



International Conference for
Academia and Industry Co-operation

20/11/2023 – 24/11/2023

São Luis - Maranhão - Brasil



International Meeting in Materials
Science and Engineering of Maranhão

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICAS FÍSICAS MORFOLÓGICA DO TUNGSTATO DE ZINCO

**Fernanda L. B. dos Anjos^{1*}, Francisco E. C. da Costa², Luiz R. A e Silva³, Matheus R
Dos Santos⁴, Tobias A. do Nascimento⁵, Bruno P. Freitas⁶, Valdivânia A. do
Nascimento⁷.**

*1 – Bacharelado em Engenharia de Materiais, Centro de Tecnologia (CT), Universidade Federal do
Piauí (UFPI), Teresina, PI, Brasil.*

*2 – Laboratório de Tecnologias Avançadas em Cerâmicas (LAC-TEC), Centro de Tecnologia (CT),
Universidade Federal do Piauí (UFPI), Teresina, PI, Brasil.*

f.letticya@ufpi.edu.br

RESUMO

Este estudo concentra-se na síntese e caracterização de nanocristais de tungstato de zinco (ZnWO_4) por meio do método de precipitação, bem como na investigação de sua toxicidade. O ZnWO_4 é um material com propriedades notáveis, como fotoluminescência, aptidão para a produção de fibras ópticas, propriedades magnéticas e potencial na conversão de energia solar em painéis solares. Para compreender melhor suas características, serão utilizadas técnicas de análise avançadas, incluindo Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia Raman. Além disso, o estudo se concentrará na investigação das propriedades ópticas e eletrônicas do material. Um aspecto fundamental deste trabalho é a avaliação da toxicidade dos nanocristais de ZnWO_4 , uma consideração crucial para aplicações práticas. Em resumo, este estudo oferece uma análise abrangente do ZnWO_4 , explorando suas propriedades e características ópticas e eletrônicas, contribuindo para o entendimento e uso futuro desse material em diversas aplicações tecnológicas.

Palavras-chave: Nanomaterial, cerâmica, óptica, eletrônica.

INTRODUÇÃO

Desde o ano de 1947, a comunidade científica tem investigado meticulosamente as propriedades ópticas dos tungstatos metálicos. Entretanto, apenas a partir da década de 1980 é que esses estudos começaram a encontrar aplicação prática no campo tecnológico. Nesse período, os tungstatos emergiram como uma alternativa promissora aos agentes cintiladores convencionais, como haletos alcalinos e germanato de bismuto, no domínio da tomografia computadorizada de raios-X. Este interesse renovado deve-se às vantagens notáveis que esses materiais oferecem, tais como menor toxicidade, reduzida higroscopicidade e custos mais acessíveis [1].

Os tungstatos metálicos constituem um conjunto de cerâmicas avançadas, caracterizadas como óxidos complexos, cuja composição química geral segue o padrão AWO_4 ou A_2WO_4 , onde o símbolo "A" denota a presença de cátions divalentes ou monovalentes, conforme a situação [1].

A variabilidade na estrutura cristalina dos tungstatos divalentes (AWO_4) se manifesta em conformidade com as dimensões do cátion, resultando em arranjos cristalinos distintos [2]. Dentro da categoria dos tungstatos, o ZnWO_4 , conhecido como tungstato de zinco, pertence à família dos tungstatos metálicos do tipo volframita, apresentando considerável potencial de aplicação em diversas áreas, notadamente na fotocatalise. As características do ZnWO_4 estão intrinsecamente ligadas à sua estrutura cristalina, à distribuição do tamanho das partículas e à morfologia, sendo que esses atributos são determinados pelo método de síntese empregado [3]. Este composto oferece diversas vantagens significativas, como elevada estabilidade química, índice de refração médio elevado, eficiência luminosa superior, rápida taxa de decaimento e reduzida emissão residual de luminescência, quando comparado a materiais semelhantes [4]. Devido à singularidade da ligação química presente no composto ZnWO_4 , é possível categorizar as interações na rede cristalina de maneira aproximada, distinguindo entre as vibrações internas dos grupos octaédricos WO_6 e as vibrações externas, em que esses grupos octaédricos se comportam como entidades vibracionais individuais [4]. A síntese de ZnWO_4 através do método hidrotermal convencional já está bem documentada, contudo há poucos estudos onde foram sintetizadas a temperaturas menores que 150°C . Dados da literatura demonstram que a síntese hidrotermal de nanopartículas de ZnWO_4 é realizada em elevadas temperaturas e em longos períodos de tempo, o que justifica o desenvolvimento de pesquisas com o intuito de aperfeiçoar a obtenção dessas nanopartículas. A síntese hidrotérmica é um método químico que surgiu como uma tentativa de minimizar os problemas enfrentados durante a realização de síntese através de fase sólida, os quais requerem longos tempos e elevadas temperaturas ($> 500^\circ\text{C}$) para a obtenção de óxidos semicondutores nanoestruturados [5].

