

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

**Estudo de materiais à base de Bismuto (III): Sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$
modificado pela incorporação de metais alcalinos terrosos.**

Marta Eloisa Medeiros

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves



Campinas - 1995



UNIDADE EG
N.º CHAMADA: TJUNICAMP
M467E
V. 1 E. 1
P.º DO B.º 22
PROCO. 935/95
C. 1 O. 1
PRECO. R\$ 1,00
DATA 28/04/95
N.º CPD

CM-00080702-6

02

26722



M467E

*Ao meu esposo,
Sinésio,
pelo amor,
apoio e incentivo
em todos momentos*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves, pela orientação e dedicação durante a realização desta Tese, e sobretudo, pela grande amizade nestes anos de convivência no LQES.

Aos colegas Francisco M. S. Garrido e José Márcio Siqueira Jr., pelas valiosas discussões e sugestões.

Ao Prof. Dr. Paulo Sérgio Santos, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, pela obtenção dos espectros Raman.

À Prof. Dra. Inês Joeques, Instituto de Química da Unicamp, pelas medidas de Reflectância Difusa na região do UV-VIS.

À Sra. Maria Helena Almeida da Silva, pela obtenção das medidas de Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X.

À Srta. Cássia R. Rigoletto, pela obtenção dos termogramas e curvas de Calorimetria diferencial exploratória.

Ao CNPq, pelas bolsas de estudo concedidas.

Aos colegas do LQES: Aldo, André, Carla, Flávio, Francisco, Giácoma, Iara, José Márcio, Jussara, Lisete, Norberto, Paulo, Ralpho, Terezinha e Barreto pelo companheirismo.

As amigas Cássia, Ercília e Helena, pela amizade e convivência nestes anos de Unicamp.

As amigas Bia e Shirley, pelo grande incentivo e amizade.

Aos meus pais, Fausto e Catarina, pelo incentivo constante.

RESUMO

No presente trabalho, realizamos o estudo de um material com propriedades não-usuais, o vanadato de bismuto, fase BiVO_4 . A síntese do mesmo foi realizada segundo os métodos dos óxidos e sol-gel não-hidrolítico, com a finalidade de obtermos informações sobre a influência destes nas características estruturais, térmicas, de composição, morfológicas e de coloração.

Introduzimos, ainda, metais alcalinos terrosos (Mg, Ca, Sr e Ba) na estrutura monoclinica do BiVO_4 , numa composição $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{M}^{\text{II}}\text{O}$, em duas proporções em mol distintas: $0,1 < x < 1,0$ e $x > 1,0$. Isto ensejou-nos o estudo das alterações estruturais produzidas.

As propriedades de cor de todas as fases sintetizadas foram igualmente estudadas, objetivando-se verificar a potencialidade de utilização destas como pigmentos.

Para compreensão dos aspectos apresentados acima, foram usadas as técnicas: difratometria de raios-X, espectroscopia infravermelho, espectroscopia Raman, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, espectroscopia de fluorescência de raios-X, densidade real de sólidos, espectroscopia ultra-violeta com reflectância difusa e microscopia eletrônica de varredura.

Os principais resultados mostraram que:

- i) a fase monoclinica do BiVO_4 pode ser sintetizada pelos dois métodos propostos, porém os materiais obtidos apresentam comportamento estrutural e térmico distintos, além de possuírem colorações diferentes;
- ii) os grupos vanadatos, tanto nas fases preparadas pelo método dos óxidos como pelo sol-gel não hidrolítico, apresentam-se distorcidos, sendo que a espectroscopia Raman revelou um desordenamento estrutural maior para o material sintetizado via

óxidos, e que o tetraedro de ambos consiste de três ligações V-O, de 1,70 Å, e uma ligação de 1,77 Å;

iii) as fases modificadas com metais alcalinos terrosos apresentam alterações estruturais com o aumento do raio iônico e com o grau de incorporação na rede cristalina;

iv) o grupo vanadato, em todas as fases modificadas, apresenta-se distorcido, havendo em vários casos abaixamentos de simetria importantes, principalmente nas fases com $x > 0,8$;

A modificação da fase BiVO_4 com metais alcalinos terrosos causou uma grande alteração de coloração, principalmente na tonalidade dos materiais, que varia com o metal, o precursor usado, como também, com o aumento de x .

ABSTRACT

In the present work, we have studied a material with unusual properties, bismuth vanadate, BiVO_4 . The synthesis of this material was performed through the oxide method and the non-hydrolytic sol-gel method. This was done, in order to obtain information about the influence of these methods on the structural, thermal, compositional, morphological, and color characteristics of these materials.

We have also introduced II metal (Mg, Ca, Sr and Ba) into the monoclinic structure of BiVO_4 , resulting in the composition $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{M}^{\text{II}}\text{O}$. These were obtained with two distinct molar proportions: $0.1 < x < 1.0$ and $x > 1.0$. These different phases were studied with respect to the structural changes observed.

Color properties of all the obtained phases were studied to determine the viability of their use as pigments.

The following techniques were used to study the materials: X-ray diffractometry, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, x-ray fluorescence spectroscopy, density by gas displacement, diffuse reflectance ultra-violet spectroscopy, and scanning electron microscopy.

The main results show us that:

- i) the monoclinic BiVO_4 can be prepared by both the proposed methods, but the resulting materials present different structural, thermal, and color properties;
- ii) the vanadates groups in materials prepared by both routes present distortions. Raman spectroscopy shows that there is a greater structural disordering in the material obtained via oxide. The VO_4^{3-} consists, in both cases, of three V-O bonds with 1.70 Å bond length, and another V-O bond with a bond length of 1.77Å;

iii) the phases that were modified with II metals show structural modifications that depend on the ionic radius and the amount of II metal incorporated into the crystal lattice;

iv) the vanadate group, in all the modified phases, is distorted, and in some cases we observed important symmetry lowering, particularly when $x > 0.8$.

The modification of the BiVO_4 phase with II metals causes great changes in the color tone of the materials. These differences vary with the II metal, the precursor, and the value of x .

ABREVIATURAS

- ATG - Análise Termogravimétrica
- C - saturação
- CDE - Calorimetria Diferencial Exploratória
- CIE - Commission International de l'Eclairage
- EFRX - Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X
- ER - Espectroscopia Raman
- DRS - Densidade Real de Sólidos
- DRX - Difractometria de Raios-X
- H - tonalidade
- IV- infravermelho
- L - luminosidade
- m - média
- MEV - Microscopia eletrônica de varedura
- MM - mistura mecânica
- R - comprimento de ligação
- RD - Reflectância Difusa
- s - forte
- SGNH - método sol-gel não hidrolítico
- UCL - Universal Color Language
- vs- muito forte
- w - fraca
- ΔE - diferença de cor
- δ - modo vibracional de deformação
- v - modo vibracional de estiramento

CONTEÚDO

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	viii
Capítulo I - Introdução	1
I.1 Compostos de Vanádio	3
I.1.1 Vanadatos	4
I.1.2 Sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$	8
I.2 Vanadato de Bismuto - BiVO_4	10
I.3 Métodos de preparação de sólidos	14
I.3.1 Reções Sólido-sólido	14
I.3.2 Método Sol-Gel	16
Bibliografia	19
Capítulo II - Objetivos	22
Capítulo III - Parte Experimental	24
III.1 Síntese do Vanadato de Bismuto	25
III.1.1 Reações Sólido-Sólido (Método dos Óxidos)	26
III.1.2 Método Sol-Gel não hidrolítico	26
III.2 Síntese das fases incorporadas com metais bivalentes	27
III.2.1 Síntese	27
III.2.2 Obtenção de fases com $x > 1$	28
III.3 Medidas Físicas	28
III.3.1 Difractometria de Raios-X	28
III.3.2 Espectroscopia Infravermelho	29
III.3.3 Reflectância Difusa	29
III.3.4 Espectroscopia de Fluorescência de raios-X	29
III.3.5 Densidade Real de Sólidos	30
III.3.6 Comportamento Térmico	30
III.3.6.1 Análise Termogravimétrica	30
III.3.6.2 Calorimetria Diferencial Exploratória	30
III.3.6.3 Aquecimentos Estáticos	30
III.3.7 Espectroscopia Raman	31
III.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura	31

Bibliografia	31
Capítulo IV - Resultados e Discussão	32
IV.1 Sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$	34
IV.1.1 Formação da fase BiVO_4	34
IV.1.1.1 Reação Sólido-Sólido	34
IV.1.1.2 SGNH	37
IV.1.2 Caracterização da fase BiVO_4	45
IV.1.2.1 Densidade	45
IV.1.2.2 Comportamento Térmico	45
IV.1.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	49
IV.1.2.4 Espectroscopia UV-VIS com reflectância difusa	51
IV.1.3 Aspectos Estruturais	54
IV.1.3.1 Difratomia de Raios-X	54
IV.1.3.2 Espectroscopia Vibracional	59
IV.2 BiVO_4 incorporado com metais bivalentes	66
IV.2.1 Espectroscopia UV-VIS com reflectância difusa	86
IV.2.2 Espectroscopia Raman	93
IV.2.3 Obtenção das fases com $x > 1$	103
Bibliografia	108
Capítulo V- Propriedades de Cor	111
V.1 BiVO_4	112
V.2 BiVO_4 incorporado com metais bivalentes	113
V.2.1 Influência do precursor de carbonato	118
Bibliografia	121
Capítulo VI- Conclusões	123
Capítulo VII - Trabalhos Futuros	126
Apêndice - Princípios de Cor	128
Bibliografia	136
Curriculum Vitae	138

Lista de Figuras

- Figura 1-** Espécies de vanadatos formadas em solução aquosa em função do pH 5
- Figura 2-** Estrutura dos íons vanadatos no estado sólido: A) metavanadato anidro; B) metavanadato hidratado e C) íon $V_{10}O_{28}^{6-}$ 7
- Figura 3-** Diagrama de equilíbrio do sistema $Bi_2O_3-V_2O_5$ 8
- Figura 4-** Estrutura (a) tetragonal e (b) monoclinica do $BiVO_4$ 11
- Figura 5-** Formação da parede de domínio no cristal de $BiVO_4$ em função da temperatura: (a) 25°C; (b) 211°C; (c) 241,5°C; (d) 244,5°C; (e) 247°C e (f) 258,8°C 13
- Figura 6-** Processo sol-gel 17
- Figura 7-** Difractogramas de raios-X da mistura mecânica as temperaturas: (A) ambiente; (B) 100°C; (C) 200°C; (D) 300°C; (E) 400°C; (F) 500°C; (G) 600°C e (H) 650°C. 35
- Figura 8-** Espectros IV, na região de 1100 a 400 cm^{-1} , da mistura mecânica aquecida a: (A) 100°C; (B) 400°C; (C) 500°C; (D) 550°C; (E) 600°C; (F) 650°C; (G) 700°C; (H) 800°C e (I) 900°C. 38
- Figura 9-** Difractogramas de raios-X do gel aquecido as temperaturas: (A) ambiente; (B) 100°C; (C) 200°C; (D) 250°C; (E) 300°C; (F) 350°C e (G) 400°C 40
- Figura 10-** Difractogramas de raios-X das fases gel aquecidas: (A) 400°C; (B) 500°C e (C) 600°C 42

Figura 11-	Espectros de IV, na região de 1000 a 400 cm^{-1} , do gel aquecido: (A) ambiente; (B) 100°C; (C) 150°C; (D) 200° ; (E) 250°C; (F) 300°C; (G) 350°C e (H) 400°C	43
Figura 12-	Espectros de IV, na região de 1200 a 400 cm^{-1} , do gel aquecido: (A) 400°C; (B) 500°C e (C) 600°C	44
Figura 13-	Curva de CDE das fases:(A) V_2O_5 ; (B) Bi_2O_3 ; (C) mistura mecânica e (D) fase monoclinica	46
Figura 14-	Curvas de ATG das fases : (A) gel e (B) monoclinica (400°C)	47
Figura 15-	Curvas de CDE das fases: (A) gel e (B) monoclinica (400°C)	48
Figura 16-	Fotomicrografias da mistura mecânica dos óxidos, aquecida nas temperaturas: (A) ambiente (500x); (B) 600°C (1000x); (C) 650°C-fase monoclinica (1000x)	50
Figura 17-	Fotomicrografias do gel, obtido pelo método SGNH, tratado nas temperaturas: (A) ambiente (500x); (B) 300°C (500x) e (C) 400°C-fase monoclinica (350x)	52
Figura 18-	Espectros de reflectância difusa do composto BiVO_4 obtido pelo método dos óxidos e SGNH	53
Figura 19-	Difratogramas de raios-X, do composto BiVO_4 , sintetizado pelos métodos: (A) óxido e (B) SGNH	56
Figura 20-	Modos de simetria de vibração para uma espécie MX_4 com simetria T_d e suas atribuições para o caso do íon VO_4^{3-}	59
Figura 21-	Espectros Raman das fases: (A) gel; (B) BiVO_4 , via SGNH e (C) BiVO_4 , via óxidos	62

- Figura 22-** Difratoograma de raios-X das fases: (A) MgO; (B) mistura mecânica (MM) dos óxidos; (C) MM dos óxidos à 650°C; (D) MMI (BiVO₄+MgO) e (E) MMI à 650°C 67
- Figura 23-** Difratoograma de raios-X das fases BiVO₄.xMgO: (A) x=0,1; (B) x=0,2; (C) x=0,4; (D) x=0,6; (E) x=0,8 e (F) x=1,0 70
- Figura 24-** Difratoograma de raios-X das fases BiVO₄.xCaO: (A) x=0,1; (B) x=0,2; (C) x=0,4; (D) x=0,6; (E) x=0,8 e (F) x=1,0 71
- Figura 25-** Difratoograma de raios-X das fases BiVO₄.xCaO {CaCO₃}: (A) x=0,1; (B) x=0,2; (C) x=0,4; (D) x=0,6; (E) x=0,8 e (F) x=1,0 72
- Figura 26-** Difratoograma de raios-X das fases BiVO₄.xSrO {Sr(OH)₂}: (A) x=0,1; (B) x=0,2; (C) x=0,4; (D) x=0,6; (E) x=0,8 e (F) x=1,0 73
- Figura 27-** Difratoograma de raios-X das fases BiVO₄.xSrO {SrCO₃}: (A) x=0,1; (B) x=0,2; (C) x=0,4; (D) x=0,6; (E) x=0,8 e (F) x=1,0 74
- Figura 28-** Difratoograma de raios-X das fases BiVO₄.xBaO: (A) x=0,1; (B) x=0,2; (C) x=0,4; (D) x=0,6; (E) x=0,8 e (F) x=1,0 75
- Figura 29-** Curvas de densidade vs. número de moles {x} das fases incorporadas com metais alcalinos terrosos 78
- Figura 30-** Espectro IV, na região de 1000 a 400 cm⁻¹ das fases incorporadas com MgO: (A) x=0,1; (B) x=0,2; (C) x=0,4; (D) x=0,6; (E) x=0,8 e (F) x=1,0 81
- Figura 31-** Espectro IV, na região de 1000 a 400 cm⁻¹ das fases incorporadas com CaO (i) e CaCO₃ (ii): (A) x=0,1; (B) x=0,2; (C) x=0,4; (D) x=0,6; (E) x=0,8 e (F) x=1,0 82

- Figura 32-** Espectro IV, na região de 1000 a 400 cm^{-1} das fases incorporadas com $\text{Sr}(\text{OH})_2$ (i) e SrCO_3 (ii): (A) $x=0,1$; (B) $x=0,2$; (C) $x=0,4$; (D) $x=0,6$; (E) $x=0,8$ e (F) $x=1,0$ 84
- Figura 33-** Espectro IV, na região de 1000 a 400 cm^{-1} das fases incorporadas com BaO : (A) $x=0,1$; (B) $x=0,2$; (C) $x=0,4$; (D) $x=0,6$; (E) $x=0,8$ e (F) $x=1,0$ 85
- Figura 34-** Curvas de CDE das fases incorporadas com metais bivalentes: (A) 0,1MgO; (B) 1,0 MgO; (C) 0,1CaO; (D) 1,0CaO; (E) 0,1CaCO₃; (F) 1,0CaCO₃; (G) 0,1SrCO₃; (H)1,0SrCO₃; (I) 0,1BaO; (J)1,0BaO; (K) 0,1 Sr(OH)₂ e (L) 1,0 Sr(OH)₂ 87
- Figura 35-** Espectro de reflectância difusa das fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{MgO}$, onde: (A) $x=0$; (B) $x=0,1$; (C) $x=0,2$; (D) $x=0,4$; (E) $x=0,6$; (F) $x=0,8$ e (G) $x=1,0$ 88
- Figura 36-** Espectro de reflectância difusa das fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{CaO}$ (i) e $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{CaO} \{ \text{CaCO}_3 \}$ (ii), onde: (A) $x=0$; (B) $x=0,1$; (C) $x=0,2$; (D) $x=0,4$; (E) $x=0,6$; (F) $x=0,8$ e (G) $x=1,0$ 89
- Figura 37-** Espectro de reflectância difusa das fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{SrO} \{ \text{Sr}(\text{OH})_2 \}$ (i) e $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{SrO} \{ \text{SrCO}_3 \}$ (ii), onde: (A) $x=0$; (B) $x=0,1$; (C) $x=0,2$; (D) $x=0,4$; (E) $x=0,6$; (F) $x=0,8$ e (G) $x=1,0$ 91
- Figura 38-** Espectro de reflectância difusa das fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{BaO}$, onde: (A) $x=0$; (B) $x=0,1$; (C) $x=0,2$; (D) $x=0,4$; (E) $x=0,6$; (F) $x=0,8$ e (G) $x=1,0$ 92
- Figura 39-** Espectro Raman, na região de 1000 a 20 cm^{-1} , das fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{MgO}$, onde: (A) $x=0,1$ e (B) $x=1,0$ 96
- Figura 40-** Espectro Raman, na região de 1000 a 20 cm^{-1} , das fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{CaO}$ (i) e $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{CaO} \{ \text{CaCO}_3 \}$ (ii), onde: (A) $x=0,1$ e (B) $x=1,0$ 97

- Figura 41-** Espectro Raman, na região de 1000 a 20 cm^{-1} , das fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{SrO} \{\text{Sr}(\text{OH})_2\}$ (i) e $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{SrO} \{\text{SrCO}_3\}$ (ii), onde: (A) $x=0,1$ e (B) $x=1,0$ 99
- Figura 42-** Espectro Raman, na região de 1000 a 20 cm^{-1} , das fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{BaO}$, onde: (A) $x=0,1$; (B) $x=0,6$; (C) $x=0,8$ e (D) $x=1,0$ 101
- Figura 43-** Difractometria de raios-X, das fases $\text{BiVO}_4/x\text{CaO}$, com x : (A) 1; (B) 2; (C) 4; (D) 10 e (E) 12 104
- Figura 44-** Difractometria de raios-X, das fases $\text{BiVO}_4/x\text{BaO}$, com x : (A) 1; (B) 1,5; (C) 2 e (D) 3 105
- Figura 45-** Espectros infravermelho das fases: (A) $\text{BiVO}_4/12\text{CaO}$ e (B) $\text{BiVO}_4/3\text{BaO}$ 107
- Figura 46-** Diagrama de cromaticidade das fases do BiVO_4 incorporadas com metais bivalentes usando precursores óxidos e hidróxidos 116
- Figura 47-** Diagrama de cromaticidade das fases do BiVO_4 incorporadas com metais bivalentes usando carbonato como precursores 119

Lista de Tabelas

Tabela 1-	Estados de oxidação e esteoquímicas de compostos de vanádio	3
Tabela 2-	Distâncias interplanares e indexação do difratograma do material BiVO_4 , obtido via óxido e SGNH	58
Tabela 3-	Correlação entre os grupos pontuais T_d , C_{3v} e C_{2v} e atividade vibracional	61
Tabela 4-	Número de onda (cm^{-1}), intensidades e atribuição tentativa das bandas observadas nos espectros Raman do BiVO_4	63
Tabela 5-	Estimativa do comprimento de ligação (Å), ordem de ligação (v.u.) e valência calculadas ($\sum_i s_i$), através das bandas de ν V-O do espectro Raman	65
Tabela 6-	Análise por EFRX das fases incorporadas com metais alcalinos terrosos	69
Tabela 7-	Número de onda (cm^{-1}) do mínimo de absorção dos grupos VO_4^{3-} , das fases incorporadas com metais (II) ($\text{BiVO}_4 \cdot x\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ {Precursor})	80
Tabela 8-	Frequências observadas (cm^{-1}) no espectro Raman dos compostos estudados ($\text{BiVO}_4 \cdot x\text{M}^{\text{II}}\text{O}$) e suas atribuições tentativas (AT)	94
Tabela 9-	Frequências de $\nu_{\text{V-O}}$ observadas, comprimento de ligação (R), ordem de ligação (s), estado de valência (EV) do cátion V ($\sum_i s_i$) (erro < 5%) e número de coordenação estimado do cátion V (NC)	95

Tabela 10-	Parâmetros e diferenças de cor do material BiVO_4 , sintetizado por diferentes métodos, no sistema CIE	113
Tabela 11-	Parâmetros de cor do material BiVO_4 , modificado com metais bivalentes ($\text{BiVO}_4 \cdot x\text{M}^{\text{II}}\text{O}$, precursores: óxidos e hidróxidos)	115
Tabela 12-	Parâmetros de cor das fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{CaO}$ e $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{SrO}$, sintetizadas com precursor carbonato	120

CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO

Materiais inorgânicos são diversificados e possuem importantes e numerosas aplicações na tecnologia moderna, aplicações estas que podem ser categorizadas de acordo com a estrutura, composição e propriedades. Dentre as últimas podemos destacar as elétricas, ópticas, térmicas, químicas, magnéticas e até mesmo biológicas.

O controle da produção, estrutura e composição destes materiais torna-se extremamente importante para o *design* de novos materiais, visando modernas aplicações.

Vários pontos de interesse convergem, por conseguinte, para o estudo de materiais inorgânicos potenciais, cobrindo aspectos não só acadêmicos como tecnológicos. É dentro desta perspectiva que colocamos os compostos de vanádio e, em especial, os vanadatos de bismuto.

Detalharemos, na sequência, o assunto, objeto desta Tese, com o intuito de propiciar uma visão mais abrangente do tema proposto.

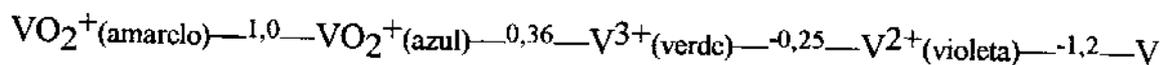
I.1 COMPOSTOS DE VANÁDIO

O vanádio, pertencente ao grupo VA, possui uma química significativamente diferente dos outros elementos de seu grupo, dado formar compostos com estado de oxidação variando de +5 a -1, com estereoquímicas diversas, como mostra a Tabela 1 [1].

Tabela 1- Estados de oxidação e estereoquímicas de compostos de vanádio [1].

estados de oxidação	nº de coordenação	estereoquímica	exemplos
-1	6	octaedro	$V(CO)_6^-$, $[Vbipy_3]^-$
0	6	octaedro	$V(CO)_6$, $Vbipy_3$
+1	6	octaedro	$[Vbipy_3]^+$
	7	?	$Ph_3PAuV(CO)_6$
+2	6	octaedro	VCl_2 , $V(H_2O)_6^{2+}$
	6	trigonal prismático	$V[S_2C_2(C_6H_5)_2]_3$
+3	6	octaedro	VF_3 , $[V(C_2O_4)_3]^{3-}$
	5	trigonal bipiramidal	$VCl_3 \cdot 2NMe_3$
	4	tetraedro	VCl_4^- , VBr_4^-
+4	8	dodecaedro	$VCl_4 \cdot 2diarsina$
	7	4:3 coordenação	$VCl_4 \cdot triarsina$
	6	octaedro	VCl_6^{2-} , VO_2
	5	tetragonal piramidal	$VO(acac)_2$, $[VO(NCS)_4]^{2-}$
	4	tetraedro	VCl_4 , $V(OSiPh_3)_4$
+5	8	dodecaedro	$V(O_2)_4^{3-}$
	6	octaedro	VF_6^-
	5	trigonal piramidal	VF_5
	4	tetraedro	$VOCl_3$, VO_4^{3-}

O diagrama do potencial de redução, apresentado a seguir, fornece um sumário conciso da complexa química do vanádio em solução, e aponta para a rica variedade de cor de seus complexos [1].



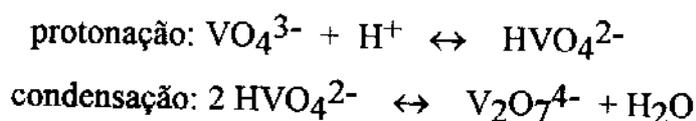
O raio iônico do vanádio decresce com o aumento do estado de oxidação, ou seja, 0,82, 0,69, 0,63 e 0,59 Å para os V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} e V^{5+} , respectivamente [1].

Os compostos de vanádio mais estáveis possuem estado de oxidação +5 e +4, sendo que a química do vanádio IV é dominada pela espécie VO_2^+ , denominada íon vanadilo [2]. As espécies catiônicas que se formam com vanádio V são VO_3^+ e VO_2^+ . Tais espécies têm em comum a presença de ligações V-O curtas, com frequência de estiramento no infravermelho acima de 850 cm^{-1} [1-2].

Contudo, os compostos mais importantes deste elemento são os oxoânions de vanádio V, dadas suas várias aplicações industriais [1-2], sendo comumente denominados vanadatos.

1.1.1 Vanadatos

A química destes compostos em solução envolve espécies apreciavelmente complexas, devidas a uma série de reações de hidrólise-polimerização, nas quais vários equilíbrios encontram-se envolvidos, podendo ser divididas em duas categorias: [2]



As espécies de vanadatos, estáveis em solução, são apresentadas na Figura 1, como função da concentração total de vanádio e do pH. As espécies

encontradas são VO_4^{3-} (ortovanadatos, incolor, $\text{pH} > 12,6$); $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ (pirovanadato, incolor, $\text{pH} 9,6-12,6$); VO_3^- (metavanadato, incolor, $\text{pH} 6,5-9,6$); polivanadatos (laranja, $\text{pH} 2,0-6,5$) e VO_2^+ (dioxovanadatos, amarelo, $\text{pH} < 0,8$) [2].

A natureza de algumas espécies formadas pela polimerização do H_2VO_4^- e, ainda, aquelas, na região ácida, apresentam controvérsias quanto às suas formulações [2].

