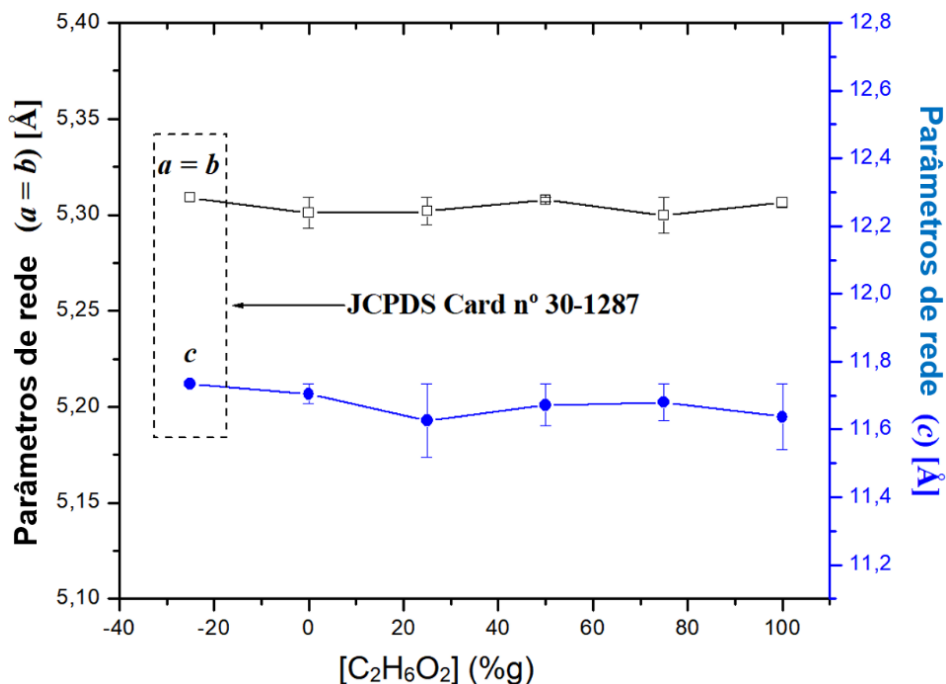
**Figura 2:** DRX dos cristais de  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$  obtidos com diferentes proporções de solventes ( $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ).



Fonte: Autores.

Conforme é visto na Figura 3, os parâmetros de rede da célula unitária obtidos neste trabalho estão muito próximos dos valores respectivos cartão JCPDS card N°30-1287, porém, observou-se algumas pequenas variações nos valores que foram obtidos para esse cristal. Sendo que, essas variações podem estar relacionadas ao tipo de método de síntese empregado e condições experimentais, citando alguns exemplos como tempo, temperatura atmosfera, rota de aquecimento e as variações das proporções volumétricas de água e etileno glicol no crescimento das partículas e nucleação.

**Figura 3:** Parâmetros de rede  $a = b$ , e  $c$  em função das proporções de solventes. As barras verticais mostram o erro médio padrão.



Fonte: Autores.

Então, baseado nos valores comparativos dos parâmetros de rede da célula unitária obtidos nesse trabalho com os valores do respectivo cartão JCPDS card N°30-1287, pode-se destacar que os melhores resultados estruturais foram para os cristais de  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$  preparados com 100% de água como solvente, comprovado devido às pequenas variações nas medidas médias de erro padrão entre os parâmetros  $a=b$  e  $c$ .

De posse dos espectros de absorção na região do visível foi possível estimar a energia de “band gap” óptico ( $E_{gap}$ ) de acordo com a Equação 3, proposta pelos autores Wood & Tauc (1972). Segundo esses autores, a energia de “band gap” óptico é relacionada com a energia do fóton e a absorbância. A equação a que se refere, segue descrita abaixo:

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_g^{opt})^n \quad (3)$$

onde:

- $h$  é constante de Planck;

- $\nu$  é a frequência;
- $\alpha$  é absorbância;
- $E_g^{opt}$  é a energia do “*band gap*” óptico;
- $n$  é uma constante atinente às diferentes transições eletrônicas.

Segundo Marques et al. (2010), o valor de  $n$  é igual  $\frac{1}{2}$  para transições diretas permitidas, a 2 para transições indiretas permitidas, a  $\frac{3}{2}$  para transições diretas proibidas ou a 3 para transições indiretas proibidas.

