

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICA AVANÇADA OBTIDA PELO MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO

Valdivânia A. do Nascimento^{1*}, *Moisés das Virgens Santana*², *Walber Alves Freitas*³, *Hitalo de Jesus Bezerra da Silva*⁴, *Humberto Denys de Almeida Silva*⁵, *João Batista de Oliveira Libório Dourado*⁶, *Bruna Leal Melo de Oliveira*⁷

^{1-4, 6, 7} Universidade Federal do Piauí, Centro de Tecnologia, Teresina, PI, Brasil, CEP – 64049550.

*e-mail: val.albuquerque@hotmail.com

⁵ Faculdade do Vale do Itapecuru, Caxias, Maranhão, Brasil.

RESUMO

Os tungstatos 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 trabalho propõe a síntese de tungstato de níquel (NiWO₄) pelo método de coprecipitação e tratamento hidrotérmico sob diferentes condições de temperatura. A caracterização dos produtos foi realizada por Raman, DRX, FTIR e FRX. Verificando a formação de partículas de NiWO₄ com pureza e homogeneidade em diferentes temperaturas, apresentando ordenamento estrutural.

Palavras-chave: tungstato de níquel, temperatura, ordenamento estrutural.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ADVANCED CERAMIC OBTAINED BY THE PRECIPITATION METHOD

ABSTRACT

The tungstates are materials that have aroused a great technological interest because of their electro-optical properties, for the most varied applications within specific spectrum band photoluminescent. The paper proposes the nickel tungstate synthesis (NiWO₄) by precipitation method and hydrothermal treatment under different temperature conditions. Characterization of the products was carried out by Raman spectroscopy, XRD, FTIR and XRF. Checking the formation of particles NiWO₄ with purity and homogeneity at different temperature, with planning structural.

Keywords: nickel tungstate, temperature, structural planning.

1Graduada em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Piauí. E-mail: val.albuquerque@hotmail.com

2Graduado em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Piauí. E-mail: moisesdvs@outlook.com

3Graduado em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Piauí. E-mail: walberfreitasnobre@gmail.com

4Graduado em Engenharia de Produção pela Faculdade do Vale do Itapecuru. E-mail: hitalo.ufpi@gmail.com

5Graduado em Engenharia de Produção pela Faculdade do Vale do Itapecuru. E-mail: hdas0912@hotmail.com

6Graduado em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Piauí. E-mail: jbliborio@hotmail.com

7Graduada em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Piauí. E-mail: brunalealmelo@gmail.com

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. As várias aplicações destes compostos são na produção de lâmpadas fluorescentes econômicas, imagens médicas de raios-X, tubos de televisão a cores, tomógrafos computadorizados e *lasers* de estado sólido, entre outros. (LIMA JÚNIOR, 2008). Neste contexto, os tungstos 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 (LIMA JÚNIOR, 2008).

Materiais cerâmicos pertencentes à família do tipo *scheelita*, os tungstos, apresentam fórmula geral ABO_4 (onde $A = Ba$ e $B = W$), têm uma longa história de aplicações eletro-ópticas e fotoluminescentes (JONG WON *et al.*, 2006). Assim, tornaram-se objeto de extensivas pesquisas com foco nas suas excelentes propriedades ópticas e estruturais, formando a base do seu largo uso como fósforos, cintiladores e detectores de alta temperatura (MIKHAILIK *et al.*, 2006), fotoanodos, hospedeiros para laser do estado sólido e fibras ópticas (KUZMIN *et al.*, 2001).

Com o objetivo de melhorar e aperfeiçoar as propriedades destes materiais, várias metodologias e técnicas de preparação têm sido desenvolvidas. Um método, que vem se destacando entre outros métodos de síntese devido à facilidade de obtenção de óxidos nanométricos à temperatura ambiente a partir de uma solução aquosa utilizando sais solúveis no meio é o método de coprecipitação (LONGO *et al.*, 2004).