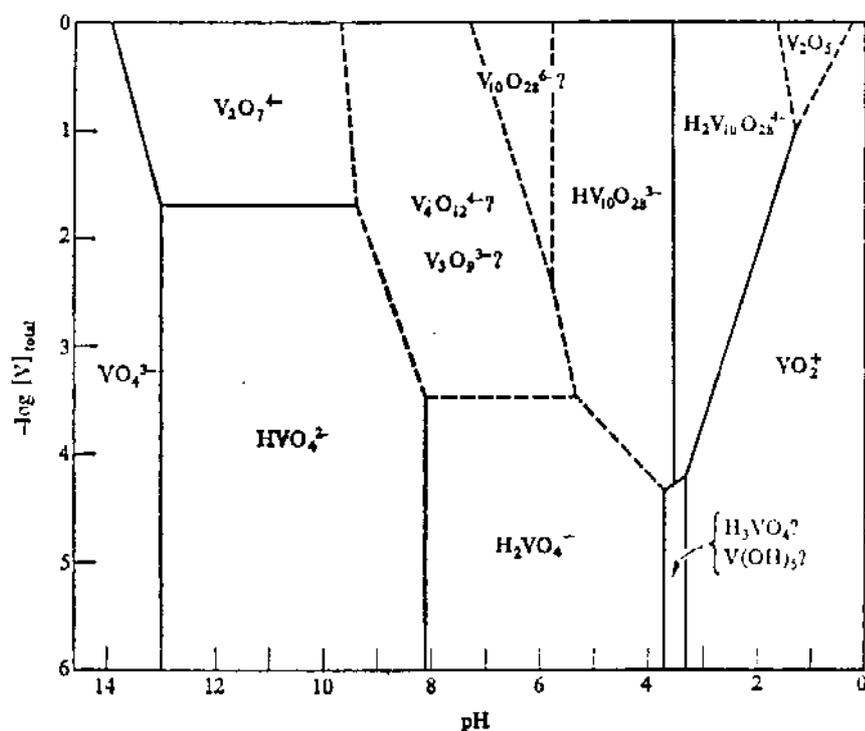


Figura 1- Espécies de vanadatos, formadas em solução aquosa, em função do pH [2].

Os vanadatos sólidos possuem o íon V^{5+} , no qual a razão carga/raio permite a formação de compostos com coordenação preferencialmente tetraédrica com o oxigênio, sendo a octaédrica pouco favorecida [2].

Os íons ortovanadatos são, essencialmente tetraédricos, embora algumas distorções possam ocorrer, como no caso dos compostos Na_3VO_4 que apresenta três ligações V-O, de 1,696 Å, e uma de 1,677 Å [3], e do $\alpha-Zn_3(VO_4)_2$, com duas ligações V-O, de 1,675 Å, uma de 1,731 Å e outra de 1,793 Å [4].

O íon pirovanadato é isoestrutural com o íon $P_2O_7^{4-}$, de modo que sua estrutura no estado sólido consiste de dois tetraedros VO_4 compartilhando uma extremidade, ocorrendo portanto a presença de ligações V-O-V, como no $Cd_2V_2O_7$ [5] e $\alpha-Zn_2V_2O_7$ [6].

A estrutura dos metavanadatos anidros consistem de cadeias de poliedros V-O, ligados pelas extremidades e bordas, com dois oxigênios terminais (1,66 Å) e dois em ponte (1,81 Å), Figura 2A, como nos compostos $\alpha-NaVO_3$ [7] e NH_4VO_3 [8]. Contudo, em metavanadatos hidratados ($KVO_3 \cdot H_2O$), os átomos de vanádio são pentacoordenados, possuindo dois oxigênios terminais com ligações V-O de 1,65 e 1,67 Å, e três em ponte, com duas ligações V-O de 1,93 e uma de 1,97 Å, arranjados em torno do átomo de vanádio, numa bipirâmide trigonal, Figura 2B [1-2].

A estrutura mais interessante dos vanadatos é revelada pelo íon $V_{10}O_{28}^{6-}$, devido a possibilidade da mesma existir em solução e no estado sólido. Dois compostos foram estruturalmente investigados, o $Na_6V_{10}O_{28} \cdot 18H_2O$ [9] e $Ca_3V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$ [10]. Os estudos mostraram que o ânion consiste de uma discreta unidade de dez octaedros VO_6 , altamente distorcidos, com tamanhos de ligação V-O variando de 1,61 a 2,28 Å. O ânion complexo possui simetria D_2 e sua estrutura pode ser observada na Figura 2C [2].

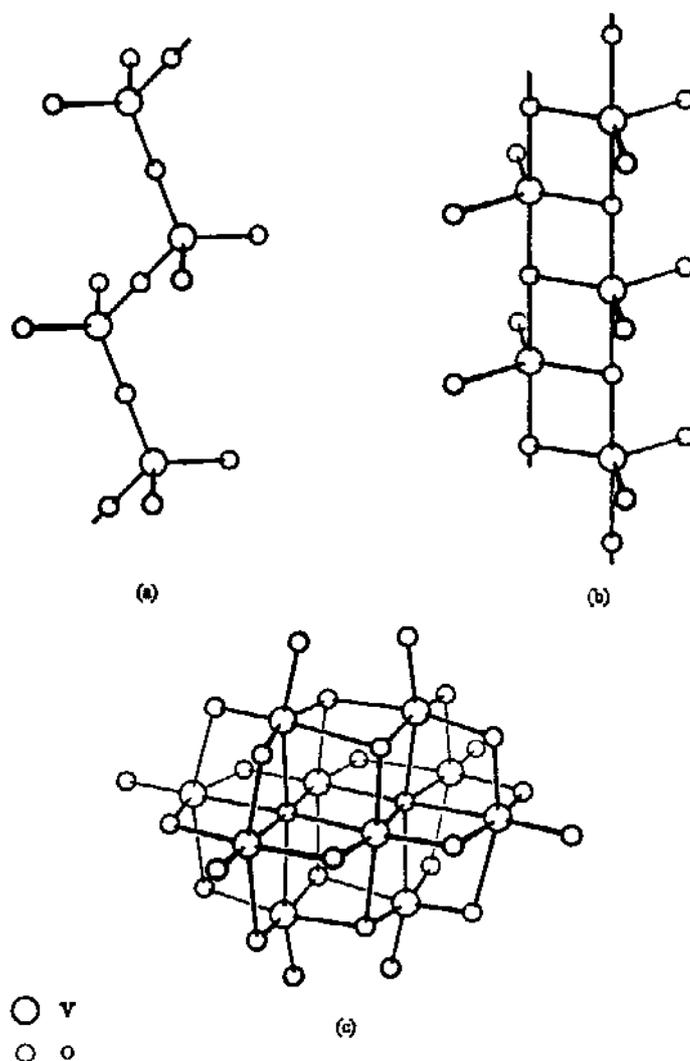


Figura 2- Estrutura dos íons vanadatos, no estado sólido: (a) metavanadato anidro; (b) metavanadato hidratado e (c) íon $V_{10}O_{28}^{6-}$ [2].

As propriedades catalíticas de oxoânions do grupo V e VI com vários outros elementos, têm sido bastante estudadas [11-12]. Além deste fato, óxidos de bismuto e vanádio são comumente empregados, sozinhos ou misturados, como catalisadores, em reações de oxidação de olefinas [11].

Por esta razão, o estudo de vanadatos de bismuto, ou melhor: do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, encontra-se cercado de grande interesse.

1.1.2 Sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$

O diagrama de equilíbrio deste sistema tem sido estudado nas razões de 12,5-100 mol % de V_2O_5 [13-14], e encontra-se na Figura 3.

No diagrama apresentado, sete compostos são relatados: i) $\text{Bi}_2\text{V}_8\text{O}_{23}$ figurando entre 450 e 514°C; ii) BiVO_4 (razão 1:1) e $\text{Bi}_5\text{VO}_{10}$ com fusão coincidentes em aproximadamente 940°C; iii) $\text{Bi}_6\text{V}_4\text{O}_{19}$, $\text{Bi}_7\text{V}_3\text{O}_{18}$, $\text{Bi}_{14}\text{V}_4\text{O}_3$ e $\text{Bi}_{14}\text{V}_2\text{O}_{26}$ sem fusões coincidentes, sendo que três transformações polimórficas do $\text{Bi}_6\text{V}_4\text{O}_{19}$ são observadas entre 460 e 558°C, $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \delta$ [14].

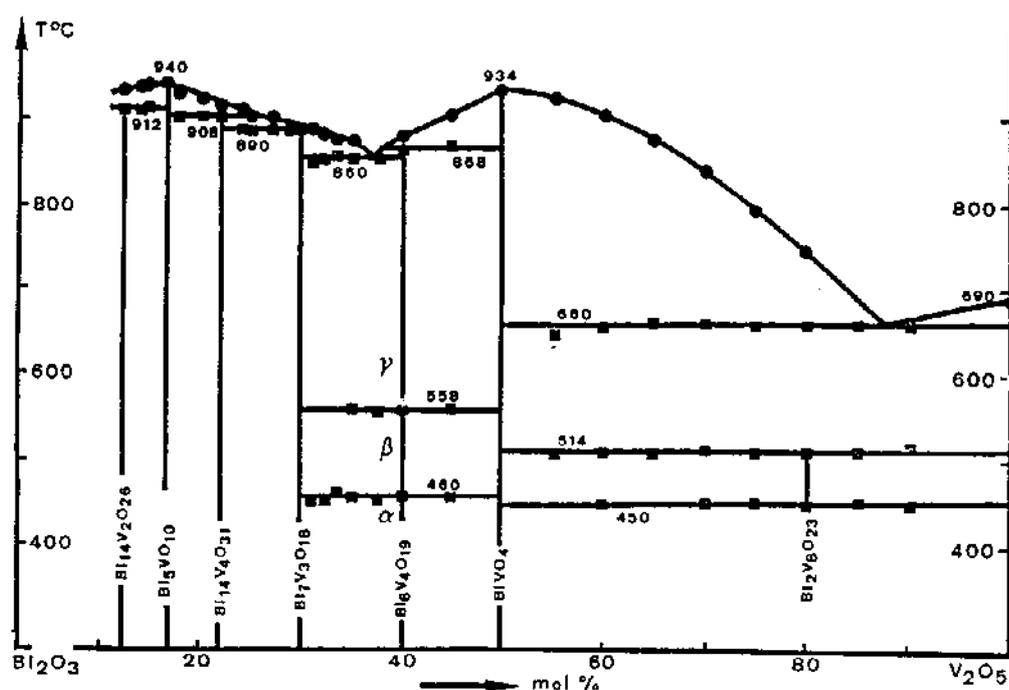


Figura 3- Diagrama de equilíbrio do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ [14].

Binovskov and Fotiev [13] publicaram um diagrama muito próximo do anteriormente apresentado, contudo algumas diferenças existem entre o número de compostos e suas fórmulas. São mostrados mais quatro compostos: i) duas formas do BiVO_4 , entre 255 e 947°C, $\alpha \leftrightarrow \beta \rightarrow$ líquido; ii) três formas de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (2:1), entre 440, 555 e 880°C, $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \delta \rightarrow$ líquido + $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$; iii) $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ (4:1), com fusão em 920°C e, iv) $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$ (6:1), com fusão coincidente em 940°C.

O diagrama de equilíbrio do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, na faixa de 0-12,5 mol % de V_2O_5 , tem sido pouco estudado devido a possibilidade de não termos mais um sistema binário uma vez que ocorre liberação de oxigênio durante reações de redução [13-14].

O estudo desta faixa tem sido realizado por Zhou [16,17] como um sistema ternário, nas razões que vão de 60:1 a 4:1. Observou-se, neste caso, a existência de uma estrutura cúbica de corpo centrado, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, entre as razões de 60:1 a 12:1. De 12:1 a 9:1 tem-se a estrutura $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, conjuntamente com uma estrutura tipo fluorita, de face centrada, denominada Tipo I. Nas razões 8:1 a 7:1 tem-se a formação da fase Tipo I. Quando sintetizam-se fases nas razões de 6:1 a 4:1, uma estrutura triclinica, contendo unidades básicas da estrutura pirocloro e fluorita, ocorre, sendo esta denominada Tipo II, portanto, estruturas distorcidas da fluorita.

Entre os vanadatos de bismuto, encontram-se duas fases particularmente interessantes, devido a suas propriedades especiais; i) a fase $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, que é um condutor aniônico, sendo o primeiro composto de uma família recentemente denominada BIMEVOX [18-19]. Sua condutividade está sendo atribuída à mobilidade de alguns íons oxigênio na estrutura perovskita [15] e, ii) a BiVO_4 , que apresenta propriedades ópticas, elétricas e ferroelásticas, e que detalharemos melhor, a seguir.

1.2 VANADATO DE BISMUTO - BiVO_4

O BiVO_4 é um material ferróico, com natureza ferroelástica, que caracteriza-se pela histerese *stress-strain* na qual há uma reorientação de domínios, pela aplicação de uma tensão externa [20]. Foi primeiramente descrito por Dudnik et al [21].

Este material foi sintetizado em 1963, por Roth e Waring [22], e apresenta três polimorfos estáveis. Uma fase de alta temperatura, possuindo cela unitária tetragonal ($I4_1/a$ ou C_{4h}) com parâmetros $a = b = 5,1507 \text{ \AA}$, $c = 11,730 \text{ \AA}$ e $\delta = 90^\circ$, enquanto a fase de baixa temperatura é monoclinica (I_2/b ou C_{2h}), com parâmetros $a = 5,1956 \text{ \AA}$, $b = 11,7045 \text{ \AA}$, $c = 5,0935 \text{ \AA}$ e $\delta = 90,383^\circ$, e tem sido descrita como uma distorção da estrutura tetragonal da scheelita (CaWO_4). A terceira fase ocorre na natureza, como o mineral pucherita, o qual possui estrutura cristalina ortorrômbica ($Pnca$) com parâmetros $a = 5,332 \text{ \AA}$, $b = 5,060 \text{ \AA}$, $c = 12,02 \text{ \AA}$ e $Z = 4$ [23].

Como vários niobatos e tantalatos de terras raras [24], o BiVO_4 apresenta uma transição de fase ferroelástica, de segunda ordem, em 255°C , Figura 4. As estruturas paraelásticas e ferroelásticas são isoestruturais, com a scheelita e a fergusonita, respectivamente, exibindo interessante fenômeno termocrômico [25].

A direção dos deslocamentos atômicos durante a transição de fase, indicada pelas setas, é mostrada na Figura 4. A estrutura lamelar da fase ferroelástica, perpendicular ao longo do eixo b , é devida ao deslocamento dos cátions Bi^{3+} e V^{5+} ao longo deste mesmo eixo. Este deslocamento distorce o tetraedro de V-O , aumentando a separação do oxigênio de uma extremidade e diminui esta ao longo da extremidade oposta [26].

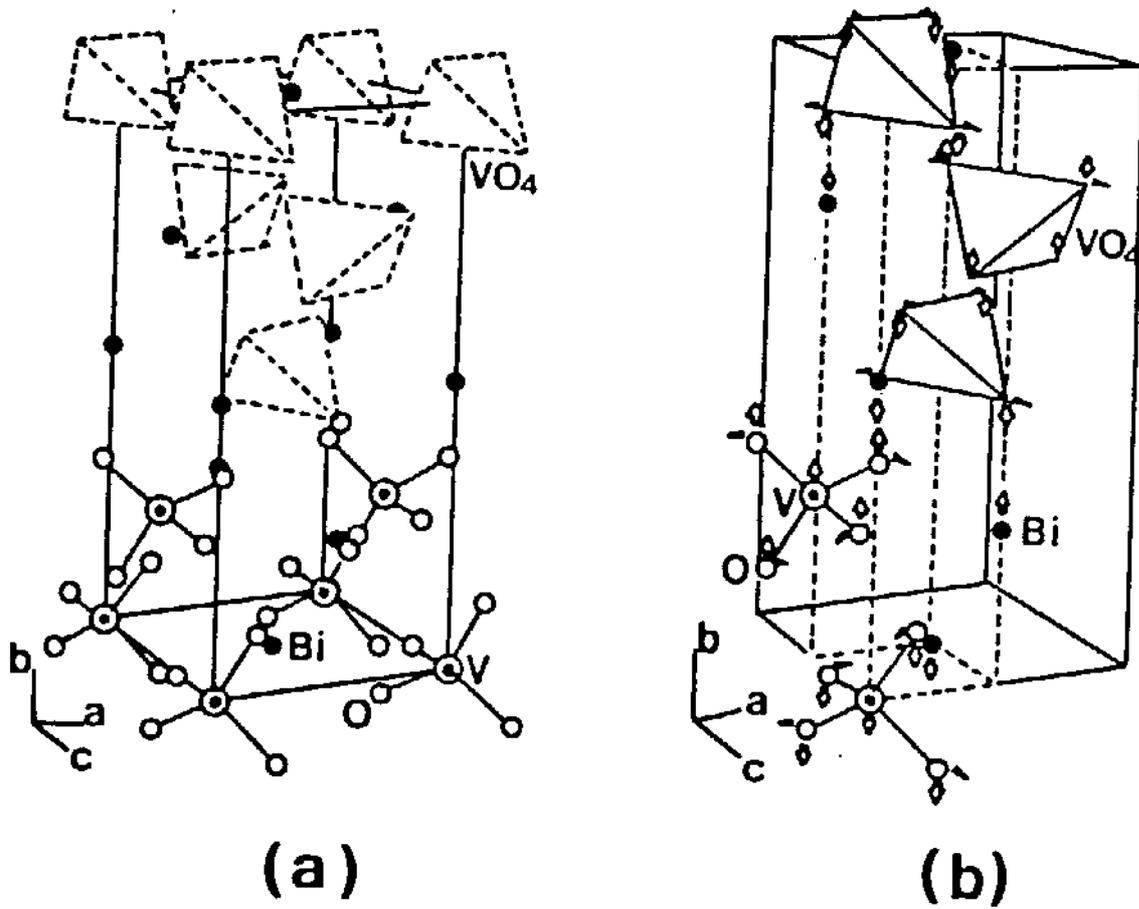


Figura 4- Estrutura (a) tetragonal e (b) monoclinica do BiVO_4 [26].

No cristal ferroelástico, domínios ocorrem necessariamente como consequência da redução de simetria entre as fases paraelástica e ferroelástica. A parede de domínio é a fronteira entre os dois estados orientados [26-27]. Estes dois grupos de domínios estão orientados a aproximadamente 90° , sendo sua configuração dada pelos índices (102) e (201) [27]. A formação da parede de domínio, no BiVO_4 , é mostrada na Figura 5.

O material é centrosimétrico em ambas as fases, consideram-no, portanto, como sendo um ferroelástico puro. Na terminologia de Aizu, esta transição de fase é classificada como $4/mF2/m$ [25, 28-29], e causa uma grande mudança no índice de refração de material, ou seja, $n_1 = 2,971$, $n_2 = 2,842$ e $n_3 = 2,555$, indicando que o cristal é opticamente negativo [30].

Monocristais de BiVO_4 podem ser obtidos pelo método Czochralski [26, 31] e, quando submetidos a aquecimento, manifestam uma mudança de cor extraordinária que pode ser observada. Na temperatura do nitrogênio líquido o cristal apresenta coloração amarelo-pálida. À temperatura ambiente torna-se laranja, sendo que a 250°C passa a vermelho escuro. A cor purpura revela-se aos 500°C , enquanto que a 600°C o material vem a ser quase preto. Trata-se de um processo completamente reversível, causado pela variação na banda proibida do material [26,28,31].

Assim, estamos frente a um material não-usual, que apresenta inúmeras propriedades: termocromismo, variação considerável no índice de refração, birefringência, etc. Trata-se, portanto, de um material promissor para várias aplicações, dentre elas: materiais resistente a fraturas [20], sensores de temperatura [23] e hidrogênio [34], fotocondutores (fase tetragonal) [24], moduladores acústico-óptico [32], catalisadores [33], piro-ópticos [35] e pigmentos [36], etc.

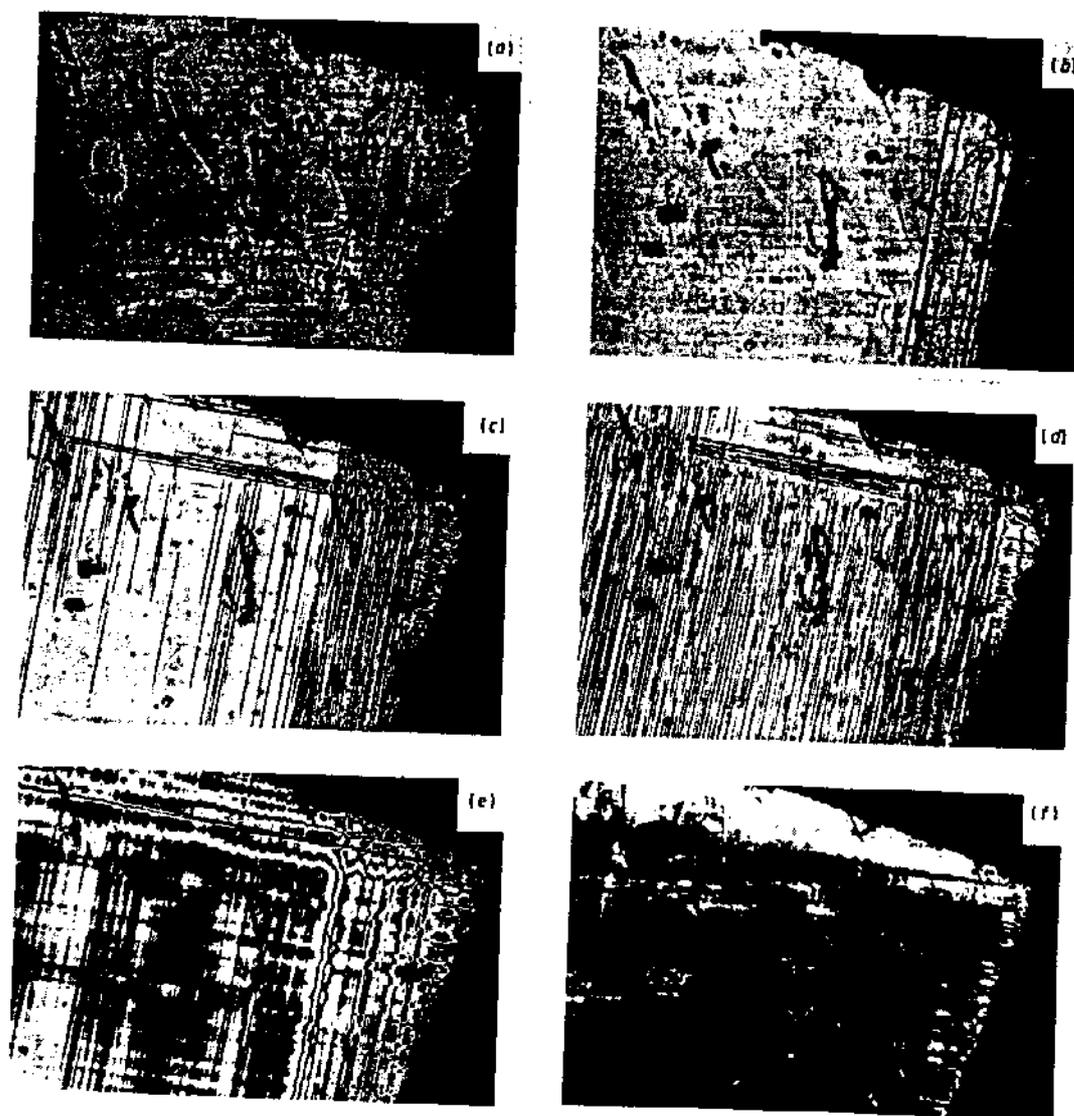


Figura 5- Formação da parede de domínio, no cristal de BiVO_4 , em função da temperatura: (a) 25°C ; (b) 211°C ; (c) $241,5^\circ\text{C}$; (d) $244,5^\circ\text{C}$; (e) 247°C e (f) $258,8^\circ\text{C}$ [27].

Esta última aplicação vem atraindo grande atenção a partir da década de 80, por representar este material uma nova classe de pigmentos inorgânicos amarelos, com interessantes propriedades colorísticas e, ponto a ser sobre modo salientado: de baixa toxicidade [37].

Este pigmento é usado na manufatura de tintas com fins automobilísticos, artísticos, para coatings em peças metálicas e plásticas e, misturado a outros pigmentos, para produzir cores na região do laranja e vermelho [37].

I.3 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE SÓLIDOS

Sólidos inorgânicos em variedade considerável têm sido preparados nos últimos anos pelo emprego de extensa série de condições especiais, usadas na obtenção de materiais com propriedades peculiares e que possuam alto valor tecnológico [38]. Apresentaremos, a seguir, dois destes métodos: reações sólido-sólido e sol-gel.

I.3.1 Reações Sólido-sólido

Este tipo de reação é largamente empregada como método de síntese no estado sólido, consistindo na preparação de uma mistura fisicamente íntima de sólidos apropriados e aquecida a uma temperatura suficientemente alta para causar reação e, conseqüentemente, formação de uma nova fase [38].

Podemos dividir as reações sólido-sólido em duas categorias: reações de adição, como por exemplo, $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ e, ii) reações de troca, exemplo, $\text{ZnS} + \text{CdO} \rightarrow \text{CdS} + \text{ZnO}$ [39].

Estas reações diferem daquelas onde o meio reacional é um fluido homogêneo, em um aspecto fundamental: dependem do arranjo dos constituintes

químicos do cristal. O fato que os constituintes são fixados em posições específicas no cristal, introduz, uma nova dimensão na reatividade dos sólidos, não presente em outros estados da matéria. Em outras palavras, a reatividade química é determinada pela estrutura do cristal e a estrutura de defeitos do sólido [39].

Reações no estado sólido são complexas, sendo que diferentes caminhos de reação podem ter lugar, dentre eles: i) nucleação de uma nova fase; ii) reação química em escala atômica; iii) adsorção de espécies gasosas na superfície do sólido e, o mais importante, iv) difusão através do sólido [39-40]. Entende-se por mecanismo de difusão o transporte local da massa pela ação de um gradiente de potencial químico, como no caso de difusão de íons [41].