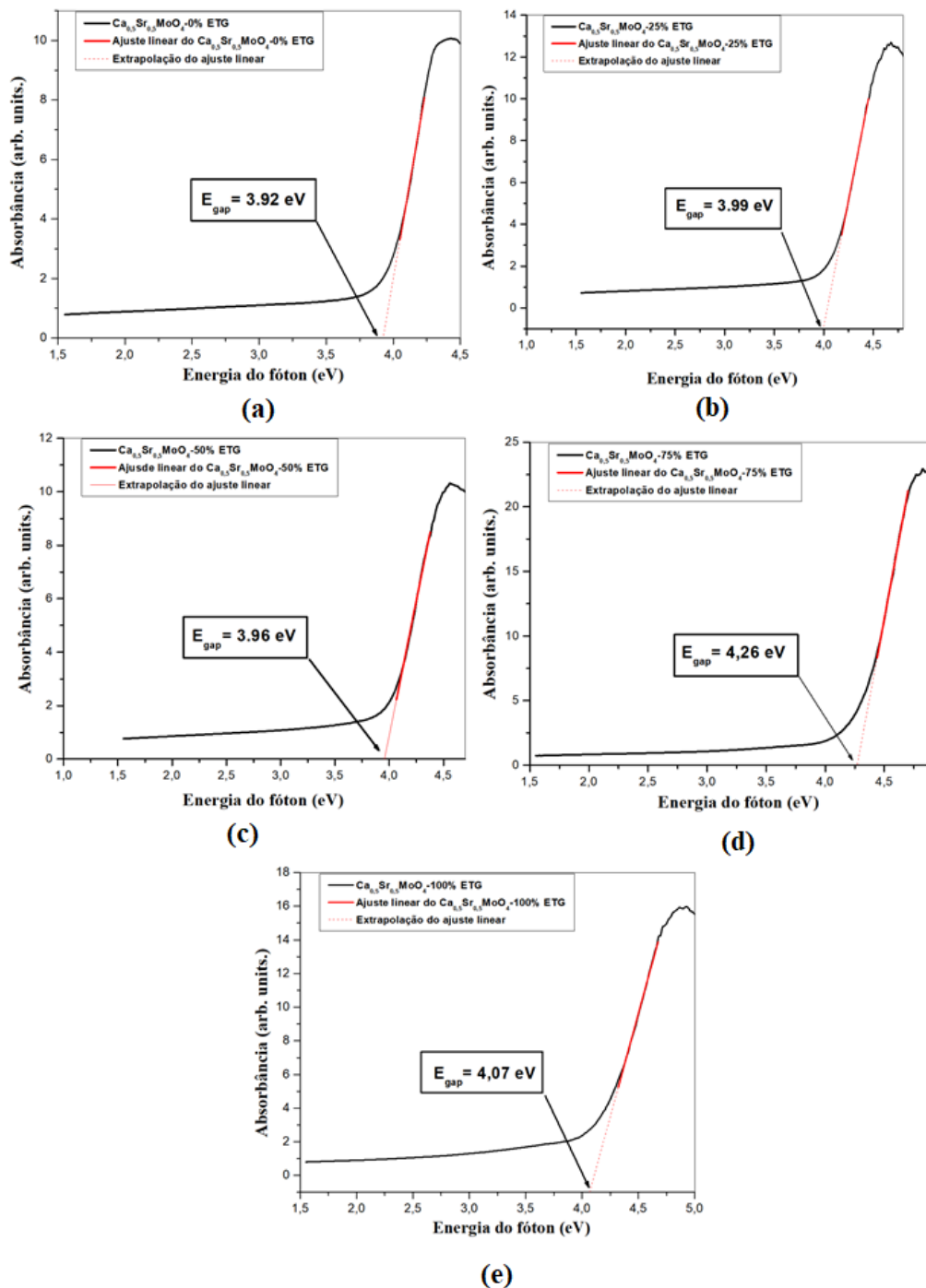
Segundo Lacomba et al. (2008), molibdatos possuem a capacidade de processar dada absorção óptica que se caracteriza por transições eletrônicas diretas, que ocorrem de estados de energia máximos localizados próximos ou na banda de valência para mínimos estados de energia localizados abaixo ou na banda de condução, nas mesmas regiões na zona de Brillouin. Considerando esta informação, todos os valores de  $E_{gap}$  dos cristais de  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$  foram calculados usando  $n = \frac{1}{2}$  na Equação 3, e extrapolando a porção linear da curva ou cauda (Marques et al., 2008, Marques et al., 2010, Ryu et al., 2005, Longo et al., 2008).