A síntese de materiais cerâmicos normalmente envolve tratamentos térmicos em temperaturas elevadas. Algumas alternativas que vêm sendo muito exploradas são as sínteses em soluções que têm se mostrado um caminho adequado para a obtenção de materiais cerâmicos avançados com formas e tamanhos controlados (TSARYUK *et al.*, 2001).

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 (BYRAPPA & ADSCHIRI, 2007). O tungstato de níquel ($NiWO_4$) cristaliza em uma estrutura de *wolframita*, grupo espacial $P2_1/c$. A coordenação em torno de tungstênio e níquel é de seis átomos, com arestas de compartilhamento octaedro e estrutura cristalina monoclinica. Possui propriedades de aplicação em cintiladores, mecanismos termoluminescentes, fotocatalise para a remoção de poluentes (SMITH, 1995).

A estrutura de cristal de $NiWO_4$ é monoclinica-wolframita com o tipo grupo espacial $P2_1/c$. Existem duas unidades de fórmula ($Z = 2$) por célula primitiva, tendo os parâmetros de

rede $a = 4,5992 \text{ \AA}$, $b = 5,6606 \text{ \AA}$, $c = 4,9068 \text{ \AA}$, e $\beta = 90,03^\circ$. A presença de dois átomos de oxigênio não-equivalentes é responsável por três pares de Ni-O, com diferentes comprimentos. Assim, ambos átomos de Ni e W estão rodeados por seis átomos de oxigênio, formando coordenação octaédrica distorcida (KUZMIN et al.,2011).

Neste trabalho serão descritos os resultados obtidos da síntese de pós de NiWO₄ sintetizados pelo método de precipitação, e crescidos por tratamento hidrotérmico sob variadas temperaturas.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Tungstatos

O uso de tungstatos tem uma longa história de aplicações tecnológicas, tendo sido objeto de extensa pesquisa científica, neste último século. O interesse contínuo nesses materiais surge do fato de eles apresentarem excelentes propriedades ópticas, sendo utilizados em fibras ópticas, como material fotoluminescente, laser, cintiladores e detectores (LAKE *et al*, 1997). Os tungstatos de metais de transição são de especial importância comercial devido as suas propriedades magnéticas e condutividade elétrica (MATHEW *et al*, 1992).

Os tungstatos apresentam em sua composição química o metal tungstênio (W), onde o mesmo apresenta características especiais, tais como, elevado ponto de fusão, elevada resistência e dureza (IVLELA *et al*, 2007), o que proporciona múltiplas aplicações a essa classe de materiais, resultando no seu interesse tanto na pesquisa, quanto na área econômica.

Os tungstatos do tipo MeWO₄ distribuem-se em dois grupos: a scheelita (Me = Ca, Ba, Pb, Sr) e a wolframita (Me = Fe, Mn, Co, Ni, Mg, Zn). Dentre as “wolframita” um material que se destaca é o tungstato de níquel (NiWO₄). Esse material apresenta uma atrativa propriedade luminescente, devido emitir na região azul ou verde em temperatura ambiente, o que possibilita a criação de novos dispositivos eletro-ópticos (LIMA, 2010). Nesse sentido, a resposta óptica desse material tem sido investigada no visível, ultravioleta próximo no comprimento de onda longo (TRANQUILIN, 2008).

2.2 Fotoluminescência

Os fenômenos luminescentes têm sido observados desde a antiguidade, devido aos acontecimentos ocorridos na natureza, que podem ser observados a olho nu, como a aurora boreal, pedras preciosas que brilham no escuro, insetos como vaga-lume ou organismos residentes no mar, madeiras, etc. Seus primeiros registros foram encontrados na literatura

chinesa e são datados de 1500-1000 a.C., onde tratavam sobre a luminosidade dos vaga-lumes (LIMA JÚNIOR,2008).

A luminescência é um termo utilizado para a emissão de radiação eletromagnética (fótons) ou radiação não térmica, pela absorção de energia proveniente de uma fonte de excitação e conseqüentemente gerando a emissão de luz, sendo caracterizada pela fonte de energia em que se obtém o estado excitado. Nos sólidos, a luminescência foi descoberta acidentalmente após aquecer pedras que depois seriam identificadas como sulfato de bário (SOLEDADE, 2003).