A difusão dos reagentes, através das camadas do produto, depende da temperatura, da atmosfera ambiente, da estrutura de defeitos dos mesmos, do contato dos grãos, da presença de impurezas, e da eficiência do contato entre as fases (morfologia) [40]. Não é, portanto, difícil depreender-se que este tipo de reação sofre forte influência da área superficial requerendo, assim, grandes distâncias difusionais (cerca de 10^5Å) para que as espécies reajam. Considere-se, no entanto, que estas distâncias podem ser minimizadas através da redução do tamanho das partículas dos reagentes [38-41].

A formação do produto tende a reduzir a área de contato entre os reagentes e a taxa de reação, de modo que sua extensão é influenciada pela área de contato interfacial e a facilidade da difusão através das camadas do produto [39-41].

Usualmente, a moagem contínua entre os ciclos de aquecimento facilita a reatividade entre as fases sólidas. Não apenas a área superficial da mistura reacional é mantida, mas também uma superfície nova dos reagentes que estão sempre em contato [39-41].

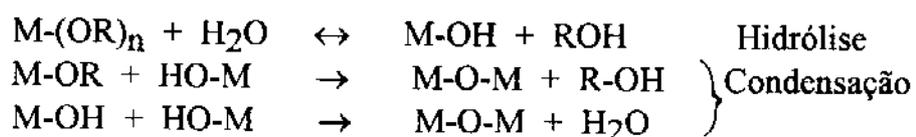
No processo de reação no estado sólido para que a cristalização proceda, o cristal final deve possuir energia livre de formação do produto mais baixa que o reagentes, portanto, em geral, estas reações são exotérmicas [39-41]. O processo de formação de um cristal envolve dois caminhos: i) formação de novos núcleos e ii) crescimento destes para obtenção de partículas de tamanho apreciável [39-41].

1.3.2 Método Sol-Gel

A característica mais óbvia da reação que se verifica por este método: transição de um líquido (solução ou colóide) para um sólido (gel di- ou multifásico) confere o nome ao fenômeno: processo sol-gel [42]. Tal processo baseia-se na síntese de redes inorgânicas por reação química em solução, à baixa temperatura (<100°C), formando um produto amorfo que será posteriormente processado (Figura 6). As características do produto formado é que permitem a obtenção de materiais com propriedades especiais [42-43].

Existem dois tipos importantes de processos sol-gel: método alcóxido e método "coloidal" [43].

O método alcóxido baseia-se na química destes precursores, ou seja, no controle da hidrólise e condensação por meios químicos. A reação pode ser representada, esquematicamente, como mostrado abaixo [42-43].



Sendo a reação muito complexa em razão do grande número de variáveis e, frente à dificuldade de se obter alcóxidos de alguns metais, outros

compostos têm sido utilizados como precursores em sistemas multicomponentes [42-43]. Os precursores mais usados, não-alcóxidos, são sais inorgânicos (nitratos, cloretos, etc.) ou sais orgânicos como acetilacetatos e acetatos [42-43].

O uso de tais precursores envolve uma química específica a coloidal, na qual o fenômeno de cargas superficiais e espécies adsorvidas na superfície das partículas torna-se fundamental. Além disso, introduz-se vários problemas, como a remoção do ânion do sistema, a formação de agregados, etc [42-43]. Em geral, as propriedades físicas, químicas, estruturais e microestruturais do produto final sintetizado com estes tipos de precursores, podem ser substancialmente diferentes das do método alcóxido [42-43].

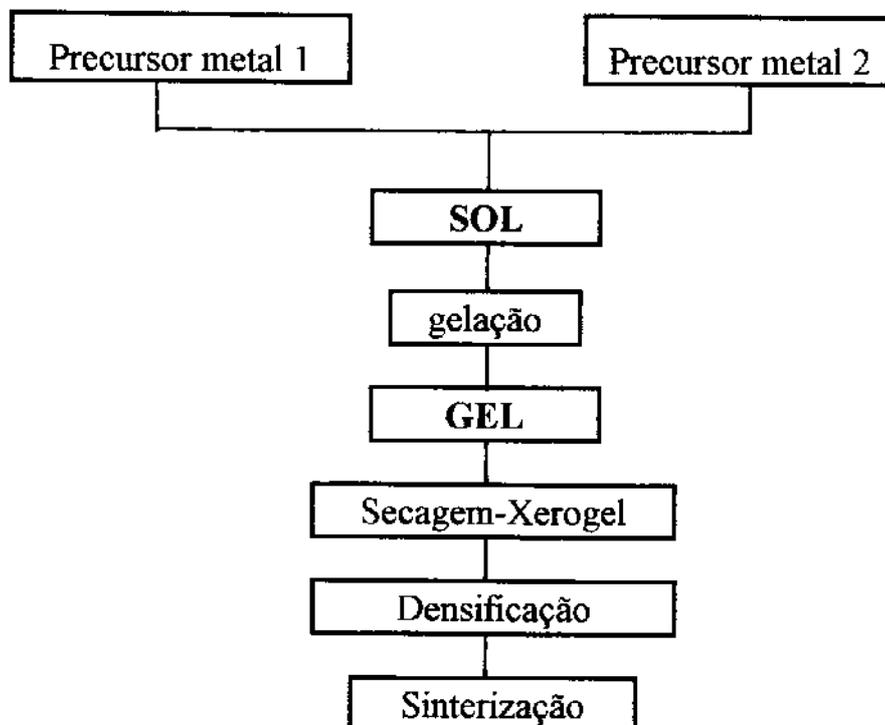


Figura 6- Processo sol-gel[42-43,46].

O uso deste tipo de precursor, na qual não há reações de hidrólise, tem sido recentemente denominado processo sol-gel não-hidrolítico [44-45].

As vantagens potenciais do processo sol-gel, em relação aos métodos convencionais de síntese de materiais inorgânicos, podem ser, assim, resumidas: i) precursores mais puros; ii) distribuição homogênea de precursores; iii) uso da química para controlar as reações; iv) síntese de pós reativos com tamanho e distribuição de partículas controlados; v) formação de pré-cadeias em solução; vi) densificação do sólido inorgânico; vii) obtenção de materiais inorgânicos em temperaturas mais baixas; entre outras [42-43,46].

Após o fenômeno de gelação, o gel sofre secagem, ocorrendo uma grande concentração volumétrica, num mecanismo considerado complexo. Neste ponto, a maior parte do gel contém substancial quantidade de poros finos. A conversão de sólido não-cristalino poroso em sólido cristalino necessita de aquecimento adicional. A densificação do gel derivado do sólido amorfo freqüentemente é acompanhada por processo de cristalização [42-43, 46].

Pretendeu-se, neste Capítulo, ressaltar os aspectos mais importantes que contribuíram para o entendimento dos vanadatos de bismuto, sobretudo no que diz respeito à fase BiVO_4 e, também, relatar alguns aspectos relacionados ao estudo de Química de Sólidos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. J. H. Clark; *The Chemistry of Titanium and Vanadium*, Elsevier Publishing Company, New York, 1968
- [2] R. J. H. Clark; *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, London, 1973, capítulo 34
- [3] E. Tillmanns, W. H. Bauer; *Acta Cryst.*, **B27**, 2124 (1971)
- [4] R. Gopal and C. Calvo, *Can. J. Chem.*, **49**, 3056 (1971)
- [5] P. K. L. Au and C. Calvo, *Can. J. Chem.*, **45**, 2297 (1967)
- [6] R. Gopal and C. Calvo, *Can. J. Chem.*, **51**, 1004 (1973)
- [7] H. T. Evans Jr., *Z. Kristallogr.*, **114**, 257 (1960)
- [8] F. Maruno, M. Isobe and S. Iwai, *Acta Cryst.*, **B30**, 1628 (1974)
- [9] A. Durif, M. T. Averbuch-Pouchot and J. C. Guitel, *Acta Cryst.*, **B36**, 680 (1980)
- [10] A. G. Swallow, F. R. Ahmed, W. H. Barnes, *Acta Cryst.*, **B21**, 397 (1966)
- [11] G. W. Keulk, *J. Catal.*, **19**, 232 (1970)
- [12] A. W. Sleight, K. Aykan and D. B. Rogers, *J. Solid State Chem.*, **13**, 231 (1975)
- [13] Ya. N. Blinovskov and A. A. Fotiev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **32**, 145 (1987)
- [14] M. Touboul and C. Vachon, *Thermochimica Acta*, **133**, 61 (1988)
- [15] A. A. Bush and Yu. N. Venetsev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **31**, 769 (1986)
- [16] W. Zhou, *J. Solid State Chem.*, **76**, 290 (1988)
- [17] W. Zhou, *J. Solid State Chem.*, **87**, 44 (1990)
- [18] M. Anne, M. Bacmann, E. Pernot, F. Abraham, G. Mairesse and P. Strobel, *Physica B*, **180-181**, 621 (1992)
- [19] C. K. Lee, M. P. Tan and A. R. West, *J. Mater. Chem.*, **4**, 525 (1994)
- [20] T. L. Baker, K. T. Faber and D. W. Readey, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1619 (1991)

- [21] E. F. Dudinik, V. V. Gene, S. V. Akimov and A. Y. Kreicherek, *Sov. Phys. Solid State*, **16**, 1767 (1975)
- [22] R. S. Roth and J. L. Waring, *Am. Miner.*, **48**, 1348 (1963)
- [23] T. Takano, Y. Kobayashi, K. Yano, Y. Inoue and S. Harada, *The Bulletin of the Bismuth Institute*, **54**, 1 (1988)
- [24] V. K. Wadhawan, *Phase Transition*, **3**, 3 (1982)
- [25] W. I. F. David, *J. Phys.:Solid State Phys.*, **16**, 5093 (1983)
- [26] A. W. Sleight, H-Y. Chen, A. Ferratti and D. E. Cox, *Mat. Res. Bull.*, **14**, 1571 (1979)
- [27] W. I. F. David and I. G. Wood, *J. Phys.:Solid State Phys.*, **16**, 5149 (1983)
- [28] W. I. F. David and I. G. Wood, *J. Phys.:Solid State Phys.*, **16**, 5127 (1983)
- [29] K. Aizu, *J. Phys. Soc. Japan*, **28**, 706 (1970)
- [30] L. P. Avahyants, D. F. Kiselev and A. V. Chervyakov, *Sov. Phys. Solid State*, **25**, 1603 (1983)
- [31] E. Y. Moon, S. H. Choh, Y. H. Park, H. Y. Yeom and M. S. Jang, *J. Phys. C:Solid State Phys.*, **20** 1867 (1987)
- [32] W. I. F. David, A. M. Glazer and A. W. Hewat, *Phase Transition*, **1**, 155 (1979)
- [33] W. Ueda, K. Asakawa, C-L.Chen, Y. Moro-Oka and T. Ikawa, *J. Catal*, **101**, 360 (1986)
- [34] D. E. Williams, P. T. Moseley and P. McGeehin, *Brit. U.K. Pat. Appl.*, GB 2198844 (1988)
- [35] J-F. Li, D. Viehland, A. S. Bhalla and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.*, **71**, 2106 (1992)
- [36] F. Schwochow, *Ger. Offen.* DE 4040849 (1990)
- [37] H. Wienand, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5^a edition, B. Elvers, S. Hawkins and G. Schulz eds., VHC Publishers Inc., N.Y., 1982, p. 315

- [38] C.N.R. Rao and J. Gopalakrishnan, *Acc. Chem. Res.*, **20**, 228 (1987)
- [39] C. N. R. Rao and J. Gopalakrishnan, *New directions in solid state chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 1986
- [40] A. Wold, *J. Chem. Educ.*, **57**, 531 (1980)
- [41] N. B. Hannay, *Treatise on Solid State Chemistry*, volume 4, Plenum Press, New York, 1976
- [42] H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids.*, **100**, 51 (1988)
- [43] M. Guglielmi and G. Carturam, *J. Non-Cryst. Solids.*, **100**, 17 (1988)
- [44] R. Corriu, D. Leclercq, P. Lefevre, P. H. Mutin and A. Vioux, *Chem. Mater.*, **4**, 961 (1992)
- [45] J. Livage, *Solid State Ionics*, **32**, 633 (1989)
- [46] J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids.*, **100**, 162 (1988)

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

Os objetivos desta Tese inserem-se nas perspectivas do LQES- Laboratório de Química do Estado Sólido, do IQ-Unicamp, relacionadas ao aprofundamento e domínio das relações entre estrutura e propriedades, em materiais cristalinos e amorfos. Tendo em vista as considerações sobre os vanadatos de bismuto feitas no capítulo precedente, propomos, a seguir, os objetivos mais específicos deste trabalho:

- i) obter o material vanadato de bismuto, fase monoclinica do BiVO_4 , pouco estudada na forma policristalina, por diferentes métodos de síntese, ou seja, método sol-gel não hidrolítico e método dos óxidos;
- ii) estudar a formação, estrutura, composição, estabilidade térmica e microestrutura dos materiais obtidos pelas diferentes metodologias;
- iii) introduzir metais alcalinos terrosos na estrutura monoclinica do BiVO_4 e estudar as alterações produzidas nas fases obtidas;
- iv) utilizar de maneira concertada as seguintes técnicas: difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia infravermelho (IV), espectroscopia Raman (ER), análise termogravimétrica (ATG), calorimetria exploratória diferencial (CDE), espectroscopia de fluorescência de raios-X (EFRX), densidade real de sólidos (DRS), espectroscopia ultra-violeta com reflectância difusa (RD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), para compreensão dos aspectos acima mencionados;
- v) estudar as propriedades de cor de todas as fases obtidas, verificando a potencialidade de utilização como pigmentos.

CAPÍTULO III
PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental desta Tese é constituída das seguintes etapas: i) síntese do vanadato de bismuto por reação sólido-sólido (método dos óxidos) e pelo método Sol-gel não hidrolítico; ii) síntese das fases $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-M}^{\text{II}}\text{O}$ onde, M= metal bivalente e iii) medidas físicas.

Pretendeu-se, desta maneira, não só preparar o vanadato de bismuto através dos métodos acima descritos, mas também verificar as eventuais diferenças relativas à estrutura, cristalinidade, estequiometria, estabilidade térmica, densidade, cor, morfologia e textura. Pretendeu-se, ainda, estudar as alterações provocadas pela reação com diferentes quantidades de metais bivalentes. Assim, foram considerados os sistemas com os metais Mg, Ca, Sr e Ba .

Para a compreensão destes aspectos, ora visando a caracterização, ora a medida de propriedades, foram utilizadas as seguintes técnicas: i) difratometria de raios-X ; ii) espectroscopia infravermelho; iii) reflectância difusa; iv) espectroscopia de fluorescência de raios-X; v) densidade real de sólidos; vi) análise termogravimétrica; vii) calorimetria diferencial exploratória; viii) espectroscopia Raman e ix) microscopia eletrônica de varredura.

III.1 Síntese do Vanadato de Bismuto

Inicialmente, nosso trabalho concentrou-se na preparação da fase monoclinica do vanadato de bismuto, utilizando-se os métodos citados anteriormente, pois não havia descrição precisa na literatura sobre as condições de síntese: cadinho utilizado, granulometria dos reagentes, método de

homogeneização, secagem, tempo de reação, etc. Portanto, a seguir, detalharemos as metodologias otimizadas na preparação da fase mencionada.

III.1.1 Reação Sólido-Sólido (Método dos Óxidos)

O composto foi preparado pela mistura estequiométrica dos óxidos de bismuto (Riedel-de Haën, 99,5%) e de vanádio (Riedel-de Haën, 99,5%), com granulometria menor que 0,074 mm de diâmetro, em almofariz de ágata, utilizando-se acetona (Merck, P.A.) para tornar a mistura mais íntima, até total homogeneização. Esta mistura permaneceu por 24 horas, a 100°C, em estufa, sendo posteriormente levada a calcinação à 650°C em ar por 14 horas em cadinho de alumina. Há que se notar, que a mufla encontrava-se a temperatura ambiente, antes de iniciar-se o aquecimento. O material, quando triturado, apresentou coloração laranja.

III.1.2 Método Sol-gel não hidrolítico

A síntese foi realizada pela mistura de 100 mL de uma solução 0,2M de NaVO_3 (BDH e Strem, 99,0%), em 1,0 N de NaOH (Merck, P.A.), com 100 mL de uma solução de 0,2 M de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haën, 99,0%), em 1,0 N de ácido nítrico (Merck, P.A.), a temperatura ambiente, sob vigorosa agitação [1]. Após a formação de um gel de coloração alaranjada, o pH da suspensão foi ajustado para cerca de 3,5, sendo a suspensão agitada por uma hora. O sólido foi isolado por filtração, em funil de placa porosa, lavado com água deionizada até pH constante e calcinado em cadinho de platina, a 400°C, por 1,5 horas. O sólido resultante possui coloração amarelo-canário. Rendimento da síntese foi de 98%.

III.2 Síntese das fases incorporadas com metais bivalentes

Visando a alteração das propriedades estruturais e de cor do material vanadato de bismuto, foram feitas fases com metais bivalentes, utilizando-se o método dos óxidos. O procedimento de preparação é apresentado a seguir.

III.2.1 Síntese

Utilizamos os metais bivalentes Mg, Ca, Sr e Ba, na forma de óxidos, MgO (Aldrich, 99,9 %), CaO (Carlo Erba, 99,5 %), BaO (Hiedel-de Haën, 99,9 %) e hidróxido, Sr(OH)₂ (Strem, 99,9 %). Estas fases foram preparadas através de mistura homogênea dos óxidos de bismuto (Riedel-de Haën, 99,5 %) e vanádio (Riedel-de Haën, 99,5 %), e do precursor do metal bivalente na proporção, em mol, de 1:1: x, onde x = 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0, todos com granulometria menor que 0,074 mm de diâmetro, em almofariz de ágata, usando-se acetona (Merck, P.A.). A mistura permaneceu 24 h, a 100° C, em estufa, sendo posteriormente calcinada a 650°C, em cadinho de alumina, por 14 horas. A coloração dos materiais quando triturados variou de marron a amarelo claro, dependendo do metal bivalente.

A influência do tipo de precursor utilizado na obtenção destas amostras foi estudada através da síntese com os precursores CaCO₃ e SrCO₃, ambos Carlo Erba, com purezas > 99,5%.

Todas as amostras contendo metais bivalentes foram sintetizadas mais de uma vez, obtendo-se boa reprodutibilidade.

Visando simplificar a denominação das diferentes fases sintetizadas, adotou-se a seguinte nomenclatura: BiVO₄.xM^{II}O {precursor}. Exemplificando: BiVO₄.0,6SrO {SrCO₃} refere-se à fase incorporada com o metal bivalente Sr, numa proporção 1:1:0,6, utilizando-se o precursor SrCO₃.

III.2.2 Obtenção de fases com $x > 1$

Com o intuito de isolar as fases contendo os metais bivalentes, enriquecemos o teor das mesmas na síntese, utilizando como reagente o vanadato de bismuto, obtido pelo método dos óxidos, e o precursor do metal bivalente, na proporção, em mol, de 1: x, onde $x > 1$, usando o procedimento dado no item III.2.1..

As fases sintetizadas receberam a seguinte nomenclatura, $\text{BiVO}_4/x\{\text{precursor}\}$, como, por exemplo: $\text{BiVO}_4/2\text{CaO}$ refere-se à fase incorporada com Ca^{2+} , numa proporção 1:2, utilizando-se o precursor de CaO.

III.3 Medidas Físicas

Todas as fases preparadas foram caracterizadas e estudadas por vários métodos físicos, visando-se verificar a influência dos diferentes procedimentos de síntese, das características das fases com metais bivalentes incorporadas, bem como das fases com $x > 1$. As técnicas utilizadas são detalhadas a seguir.

III.3.1 Difractometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos pelo método do pó, em um difratômetro Shimadzu, modelo XD-3A, utilizando-se radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å), filtrada por níquel, com tensão de 30 KV e corrente de 20 mA. As amostras foram analisadas, autosuportadas em porta-amostras de vidro. Utilizou-se silício como padrão de calibração.

Os dados de DRX usados no programa DICVOL, foram obtidos em um difratômetro Carl Zeiss Jena, modelo URD6, utilizando-se radiação

CuK α (1,5418 Å), filtrada por níquel, com tensão de 30 KV e corrente de 20 mA. Fez-se uso do modo step, com passo de 0,010 graus e tempo de 0,25 s. As amostras foram analisadas, autosuportadas em porta-amostra de alumínio, utilizando-se padrão interno de KCl.

III.3.2 Espectroscopia Infravermelho (IV)

Os espectros infravermelho foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} , em um espectrofotômetro com transformada de Fourier, marca Perkin-Elmer, modelo 1600, com resolução de 4 cm^{-1} e 16 acumulações. As amostras foram preparadas usando-se a técnica de pastilhas de KBr.

III.3.3 Reflectância Difusa (RD)

As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro UV/Vis, marca Macbeth, modelo 2000, na região de 350 a 1000 nm. As amostras foram medidas contra um padrão de BaSO₄, sendo autosuportadas em porta-amostra de vidro. Manteve-se, para todas amostras, granulometria menor que 0,074 mm de diâmetro. Os parâmetros de cor foram obtidos pelo programa computacional Cor-Macbeth, versão 7.

III.3.4 Espectroscopia de Fluorescência de raios-X (EFRX)

As medidas foram feitas em um espectrofotômetro de energia dispersiva, Spectrace 5000, marca Tracor, usando-se lâmpada de ródio. As análises de Bi e V foram realizadas utilizando-se o método dos parâmetros fundamentais com padrões, e as dos metais bivalentes por curvas de calibração [2-3].

III.3.5 Densidade real de sólidos (DR)

A medida foi determinada pelo método picnométrico de deslocamento de gases, utilizando-se um Picnômetro Multivolume Micromeritics, modelo 1305, e hélio como gás de deslocamento. Antes da realização das medidas as amostras foram secas a 100°C, e suas massas determinadas antes e após a obtenção dos dados.

III.3.6 Comportamento Térmico

III.3.6.1 Análise termogravimétrica (ATG)

Os termogramas foram obtidos em um sistema de análise térmica Du Pont 9990, acoplado a um analisador termogravimétrico, modelo 951. Trabalhou-se de 20° a 1000°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min, sob fluxo de nitrogênio seco. Usou-se cerca de 4 a 12 mg de amostra.

III.3.6.2 Calorimetria diferencial exploratória (CDE)

As curvas de CDE foram obtidas no mesmo sistema descrito no item anterior, acoplado a uma calorímetro diferencial de varredura, modelo 910. Trabalhou-se de 20° a 650°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min. As amostras foram acondicionadas em recipientes de alumínio, fechadas e mantidas sob fluxo de nitrogênio seco, no decorrer do experimento. Usou-se de 6 a 14 mg de amostra.

III.3.6.3 Aquecimentos estáticos

Com a finalidade de completar os estudos térmicos e de formação da fase monoclinica do vanadato de bismuto, realizamos aquecimentos estáticos. A mistura mecânica do BiVO₄, método dos óxidos, foi aquecida nas

temperaturas de 100-900°C, sendo mantidas as amostras à temperatura desejada, por 14 horas. Por outro lado, o gel obtido via sol-gel não hidrolítico foi aquecido nas temperaturas de 100-600°C, por 1,5 horas. Os aquecimentos foram realizados em mufla, utilizando-se cadinhos de alumina. As transformações ocorridas foram acompanhadas por DRX e IV.

III.3.7 Espectroscopia Raman (ER)

As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro Jarrel-Ash, com laser de Ar⁺ Spectra-Physics, com radiação de 514,5 nm e resolução de 2 cm⁻¹. As amostras foram acondicionadas em tubos capilares de vidro, e analisadas na região de 1000 a 30 cm⁻¹, na temperatura ambiente.

III.3.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fotomicrografias eletrônicas de varredura foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura, marca Jeol, modelo JMS-T300. As amostras foram preparadas através da dispersão do material e posterior deposição sobre o porta-amostras. A seguir a amostra foi recoberta com uma camada de grafite e outra de ouro, depositadas pelo método de deposição a vácuo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. W. Hess, *U.S. Patent*, 41151142 (1978)
- [2] J. W. Criss and L. S. Birks, *Anal. Chem.*, **40**(7), 1080 (1968)
- [3] J. Sherman, *Spectroch. Acta*, **7**, 283 (1955)

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Iniciaremos, neste ponto, a apresentação dos resultados e uma discussão relativa a síntese e caracterização do composto vanadato de bismuto e das fases contendo metais bivalentes, procurando correlacionar os dados através das diversas técnicas utilizadas.

Para melhor compreensão dos estudos realizados, este Capítulo será subdividido em duas partes:

- i) sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ e,
- ii) BiVO_4 incorporado com metais bivalentes.

IV.1 Sistema Bi₂O₃-V₂O₅

Como vimos, no Capítulo I, o sistema Bi₂O₃-V₂O₅ permite a obtenção de compostos particularmente interessantes, devido à várias propriedades especiais: ópticas, condutoras, catalíticas, ferroelásticas, etc [1].

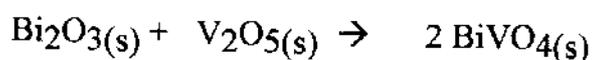
O interesse no estudo deste sistema diz respeito, especialmente, nesta Tese, ao composto BiVO₄, que é formado quando se tem proporções em mol de 50% de V₂O₅, em seu diagrama de fase [2] (Figura 3).

O composto BiVO₄ foi sintetizado pelos dois métodos descritos na parte experimental: reação sólido-sólido e sol-gel não hidrolítico (SGNH), visando não apenas sua preparação e caracterização mas, também, verificar as eventuais alterações estruturais, térmicas, morfológicas e de coloração advindas dos diferentes métodos de síntese.

IV.1.1 Formação da Fase BiVO₄

IV.1.1.1 Reação Sólido-Sólido

O processo de síntese do material obtido por este método, pode ser descrito pela reação abaixo:



Neste tipo de reação como a formação do produto é afetada pela área interfacial de contato entre os grãos e pela difusão dos íons através das camadas já formadas, uma trituração adequada dos reagentes tornou-se necessária, garantindo uma maior área superficial de contato entre eles.

Visando verificar como se processa a formação da fase BiVO₄, acompanhamos a evolução das amostras da mistura mecânica com a temperatura, através da DRX, Figura 7.