MATERIAIS E MÉTODOS

Obtenção dos pós nanométricos de ZnWO_4

Para a obtenção dos pós de ZnWO_4 será empregada a técnica de precipitação. Serão dissolvidos 2,5 mmol de $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 100 mL de água deionizada. O sistema será submetido à agitação por cerca de 15 min, quando serão adicionados 2,5 mmol de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Em seguida ajusta-se o pH com solução de HNO_3 a 5 e 7 e com solução de NaOH a 9 e 11. O sistema permanecerá em agitação por mais 30 min e o precipitado formado transferido para uma autoclave de teflon sendo levado à estufa por 24 h à 80°C . Após este período, os pós serão lavados sucessivas vezes com etanol e água deionizada, centrifugados e secos.

Caracterização dos produtos

Difratometria de Raios X

Para aquisição de informações relativas às fases cristalinas obtidas bem como aos parâmetros de rede dos pós sintetizados será utilizada a técnica de difração de raios X que, preliminarmente confirmará que foi obtida a fase almejada, ou seja, de ZnWO_4 . Após realizados os ensaios, os difratogramas das amostras serão comparados com as fichas do JCPDS-ICDD (“Joint Committee on Powders Diffraction Standards – International Center of Diffraction Data”).

Espalhamento Raman com Transformada de Fourier

A técnica de Análise Vibracional: Espalhamento Raman serão úteis para confirmação estrutural do resultado de Difração de Raios X. No que diz respeito à estrutura, simetria e à qualidade cristalina a Espectroscopia Raman mostra-se complementar à Difração dos Raios X, por permitir os cálculos da teoria de grupos e por tratar-se de uma análise mais localizada da estrutura cristalina.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A difratometria de raios X é uma técnica analítica que utiliza a difração de raios X para determinar a estrutura cristalina de materiais. A técnica é amplamente utilizada em química, física, ciência dos materiais e outras áreas relacionadas. A espectroscopia Raman é uma técnica usada para estudar a vibração molecular, rotação e outras interações entre a luz e a matéria. A técnica é amplamente utilizada em química, física, ciência dos materiais e outras áreas relacionadas[6].

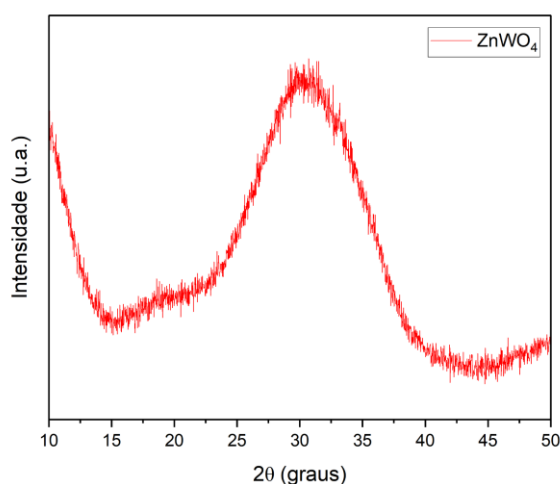


Figura 1 - Padrão de DRX da amostra de ZnWO_4 sintetizadas pelo método de precipitação sem hidrotermal.

Os padrões de difração de raios X (DRX) são apresentados na Figura 1. É possível notar que, sem o uso do método hidrotermal, não é possível concluir a formação do ZnWO_4 , uma vez que não houve a formação de grandes picos característicos desse material. Além disso, foi observado um padrão de difração característico de material amorfo (fase amorfa), ou seja, o material não apresentou ordenamento cristalino à longa distância. A largura e os ruídos apresentados pela amostra comprovam esse argumento.