A fotoluminescência é o oposto da incandescência que é resultante da liberação de luz após absorção de energia térmica, onde é induzida por luz visível ou por ultravioleta, sendo um tipo de luminescência dos materiais caracterizada pela capacidade de determinado material emitir luz durante a excitação de elétrons por absorção da radiação eletromagnética.

2.3 Aplicações de Materiais Luminescentes

As primeiras aplicações relatadas de materiais luminescentes foram os fogos de artifícios. Porém, após este início inúmeras utilizações foram desenvolvidas para materiais luminescentes, considerando as áreas de melhor desempenho de acordo com o tipo de energia de excitação (SILVA, 2000).

Outros materiais fotoluminescentes são aplicados nas mais diversas áreas, tais como nas lâmpadas fluorescentes de mercúrio, de fosfatos, de vapor de sódio, tubos de néon, telas intensificadoras de raios-X, nas telas dos televisores de tubo preto e branco, a cores, telas de televisores por projeção, nos monitores (TRC) de computador, nos pixels dos televisores/monitores com tela de plasma, LED e LCD, cristais cintiladores utilizados em tomógrafos e raios-X (LIMA JÚNIOR, 2008).

Figura 2 – Diversos tipos de dispositivos luminescentes.



FONTE: Adaptado de LIMA (2010).

2.4 Método de precipitação

O método consiste na dissolução de um sólido em uma solução, que ocorre a formação de espécies iônicas, em seqüência as espécies iônicas formadas darão origem aos precursores quando forem novamente precipitadas na forma e quantidade ideal. Consiste em dois processos: nucleação (crescimento e formação do centro de nucleação) e o crescimento subsequente das partículas. As relações entre esses dois processos determinam as taxas de polidispersão e o tamanho das partículas (RIBEIRO, 2008).

No método de precipitação o processo para torna-se eficaz deverá ser quantitativo e simultâneo, sem que ocorra a separação preferencial de alguns dos constituintes dos precipitados formados. Além disso, é necessário o controle rígido de parâmetros como pH da solução, viscosidade, temperatura e concentração dos reagentes, para obtenção de pós com as características desejadas (KAKIHANA, 1998).

2.5 Processamento por Hidrotermal Convencional

A síntese de materiais cerâmicos normalmente envolve tratamentos térmicos sem temperaturas elevadas. Algumas alternativas que vêm sendo muito exploradas são as sínteses em soluções que têm se mostrado um caminho adequado para a fabricação de materiais cerâmicos avançados com formas e tamanhos controlados (TSARYUK, 2001).

O tratamento hidrotérmico envolve o aquecimento dos reagentes, frequentemente sais, óxidos, hidróxidos ou pós de metais em solução ou suspensão aquosa (no caso de outros solventes o processo é chamado solvotermal). A solução ou suspensão é submetida a temperaturas, que normalmente variam de 80 a 400°C (IVLELA, 2007).

2.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Espectroscopia de Espalhamento Raman com Transformada de Fourier

As duas técnicas de Análise Vibracional: Espectroscopia na Região do Infravermelho e de Espalhamento Raman são 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 (ALCÂNTARA, 2010).

2.7 Difração de raios X

Difração de raios X (DRX) é uma técnica rápida de análise utilizada principalmente para a identificação das fases de um material cristalino e pode fornecer informações sobre as dimensões da célula unitária, sendo uma técnica comum para o estudo de estruturas cristalinas e espaçamento atômico. O material analisado é finamente moída, homogeneizado, em massa e composição média é determinada.

A difração de raios X é baseada na interferência construtiva dos raios X monocromáticos e de uma amostra cristalina. Estes raios-X são gerados por um tubo de raios catódicos, filtrada para produzir radiação monocromática, concentrado e dirigido para a amostra. Onde a lei relaciona o comprimento de onda da radiação eletromagnética com o ângulo de difração e a estrutura do espaço em uma amostra cristalina. Estes raios-X difratados são detectados, tratados e contados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Em todas as sínteses, foram utilizados reagentes com grau de pureza analítica, com marcas e purezas indicadas na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes utilizados nas sínteses.