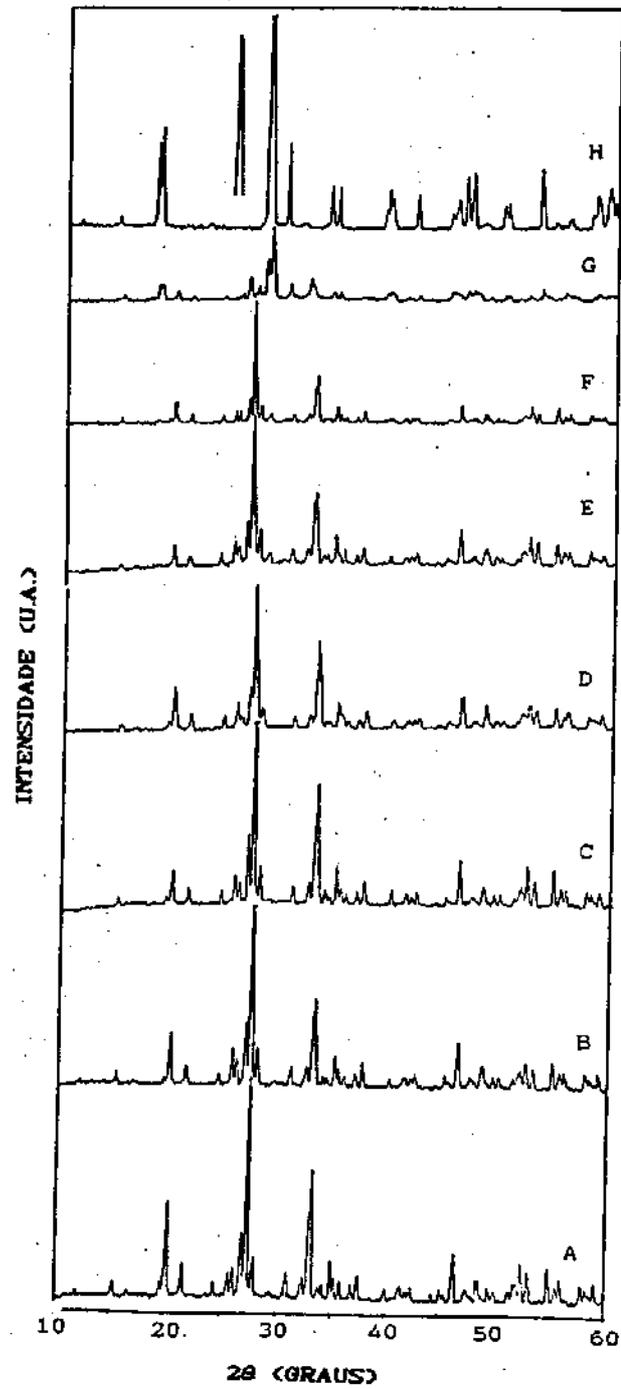


Figura 7- Difratoogramas de raios-X da mistura mecânica nas temperaturas: (A) ambiente; (B) 100°C; (C) 200°C; (D) 300°C; (E) 400°C; (F) 500°C; (G) 600°C e (H) 650°C.

Observamos, que a mistura mecânica trata-se simplesmente da soma de todas as reflexões dos óxidos de bismuto e vanádio. A amostra aquecida a 100°C (Figura 7B) não apresentou modificações estruturais a longa distância, devendo-se este tratamento apenas ativar a superfície da mistura dos óxidos, tornando-a mais reativa. Podemos notar, também, que a medida que a temperatura de tratamento aumenta, não há variações estruturais significativas, mas apenas uma diminuição da cristalinidade dos componentes da mistura mecânica. Este comportamento é mantido até cerca de 550°C.

A 600°C (Figura 7G), verificamos a formação de uma nova fase, não se tratando esta da fase de interesse, mas sendo obtida com reprodutibilidade. A 650°C, portanto com uma diferença de 50°C, temos a formação da fase monoclinica [4], de alta cristalinidade, com perfil de difração bem definido, não apresentando nenhuma reflexão dos óxidos de origem, permanecendo até próximo de 1000°C sem modificações estruturais.

O tratamento com temperatura o qual submetemos a mistura mecânica, foi igualmente acompanhado por uma técnica de curta distância (IV), com a finalidade de verificar possíveis modificações estruturais onde a DRX não pode fornecer maiores informações. Os espectros estão na Figura 8.

Verifica-se que as fases da mistura mecânica, aquecidas até 400°C, Figura 8 A-B, mostram bandas características dos modos vibracionais V-O a 1024, 819 e 592 cm^{-1} , e dos modos vibracionais Bi-O a 531 cm^{-1} , dos óxidos de origem. A partir de 500°C, nota-se as primeiras variações estruturais a curta distância, com o desaparecimento gradual das bandas a 819 e 592 cm^{-1} , e as de 1024 e 531 cm^{-1} a 550°C, formando, neste ponto, uma banda larga e estruturada centrada em 726 cm^{-1} , que se mantém inalterada até 1000°C, espectro este último, característico da presença do grupo VO_4^{3-} [5].

É interessante notar que a DRX detectou variações na ordem estrutural somente a 600°C, temperatura na qual o grupo VO₄ já se apresentava formado.

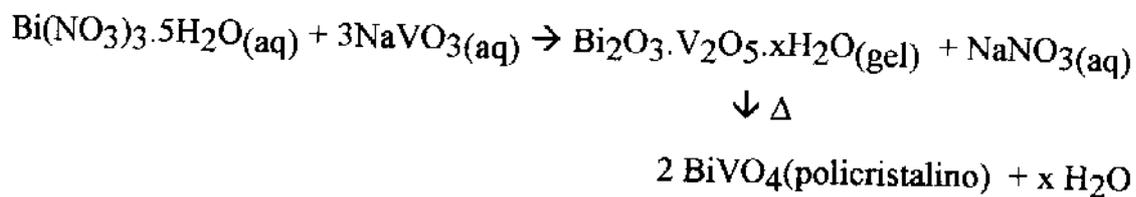
Realizamos a determinação do teor de Bi e V por EFRX, sendo que os resultados encontrados, 64,55% de Bi e 15,65% de V, permitiram constatar que não houve perda dos metais durante sua formação. A estequiometria corresponde a fórmula BiVO₄.

A fase formada a 650°C apresenta diferentes colorações dependendo do cadinho utilizado na síntese. A coloração alaranjada relatada pela literatura [6] foi obtida com a utilização de cadinhos de alumina e porcelana. Escolhemos, portanto, para realizar todos os estudos, o cadinho de alumina, que além de nos assegurar um material da coloração desejada, a confiabilidade quanto a possível introdução de impurezas é maior do que o de porcelana.

Um fator adicional que nos assegura a formação da fase monoclinica do BiVO₄, é a presença na fase formada da propriedade termocrômica.

IV.1.1.2 SGNH

Outro método para a síntese da fase monoclinica consiste no processo tipo SGNH, através do qual, sob condições controladas, obtêm-se um gel, que ao sofrer tratamento térmico forma o material policristalino. A reação utilizada foi a seguinte:



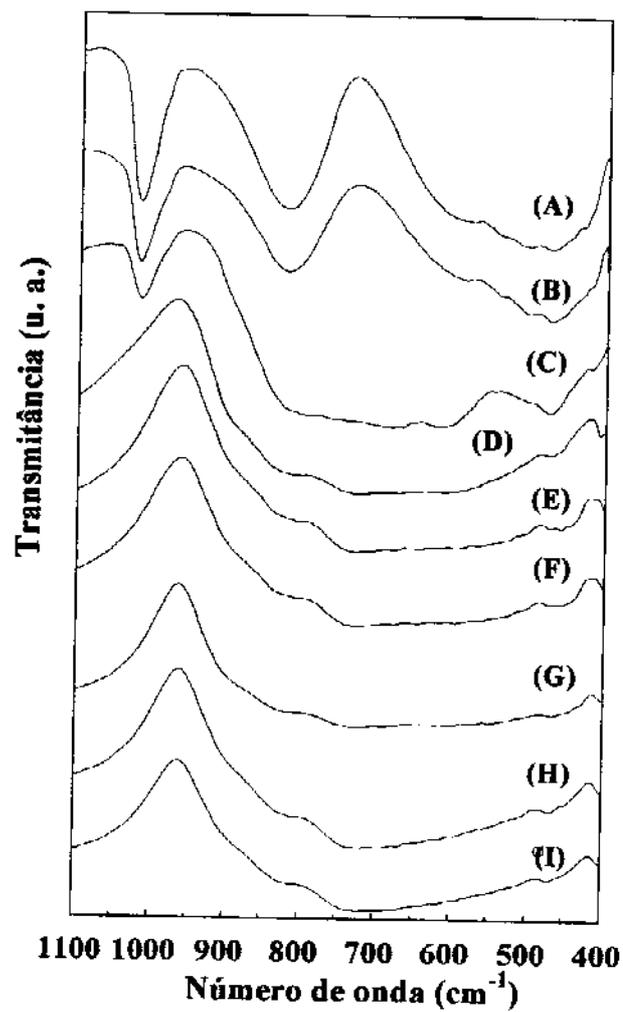


Figura 8- Espectros IV, na região de 1100 a 400 cm^{-1} , da mistura mecânica aquecida a: (A) 100°C; (B) 400°C; (C) 500°C; (D) 550°C; (E) 600°C; (F) 650°C; (G) 700°C; (H) 800°C e (I) 900°C.

A síntese do BiVO_4 , via SGHN, e a evolução do gel sob temperatura foram acompanhadas por DRX e IV, sendo os resultados mostrados nas Figuras 9-12.

Através da DRX, Figura 9, podemos notar que o gel obtido não apresenta nenhuma reflexão entre $2\theta = 10-60^\circ$, a temperatura ambiente, fato típico de material não cristalino. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico começa a formação de um halo em $2\theta \sim 30^\circ$ (Figura 9 B-D). Entre 250 e 300°C dá-se a cristalização do material formando a fase monoclinica, mas com baixa cristalinidade (Figura 9E). Nota-se que o composto, neste ponto, possui regiões de coloração laranja e amarela.

Após a cristalização, o aumento de temperatura faz com que haja a intensificação e definição da reflexão em $2\theta = 18^\circ$, sofrendo, inclusive, desdobramento. O material, a 400°C (Figura 9G), apresenta-se com alta cristalinidade e sua cor modifica-se para amarelo-canário, possuindo aspecto diferente do material obtido pelo método dos óxidos.

A amostra aquecida a 500°C, Figura 10, apresenta pequena perda de cristalinidade, sendo que a 600°C (Figura 10C) esta perda torna-se significativa.

Através da espectroscopia IV (Figura 11), podemos verificar que o gel, a temperatura ambiente, possui uma banda larga centrada em 761 cm^{-1} , com um ombro em 924 cm^{-1} . Com o tratamento térmico esta banda sofre modificação em seu perfil, e o mínimo desloca-se para 765 cm^{-1} , em 250°C (Figura 11E), sendo que o ombro a 924 cm^{-1} torna-se menos nítido.

Quando ocorre a cristalização, conforme os dados de DRX (Figura 9E), há definição de duas bandas no espectro, Figura 11F, centradas em 837 e 738 cm^{-1} , que afinam-se levemente até 400°C (Figura 11H). O mesmo comportamento é verificado com a banda em 473 cm^{-1} . Há ainda, a presença de

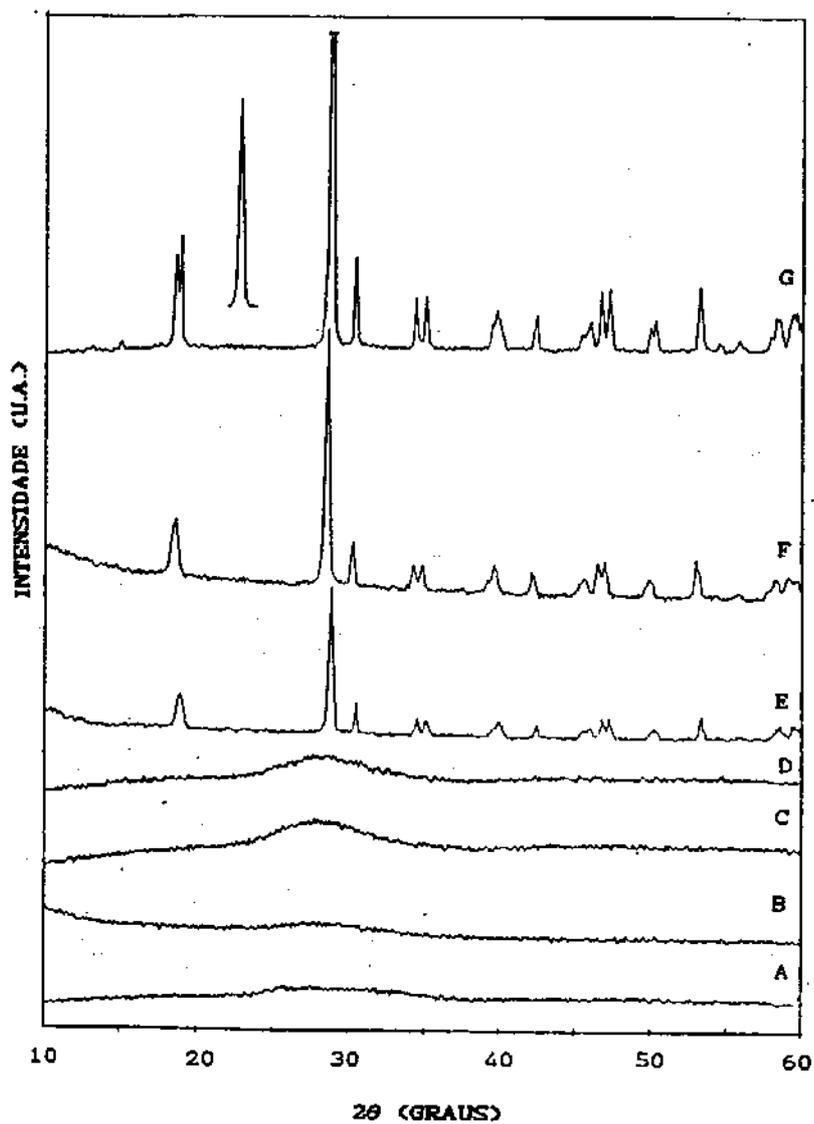


Figura 9- Difrátogramas de raios-X do gel aquecido as temperaturas: (A) ambiente; (B) 100°C; (C) 200°C; (D) 250°C; (E) 300°C; (F) 350°C e (G) 400°C.

bandas de baixa intensidade em 963 e 935 cm^{-1} e em 411 cm^{-1} . Estas modificações no perfil e posição das bandas deve-se à presença do grupo tetraédrico VO_4^{3-} [5].

Ao aquecermos o gel a 500°C , Figura 12B, ocorrem modificações na ordem estrutural à curta distância, com o aparecimento de três bandas em 878 , 1050 e 1090 cm^{-1} . Tais bandas sugerem a formação de espécies de vanadato, altamente distorcidas, possuindo ligações V-O curtas, ou seja, estas vibrações podem estar associadas a ligações V=O terminais, de espécies de polioxianions com ligações não-equivalentes [7-9]. A formação destas espécies é bem estudada [8-9]. Como estamos aquecendo um composto altamente reativo, é de se esperar que elas se formem na temperatura em estudo. Tais resultados são condizentes com a perda de cristalinidade da amostra na DRX.

A 600°C , Figura 12C, no DRX observamos uma perda expressiva de cristalinidade, enquanto o IV mostra, ainda, a presença das bandas do grupo vanadato, havendo contudo o desaparecimento da banda em 878 cm^{-1} e, também, uma diminuição das bandas em 962 , 936 , 1050 e 1090 cm^{-1} . O composto a esta temperatura, apresentou aspecto de material que foi fundido e resfriado.

O material sintetizado por este método foi analisado por EFRX apresentando os valores de $64,48\%$ de Bi e $15,69\%$ de V. Tais resultados são condizentes com estequiometria 1Bi:1V e correspondem a fórmula BiVO_4 .

Este composto apresenta também, o fenômeno termocrômico, sendo mais evidente que o mostrado pelo composto sintetizado pelo método dos óxidos, devido a sua coloração amarela, que sendo mais clara permite uma melhor visualização desta propriedade.

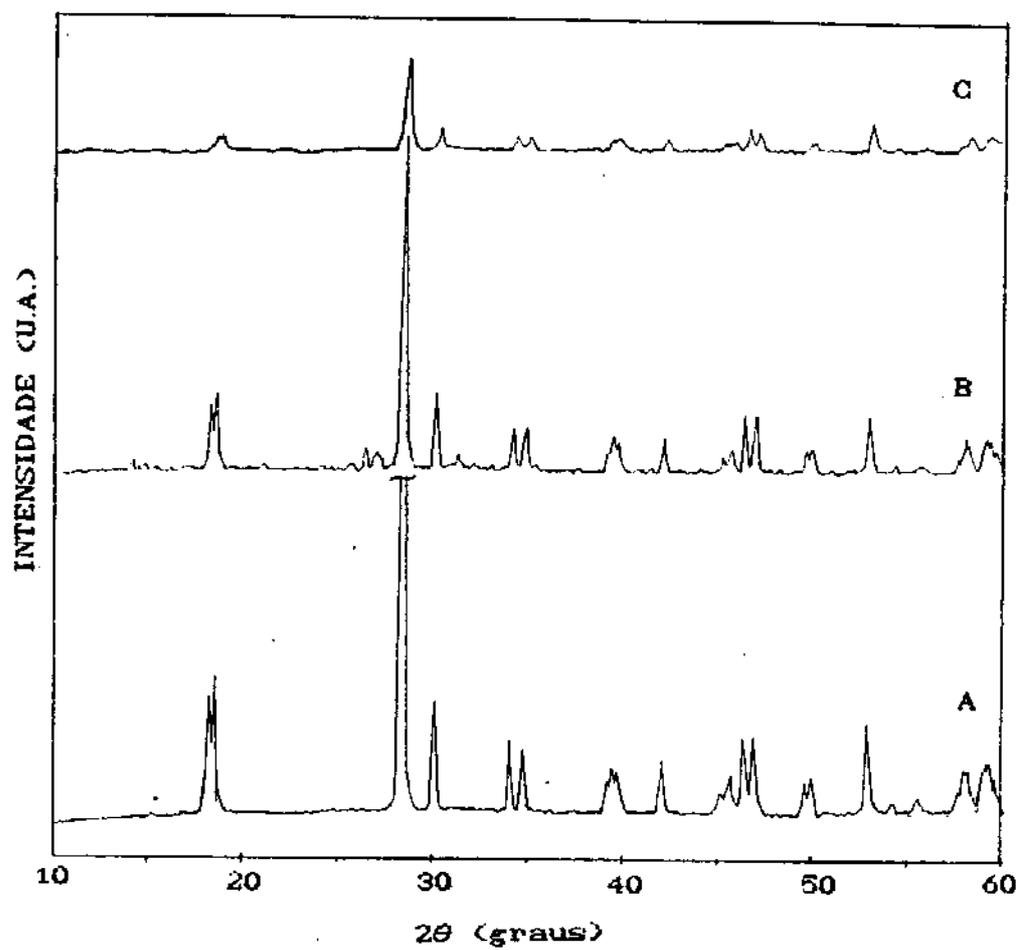


Figura 10- Difratoogramas de raios-X das fases gel aquecidas: (A) 400°C; (B) 500°C e (C) 600°C.

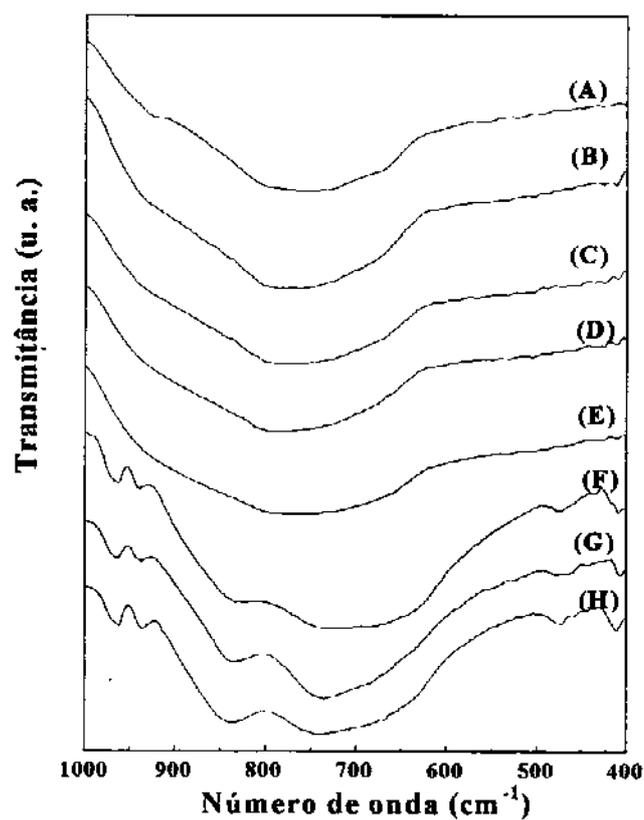


Figura 11- Espectros de IV, na região de 1000 a 400 cm⁻¹, do gel aquecido: (A) ambiente; (B) 100°C; (C) 150°C; (D) 200° ; (E) 250°C; (F) 300°C; (G) 350°C e (H) 400°C.

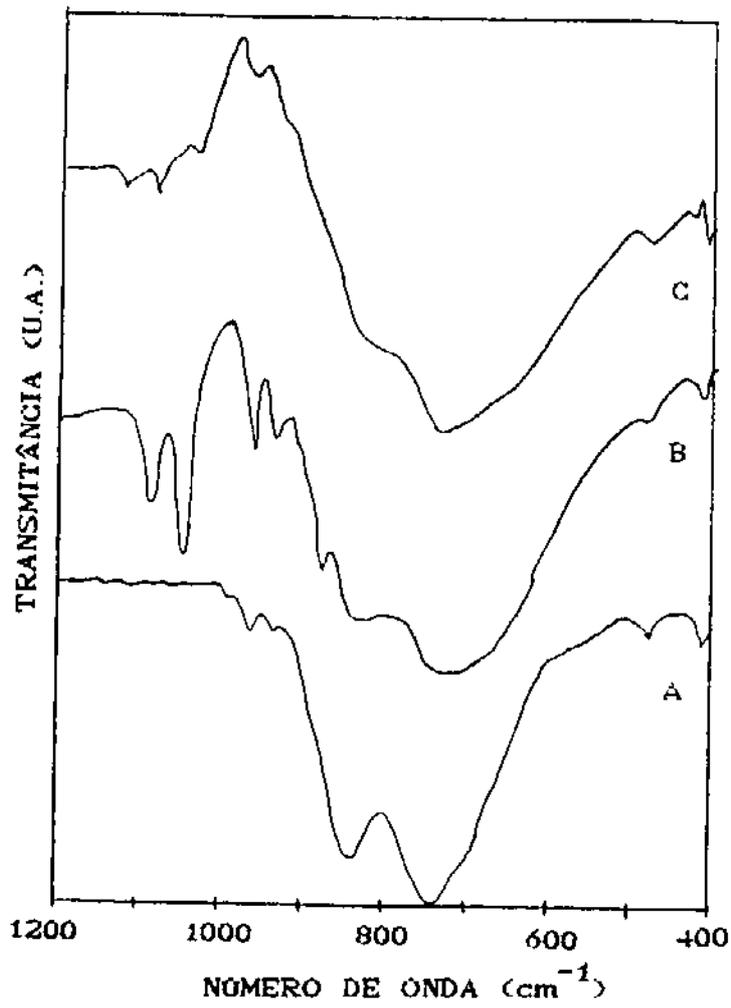


Figura 12- Espectros de IV, na região de 1200 a 400 cm⁻¹, do gel aquecido: (A) 400°C; (B) 500°C e (C) 600°C.

IV.1.2 Caracterização da fase BiVO_4

IV.1.2.1 Densidade

A densidade real do composto obtido pelo método dos óxidos foi de $7,059\text{g/cm}^3$, ou seja, ligeiramente maior que a relatada na literatura ($6,949\text{g/cm}^3$) [4], diferença esta (1,6%) que pode estar associada ao fato destas medidas terem sido feitas com o monocristal ou ainda, a variações no volume da cela unitária deste composto.

Por outro lado, o composto BiVO_4 , sintetizado via SGNH, apresenta uma densidade real de $6,947\text{g/cm}^3$, bem próxima ao valor acima mencionado para a fase descrita na literatura.

IV.1.2.2 Comportamento Térmico

O estudo do comportamento térmico do vanadato de bismuto, método dos óxidos, mostrou, através da ATG, possuir grande estabilidade até cerca de 1000°C , não se observando nenhuma perda de massa. Tais resultados confirmam relatos dando conta que alterações estruturais com perda de massa ocorrem somente acima de 1100°C [10].

A curva de CDE, Figura 13, apresentou perfis bem próximos aos óxidos de origem, diferenciando-se apenas na inclinação a partir de 300°C , onde não há presença de nenhum pico endotérmico ou exotérmico definido. A transição de fase de segunda ordem monoclinico-tetragonal [11-12] não pode ser detectada, por ser monotônica.

O comportamento térmico do composto sintetizado via SGNH foi igualmente estudado, e as curvas de ATG e CDE do gel e da fase obtida a 400°C podem ser observados nas Figuras 14 e 15.

A curva de ATG do gel, Figura 14, mostra perda de 6% de massa em duas etapas, a 68° e 510°C, relativas à água incorporada. Por outro lado, o material cristalino, Figura 14B, não apresenta perda de massa até aproximadamente 1000°C.