A Figura 4 destaca os espectros de absorção na região do visível dos cristais de  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$  para diferentes proporções de solventes, onde foi possível verificar que os valores dos “*band gap*” estimados pela Equação 3 apresentaram uma variação em função das proporções dos solventes.

Conforme pode ser verificado na Figura 4, a energia do “*band gap*” óptico dos cristais de  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$  variam conforme a concentração de água diminui e a de etileno glicol aumenta. Segundo alguns autores, esta variação pode ser devido à existência de um número diferente de densidades de defeitos presentes nas partículas de  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$  preparadas por metodologias diferentes (Marques et al., 2008, Hosseinpour-Mashkani, Hosseinpour-Mashkani & Sobhani-Nasab, 2016, Marques et al., 2010). Por tanto, existe diferentes métodos de sínteses que possibilitam à produção de molibdatos com diferentes morfologias, tamanhos diferentes do cristalito e grau de desordem e ordem estrutural.

Nesse trabalho, as pequenas variações de  $E_{gap}$  estimados para os cristais de  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$  podem ser devido a distorções no retículo cristalino provocadas pelo acoplamento entre a radiação micro-ondas e os “*clusters*” tetraédricos [ $\text{MoO}_4$ ] (Ryu et al., 2005).

**Figura 4:** Espectros de absorção na região do visível para os cristais de  $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MoO}_4$  preparados empregando (a) 100% de  $\text{H}_2\text{O}$ ; (b) 75% de  $\text{H}_2\text{O}$  e 25% de  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ; (c) 50% de  $\text{H}_2\text{O}$  e 50% de  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ; (d) 25% de  $\text{H}_2\text{O}$  e 75% de  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ; (e) 100% de  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ .



Fonte: Autores.

**Tabela 2:** Comparação entre os valores das energias do “band gap” óptico obtidos nesse trabalho e valores relatados na literatura para molibdatos com cátions diferentes na sua composição e preparados por métodos diferentes.

Método	Fórmula	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Egap (eV)	Ref.
PC	CaMoO <sub>4</sub>	400	2	5,09	Marques et al., 2008
PC	CaMoO <sub>4</sub>	500	2	4,87	Marques et al., 2008
PC	CaMoO <sub>4</sub>	600	2	5,18	Marques et al., 2008
PC	CaMoO <sub>4</sub>	700	2	5,16	Marques et al., 2008
ALP	CaMoO <sub>4</sub>	900	3	4,70	Zakharko et al., 2010
MCC	(Ce,Sr)MoO <sub>4</sub>	999,85	5	3,14	Passos et al., 2017
RES	CaMoO <sub>4</sub>	1149,85	5	3,69	Pawlikowska et al., 2017
MSM	CaMoO <sub>4</sub>	150	10	3,00	Ansari et al., 2014
MCC	SrMoO <sub>4</sub>	650	4	4,10	Silva et al., 2018
MH	SrMoO <sub>4</sub>	80	11	7,70	Çiftyürek et al., 2017
MH	Ca <sub>(0,5)</sub> Sr <sub>(0,5)</sub> MoO <sub>4</sub>	140	1	3,92	Este trabalho
MH	Ca <sub>(0,5)</sub> Sr <sub>(0,5)</sub> MoO <sub>4</sub>	140	1	3,99	Este trabalho
MSH	Ca <sub>(0,5)</sub> Sr <sub>(0,5)</sub> MoO <sub>4</sub>	140	1	3,96	Este trabalho
MS	Ca <sub>(0,5)</sub> Sr <sub>(0,5)</sub> MoO <sub>4</sub>	140	1	4,26	Este trabalho
MS	Ca <sub>(0,5)</sub> Sr <sub>(0,5)</sub> MoO <sub>4</sub>	140	1	4,07	Este trabalho

PC = polimerização de complexos; ALP = ablação por laser pulsado; MCC = método de complexação EDTA-citrato; MSM = método de stober modificado; RES = reação no estado sólido; MH = Micro-ondas hidrotermal; MSH = Micro-ondas Solvotermal hidrotermal; MS = Micro-ondas Solvotermal.  
 Fonte: Autores.