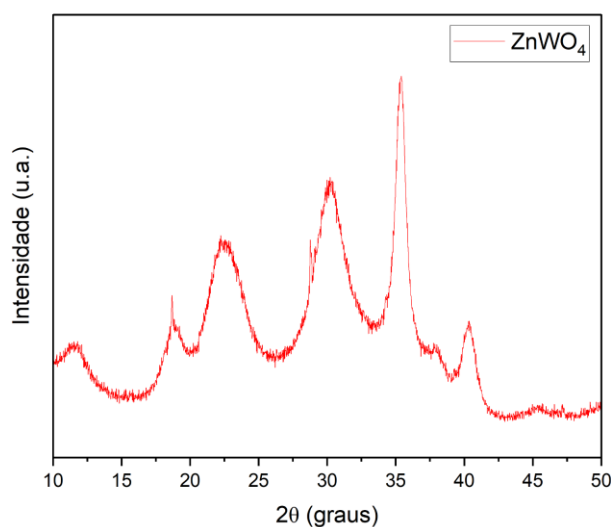


Figura 2 - Padrão de DRX da amostra de ZnWO_4 sintetizadas pelo método de precipitação com hidrotermal.

A Figura 2 apresenta o padrão de difração das amostras de ZnWO_4 . Não foram observados picos nas demais fases cristalizadas, o que indica a formação do produto ZnWO_4 , com picos característicos desse material. A influência da temperatura utilizada no método hidrotermal pode ser observada, uma vez que o aumento da temperatura de síntese resulta em aumento da cristalinidade do material. A amostra obtida não apresenta picos de difração, sugerindo que essa amostra apresenta-se no seu estado amorfo ou desordenado. Esse resultado está coerente com outros dados da literatura, os quais revelam que a obtenção de ZnWO_4 cristalino requer fornecimento de calor [7].

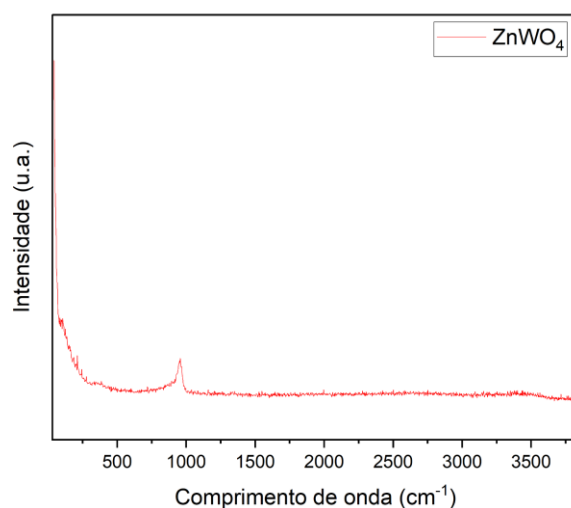


Figura 3 – Espectros Raman da amostra de ZnWO_4 sintetizadas pelo método de precipitação sem hidrotermal.

É possível notar que foi usado o método de Espectroscopia Raman em que o comprimento de onda do ZnWO_4 é bastante extenso, e que inicialmente a uma grande intensidade no material, que vai reduzindo durante um tempo, até se manter mais constante, logo o valores de

deslocamento são independentes da energia de fonte usada para a medida. O qual durante toda essa extensão não foi percebido nenhuma característica vibracional de outro produto, em geral essa técnica é muito boa para analisar se possui impurezas no material, provido pelo processo de sinterização ou afins. Em temperaturas abaixo de 400 o tamanho médio das partículas de ZnWO_4 é pequeno, e nessa faixa de temperatura o espectro de fotoluminescência muda para energias mais baixas. Não apresentando grupos tetraédricos de WO_4 em pós de ZnWO_4 preparados a uma temperatura baixa, o que ocorre na precipitação sem hidrotermal.