Por sua vez, a curva de CDE, permite observar modificações apreciáveis em relação ao material obtido pelo método dos óxidos. O gel (Figura 15 A), apresenta um pico exotérmico a 264°C, referente à transição de fase gel-cristalino, confirmando os dados de DRX e IV. A 503°C, temos um

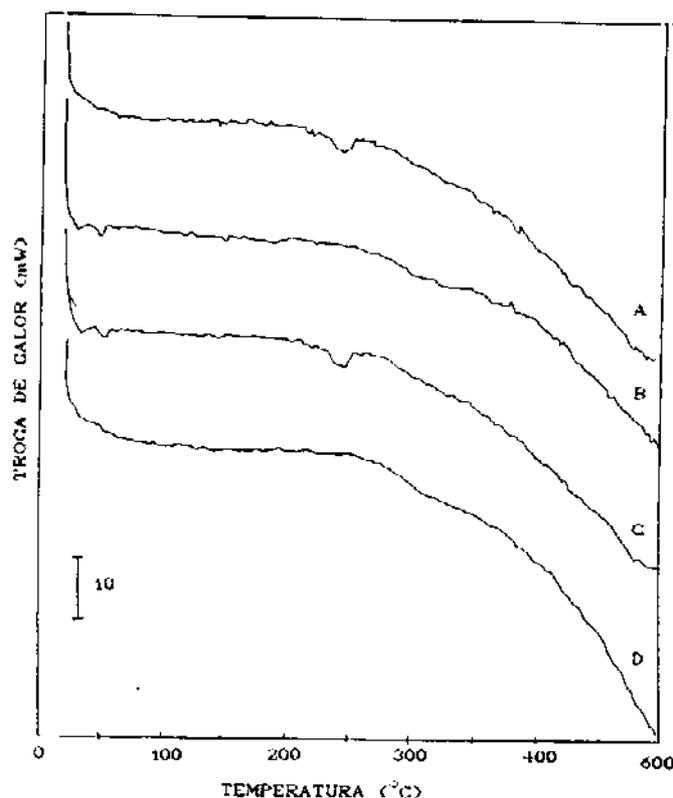


Figura 13- Curva de CDE das fases:(A) V_2O_5 ; (B) Bi_2O_3 ; (C) mistura mecânica e (D) fase monoclinica.

pico endotérmico que está relacionado à segunda etapa de saída de água ou de grupos OH, fato que comprova a proposição de formação de espécies de polioxiânions. A temperatura de 575°C, temos um outro pico endotérmico atribuído a fusão do material, confirmando os dados de DRX.

A fase obtida a 400°C, Figura 15B, apresenta três picos endotérmicos referentes a transições de fases, uma vez que não há perda de massa nesta região. O pico a 303°C pode estar relacionado à transição de fase de segunda ordem monoclinico-tetragonal, que não aparece no composto obtido pelo método dos óxidos. O pico a 521°C está associado a um possível rearranjo estrutural, enquanto aquele a 578°C deve-se à fusão do material.

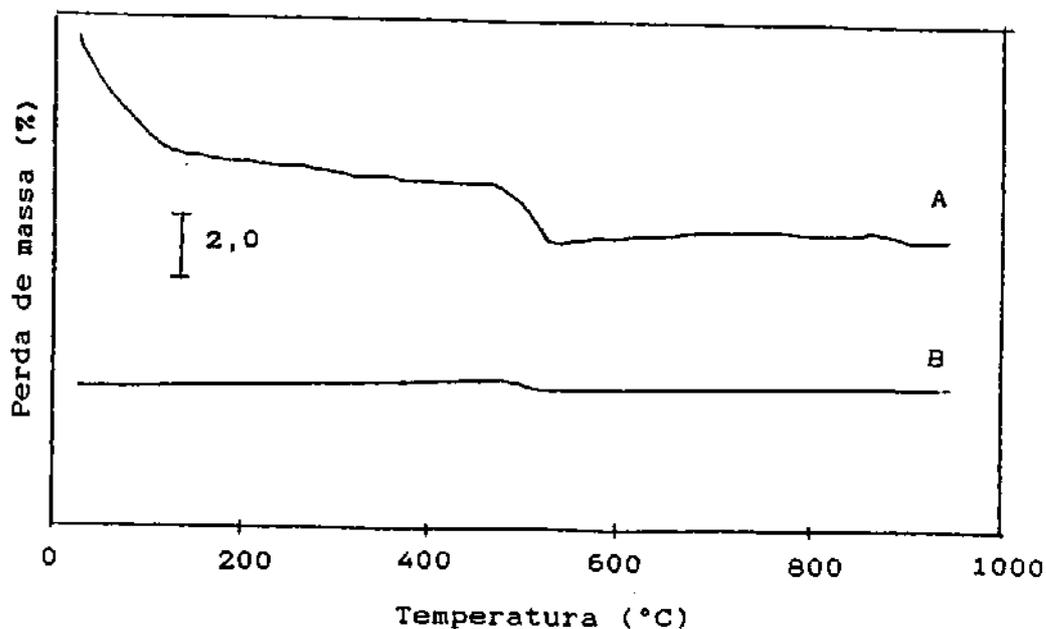


Figura 14- Curvas de ATG das fases : (A) gel e (B) monoclinica (400°C).

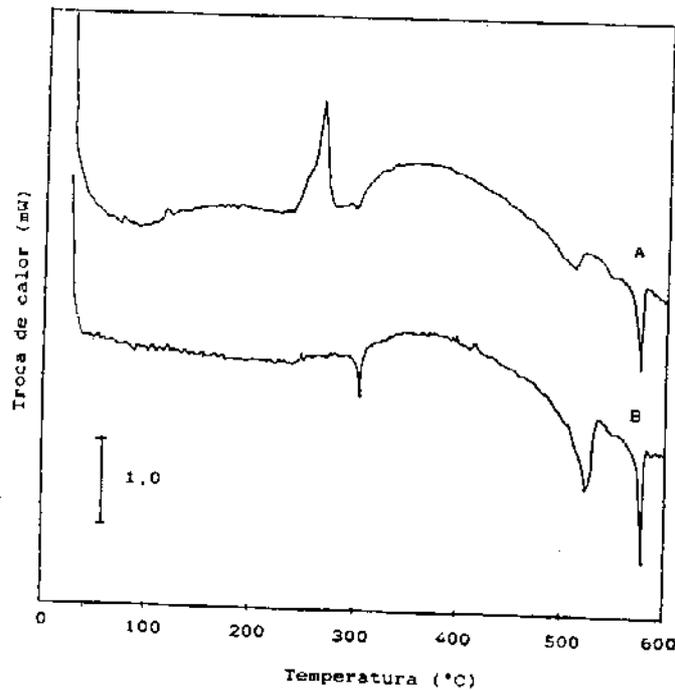


Figura 15- Curvas de CDE das fases: (A) gel e (B) monoclinica (400°C).

Como vimos, o BiVO_4 obtido através dos dois métodos de síntese, óxidos e SGNH, apresenta comportamento térmico distinto. O composto sintetizado pelo método SGNH, apesar de ser obtido a 400°C, ou seja, a uma temperatura de 250°C mais baixa que a da obtenção do material pelo método dos óxidos, funde a 575°C, enquanto que o obtido via óxidos funde à cerca de 1000°C, portanto, uma diferença de 400°C de estabilidade térmica. Tais diferenças devem-se a variações de morfologia, tamanho de partícula, área superficial, etc., fatos estes relatados para outros sistemas na literatura [13].

IV.1.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

As fotomicrografias apresentadas nas Figuras 16 e 17 são representativas da morfologia da mistura mecânica e do gel sintetizados, respectivamente, através dos métodos dos óxidos e SGNH, e submetidos à tratamento térmico.

Na Figura 16 A, temos a fotomicrografia da mistura mecânica dos óxidos de bismuto e vanádio, formada por partículas pequenas, irregulares, de aproximadamente 8 μm , com superfície rugosa. Com o tratamento térmico não se observam modificações acentuadas na morfologia até cerca de 600°C (Figura 16 B), quando notamos a presença de pequenos aglomerados, da ordem de 20 μm . Em 650°C, Figura 16 C, onde temos a formação da fase monoclinica, estes aglomerados aumentam de tamanho com a reunião de várias partículas que parecem coalescer, possuindo superfície bastante lisa.

Podemos notar, portanto, que a morfologia não muda muito da mistura mecânica dos óxidos até a formação da fase monoclinica. A variação mais acentuada dá-se no tamanho das partículas, que com o aumento da temperatura começam a agregar-se formando partículas maiores. Esta fato é amplamente relatado na literatura, em síntese, onde são usadas altas temperaturas [14].

O exame das fotomicrografias das fases obtidas pelo método SGNH, apresentadas na Figura 17, mostra claramente as diferenças morfológicas quando comparadas ao método dos óxidos.

O gel, Figura 17 A, exhibe partículas de vários tamanhos, 60 a 100 μm , manifestando-se como blocos irregulares de superfície lisa. Tal morfologia permanece inalterada até aproximadamente 250°C.

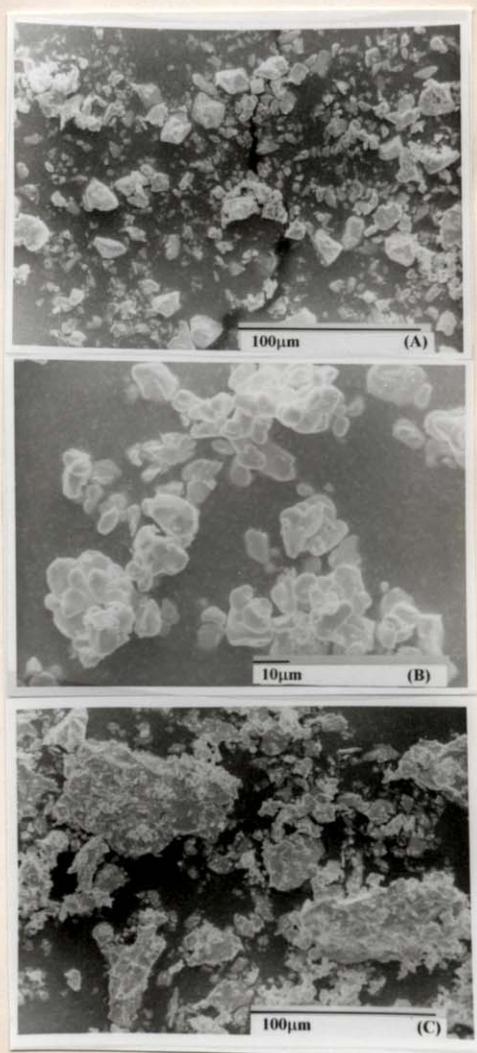


Figura 16- Fotomicrografias da mistura mecânica dos óxidos, aquecida nas temperaturas: (A) ambiente (500x); (B) 600°C (1000x); (C) 650°C-fase monoclinica (1000x).

A 300°C, Figura 17 B, onde ocorre a cristalização do composto, verificamos a presença de dois tipos de morfologia: a anteriormente relatada e uma formada de agregados de diversos tamanhos, com textura porosa. Nota-se, que esta fase, como já discutido na seção IV.1.1.2, apresenta regiões com colorações distintas, provavelmente devido à formação morfológica diferenciada, demonstrando a coexistência entre uma fase amorfa (laranja) e outra semicristalina (amarela).

Em contrapartida, o composto com estrutura monoclinica de alta cristalinidade, Figura 17C, apresenta-se formado por partículas de 20 a 200 μm , de formato irregular, em muitos casos arredondadas, com textura porosa.

Como pudemos observar, os diferentes métodos de síntese proporcionam diferenças acentuadas na morfologia e textura da fase monoclinica do vanadato de bismuto, influenciando, por sua vez, claramente, as propriedades térmicas dos compostos estudados.

IV.1.2.4 Espectroscopia UV-VIS com reflectância difusa

Os espectros de RD das amostras de vanadato de bismuto, obtidas pelos dois métodos de síntese, a temperatura ambiente, são mostrados na Figura 18.

O composto obtido pelo método SGNH possui uma banda entre 454 e 740 nm, atribuída ao processo de TC. Por outro lado, no composto obtido via óxidos observamos uma banda de TC mais larga e com deslocamento para comprimentos de onda maiores (*red-shift*), 497 a 870 nm, além de apresentar uma banda de pequena intensidade em 430 nm.

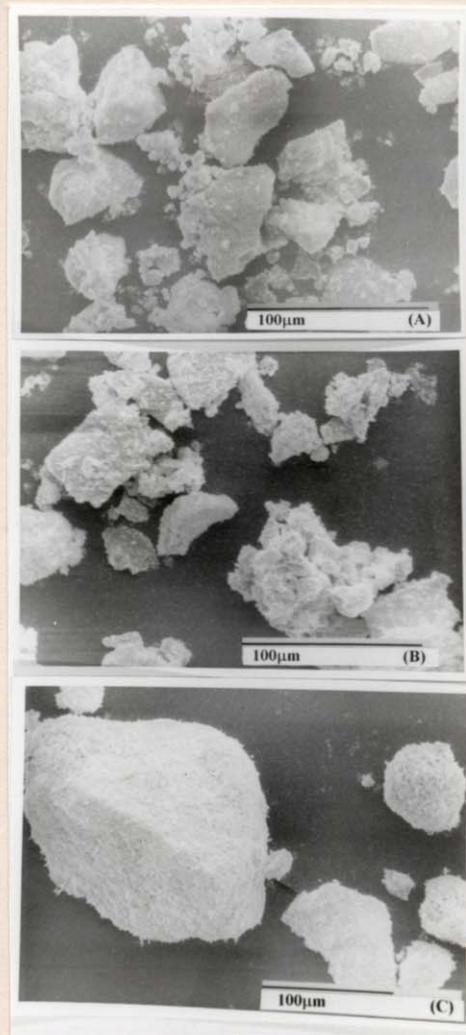


Figura 17- Fotomicrografias do gel, obtido pelo método SGNH, tratado nas temperaturas: (A) ambiente (500x); (B) 300°C (500x) e (C) 400°C-fase monoclinica (350x).

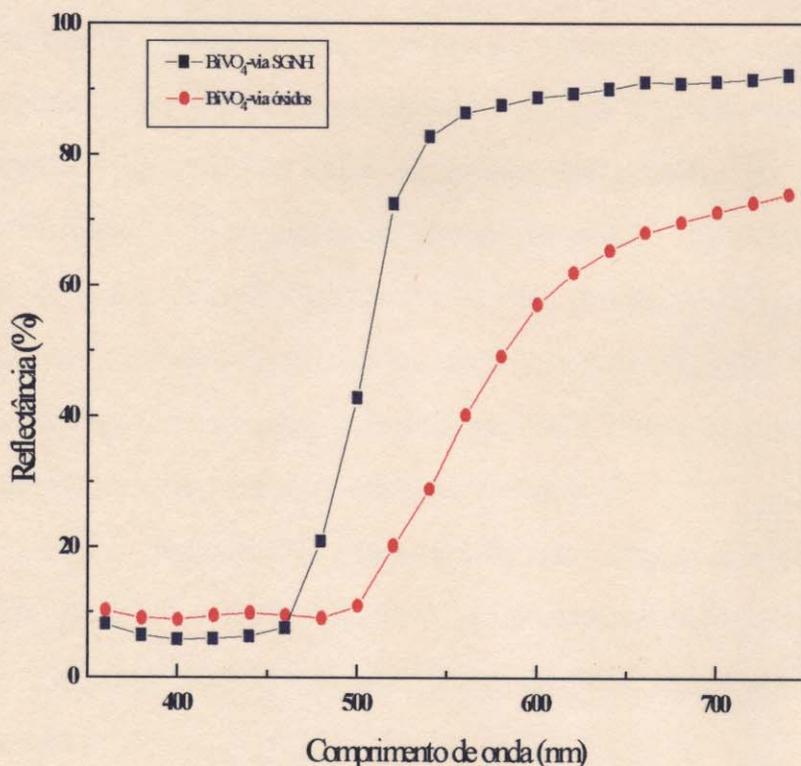


Figura 18- Espectros de reflectância difusa do composto BiVO₄ obtido pelo método dos óxidos e SGNH.

O espectro do BiVO₄, estudado por Leroy *et al* [15], apresenta uma banda em 250 nm que pode ser atribuída ao íon Bi³⁺ no estado excitado. Uma segunda banda em 320 nm envolve o grupo VO₄, sendo atribuída a um processo de transferência de carga (TC) envolvendo a componente V-O. Esta banda encontra-se combinada a uma terceira banda larga em 540 nm que envolve o processo de TC dos centros Bi-VO₄.

As diferenças observadas, portanto, nos materiais por nós sintetizados, podem ser devidas à obtenção de compostos com grupos vanadatos possuindo comprimentos de ligação V-O não equivalentes ou de uma estrutura desordenada, uma vez que há relatos, na literatura [15], de deslocamentos de absorção de grupos vanadatos de 112 nm, ou seja, de 320 para 432 nm, devido a mudanças no comprimento de ligação V-O, alterando para comprimentos de onda maiores a banda de TC entre os dois centros. Tais mudanças podem ocorrer, uma vez que o Bi^{3+} e o grupo VO_4 estão localizados no mesmo eixo de simetria, ou seja, o eixo b.

Estes dados dão conta de que o material obtido pelo método dos óxidos pode estar apresentando o comportamento acima descrito, não obstante não podermos comprovar esta proposta pelas técnicas usadas até o presente momento.

IV.1.3 Aspectos Estruturais

Visando verificar possíveis alterações na estrutura no vanadato de bismuto, provenientes dos diferentes métodos de síntese, realizamos um estudo mais detalhado deste aspecto, através das técnicas de difratometria de raios-X e espectroscopia Raman, as quais serão detalhadas a seguir.

IV.1.3.1 Difratometria de Raios-X

Como observamos, no item anterior, a medida de densidade mostrou diferenças no composto vanadato de bismuto obtido pelos dois métodos de síntese. Este fato levou-nos a realizar um estudo estrutural mais minucioso por difratometria de raios-X.

Assim, obteve-se difratogramas dos compostos em estudo, utilizando-se o modo step, como descrito no Capítulo III, item III.3.1. Os resultados podem ser visualizados na Figura 19.

Podemos observar, através da Figura citada, que o composto sintetizado pelo método SGNH apresenta uma melhor definição no perfil do difratograma, com reflexões mais intensas e finas, do que o composto obtido pelo método dos óxidos. Esta análise, nos autoriza concluir que o composto sintetizado via SGNH apresenta-se mais cristalino que o outro, confirmando os dados de reflectância difusa, discutidos anteriormente.

Visando verificar se as distâncias interplanares experimentais de ambos os compostos condizem com a estrutura relatada para o Vanadato de bismuto, indexamos seus difratogramas de pó pelo método dicotômico [16-18], utilizando o programa DICVOL91 [19].

Os dados obtidos para ambos os compostos estão apresentados na Tabela 2 e foram comparados com os da literatura [4]. Tal análise, mostrou algumas variações nos valores das distâncias interplanares nos dois compostos, bem como ausência de algumas reflexões no composto sintetizado via óxidos. Contudo, as reflexões obtidas puderam ser indexadas como pertencentes a uma cela unitária monoclnica, com os seguintes parâmetros:

Via óxidos	$a = 5,1902 \pm 0,0021$	Via SGNH	$a = 5,1966 \pm 0,0016$
	$b = 11,6632 \pm 0,0063$		$b = 11,6861 \pm 0,0043$
	$c = 5,0795 \pm 0,0024$		$c = 5,0998 \pm 0,0018$
	$\beta = 90,309 \pm 0,040$		$\beta = 90,317 \pm 0,031$
	$V = 301,31$		$V = 309,69$
	$F(20) = 20,1 (0,0159)$		$F(20) = 30,4 (0,0131)$

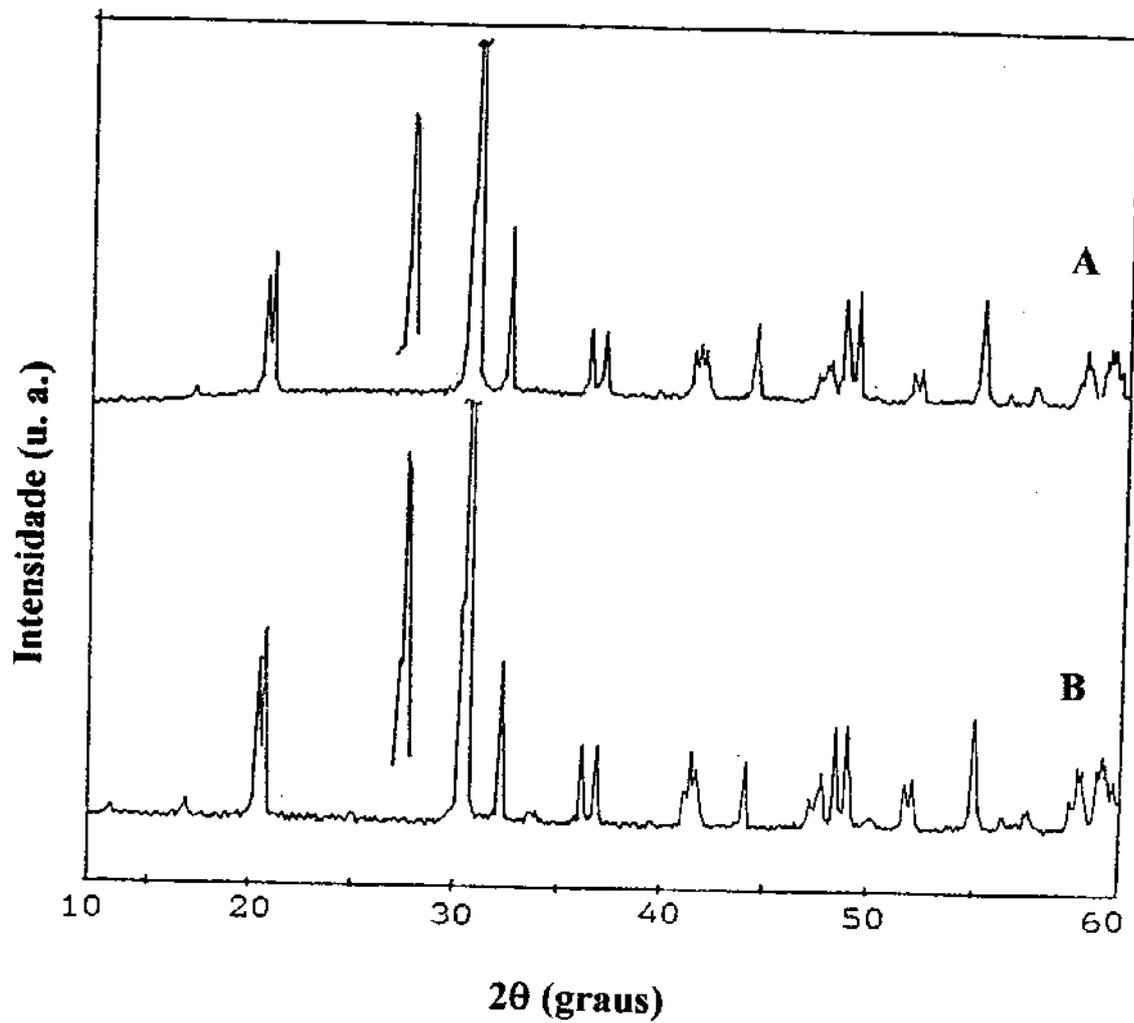


Figura 19- Difratomogramas de raios-X, do composto BiVO_4 , sintetizado pelos métodos: (A) óxido e (B) SGNH.

onde $F(2\theta)$, trata-se da figura de mérito, ou seja, $F_n = N/[\Delta 2\theta]N_{\text{poss}}$ sendo N_{poss} o número de possíveis linhas de difração, N as linhas de difração observadas, e $[\Delta 2\theta]$ o valor da discrepância entre os valores de 2θ observados e calculados [20].

Tais parâmetros encontram-se com valores próximos aos da literatura, $a=5,1956\text{Å}$; $b=11,7045\text{Å}$; $c=5,0935\text{Å}$ e $\beta=90,383^\circ$ [4], principalmente os obtidos pelo método SGNH. As diferenças podem ser atribuídas ao fato das medidas relatadas na literatura serem realizadas com um monocristal.

Contudo, o valor de $F(2\theta)$ que determina a exatidão na posição e no perfil das linhas de difração, apresenta-se com valores significativamente diferentes, sendo este maior para a indexação do composto sintetizado pelo método SGNH, demonstrando que o mesmo possui um perfil mais completo do difratograma e/ou uma melhor exatidão nos dados, que o composto obtido pelo método dos óxidos.

O número entre parênteses após o valor de $F(2\theta)$, representa a média dos valores de $[\Delta 2\theta]$ [20]. Portanto, o número revelado a partir dos dados de difração do composto obtido pelo método SGNH, confirma possuir este um perfil de difração com precisão maior que o sintetizado via óxido.

Tais resultados confirmam, conjuntamente com as técnicas anteriormente discutidas, que o composto sintetizado pelo método SGNH apresenta-se mais cristalino e com um número de defeitos menores, ou seja, com um ordenamento estrutural a curta e longa distância bem maior que o composto obtido pelo método dos óxidos.

Tabela 2- Distâncias interplanares e indexação do difratograma do material BiVO_4 , obtido via óxido e SGNH.

$d_{\text{literatura}}$ (Å) ^[8]	$d_{\text{via óxido}}$ (Å)	$d_{\text{via SGNH}}$ (Å)	hkl DICVOI.91
5,847	5,844	5,842	020
4,749	4,747	4,746	110
4,670	4,668	4,668	011
3,120	3,118	3,118	130
3,095	3,093	3,095	031;12-1
3,082	3,081	3,082	121
2,924	2,923	2,923	040
2,598	2,596	2,597	200
2,546	2,548	2,548	002;140
2,374	2,377	2,375	220
2,282	2,281	2,280	14-1
2,277	2,275	2,276	141;21-1
2,264	2,264	2,266	211
2,250	2,249	2,251	11-2
2,239	2, 239	2,241	112
2,133	2,129	2,130	150
2,127	2,125	2,127	122
1,995	1,993	1,994	23-1
1,988	1,985	1,987	231
1,976	1,973	1,972	132
1,970	-	1,969	060
1,949	1,947	1,950	240
1,943	-	1,942	240
1,920	1,924	1,918	042
1,824	1,831	1,825	202
1,812	1,817	1,813	202
1,728	1,723	1,726	222
1,719	1,720	1,719	161
1,717	1,717	1,717	161
1,713	-	1,714	310
1,680	1,683	1,681	013
1,648	1,651	1,648	251
1,644	1,645	1,644	251
1,639	-	1,639	152
1,633	-	1,632	152
1,591	1,592	1,591	170
1,587	1,586	1,587	071
1,582	1,581	1,581	330;321
1,576	-	1,576	321

IV.1.3.2 Espectroscopia Vibracional

Neste item, discutiremos os resultados obtidos pelas técnicas IV e Raman, que serão utilizadas não só com a finalidade de caracterizar o material BiVO_4 , sintetizado pelos dois métodos, como também de verificar os efeitos de ordenamento estrutural à curta distância.

Levando-se em consideração que o íon VO_4^{3-} , figurando como íon livre, possui simetria T_d , seria de se esperar nove modos normais de vibrações fundamentais, ou seja:

$$\Gamma = A_1(R) + E(R) + 2 F_2(IV,R)$$

portanto, podemos esperar atividade infravermelho somente para os modos F_2 . Na Figura 20 são apresentadas as representações dos modos juntamente com as respectivas simetrias [5].