Reagentes utilizados nas sínteses, fabricantes e purezas declaradas por estes			
Reagentes	Fórmulas	Fornecedores	Pureza segundo o fabricante (%)
Nitrato de Níquel hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	PR Químicos	99%
Tungstato de Sódio dihidratado	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99%

Foram feitas quatro sínteses empregando a técnica de coprecipitação em todas, dissolvendo assim, 5,0 mmol de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 100 mL de água deionizada, logo após foi submetido à agitação por cerca de 15 min, posteriormente foi adicionado 5,0 mmol de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Os sistemas permaneceram em agitação por mais 30 min e o precipitado formado foi transferido para uma autoclave de teflon sendo levado à estufa por 24h e em diferentes condições de temperatura, mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Valores de temperaturas utilizadas no tratamento.

Valores de temperaturas utilizados no tratamento hidrotérmico	
Solução	Temperatura
I	100 °C
II	130 °C
III	160 °C
IV	190 °C

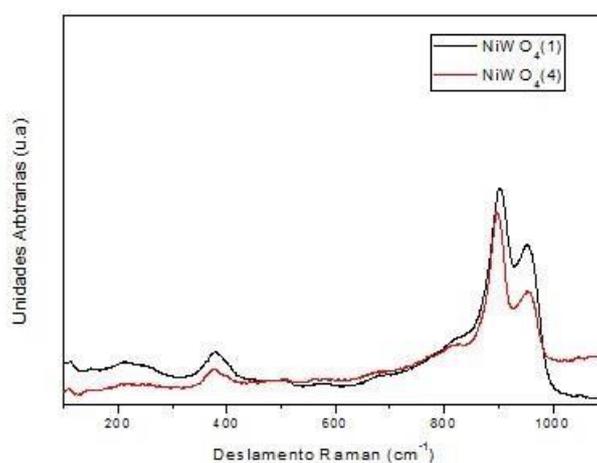
Após este período os pós foram lavados três vezes com acetona com pureza de 99,5% e água deionizada. Em seguida foram postos para a secagem em temperatura ambiente, onde depois os pós obtidos foram utilizados para as caracterizações do produto.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente ocorreu na síntese a obtenção de partículas nanométricas de tungstato de níquel com um alto grau de pureza e homogeneidade com diferentes condições de temperatura.

Foi realizada a caracterização do tungstato de níquel com tratamento hidrotérmico e temperatura de 100 °C por meio da técnica de Espectroscopia de Espalhamento Raman, que é uma técnica de análise vibracional, que diz respeito à estrutura, simetria e à qualidade cristalina, que permite os cálculos da teoria de grupos e trata-se de uma análise mais localizada da estrutura cristalina (ALCÂNTARA, 2010).

Figura 1: Espectro Raman para o pó de NiWO_4 , processado a 100 e 190 °C por 24 horas em estufa.



A espectroscopia vibracional Raman é utilizada na caracterização de materiais e baseada no fenômeno de espalhamento inelástico da luz pela matéria, o qual permite identificar as

entidades químicas com base no modo vibracional. O efeito Raman é observado quando um feixe de radiação monocromática passa através de uma amostra que contém ligações suscetíveis a alterações em sua polarizabilidade à medida que vibram. Essa variação na polarizabilidade ocorre quando a densidade eletrônica do átomo se contrai e se alonga alternadamente, resultando na modulação da luz espalhada na frequência da vibração (SIQUEIRA, 2010).

As vibrações Raman para wolframita monoclinica estrutura seria esperado para dar seis internos modos de estiramento causadas por cada uma das seis ligações W-O nos octaedros WO_6 e do grupo teórico análise monoclinica ($NiWO_4$) (SIRIWONG, 2011).