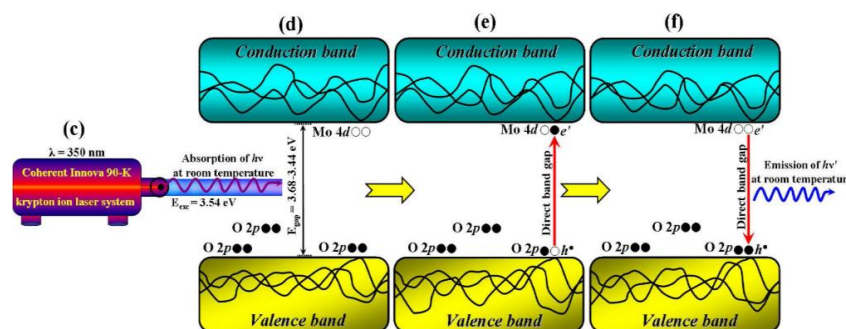


Conforme os dados apresentados na Tabela 2, as energias do  $E_{gap}$  dos cristais de  $\text{Ca}_{(0,5)}\text{Sr}_{(0,5)}\text{MoO}_4$  são inferiores à maioria dos valores de  $E_{gap}$  dos molibdatos reportados na literatura com diferentes cátions na sua composição e a maioria preparados por métodos diferentes (Silva et al., 2018, Marques et al., 2008, Zakharko et al., 2010, Çiftyürek et al., 2017). Esta diferença dos valores pode estar relacionada a dois fatores, a composição química das estruturas e a existência de desordem na rede cristalina nas partículas preparadas por métodos diferentes. Por tanto, esses fatores possibilitam a criação de níveis intermediários de energia dentro do “*band gap*”. Então, de acordo com esses resultados, a síntese realizada por meio da metodologia adotada pode promover uma diminuição significativa no tempo e na temperatura de tratamento térmico em relação aos outros métodos de síntese.

É relatado na literatura que a combinação das variáveis independentes (pH, tempo de calcinação e taxa de aquecimento) é capaz de provocar mudanças significativas nos valores da  $E_{gap}$ , indicando que existem defeitos estruturais na matriz do material obtido, decorrente dos processos que foram submetidos durante sua síntese (Marques et al., 2008). Dessa forma, pode-se constatar que as condições experimentais para sintetizar molibdatos e tungstatos são um ponto importante nas propriedades ópticas, pois podem promover o aumento de vários tipos de defeitos na estrutura do material obtido. Somado a isso, publicações recentes indicaram que a dopagem de molibdatos com Mn pode estender a faixa de absorção de luz e também diminuir os valores do  $E_{gap}$  entre 3,90 e 2,90 eV. Isso é destinado ao reparo, ao ajuste da estrutura da banda e a delimitação da recombinação entre buracos e elétrons (Yão et al., 2019).

No decorrer do processo de excitação, nas condições normais de temperatura e pressão, alguns dos elétrons presentes nos níveis menos energéticos, próximos a banda de valência, localizados nos orbitais 2p do oxigênio, absorvem fótons de energia  $h\nu$ . Em decorrência desse fenômeno, esses elétrons são promovidos para níveis energéticos intermediários, muito próximo a banda de condução, localizados nos orbitais 4d do molibdênio. Por tanto, através do processo de relaxação eletrônica, esses elétrons retornam para os seus estados fundamentais, emitindo fótons de  $h\nu$ , como está descrito na Figura 5.