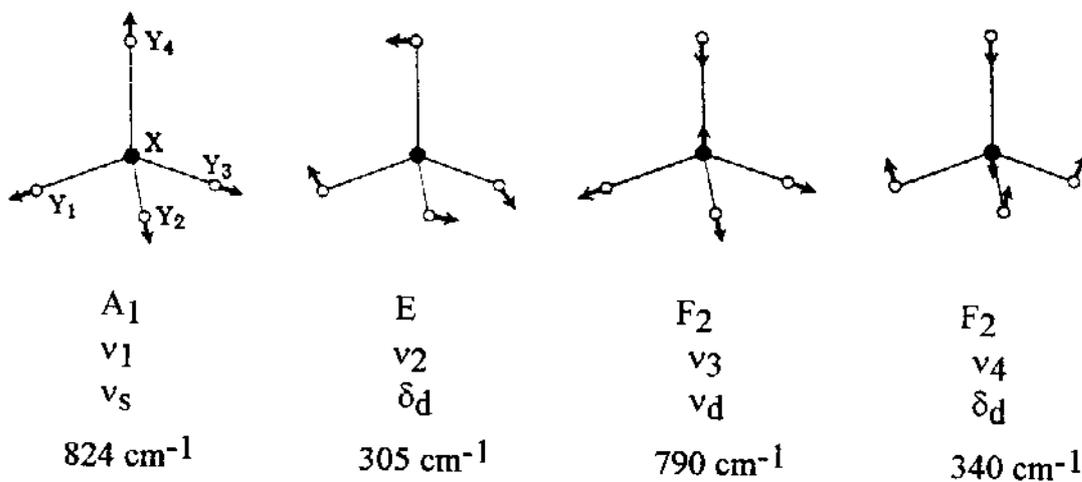


Figura 20- Modos de simetria de vibração para uma espécie MX_4 com simetria T_d e suas atribuições para o caso do íon VO_4^{3-} [5,5a].

Assim, o espectro infravermelho na região de 4000-400 cm^{-1} apresenta um número pequeno de vibrações características, devido à própria natureza do sistema.

Um aspecto interessante, observado no estudo deste composto, utilizando a técnica de IV, relaciona-se à baixa transmitância em 4000 cm^{-1} (<10%), que aumenta gradativamente até próximo a 1000 cm^{-1} , onde ocorrem os modos vibracionais. Nesta região (4000-1000 cm^{-1}) não são observadas bandas, mas um fundo contínuo e crescente. Tal comportamento é típico de compostos que apresentam propriedade semicondutora.

O espectro IV dos materiais BiVO_4 , sintetizados pelos métodos descritos anteriormente, mostram bandas de absorção características da presença dos modos vibracionais do tetraedro de VO_4^{3-} , sendo suas absorções dadas por:

modos/método	$\nu_3(\text{cm}^{-1})$	$\nu_4(\text{cm}^{-1})$
Óxidos	726	471
SGNH	730	473

valores estes próximos aos da literatura [5a].

Observa-se, contudo, absorções em 811 e 837 cm^{-1} das fases obtidas via óxidos e SGNH, respectivamente, que correspondem ao estiramento simétrico ν_1 , que não seria ativa no IV. Além deste fato, as absorções em geral apresentam uma grande largura de banda, devido ao acoplamento elétron-fonon. Tais alterações demonstram que o íon VO_4^{3-} está sujeito a algum tipo de distorção, sofrendo abaixamento de simetria de T_d para simetrias menores, como podemos verificar pela Tabela 3. Entretanto, não podemos prever

Tabela 3- Correlação entre os grupos pontuais T_d , C_{3v} e C_{2v} e atividade vibracional [5].

Grupo pontual	v1	v2	v3	v4
T_d	$A_1(R)$	$E(R)$	$F_2(IV,R)$	$F_2(IV,R)$
C_{3v}	$A_1(IV,R)$	$E(IV,R)$	$A_1(IV,R) +$ $E(IV,R)$	$A_1(IV,R) +$ $E(IV,R)$
C_{2v}	$A_1(IV,R)$	$A_1(IV,R)$ $+ A_2(R)$	$A_1(IV,R) +$ $B_1(IV,R) +$ $B_2(IV,R)$	$A_1(IV,R) +$ $B_1(IV,R) +$ $B_2(IV,R)$

apenas com os dados de IV como se encontra a vizinhança do átomo de V, e nem que tipo de distorção tem lugar [7,21-22].

O $BiVO_4$ foi examinado usando-se espectroscopia Raman, de modo a caracterizar a vizinhança do V^{5+} , nas fases sintetizadas via óxidos e via SGNH (Figura 21).

Tais espectros podem ser interpretados de acordo com a aproximação diatômica [7], que assume que cada ligação distinta Metal-Oxigênio é vibracionalmente independente. A cela unitária do $BiVO_4$ possui, como já vimos, simetria C_{2h} [4], mas a simetria local de cada cátion V é assumida como menor, C_2 [23]. Assim sendo, os espectros citados, de modo geral, refletem a estrutura do tetraedro VO_4^{3-} .

Na Tabela 4 são apresentados, para os materiais sintetizados pelo método dos óxidos e SGNH, os números de onda, as intensidades das bandas observadas, bem como atribuição tentativa dos modos vibracionais.

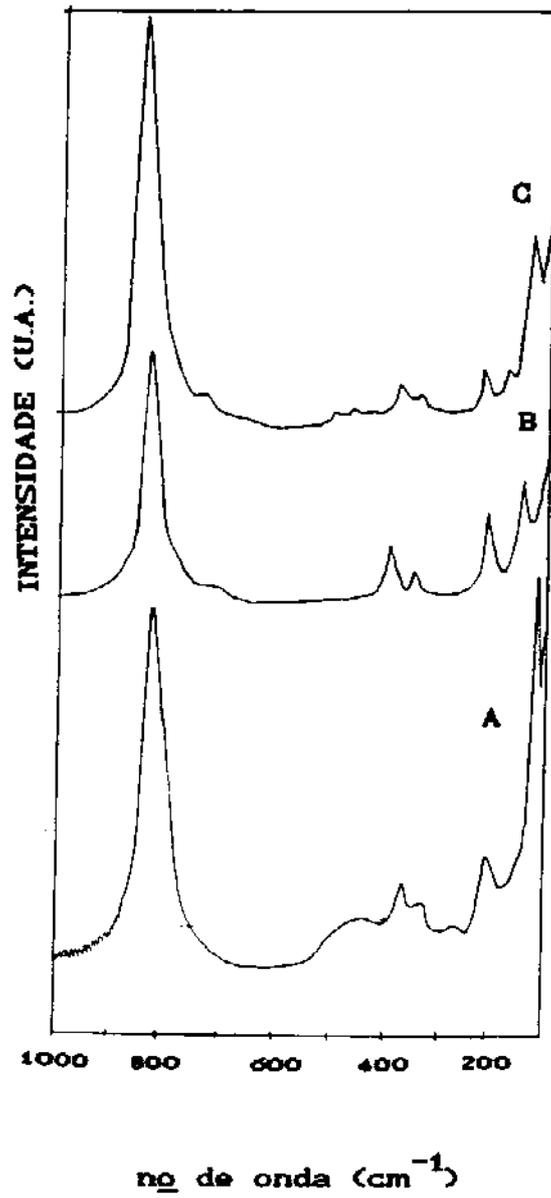


Figura 21- Espectros Raman das fases: (A) gel; (B) BiVO₄, via SGNH e (C) BiVO₄, via óxidos.

Tabela 4- Número de onda (cm^{-1}), intensidades e atribuição tentativa das bandas observadas nos espectros Raman do BiVO_4 .

BiVO_4 [8]	BiVO_4 via óxidos	BiVO_4 via SGNH	Gel via SGNH	Atribuição Tentativa
826 vs	822 vs	825 vs	810 vs	ν_c V-O
700 w	716 w	710 w	-	ν_{ass} V-O
-	492 w	-	-	?
-	461 w	-	-	?
366 m	370 m	366 m	356 m	δ sim.
320 m	334 m	322 m	340 m	δ ass.
-	-	-	263 m	?
210 m	211 m	210 m	206 m	externo
-	160 m	-	-	?
127 m	120 m	124 m	-	externo
-	-	-	104 m	externo

Obs: Intensidade: vs = muito forte, m = média e w = fraca

Observando-se os espectros citados, nota-se que a fase gel, Figura 21A, apesar de não apresentar no IV os modos vibracionais ν (V-O) definidos, na ER, o modo vibracional ν_s (V-O) mostra-se bastante intenso a 810 cm^{-1} , com uma largura de linha a meia altura de 70 cm^{-1} . Não há presença do modo de estiramento assimétrico, sendo que os modos deformação e externos apresentam-se largos e mal definidos, característicos de desordenamento estrutural.

Por outro lado, o material BiVO_4 , via SGNH, Figura 21 B, demonstra um ordenamento estrutural à curta distância maior, com relação ao

gel, devido ao afinamento da largura de linha do modo ν_s em 825 cm^{-1} , de 30 cm^{-1} , ao surgimento do modo ν_{ass} e a melhor definição nos perfis dos modos de deformação e externos. Tal espectro mostra-se compatível com o relatado na literatura [23].

Por sua vez, o espectro do composto obtido via óxidos, Figura 21 C, apesar de mostrar os modos vibracionais ν (V-O), estes encontram-se deslocados (ν_s à 822 e ν_{ass} à 716 cm^{-1}) e o modo ν_s apresenta largura de banda a meia altura de 50 cm^{-1} , ou seja, 10 cm^{-1} maior que a do composto obtido via SGNH. Além disto, três bandas extras surgem à 492 , 461 e 160 cm^{-1} (Tabela 4), que não podem estar associadas a impurezas sendo, portanto, decorrentes de efeitos de ordenamento do cristal.

Quando usamos, a aproximação diatômica, podemos correlacionar o comprimento da ligação com as frequências de estiramento. Assim, as bandas chamadas ν_s e ν_{ass} que são devidas aos estiramentos V-O podem ser usadas para estimar os valores de comprimento de ligação (R), ordem de ligação (s) e a valência do V^{5+} , através das relações abaixo [7] e podem ser visualizados na Tabela 5.

$$\nu = 21349 \exp(-1,9176 R) \quad \text{e} \quad s(\text{V-O}) \approx (R/1,791)^{-5,1}$$

É interessante notar que, apesar do ordenamento estrutural mostrar-se distinto para os dois compostos, o grupo vanadato apresenta comprimentos de ligação V-O iguais: $1,70$ e $1,77 \text{ \AA}$. Valores praticamente coincidentes com aqueles determinados cristalograficamente [4]: $1,69(2)$ e $1,77(2) \text{ \AA}$.

Sabe-se, ainda, que o estado de valência calculado para o cátion V^{5+} é $5,0 \pm 0,1$ v.u. [12], deste modo, a única estrutura compatível para o tetraedro VO_4 , nos compostos estudados, é composta de três ligações V-O de

1,70 Å, e uma ligação de 1,77Å, tratando-se, portanto, de um tetraedro distorcido, com simetria mais baixa, como era esperado.

Tabela 5- Estimativa do comprimento de ligação (Å), ordem de ligação (v.u.) e valência calculadas ($\sum_i s_i$), através das bandas de ν V-O do espectro Raman.

BiVO₄-via óxidos

ν V-O (cm ⁻¹)	R(Å)	s (v.u.)	valência
(A) 822	1,698	1,313	3A+B= 5,000
(B) 716	1,770	1,061	

BiVO₄-via SGNH

ν V-O (cm ⁻¹)	R(Å)	s (v.u.)	valência
(A) 825	1,697	1,316	3A+B= 4,995
(B) 710	1,774	1,047	

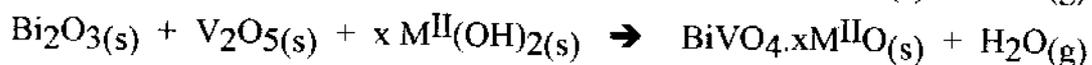
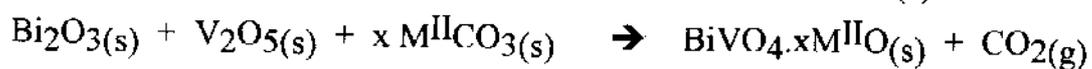
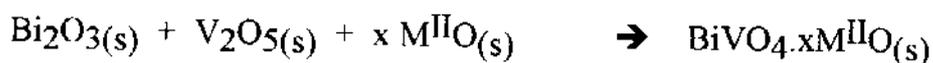
IV.2 BiVO₄ incorporado com metais bivalentes

Discutiremos, aqui, os resultados obtidos quando da incorporação de metais alcalinos terrosos na estrutura monoclinica do vanadato de bismuto, procedimento que visou provocar alterações estruturais e de coloração na fase mencionada, sem perda da propriedade termocrômica.

As incorporações foram realizadas pelo método dos óxidos, utilizando-se os metais alcalinos terrosos (Mg, Ca, Sr e Ba). Os detalhes experimentais estão descritos no Capítulo III, item III.2.1.

Gostaríamos de ressaltar que na literatura há pouquíssimas informações sobre a formação de fases do tipo BiVO₄.xM^{II}O, tratando-se somente de fases onde M=Mg e Ca com x=0,1 [21-22].

O processo de síntese das fases incorporadas com metais bivalentes, com diferentes precursores, pode ser descrito pelas reações abaixo, e foi acompanhado por DRX (Figura 22), para a fase incorporada com MgO, na qual observamos que a mistura mecânica, ao ser aquecida nas condições de síntese, forma uma fase (Figura 22C) com perfil de difração da fase monoclinica do BiVO₄ [4], mas de cristalinidade menor e sem nenhuma reflexão dos óxidos de origem.



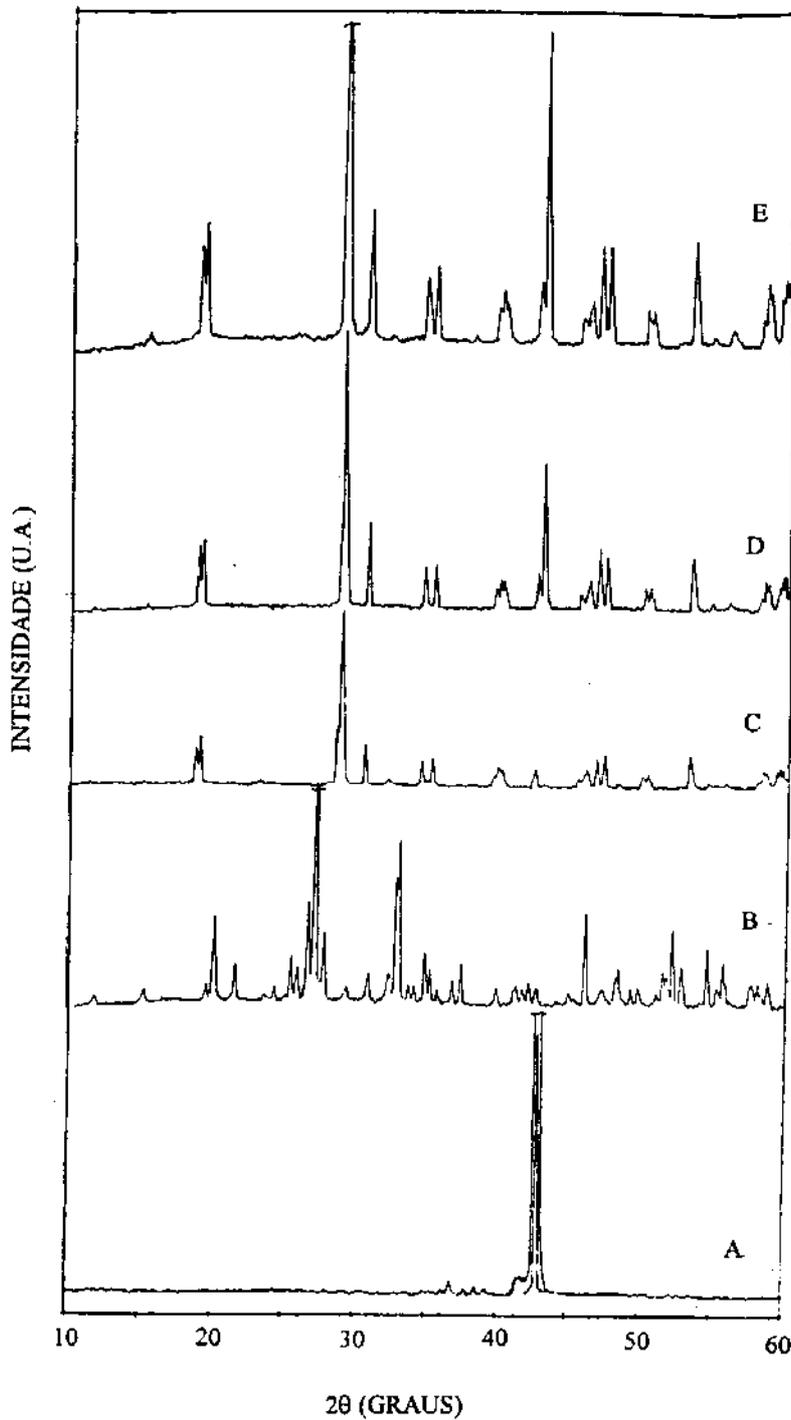


Figura 22- Difratoograma de raios-X das fases: (A) MgO; (B) mistura mecânica (MM) dos óxidos; (C) MM dos óxidos à 650°C ; (D) MMI (BiVO_4+MgO) e (E) MMI à 650°C .

Para confirmar a incorporação, ou não, do metal alcalino terroso na fase monoclinica, realizamos a síntese usando uma mistura mecânica composta de BiVO_4 , obtido pelo método dos óxidos, e MgO (Figura 22D). Constatamos que a fase formada após as condições de síntese (Figura 22E) continha somente as reflexões do vanadato de bismuto e do óxido de magnésio, assegurando-nos, portanto, que estamos frente a uma fase com metal bivalente incorporado, quando realizamos a síntese, via mistura mecânica, dos óxidos de bismuto, vanádio e do metal bivalente.

Realizadas as incorporações, determinamos o teor dos metais: Mg, Ca, Sr, Ba, Bi e V por EFRX. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.

Uma observação geral dos dados contidos na Tabela citada, permite-nos constatar que não houve perda de Bi e V durante a formação das fases, apresentando valores próximos ao BiVO_4 obtido via óxidos. Também não houve perda dos metais bivalentes nas condições de síntese, sendo os resultados encontrados próximos aos valores nominais.

As alterações estruturais, provocadas pela incorporação dos diferentes metais alcalinos terrosos, foram igualmente seguidas por DRX (Figuras 23-28). A estrutura monoclinica do vanadato de bismuto, de modo geral, não sofre alterações quando $x = 0,1$, em todas as fases obtidas. Nas fases $\text{BiVO}_4 \cdot 0,1\text{CaO}$ $\{\text{CaCO}_3\}$, $\text{BiVO}_4 \cdot 0,1\text{SrO}$ $\{\text{Sr(OH)}_2\}$ e $\{\text{SrCO}_3\}$ e $\text{BiVO}_4 \cdot 0,1\text{BaO}$, Figuras 25-28, há a presença de algumas reflexões, pouco intensas, mas que não são relativas aos precursores de origem.

A partir de $x=0,2$ ocorrem modificações na estrutura monoclinica, com o aparecimento de novas reflexões, de baixa intensidade, entre $2\theta \sim 25-33^\circ$, que intensificam-se e definem-se à medida que o grau de incorporação aumenta.

Tabela 6- Análise por EFRX das fases incorporadas com metais alcalinos terrosos.

precursor	%	x = 0,1	x =0,2	x =0,4	x =0,6	x =0,8	x =1,0
MgO	Bi	64,48	64,44	64,49	64,50	64,54	64,56
	V	15,65	15,58	15,72	15,70	15,66	15,77
	Mg nominal	0,37	0,74	1,46	2,17	2,86	3,53
	Mg	0,35	0,75	1,44	2,14	2,86	3,54
CaO	Bi	64,50	64,43	64,45	64,55	64,53	64,47
	V	15,69	15,64	15,62	15,68	15,81	15,58
	Ca nominal	0,61	1,22	2,39	3,53	4,63	5,69
	Ca	0,60	1,23	2,36	3,56	4,68	5,73
CaCO ₃	Bi	64,53	64,48	64,52	64,46	64,50	64,57
	V	15,74	15,77	15,69	15,75	15,65	15,75
	Ca nominal	0,60	1,20	2,33	3,40	4,40	5,36
	Ca	0,50	1,16	2,35	3,40	4,38	5,31
Sr(OH) ₂	Bi	64,50	64,48	64,55	64,53	64,46	64,49
	V	15,69	15,75	15,70	15,67	15,72	15,77
	Sr nominal	1,30	2,50	4,65	6,51	8,15	9,59
	Sr	1,30	2,51	4,65	6,51	8,15	9,47
SrCO ₃	Bi	64,51	64,48	64,44	64,50	64,58	64,54
	V	15,63	15,69	15,69	15,65	15,71	15,78
	Sr nominal	1,12	2,19	4,24	6,03	7,73	9,31
	Sr	1,02	2,20	4,14	5,93	7,49	9,10
BaO	Bi	64,55	64,47	64,52	64,45	64,57	64,48
	V	15,68	15,75	15,72	15,80	15,74	15,60
	Ba nominal	3,36	4,75	9,75	11,55	15,78	18,00
	Ba	3,38	4,76	9,56	11,52	15,70	18,07

OBS: BiVO₄, via óxidos: %Bi=64,52 e %V=15,73

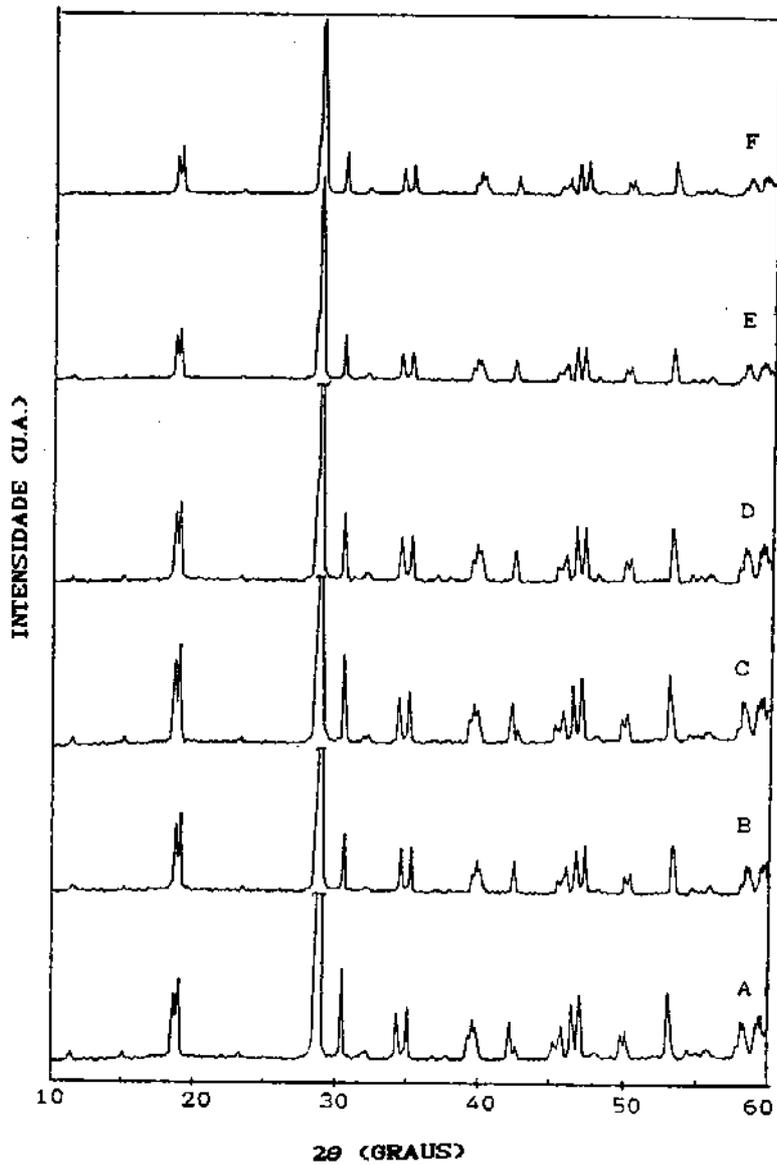


Figura 23- Difratoograma de raios-X das fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{MgO}$: (A) $x=0,1$; (B) $x=0,2$; (C) $x=0,4$; (D) $x=0,6$; (E) $x=0,8$ e (F) $x=1,0$.

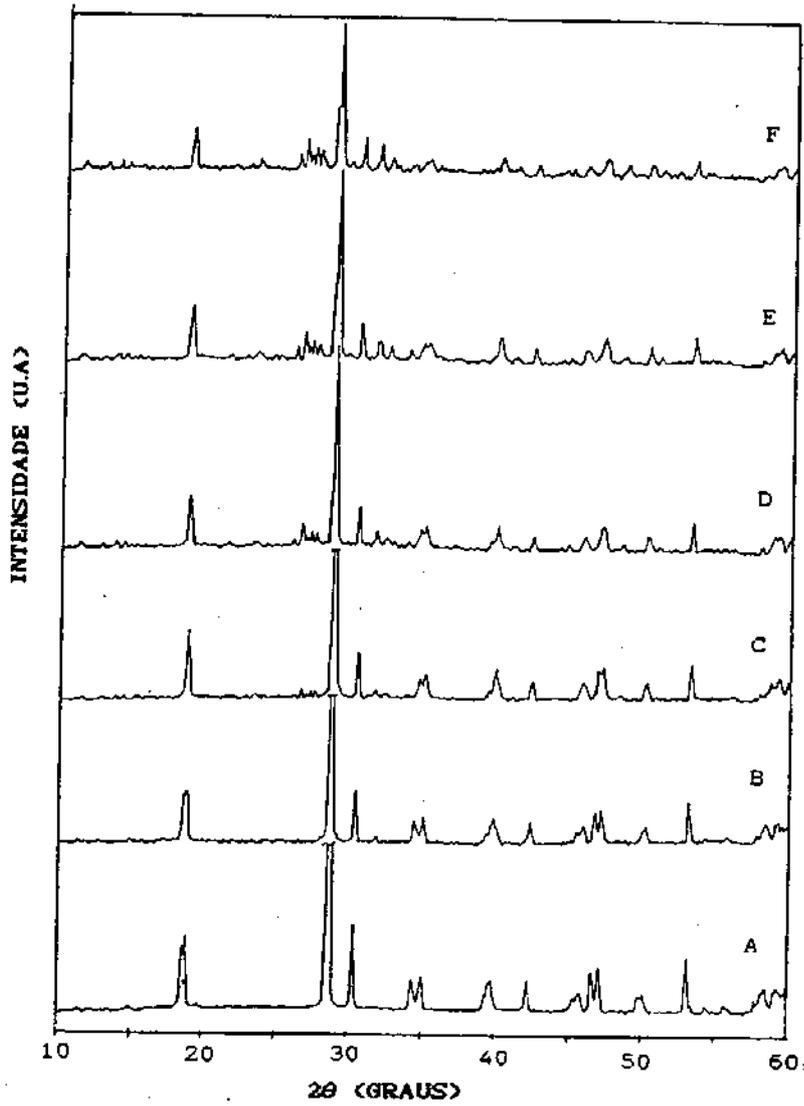


Figura 24- Difratoograma de raios-X das fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{CaO}$: (A) $x=0,1$; (B) $x=0,2$; (C) $x=0,4$; (D) $x=0,6$; (E) $x=0,8$ e (F) $x=1,0$.