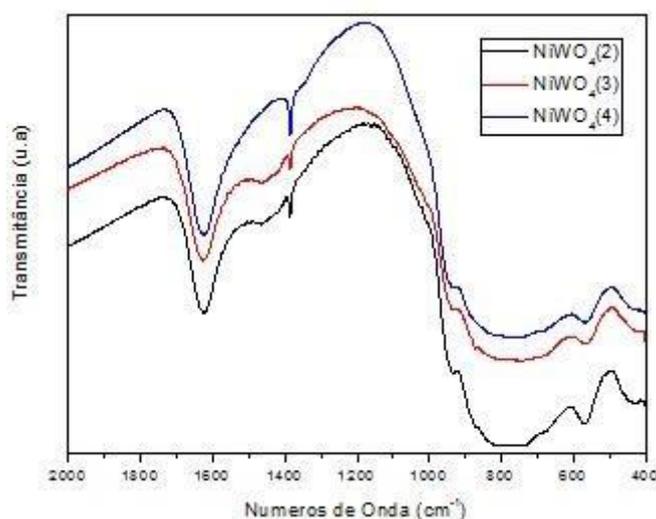
No Raman da amostra $NiWO_4(1)$, percebem-se dois picos mais intensos, com bandas por volta de 870 e 950 cm^{-1} , respectivamente, que podem ser relacionados ao alongamento e as ligações O-W-O. O outro pico que possui menor intensidade localiza-se cerca de 380 cm^{-1} , e é atribuído ao estiramento na ligação Ni-O.

Já na amostra $NiWO_4(4)$, pode-se perceber que não houve alteração no deslocamento do Raman, havendo, apenas, uma diminuição nas intensidades dos picos do tungstato de níquel.

Essas alterações de intensidade no Raman, nos picos 380 , 870 e 950 cm^{-1} , podem ser devido às diferenças de temperatura no tratamento térmico das amostras, já que a amostra $NiWO_4(1)$ foi tratada a 100°C e a segunda amostra com uma temperatura mais elevada, por volta de 190°C .

A Figura 2 mostra os espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier do precursor $NiWO_4$ após o tratamento térmico a 130 , 160 e $190\text{ }^\circ\text{C}$. Para *wolframita*, a representação total da $P2/c$ unidade célula contém 15 modos de infravermelhos ativos ($7A_u + 8B_u$) (REDFERN *et al*, 1993; HANUZA *et al*, 1999).

Figura 2: Espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier para o pó de $NiWO_4$, processado a 130 , 160 e $190\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas em estufa.



A estrutura é constituída por poliedros WO_6 , com um empacotamento denso de coordenação na célula unitária. Os íons tungstato são, adicionalmente, ligados uns aos outros por meio de interações intermolecular do W-O.

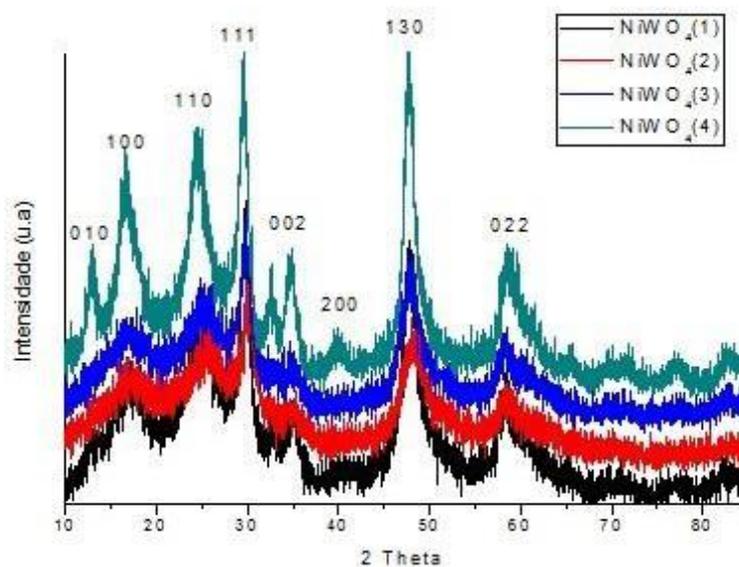
As características vibracionais das bandas correspondentes a este fragmento estrutural aparecem nas regiões $500-700$ e $220-280\text{ cm}^{-1}$ e são atribuídas ao alongamento e flexão dos modos W-O e O-W, respectivamente. Estas bandas não são observadas para tungstato com estrutura scheelita, que apenas têm poliedros WO_4 . As atribuições das bandas estão representadas na tabela 3.