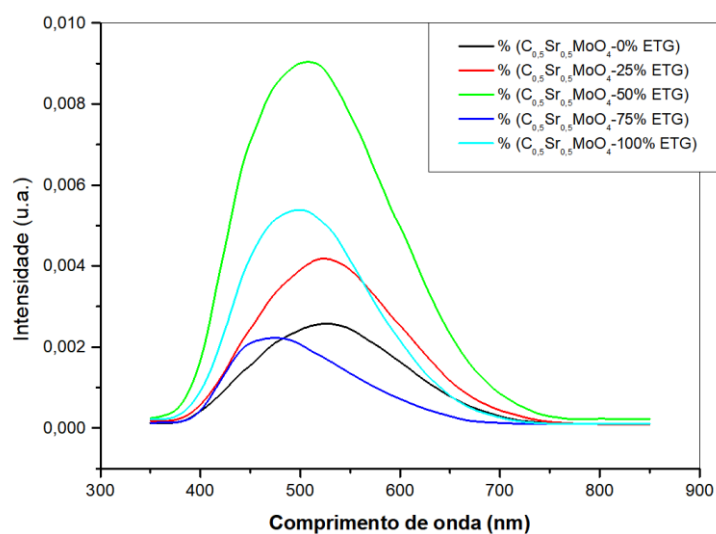
**Figura 5:** (c) Laser 350 nm, (d) modelo proposto com base na teoria das bandas antes da excitação envolvendo a presença dos níveis de energia intermediários, e) excitação eletrônica, e (f) relaxação radiante dos elétrons.



Fonte: Adaptada de Marques et al., (2010).

Como pode ser observado nos resultados de fotoluminescência PL descrito na Figura 6, já era de se esperar que as emissões iriam variar conforme as proporções de solventes ( $H_2O/C_2H_6O_2$ ), onde a máxima emissão está correspondente ao material que foi sintetizado utilizando 50%  $H_2O$  e 50%  $C_2H_6O_2$ . Segundo Barra (2013), as melhorias das emissões fotoluminescentes devem estar relacionadas com o arranjo cristalino e com uma possível variação morfológica dos cristais de  $Ca_{(0,5)}Sr_{(0,5)}MoO_4$ .

**Figura 6:** Espectro de fotoluminescência (PL) dos cristais de  $Ca_{(0,5)}Sr_{(0,5)}MoO_4$  preparados em função das das proporções de solventes ( $H_2O/C_2H_6O_2$ ).



Fonte: Autores.

Assim, no sólido cristalino reportado nesse trabalho, foi considerado somente a existência de “*clusters*” tetraédricos [MoO<sub>4</sub>] com casuais distorções causadas pela interação com a radiação micro-ondas. Segundo Marques et al. (2010), são estas distorções no retículo cristalino que levam a condução de níveis intermediários de energia entre a banda e valência e a banda e condução do material. Além disso, pode promover um gradiente de carga sobre a superfície da partícula, o que leva o surgimento desses níveis intermediários de energia que através de um processo de recombinação radiativa favorece a emissão PL nas CNTP (Condições Normais de Temperatura e Pressão), em escala Nano e Micro.

Então, a partir dos valores dos espectro de emissão fotoluminescência (PL) dos cristais de Ca<sub>(0,5)</sub>Sr<sub>(0,5)</sub>MoO<sub>4</sub> preparados variando as proporções de solventes (H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), era de se esperar que os cristais sintetizados com 100% H<sub>2</sub>O apresentassem uma emissão fotoluminescência de maior intensidade, mas não foi o ocorrido. Pode-se perceber que as medidas das emissões fotoluminescente não seguiram um padrão, relacionando as medidas dos “*band gap*” óptico, onde os menores valores foram para os cristais sintetizados 100% H<sub>2</sub>O.

Alguns trabalhos relatam que os materiais semicondutores que apresentam menor intervalo de bandas podem utilizar a luz solar de maneira mais eficiente. Segundo esses trabalhos, o espectro de absorção destes materiais é na região do visível, e em decorrência disso esses materiais apresentam um desempenho fotocatalítico fraco (Chen et al., 2019, Yão et al., 2019, Jiang et al, 2012).

#### 4. Considerações Finais

O presente trabalho demonstrou que os cristais de Ca<sub>(0,5)</sub>Sr<sub>(0,5)</sub>MoO<sub>4</sub> podem ser sintetizados com sucesso pelo método de síntese utilizado. Com relação aos resultados estruturais, os padrões de difração de raios-X apontam que os cristais apresentaram uma organização estrutural, com a ausência de fase secundária, comprovando que a síntese foi realizada com sucesso. E os parâmetros de rede obtidos estão muito próximo dos valores respectivos do cartão JCPDS card N°30-1287, sendo que existem algumas variações as quais podem estar relacionadas ao método de síntese.