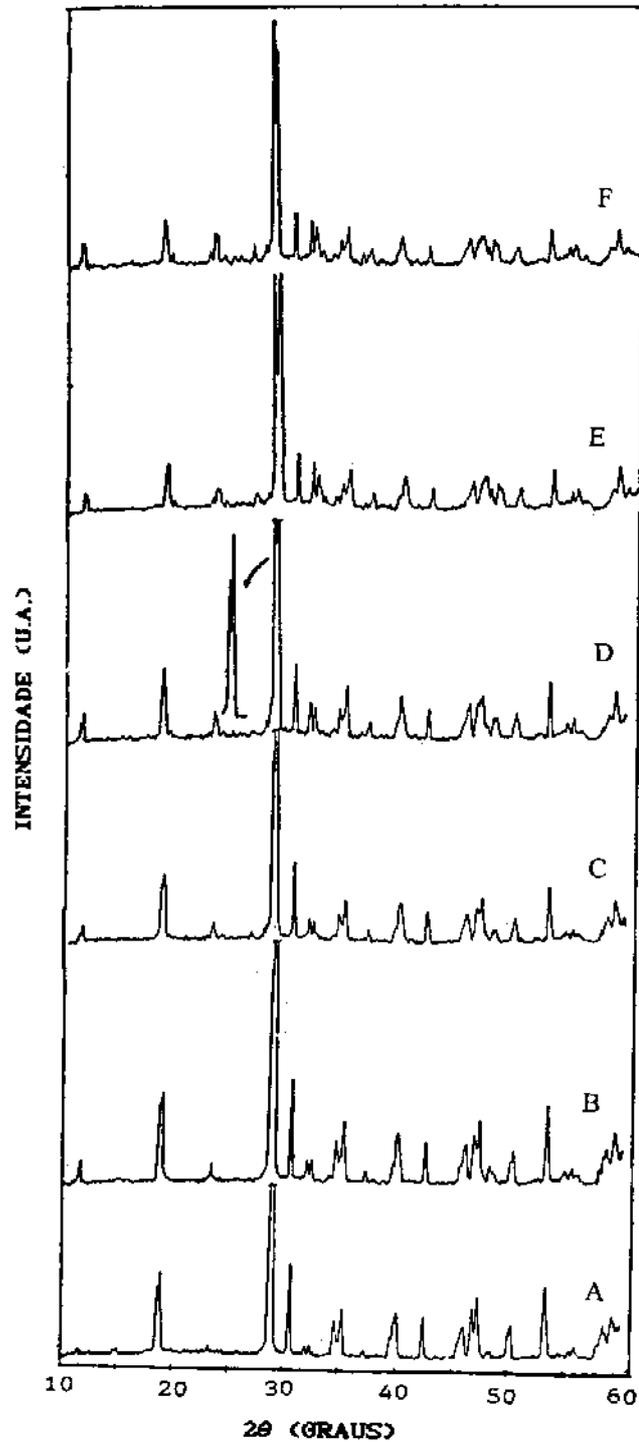


Figura 25- Difratoograma de raios-X das fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{CaO} \cdot \{\text{CaCO}_3\}$: (A) $x=0,1$; (B) $x=0,2$; (C) $x=0,4$; (D) $x=0,6$; (E) $x=0,8$ e (F) $x=1,0$.

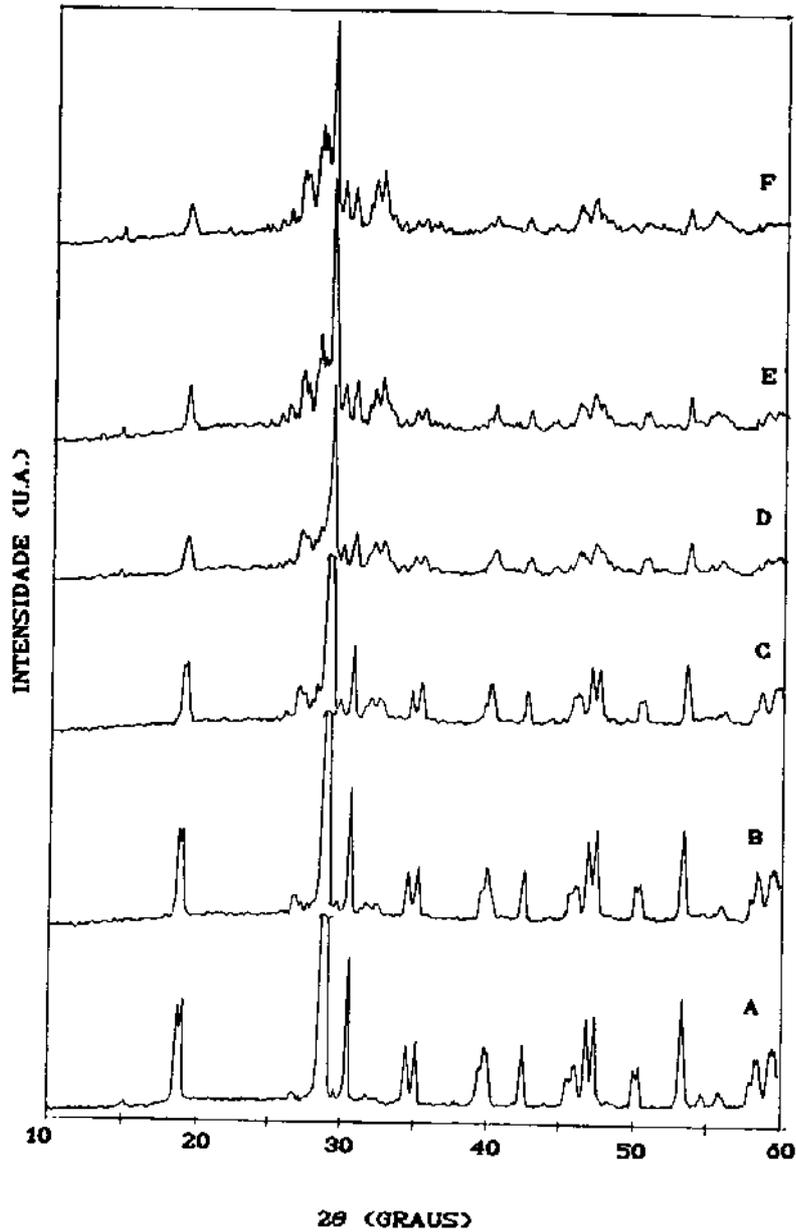


Figura 26- Difratoograma de raios-X das fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{SrO} \{\text{Sr}(\text{OH})_2\}$: (A) $x=0,1$; (B) $x=0,2$; (C) $x=0,4$; (D) $x=0,6$; (E) $x=0,8$ e (F) $x=1,0$.

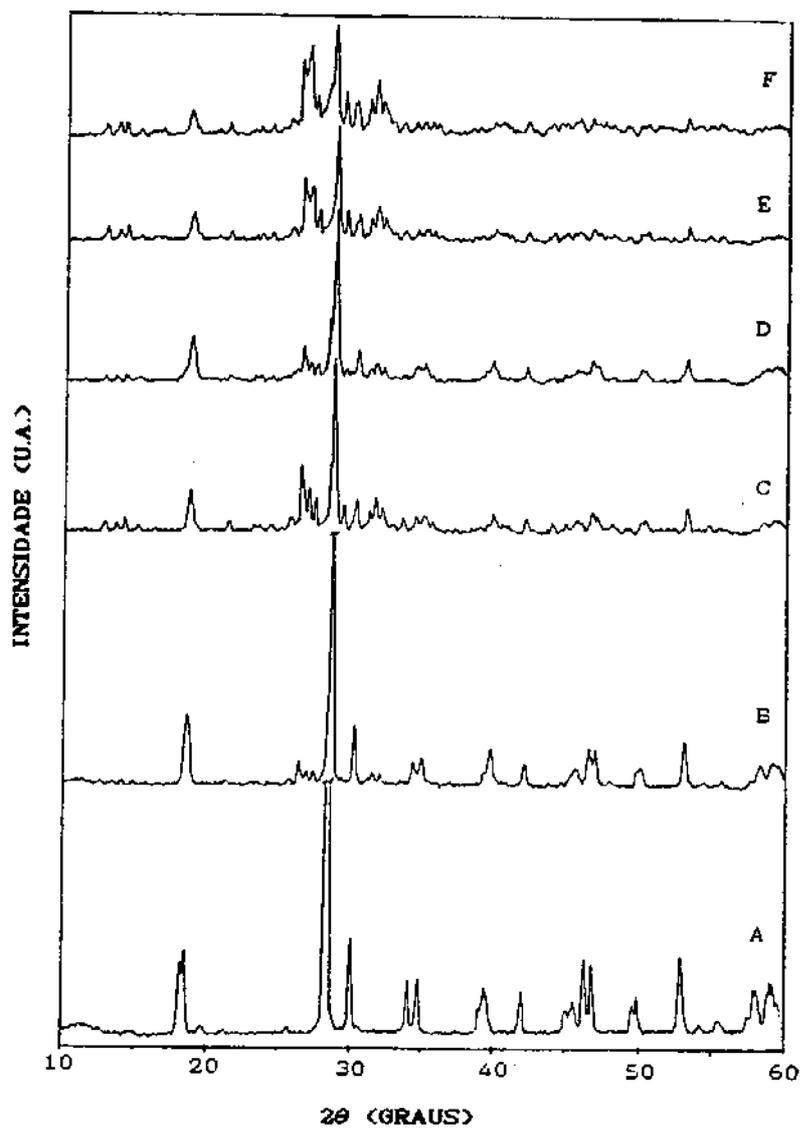


Figura 27- Difratoograma de raios-X das fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{SrO} \{\text{SrCO}_3\}$: (A) $x=0,1$; (B) $x=0,2$; (C) $x=0,4$; (D) $x=0,6$; (E) $x=0,8$ e (F) $x=1,0$.

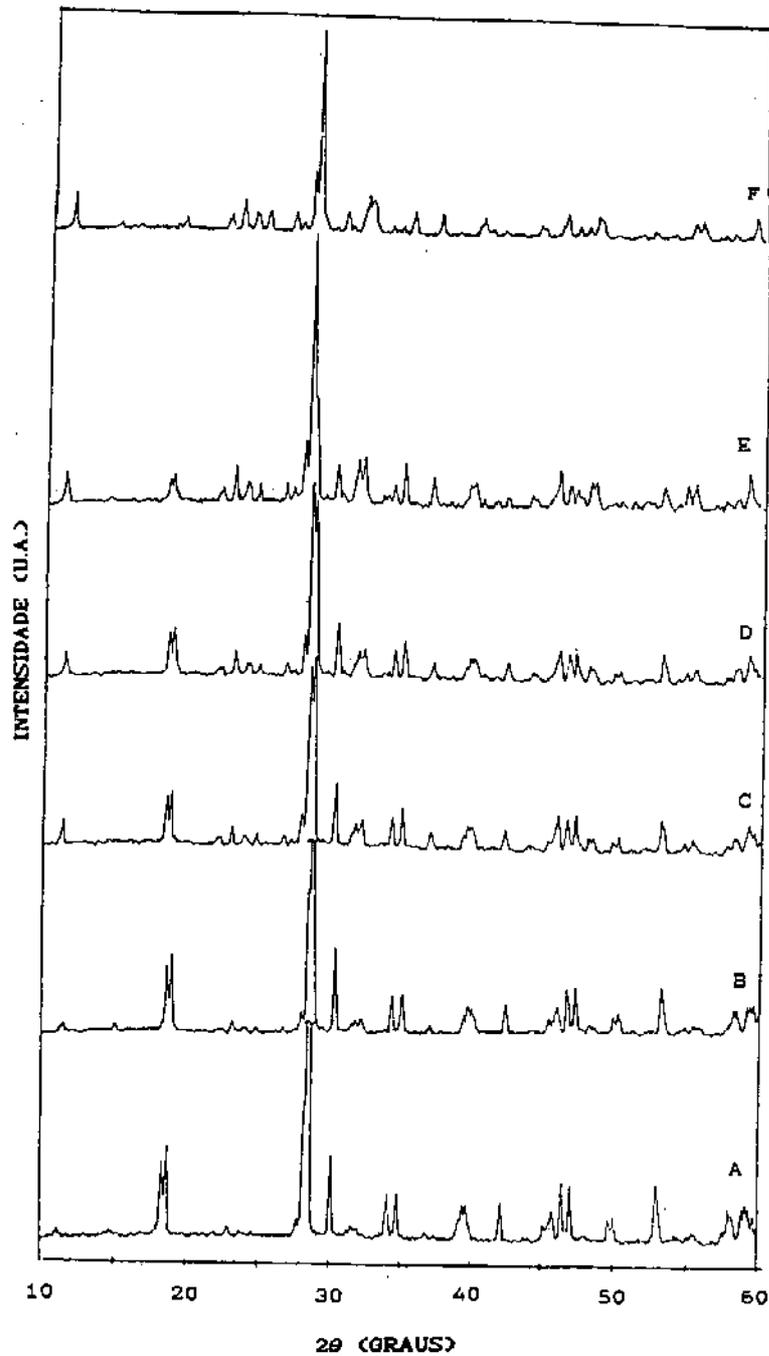


Figura 28- Difratoograma de raios-X das fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{BaO}$: (A) $x=0,1$; (B) $x=0,2$; (C) $x=0,4$; (D) $x=0,6$; (E) $x=0,8$ e (F) $x=1,0$.

Saliente-se que estas reflexões não pertencem a nenhuma fase $M_3(VO_4)_2$, onde M= metal alcalino terroso [26].

Observamos, também, que a reflexão dupla, de índice 110 e 011[8] ($2\theta \sim 18^\circ$), apresenta-se sensível a incorporação dos metais II, pois, com o aumento de x, ou ocorre variação na relação de intensidades das reflexões citadas, ou estas coalescem numa reflexão centrada entre as anteriores.

Para quase todas as fases em $x \approx 1,0$, ainda temos as principais reflexões do $BiVO_4$ (índices 110, 011, 031;12-1 e 040)[8] e, portanto, a manutenção das propriedades termocrômicas, com exceção da fase $BiVO_4 \cdot xBaO$ (Figura 28), que mantém a fase monoclinica até $x = 0,8$, após a qual temos a formação de uma fase, não identificada, que não apresenta o fenômeno termocrômico. Nota-se, ainda, uma perda de cristalinidade em todas as fases incorporadas com metais bivalentes devido ao aumento de x, ocasionando, principalmente na região de $2\theta = 35-60^\circ$, uma perda importante de definição nas reflexões.

Deve ser mencionado, ainda, que o material incorporado com MgO , Figura 23, mantém integralmente a fase monoclinica até $x = 1,0$, apresentando apenas uma diminuição de intensidade de todas as reflexões.

Com relação ao tipo de precursor, notamos que, nas incorporações de cálcio, as mudanças estruturais são mais evidentes (iniciando-se a partir de $x = 0,1$) quando realizadas com o precursor de carbonato, Figura 25, ao invés de óxido, Figura 24. Levando-se em consideração que em ambas as incorporações a % de Ca é praticamente a mesma (Tabela 6), deduzimos que estas mudanças podem ser decorrentes da evolução de CO_2 quando da utilização do precursor de carbonato, o que influencia de algum modo a difusão do metal na rede cristalina, causando, portanto, variações estruturais diferenciadas [27].

Este comportamento não é tão evidente para as fases incorporadas com estrôncio - $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{SrO}$ $\{\text{Sr}(\text{OH})_2\}$ e $\{\text{SrCO}_3\}$ -, visto que as mudanças estruturais são evidentes e observadas a partir de $x=0,1$, em ambos casos. Há que se ressaltar, contudo, que as mudanças estruturais a longa distância são diferentes quando da utilização do precursor SrCO_3 , onde tem-se uma grande perda de intensidade da fase monoclinica do BiVO_4 . Neste caso, temos que levar em consideração que as % de Sr das fases incorporadas são diferentes, como pode ser observado na Tabela 6, portanto, devem-se tratar de fases distintas.

Fica também evidente, ao analisar a seqüência dos materiais incorporados com precursores de óxidos e hidróxidos (Figuras 23-24, 26, 28), que as alterações estruturais ocorridas devem ser não só decorrentes do tamanho do metal bivalente mas, também, do grau de ocupação deste na rede cristalina, uma vez que à medida que o raio iônico aumenta conjuntamente com o aumento de x , há modificações mais intensas na estrutura das fases. A ordem de raio iônico, neste caso, obedece a seqüência: $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$ [28], ou seja, é exatamente igual à seqüência das alterações estruturais observadas.

Na Figura 29 são apresentadas as medidas de densidade real das fases incorporadas com os metais bivalentes, sintetizadas com os diferentes precursores, na forma de gráficos de densidade vs. número de moles do precursor $\{x\}$.

Tais gráficos mostram, inicialmente, dois comportamentos distintos para a seqüência de metais alcalinos terrosos: i) as fases $\text{BiVO}_4 \cdot 0,1\text{MgO}$, $\text{BiVO}_4 \cdot 0,1\text{CaO}$, $\text{BiVO}_4 \cdot 0,1\text{CaO}$ $\{\text{CaCO}_3\}$ e $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{SrO}$ $\{\text{SrCO}_3\}$ têm suas densidades diminuídas em relação ao BiVO_4 devido, provavelmente, a uma pequena expansão do volume da cela unitária e, ii) a fase

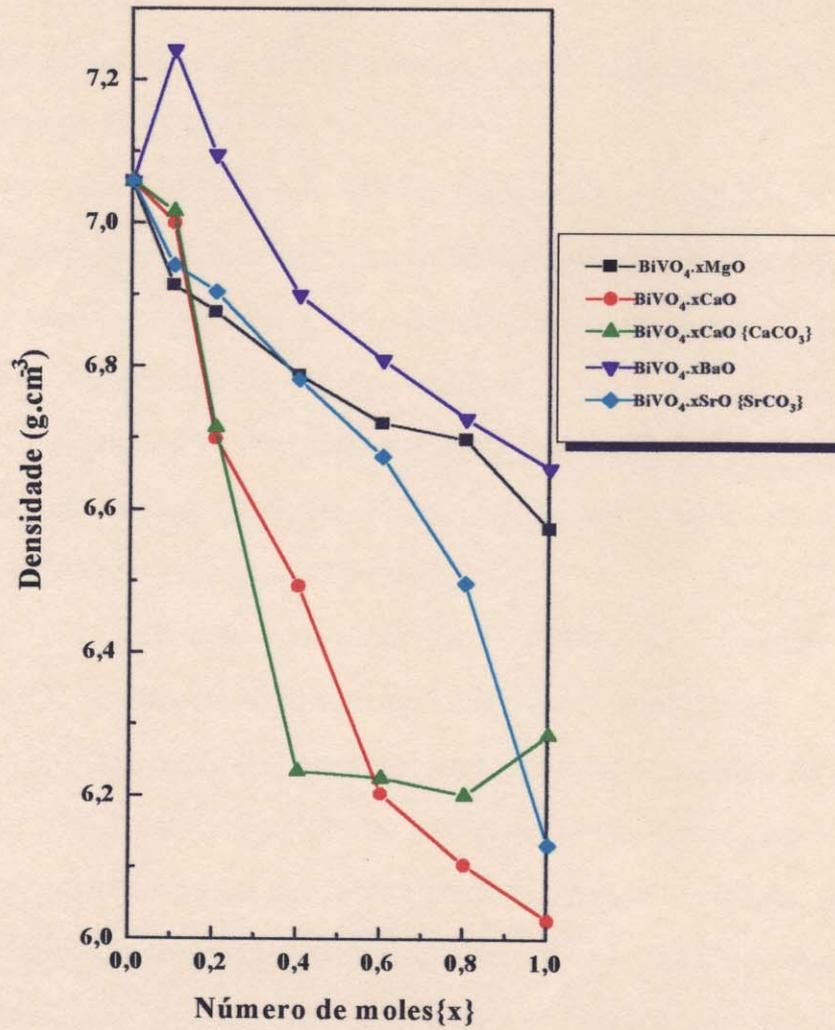


Figura 29- Curvas de densidade vs. número de moles {x} das fases incorporadas com metais alcalinos terrosos.

$\text{BiVO}_4 \cdot 0,1\text{BaO}$ apresenta um aumento de sua densidade em relação ao BiVO_4 , possivelmente por causa do aumento do peso atômico do metal bivalente.

A partir de $x=0,2$ há, em todos os casos, uma diminuição da densidade com o aumento de x , indicando uma modificação do volume da fase monoclinica do BiVO_4 .

Ressalte-se, ainda, que as fases $\text{BiVO}_4 \cdot 1,0\text{CaO}$ e $\text{BiVO}_4 \cdot 1,0\text{SrO}$ $\{\text{SrCO}_3\}$ apresentaram uma variação de densidade de $1,00 \text{ g/cm}^3$ e $0,93 \text{ g/cm}^3$, respectivamente, em relação a $x=0$, demonstrando deste modo uma alteração significativa nos parâmetros da cela unitária.

As fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{CaO}$ $\{\text{CaCO}_3\}$ mostram resultados semelhantes ao da incorporada com CaO , até $x=0,8$, quando um aumento de densidade de $0,159 \text{ g/cm}^3$ é observado para a fase $x=1,0$.

A utilização do precursor $\text{Sr}(\text{OH})_2$ na obtenção das fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{SrO}$, promoveu, em contrapartida, uma densificação das fases em relação ao BiVO_4 . Estas apresentaram uma densidade variando de $7,29 \text{ g/cm}^3$, para a fase $x=0,1$ até $7,11 \text{ g/cm}^3$, na fase $x=1,0$. Tal comportamento anômalo deve-se, provavelmente, ao processo de decomposição complexa do precursor de hidróxido [29], conjuntamente, com o fato destas fases possuírem % de Sr maiores do que quando da utilização de carbonato, como discutido anteriormente. Ressaltamos que, normalmente, para a síntese de óxidos utiliza-se precursores de carbonato, devido ao controle preciso de seu processo de decomposição [29].

Estas constatações levam-nos a acreditar estarmos frente a uma solução sólida quando aumentamos o grau de incorporação dos metais (II) na rede cristalina. Este aumento propicia a formação de reflexões não identificadas, que crescem de intensidade, como observamos na DRX.

Detalharemos, agora, as modificações ocorridas nos espectros infravermelho, Figuras 30-33, das fases incorporadas com metais II, bem como a utilização de diferentes precursores.

Ressaltamos que os dados aqui apresentados não fazem parte de uma análise vibracional completa, sendo nossa intenção mostrar as diferenças no perfil da banda do grupo vanadato, devido as modificações impostas.

De maneira geral, pode-se observar quando da incorporação e, também, devido ao uso de precursores diferentes, as seguintes modificações no perfil da banda do tetraedro de VO_4^{3-} : i) deslocamento do mínimo de absorção para números de onda maiores com o aumento de x (Tabela 7); ii) estreitamento da banda do grupo vanadato à medida que x aumenta e, iii) definição de outras bandas de pequena intensidade no envelope da referida banda.

Tabela 7- Número de onda (cm^{-1}) do mínimo de absorção dos grupos VO_4^{3-} , das fases incorporadas com metais (II) ($\text{BiVO}_4 \cdot x\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ {Precursor}).

Precursor	x=0,1	x=0,2	x=0,4	x=0,6	x=0,8	x=1,0
MgO	722	724	731	731	731	732
CaO	725	725	729	728	728	737
CaCO ₃	722	731	731	735	731	736
Sr(OH) ₂	740	734	735	748	791	824
SrCO ₃	730	729	752	809	809	807
BaO	727	727	727	728	728	729

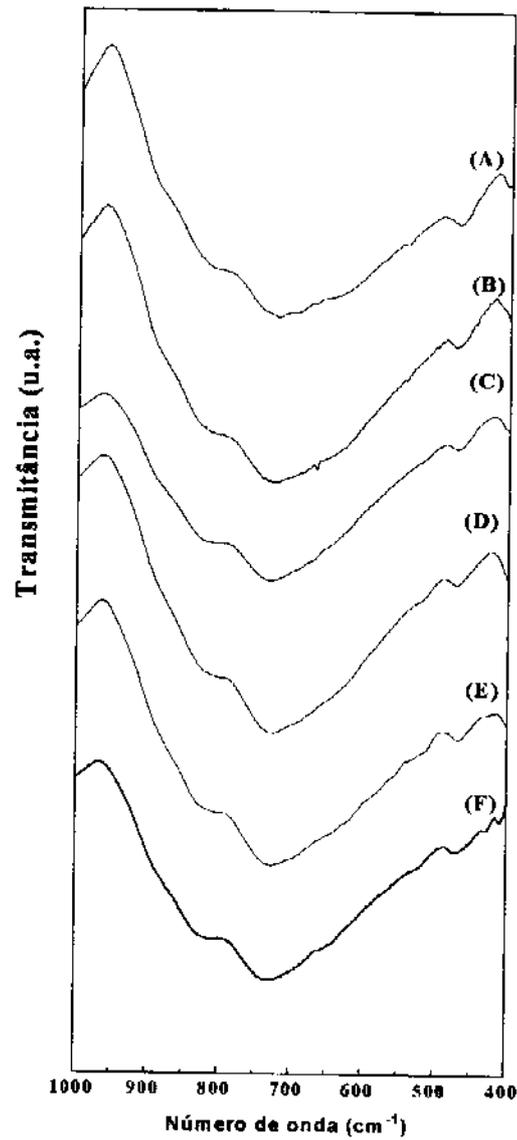


Figura 30- Espectro IV, na região de 1000 a 400 cm^{-1} das fases incorporadas com MgO: (A) $x=0,1$; (B) $x=0,2$; (C) $x=0,4$; (D) $x=0,6$; (E) $x=0,8$ e (F) $x=1,0$.