Tabela 3: Atribuições dos modos ativos do Infravermelho.

Atribuições dos modos ativos Infravermelho para os pós de $NiWO_4$.	
Deslocamento (cm^{-1})	Modos Ativos Infravermelho
1619	Estiramento simétrico O-W-O
1398	Modo de torção Ni-O
995	Modos livres de vibração para o WO_6
876	Modo de Alongamento WO_6
826	Estiramento assimétrico O-W-O
639	Modo de Alongamento WO_6
539	Modos de torção O-W-O
471	Modo de flexão WO_6
450	Modo de flexão WO_6

A Figura 3 mostra a difração de raios-X do precursor $NiWO_4$ após o tratamento térmico a 100 , 130 , 160 e $190\text{ }^\circ\text{C}$. Identificando o efeito da temperatura sobre a cristalização dos pós. De acordo com o padrão de DRX reação está concluída e demonstrou que fases cristalinas intermediárias não foram observadas nos difratogramas das amostras, indicando a formação de uma única fase cristalina.

Figura 3: Difração de raio X para o pó de $NiWO_4$, processado a 100 , 130 , 160 e $190\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas em estufa.



Através do programa *X'Pert HighScore Plus* (Versão 2.0.1 Windows) foi realizada a identificação dos picos com base nos cartões ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Foi verificado que estes padrões de difração pertencem à estrutura monoclinica do tipo *wolframita*, com grupo espacial P2 / c de acordo com o cartão ICSD nº 15852.

À medida que a temperatura eleva de 100 a 190 °C, a intensidade dos picos de difração aumenta e tornar-se mais nítida, indicando um aumento de cristalinidade. É observada ordenação de longo alcance desde temperatura baixa.

Os picos de maior intensidade, localizado em aproximadamente 30° corresponde ao plano cristalográfico (111) e entre 40 e 50° corresponde ao plano cristalográfico (130) (XIONG *et al*, 2006).

Os parâmetros de rede e volume da cela unitária obtidos neste trabalho para o NiWO₄ são muito próximos dos valores descritos por outros trabalhos já publicados (XIONG *et al*, 2006; CHEN *et al*, 2003) e também do cartão ICSD nº 15852.

A Tabela 4 mostra a fluorescência de raios-X do precursor NiWO₄ após o tratamento térmico a 100, 130 e 190 °C. Podendo assim, identificar as composições químicas presente no material. Apresentando elementos necessários para a formação do tungstato de níquel, tais como, o Níquel e Tungstênio.

Tabela 4: Atribuições das composições químicas dos pós de NiWO₄.

Atribuições das composições químicas os pós de NiWO₄, processados a 100, 130 e 190 °C por 24 horas em estufa.

AMOSTRA	COMPOSIÇÃO	MASSA (%)
NiWO ₄ (1)	W	73.181
	Ni	26.819
NiWO ₄ (2)	W	73.094
	Ni	26.906
NiWO ₄ (4)	W	72.321
	Ni	27.444

CONCLUSÃO

Pós de tungstato de níquel foram obtidos pelo método de precipitação e tratamento hidrotérmico sob diferentes condições de temperatura, como 100, 130, 160 e 190 °C e caracterizados por XRD, FT-Raman, FT-IR, FRX. Os padrões de XRD e os espectros Raman indicaram que estes materiais apresentam estrutura tetragonal do tipo *wolframita*, com grupo espacial P2 / c de acordo com o cartão ICSD nº 15852, sem a presença de fases secundárias. Houve aumento significativo das intensidades dos picos de difração com o tratamento hidrotérmico, sugerindo que houve aumento da cristalinidade.

Os espectros Raman exibiram que os pós cerâmicos apresentam ordenamento cristalino a curto alcance. Foi verificado a alteração na intensidade dos picos diante do tratamento hidrotérmico. Nove modos ativos foram identificados nos espectros de FT-IR correspondentes a várias características do material. Na fluorescência de raio-X foram identificados os principais elementos presentes no material com as suas devidas porcentagem.