As análises de UV-vis revelaram que o uso de diferentes proporções de solventes (H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) leva a uma variação dos valores de “*band gap*” óptico. Por fim, verificou-se que as emissões fotoluminescentes estão relacionadas também com os solventes, sendo que a maior emissão correspondeu aos cristais preparado com 50% H<sub>2</sub>O e 50% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, o que pode

estar relacionado a prováveis distorções nos “clusters”  $[\text{MoO}_4]$  provocada pela radiação micro-ondas.

Tendo em vista as possibilidades que os resultados encontrados oferecem, é de interesse de todos os autores sugerir para trabalhos futuros um estudo morfológico por meio de microscopia eletrônica, com a finalidade de obter informações sobre os mecanismos de crescimento e distribuição do tamanho das partículas em função das proporções de solventes. Esses resultados também poderão caracterizar esse material como nano ou mesocristais, que podem ser importantes para o campo da nanotecnologia.

## Referências

Ansari, A. A., Alam, M., & Parchur, A. K. (2014). Nd-doped calcium molybdate core and particles: synthesis, optical and photoluminescence studies. *Applied Physics A*, 116(4), 1719-1728.

Barra, B. C. (2013). Titanato de Bário e cálcio: influência da substituição parcial do modificador de rede nas propriedades fotoluminescentes. (Doctoral dissertation, Dissertação Mestrado). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Bauru–SP.

Callister Junior, W. D., & Rethwisch, D. G. (2016). Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. Rio de Janeiro: LTC.

Campos, A. B., Simões, A. Z., Longo, E., Varela, J. A., Longo, V. M., De Figueiredo, A. T., & Hernandez, A. C. (2007). Mechanisms behind blue, green, and red photoluminescence emissions in  $\text{CaWO}_4$  and  $\text{CaMoO}_4$  powders. *Applied physics letters*, 91(5), 051923.

Chen, C. C., Fan, H. J., Shaya, J., Chang, Y. K., Golovko, V. B., Toulemonde, O., ... & Lu, C. S. (2019). Accelerated  $\text{ZnMoO}_4$  photocatalytic degradation of pirimicarb under UV light mediated by peroxymonosulfate. *Applied Organometallic Chemistry*, 33(9), e5113.

Chun, F., Li, W., Zhang, B., Deng, W., Chu, X., Su, H., ... & Yang, W. (2018). Visible and near-infrared luminescent properties of  $\text{Pr}^{3+}$  doped strontium molybdate thin films by a facile polymer-assisted deposition process. *Journal of colloid and interface science*, 531, 181-188.

Çiftyürek, E., Sabolsky, K., & Sabolsky, E. M. (2017). High temperature selective sensing of hydrogen with MgO-modified SrMoO<sub>4</sub> micro-fibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 249, 296-310.

Czajka, J., Piskula, Z., Szczeszak, A., & Lis, S. (2018). Structural, morphology and luminescence properties of mixed calcium molybdate-tungstate microcrystals doped with Eu<sup>3+</sup> ions and changes of the color emission chromaticity. *Optical Materials*, 84, 422-426.

Hosseinpour-Mashkani, S. S., Hosseinpour-Mashkani, S. S., & Sobhani-Nasab, A. (2016). Synthesis and characterization of rod-like CaMoO<sub>4</sub> nanostructure via free surfactant sonochemical route and its photocatalytic application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(5), 4351-4355.

Jiang, B., Zhang, P., Zhang, Y., Wu, L., Li, H., Zhang, D., & Li, G. (2012). Self-assembled 3D architectures of Bi<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> as a new durable visible-light photocatalyst. *Nanoscale*, 4(2), 455-460.

Komarneni, S., Roy, R., & Li, Q.H. (1992). Microwave-hydrothermal synthesis of ceramics powders. *Materials Research Bulletin*, 27 (12), 1393-1405.

Lacomba-Perales, R., Ruiz-Fuertes, J., Errandonea, D., Martínez-García, D., & Segura, A. (2008). Optical absorption of divalent metal tungstates: Correlation between the band-gap energy and the cation ionic radius. *EPL (Europhysics Letters)*, 83(3), 37002.