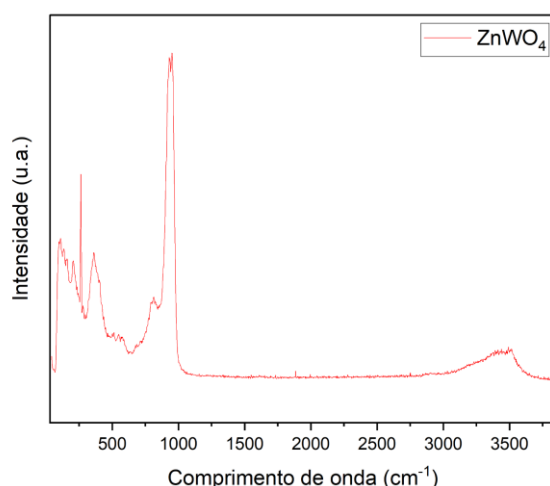


Fig. 4 – Espectros Raman da amostra de ZnWO_4 sintetizadas pelo método de precipitação com hidrotermal.

As amostras foram analisadas por espectroscopia Raman, e os principais modos vibracionais esperados para o sólido cristalino ZnWO_4 foram observados. Não foi identificado nenhum modo vibracional de outras moléculas, o que é de grande relevância, considerando a sensibilidade da técnica de espectroscopia Raman. Essa técnica é uma excelente ferramenta para avaliar a presença de contaminantes e impurezas provenientes da síntese.

Além disso, observou-se a influência da temperatura de síntese na cristalinidade do sólido, em virtude do aumento do número de bandas de absorção, como consequência do aumento do ordenamento estrutural a curto alcance. Esse resultado está em concordância com os resultados obtidos pela difratometria de raios X.

CONCLUSÕES

Em conclusão, a difratometria de raios X e a espectroscopia Raman provaram ser ferramentas valiosas na análise da estrutura cristalina e das propriedades vibracionais do ZnWO_4 . Os pós de ZnWO_4 não foram sintetizados com sucesso. Aqueles que foram submetidos a tratamento hidrotermal apresentaram resultados mais significativos, enquanto aqueles que não foram submetidos a tratamento hidrotermal ficaram totalmente amorfo e com a presença de água absorvida no ZnWO_4 . A ausência de picos de difração em amostras não tratadas hidrotermicamente indica a formação de um material amorfo, enquanto a presença de picos característicos nas amostras tratadas sugere a formação do produto ZnWO_4 . A temperatura de síntese desempenhou um papel crucial na cristalinidade do material, com temperaturas mais altas resultando em um aumento da cristalinidade. A espectroscopia Raman confirmou a ausência de impurezas e a presença dos principais modos vibracionais esperados para o ZnWO_4 cristalino..

AGRADECIMENTOS

Os autores gostaria de agradecer á Universidade federal do Piauí - UFPI, Laboratório de tecnologias Avançadas em cerâmicas e a FAPEPI

REFERÊNCIAS

- [1] SANTOS, CARLA. Estudo da atividade anti-angiogênica de tungstato de zinco sintetizado por rota química. 2018. Dissertação de Doutorado (Pós Graduação Multicêntrico em Química) - 2018, Itajubá, 2018. KALINKO, A; KUZMIN, A. Espectroscopia Raman e fotoluminescência de pós de tungstato de zinco. *Jornal de Luminescência*, [S. l.], v. 129, n. 10, p. 1144-1147, 10 out. 2009.
- [2] DKHILALLI, F et al. Structural, dielectric, and optical properties of the zinc tungstate ZnWO_4 compound. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, [S. l.], v. 29, p. 6297-6307, 22 jan. 2018.
- [3] NASRABADI, Mehdi et al. Eletrossíntese e caracterização de nanopartículas de tungstato de zinco. *Jornal de Estrutura Molecular*, [S. l.], v. 1047, p. 31-36, 5 set. 2013.
- [4] SEVERO, Eric. Síntese e caracterização de tungstato de ferro (FeWO_4) e Tungstato de Zinco (ZnWO_4) para aplicações tecnológicas. 2015. Dissertação de Mestrado (Pós Graduação em Engenharia de Processos) - UFSM, [S. l.], 2015.
- [5] MACÊDO, OLÍVIA. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DO ZnWO_4 E Fe_2WO_6 NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO. 2021. Dissertação de Mestrado (Pós Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2021.
- [6] MANGOLIM, C. S. Complexo de inclusão Curcumina- β -Ciclodextrina : estabilidade, solubilidade e caracterização por FT-IR, FT-Raman, difração de raios-X e espectroscopia fotoacústica. *Repositorio.uem.br*, 2013.
- [7] SANTOS, J. C., et al. (2018). "Synthesis and characterization of ZnWO_4 nanoparticles by hydrothermal method." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29(1): 1-7.