O tungstato de níquel tem superfície e notável efeito de confinamento quântico, que causam menor temperatura de sinterização e melhora sua atividade fotocatalítica. Podendo esse óxido cerâmico ser empregado na catálise da reação de ciclo-adição nitrilos com azida de sódio.

As nanoestruturas do tungstato de níquel amorfo podem ser aplicados como cátodo em dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia, como células a combustível, baterias e supercapacitores.

Como o material sintetizado apresenta elétrons ocupando posições instáveis, eles podem fazer transições para níveis de energia mais baixos com o intuito de alcançar condições de equilíbrio, E_0 . Durante o processo de decaimento ou relaxação do sistema, a recombinação de elétrons pode ocorrer de forma não radiativa ou radiativa. O decaimento não radiativo acontece quando o intervalo entre o nível excitado e o adjacente é pequeno, no caso de E_5 a E_4 , liberando parte da energia na forma de calor ou fazendo com que haja a vibração da rede cristalina via emissão de fônons.

Enquanto que a recombinação radiativa é típica de transições do tipo banda-banda e é proveniente do decaimento de elétrons de níveis de energia como E_5 para o estado fundamental, E_0 , com a emissão de fótons; isso significa dizer que é necessário que haja um grande intervalo de energia entre os níveis excitados e o de menor energia. Os intervalos de energia entre os níveis adjacentes E_2 a E_5 e E_0 a E_1 são pequenos, ao passo que o espaçamento existente entre E_2 e E_1 é grande. Assim, caso os elétrons de um material decaiam radiativamente de E_2 para E_1 , estes, por sua vez, podem decair de E_1 a E_0 não radiativamente.

REFERÊNCIAS

ALCÂNTARA, A. F. P. **Efeito de solventes sobre o crescimento das partículas e comportamento da fotoluminescência de molibdato de cálcio.** 2010. 85 fl. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí. Teresina, 2010.

BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 53, p. 117-176, 2007.

CHEN, D.; SHEN, G.; TANG, K.; ZHENG, H. Low-temperature synthesis of metal tungstates nanocrystallites in ethylene glycol. **Materials Research Bulletin**, v. 38, 2003.

DE OLIVEIRA, A. L. M., FERREIRA, J. M., SILVA, M. R., DE SOUZA, S. C., VIEIRA, F. T. G., LONGO, E & SANTOS, I. M. Influence of the thermal treatment in the crystallization of NiWO₄ and ZnWO₄. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 97, n. 1, p. 167-172, 2009.

KAKIHANA, M.; OKUBO, T.; ARIMA, M.; NAKAMURA, Y.; YASHIMA, M.; YOSHIMURA, M. **Polymerized complex route to the synthesis of pure SrTiO₃ at reduced temperatures: implication for formation of Sr-Ti heterometallic citric acid complex.** Sol-gel Sc. Tech., v. 12, 1998.

HANUZA, J, MACALIK, L., MAÇZKA, M., LUTZ, E. T. G., & VAN DER MAAS, J. H.. Vibrational characteristics of the double oxygen bridge in the NaIn(WO₄)₂ and NaSc(WO₄)₂ tungstates with wolframite structure. **Journal of molecular structure**, v. 511, p. 85-106, 1999.

IVLELA, L. I.; VORONINA, I. S.; LYKOV, P. A.; BEREZOVSKEYA, L. Y.; OSIKO, V.V. “Growth of optically homogeneous BaWO₄ single crystals for Raman lasers”. **Journal of crystal growth**, v. 304, n. 1, p. 108-113, 2007.

JONG WON, Y.; RYU, J.H.; SHIM, K.B. 'beta'-Ba'B IND.2'O IND.4' nanometric powder obtained from the ternary BaO-'B IND.2'O IND.3'-Ti'O IND.2' system using the polymeric precursor method. **Materials Science and Engineering:B**, Lauzanne, v.127, n.2-3, p. 154-158, Fev, 2006.