Longo, V. M., Figueiredo, A. T. D., Campos, A. B., Espinosa, J. W., Hernandez, A. C., Taft, C. A., ... & Longo, E. (2008). Different origins of green-light photoluminescence emission in structurally ordered and disordered powders of calcium molybdate. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(38), 8920-8928.

Marques, A. P. A., Motta, F. V., Leite, E. R., Pizani, P. S., Varela, J. A., Longo, E., & De Melo, D. M. A. (2008). Evolution of photoluminescence as a function of the structural order or disorder in CaMoO<sub>4</sub> nanopowders. *Journal of Applied Physics*, 104(4), 043505.

Marques, V. S.; Cavalcante, L. S.; Sczancoski, J. C.; Alcântara, A. F. P.; Orlandi, M. O.; Moraes, E.; Longo, E.; Varela, J. A.; Siu Li, M.; Santos, M. R. M. C. (2010). Effect of Different Solvent Ratios (Water/ Ethylene Glycol) on the Growth Process of CaMoO<sub>4</sub>. *Crystals and Their Optical Properties. Cryst. Growth Des.*, 10 (11), 4752–4768.

Passos, R. H. D., Arab, M., Pereira de Souza, C., & Leroux, C. (2017). Sr<sub>1</sub> / 2Ce<sub>5</sub> / 14 1 / 7WO<sub>4</sub>: um novo composto de scheelita ternário modulado. *Acta Crystallographica Seção B: Ciência Estrutural, Engenharia de Cristais e Materiais*, 73 (3), 466-473.

Pawlikowska, M., Fuks, H., & Tomaszewicz, E. (2017). Solid state and combustion synthesis of Mn<sup>2+</sup>-doped scheelites—Their optical and magnetic properties. *Ceramics International*, 43(16), 14135-14145.

Ryu, J. H., Yoon, J. W., Lim, C. S., Oh, W. C., & Shim, K. B. (2005). Microwave-assisted synthesis of CaMoO<sub>4</sub> nano-powders by a citrate complex method and its photoluminescence property. *Journal of alloys and compounds*, 390(1-2), 245-249.

Silva, M. M. S., Sena, M. S., Lopes-Moriyama, A. L., Souza, C. P., & Santos, A. G. (2018). Experimental planning of the synthesis of strontium molybdate by EDTA-citrate and its structural influence, morphology and optical bandgap. *Ceramics International*, 44(14), 16606-16614.

Thongtem, T., Phuruangrat, A., & Thongtem, S. (2008). Characterization of PbS with different morphologies produced using a cyclic microwave radiation. *Applied Surface Science*, 254(23), 7553–7558.

Tian, Y., Chen, B., Tian, B., Hua, R., Sun, J., Cheng, L., ... & Yu, T. (2011). Concentration-dependent luminescence and energy transfer of flower-like Y<sub>2</sub> (MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: Dy<sup>3+</sup> phosphor. *Journal of alloys and compounds*, 509(20), 6096-6101.

Tranquilin, R. L. (2009). *Estudo das propriedades microestruturais e ópticas do BaMoO<sub>4</sub> processado em hidrotermal assistido por micro-ondas* (Doctoral dissertation, Dissertação Mestrado). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Araraquara–SP.

Wood, D. L., & Tauc, J. S. (1972). Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Physical Review B*, 5(8), 3144.

Zakharko, Y., Luchechko, A., Syvorotka, I., Stryganyuk, G., & Solskii, I. (2010). Anisotropy of optical absorption and luminescent properties of CaMoO<sub>4</sub>. *Radiation Measurements*, 45(3-6), 429-431.

Zhang, Y. P., Li, Y., Xu, G. C., Li, J. Y., Luo, H. Y., Li, J. Y., ... & Jia, D. Z. (2019). Synthesis, crystal structure, DNA/bovine serum albumin binding and antitumor activity of two transition metal complexes with 4-acylpyrazolone derivative. *Applied Organometallic Chemistry*, 33(3), e4668.

#### **Porcentagem de contribuição de cada autor no manuscrito**

Francisco de Assis Sales Ribeiro – 20%

Marinaldo Matias da Silva Junior – 20%

Cybele Rodrigues Duarte – 20%

Renato César da Silva – 20%

Vicente de Sousa Marques – 20%