KAKIHANA, M.; OKUBO, T.; ARIMA, M.; NAKAMURA, Y.; YASHIMA, M.; YOSHIMURA, M. **Polymerized complex route to the synthesis of pure SrTiO₃ at reduced**

temperatures: implication for formation of Sr-Ti heterometallic citric acid complex. Sol-gel Sc. Tech., v. 12, 1998.

KUZMIN, A.; PURANS, J. Local atomic and electronic structure of tungsten ions in AWO_4 crystals of scheelite and wolframite types. **Radiation Measurements**, Oxford, v.33, n.5, p.583-586, Oct, 2001.

KUZMIN, A., KALINKO, A., EVARESTO, R. A. First-Principles Lcao study of phonons in NiWO_4 . **Journal of Applied Physics**. P. 502-509, 2011.

LAKE, B.; COWLEY, R. A.; TENNANT, D. A. A dimer theory of the magnetic excitations in the ordered phase of the alternating-chain compound. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 9, n. 49, p. 10951, 1997.

LIMA JUNIOR, L. F. **Síntese, processamento por hidrotermal convencional/microondas e propriedades fotoluminescentes do pó de BaWO_4** . 2008. 71 fl. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Araraquara, 2008.

LONGO, E.; SOUZA, G.; SOLEDADE, L.E.B.; PONTES, F.M.; MAURERA, M.A.M.A.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A. Microstructural and optical characterization of CaWO_4 and SrWO_4 thin films prepared by a chemical solution method. **Materials Letters**, Amsterdam, v.58, n.5, p.727-732, Feb, 2004.

LIMA, M. V. S. **Estudo do comportamento fotoluminescente e morfológico do BaWO_4** . 2010. 81 fl. Dissertação (Mestrado em Química) – UFSCar, Universidade Federal de São Paulo, 2010.

MATHEW, T.; BATRA, N. M.; ARORA, S. K. Electrical conduction in CuWO_4 crystals. **Journal of materials science**, v. 27, n. 15, p. 4003-4008, 1992.

MIKHAILIK, V.B.; KRAUS, H.; MILLER, G.; MYKHAYLYK, M.S.; WAHL, D. Multiple photon counting coincidence (MPCC) technique for scintillator characterisation and its application to studies of CaWO_4 and ZnWO_4 scintillators. **Journal of Applied Physics**, New York, v.97, n.8, p.537-539, Apr, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P. JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** Química Nova, v.21, p.69-72, 1998.

REDFERN, S. AT. Hard-mode infrared study of the ferroelastic phase transition in $\text{CuWO}_4\text{-ZnWO}_4$ mixed crystals. **Physical Review B**, v. 48, n. 9, p. 5761, 1993.

RIBEIRO, T. G. D. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxidos mistos de MnFe_2O_4 recobertas com quitosana. Estudos da influência da dopagem com Gd^{3+} nas propriedades estruturais e magnéticas.** 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008

TRANQUILIN, R. L., **Estudo das propriedades micro estruturais e ópticas do BaMoO processado em hidrotermal assistido por microondas.** Bauru, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais – UNESP, 2008. Dissertação de mestrado, 72f.

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.

SIQUEIRA, K. P. F. **Processamento e estudo de ortoniobatos de terras raras e ortotungstos de metais alcalinos terrosos.** 2010. 83 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2010.

SIRIWONG P, THONGTEM T, PHURUANGRAT A, THONGTEM S. **Hydrothermal synthesis, characterization, and optical properties of wolframite ZnWO_4 nanorods.** Cryst Eng Comm 2011, p.1564–1569.

SMITH, G. W.; IBERS, J. The Structure of NiWO_4 . **Acta Crystallography**. 1995, v.18, p.60-62.

SOLEDADE, L.E.B., Fotoluminescência de SrTiO_3 , Dopado com Al, Y, Cr, V e Nb. 2003. 140f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

XIONG, L; HE, T. Synthesis and characterization of ultrafine tungsten and tungsten oxide nanoparticles by a reverse microemulsion-mediated method. **Chemistry of materials**, v. 18, n. 9, p. 2211-2218, 2006.