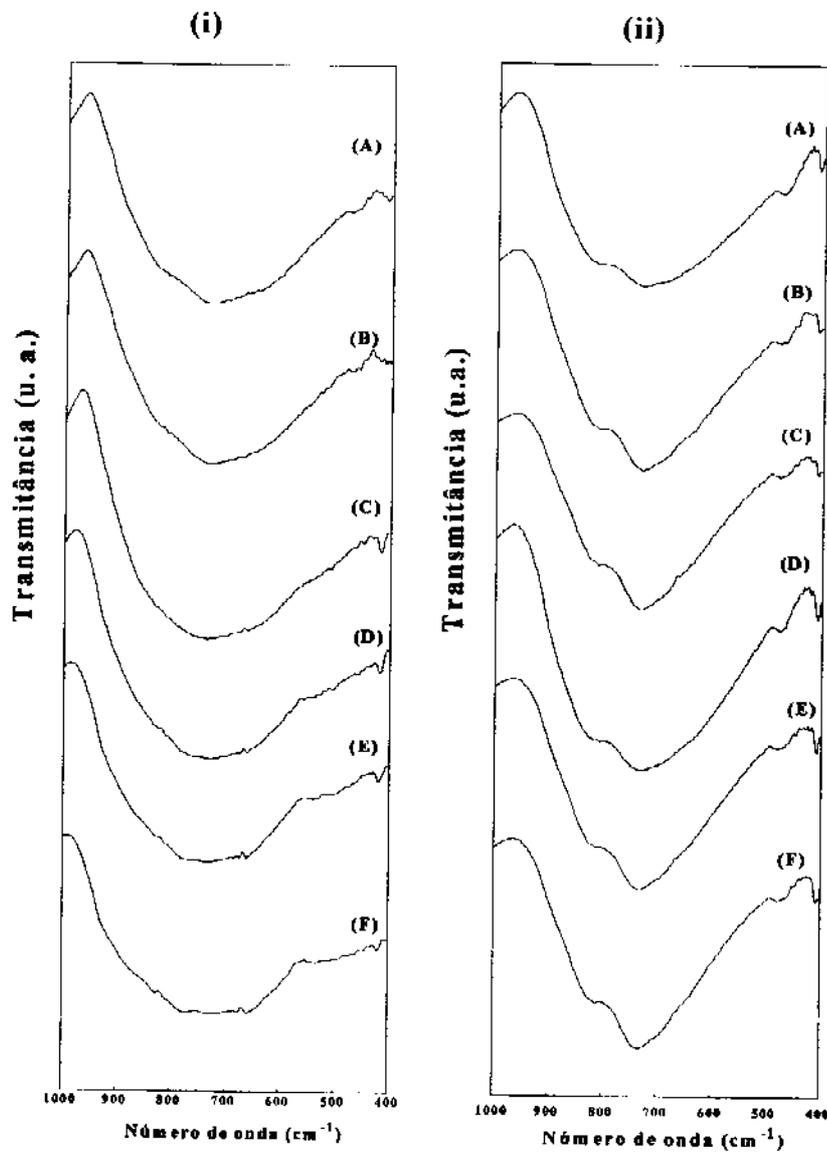


Figura 31- Espectro IV, na região de 1000 a 400 cm^{-1} das fases incorporadas com CaO (i) e CaCO_3 (ii): (A) $x=0,1$; (B) $x=0,2$; (C) $x=0,4$; (D) $x=0,6$; (E) $x=0,8$ e (F) $x=1,0$.

Na Tabela 7, verificamos que as fases incorporadas com os precursores MgO, CaO e CaCO₃ apresentam pouca variação no valor do mínimo de absorção do grupo vanadato, com o aumento de x, sendo estes valores respectivamente, 10, 12 e 14 cm⁻¹. Constatamos, também, que para as fases incorporadas com CaO (Figura 31i), onde observamos alterações estruturais na DRX com a variação de x, no IV não são observadas, visto haver poucas alterações no perfil da banda do tetraedro do grupo vanadato.

Por outro lado, as fases incorporadas com Sr(II), Figura 32, mostram um deslocamento significativo no mínimo de absorção, com o aumento de x, ou seja, 84 e 76 cm⁻¹, para as fases sintetizadas com Sr(OH)₂ e SrCO₃, respectivamente. Além disso, as bandas apresentam-se mais definidas e com larguras menores nas fases x=0,1 (360 cm⁻¹), do que nos outros sistemas (420 cm⁻¹).

As fases incorporadas com BaO, Figura 33, não apresentam evolução no mínimo de absorção do grupo vanadato com x. Em contrapartida, sofrem uma grande perturbação no seu sistema tetraédrico, onde podem ser observadas várias bandas com intensidade crescente, com o aumento de x, sendo que o espectro IV da fase x = 1,0 pouco lembra o perfil da banda do vanadato no BiVO₄. Há que se lembrar que esta fase não apresenta termocromismo, não possuindo, portanto, nenhuma reflexão da fase monoclinica do BiVO₄.

Algumas evidências: grande largura de banda e surgimento de ombros, permitem constatar que o tetraedro de VO₄ encontra-se distorcido, tendo sua simetria diminuída pela introdução dos M²⁺ na rede cristalina [5]. Para altas concentrações destes íons talvez possa estar ocorrendo a formação de fases do tipo M^{II}_xBiVO_{4+x} [30-31].

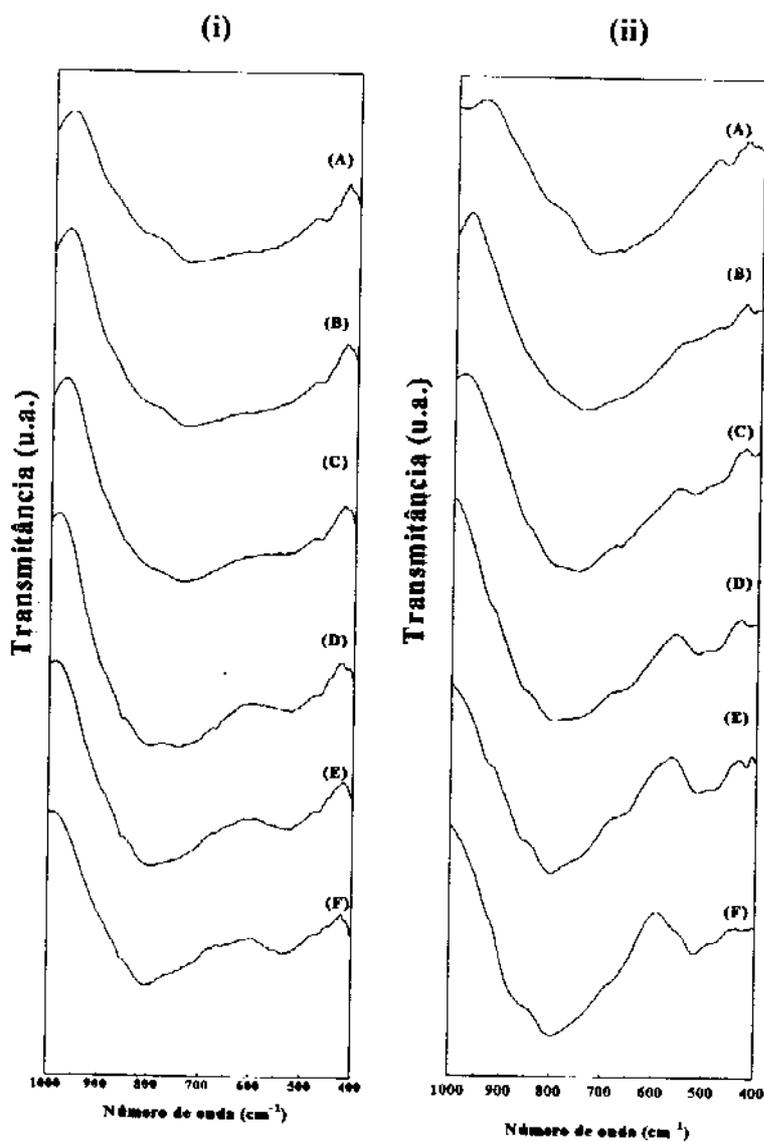


Figura 32- Espectro IV, na região de 1000 a 400 cm^{-1} , das fases incorporadas com $\text{Sr}(\text{OH})_2$ (i) e SrCO_3 (ii): (A) $x=0,1$; (B) $x=0,2$; (C) $x=0,4$; (D) $x=0,6$; (E) $x=0,8$ e (F) $x=1,0$.

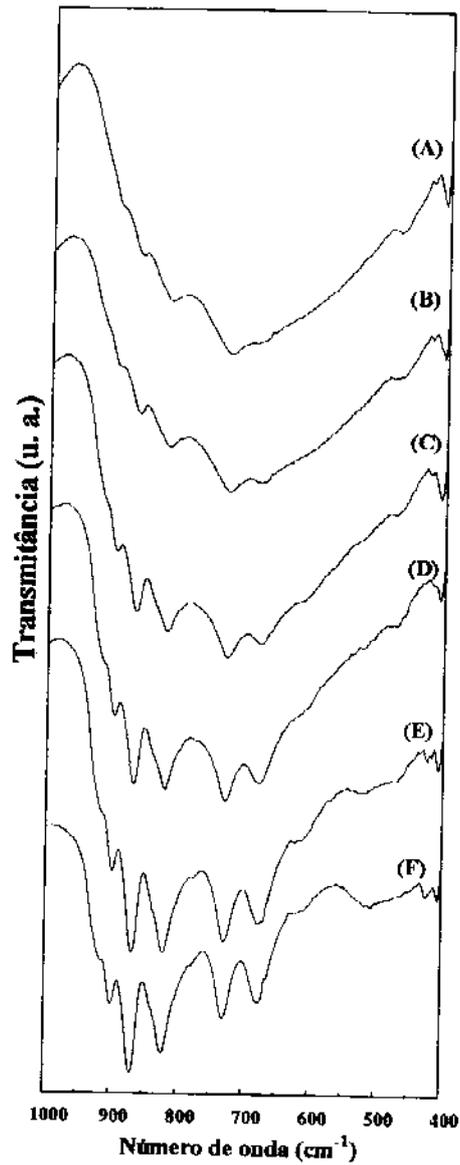


Figura 33- Espectro IV, na região de 1000 a 400 cm^{-1} , das fases incorporadas com BaO: (A) $x=0,1$; (B) $x=0,2$; (C) $x=0,4$; (D) $x=0,6$; (E) $x=0,8$ e (F) $x=1,0$.

O estudo do comportamento térmico das fases modificadas com metais II, mostra estabilidade térmica comparável à fase monoclinica do BiVO_4 , obtido pelo método dos óxidos, ou seja, até aproximadamente 1000°C .

As curvas de CDE, Figura 34, permitiram-nos verificar que o perfil nas fases incorporadas é diferente para cada sistema estudado. No caso das fases incorporadas com MgO , CaO , $\text{Sr}(\text{OH})_2$ e SrCO_3 (Figura 34 A-D, G, H, K e L), as curvas apresentam uma transição de fase em torno de 300°C , sendo que os perfis das mesmas variam com aumento de x . Por outro lado, para as fases incorporadas com CaCO_3 e BaO (Figura 34 E, F, I e J), não há eventos térmicos definidos, sendo o perfil da curva da fase $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{CaO} \{\text{CaCO}_3\}$, semelhante ao do BiVO_4 , e da fase $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{BaO}$, distinto das demais curvas.

IV.2.1 Espectroscopia UV-VIS com reflectância difusa

As alterações estruturais da fase monoclinica do BiVO_4 , decorrentes da incorporação de metais bivalentes, foram igualmente estudadas pela técnica de reflectância difusa, na região do visível, devido às propriedades ópticas das fases sintetizadas. Os espectros podem ser visualizados nas Figuras 35-38.

Como podemos observar através da Figura 35, as fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{MgO}$ não apresentam variações significativas em seus espectros, com relação à fase monoclinica do BiVO_4 , sintetizada pelo método dos óxidos, Figura 17. Entretanto, nas fases com $x=0,6$ e $0,8$ (Figuras 35 E-F), a banda de transferência de carga (TC) [15] entre os centros Bi-VO_4 encontra-se ligeiramente mais inclinada.

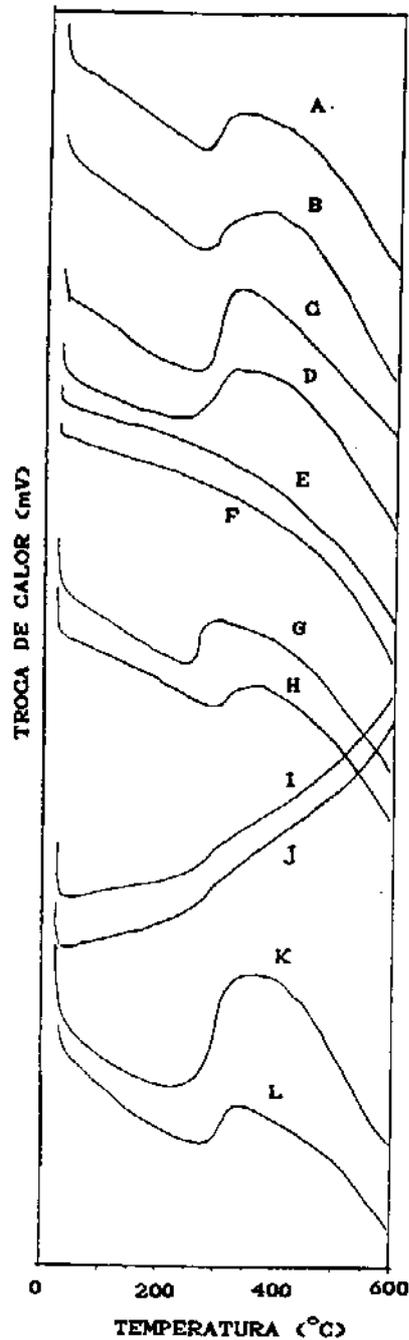


Figura 34- Curvas de CDE, das fases incorporadas com metais bivalentes: (A) 0,1MgO; (B) 1,0 MgO; (C) 0,1CaO; (D) 1,0CaO; (E) 0,1CaCO₃; (F) 1,0CaCO₃; (G) 0,1SrCO₃; (H)1,0SrCO₃; (I) 0,1BaO; (J)1,0BaO; (K) 0,1Sr(OH)₂ e (L) 1,0 Sr(OH)₂.

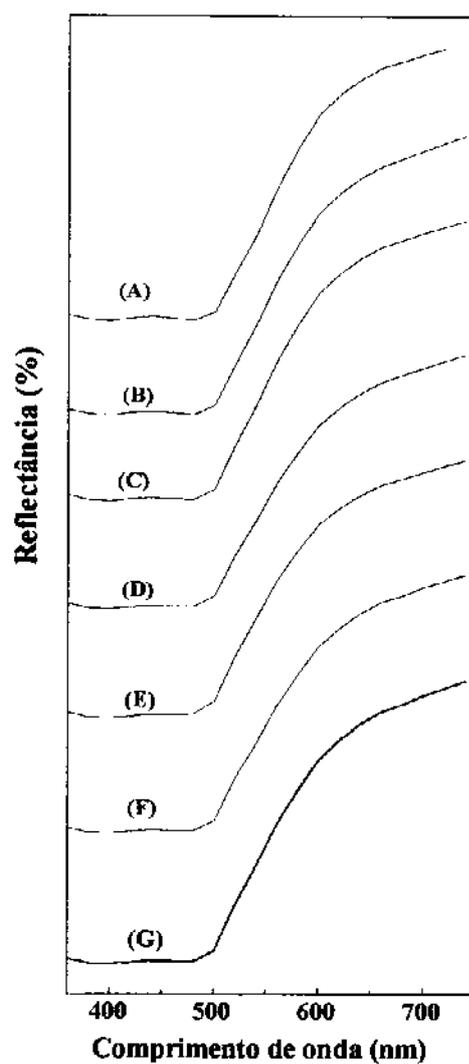


Figura 35- Espectro de reflectância difusa das fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{MgO}$, onde: (A) $x=0$; (B) $x=0,1$; (C) $x=0,2$; (D) $x=0,4$; (E) $x=0,6$; (F) $x=0,8$ e (G) $x=1,0$.

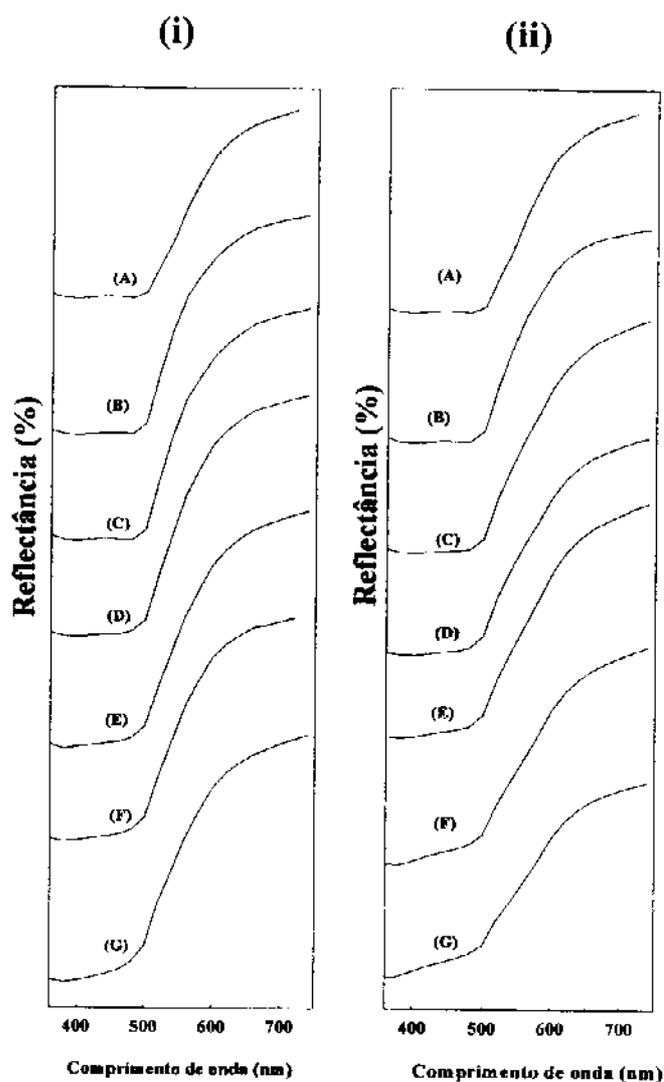


Figura 36- Espectro de reflectância difusa das fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{CaO}$ (i) e $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{CaO} \{\text{CaCO}_3\}$ (ii), onde: (A) $x=0$; (B) $x=0,1$; (C) $x=0,2$; (D) $x=0,4$; (E) $x=0,6$; (F) $x=0,8$ e (G) $x=1,0$.

Na Figura 36, temos uma comparação dos espectros das fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{CaO}$, sintetizadas com os precursores CaO e CaCO_3 , Figuras 36i e 36ii, respectivamente. Podemos notar, em ambos os casos, que as fases com $x=0,1$ apresentam também espectros semelhantes àqueles da fase monoclinica do BiVO_4 . Contudo, a partir de $x=0,6$, Figura 36 E, a banda de TC, com início em aproximadamente 500 nm, possui inclinação menor, ocorrendo concomitantemente na região entre 400 e 500 nm uma elevação da linha de base, fato este mais acentuado nas fases sintetizadas com o precursor carbonato.

As fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{SrO}$ $\{\text{Sr}(\text{OH})_2\}$ e $\{\text{SrCO}_3\}$, Figuras 37i e 37ii, respectivamente, mostram comportamento análogo ao anteriormente relatado para as fases com $\text{Ca}(\text{II})$, sendo que as alterações estruturais a curta distância iniciam-se a partir de $x=0,4$, com o surgimento de um ombro a 430 nm, que modifica o perfil e a inclinação da banda de TC, com o aumento de x . Este ombro aparece mais nitidamente na fase sintetizada com carbonato, do mesmo modo que o observado para o sistema com $\text{Ca}(\text{II})$.

Com relação às fases sintetizadas com BaO , Figura 38, estas apresentam modificações nos espectros, em relação ao BiVO_4 em $x=0,4$, quando temos o surgimento de um ombro em 520 nm que altera o perfil da banda de TC. Com o aumento de x este ombro torna-se mais visível, perturbando o perfil desta banda.

Tais resultados não só evidenciam a ocorrência de modificações no ordenamento estrutural, com o aumento de x mas, também, com o aumento do raio iônico dos metais alcalinos terrosos e o precursor utilizado. Há, ainda, modificações no ambiente experimentado pelos íons Bi^{3+} e VO_4^{3-} [15], o que torna claro que o processo de TC está sendo afetado pois, há o surgimento de outras bandas no espectro das fases estudadas, confirmando os dados de DRX e IV.

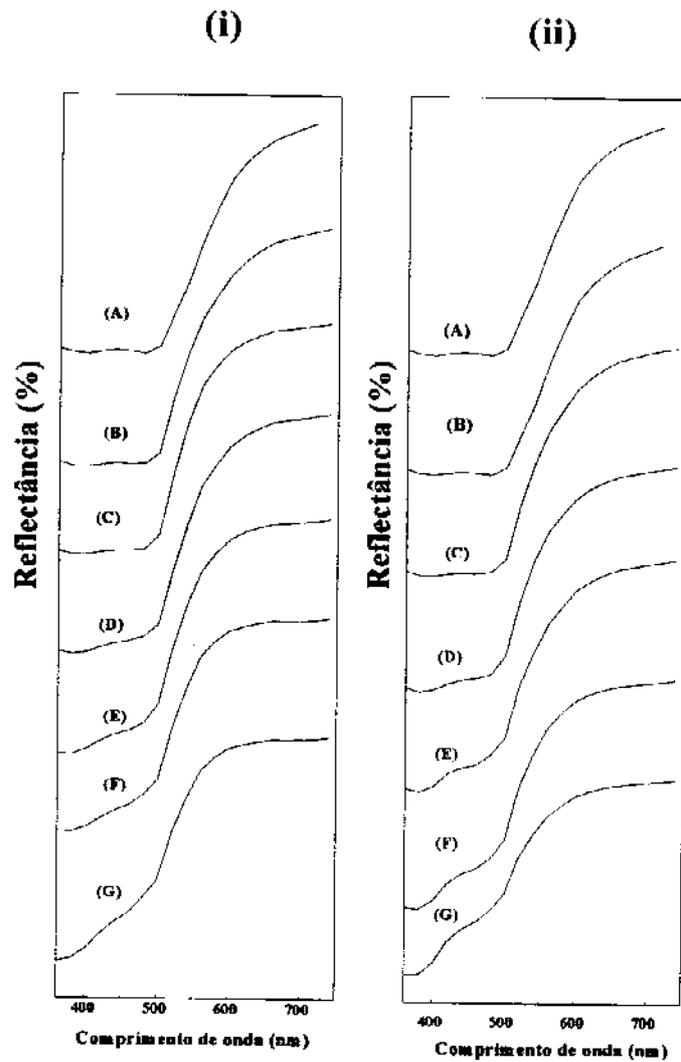


Figura 37- Espectro de reflectância difusa das fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{SrO} \{\text{Sr}(\text{OH})_2\}$ (i) e $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{SrO} \{\text{SrCO}_3\}$ (ii), onde: (A) $x=0$; (B) $x=0,1$; (C) $x=0,2$; (D) $x=0,4$; (E) $x=0,6$; (F) $x=0,8$ e (G) $x=1,0$.

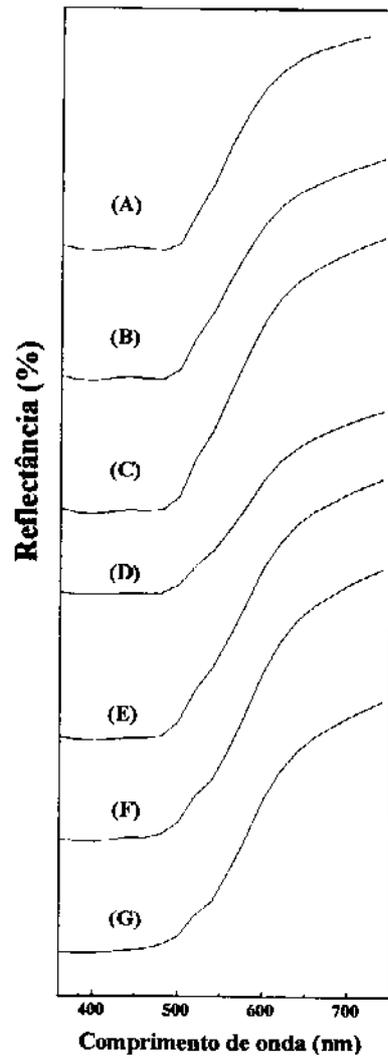


Figura 38- Espectro de reflectância difusa das fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{BaO}$, onde: (A) $x=0$; (B) $x=0,1$; (C) $x=0,2$; (D) $x=0,4$; (E) $x=0,6$; (F) $x=0,8$ e (G) $x=1,0$.

IV.2.2 Espectroscopia Raman

Para elucidarmos dados relativos à vizinhança do cátion V^{5+} , nas fases incorporadas com os metais alcalinos terrosos, valemo-nos novamente da ER, e usamos o procedimento de Wach [7], enfocado no item IV.1.3.2, para interpretar os espectros.

Como podemos observar através das Figuras 39-42A, e da Tabela 8, as fases sintetizadas com $x=0,1$ mostram um espectro Raman semelhante ao $BiVO_4$, obtido pelo método SGNH (Figura 21B). Vale a pena observar, que, com exceção da fase incorporada com MgO, a qual apresenta uma largura a meia altura da banda do modo vibracional ν_s , em 826 cm^{-1} , de 36 cm^{-1} , as demais mostram esta banda bem mais larga que a apresentada pelo $BiVO_4$, via SGNH (40 cm^{-1}), revelando a ocorrência de perturbações com a entrada dos metais (II), de raios iônicos maiores.

Tais fases ($BiVO_4.0,1M^{II}O$), de acordo com a regra de Badger aplicada aos modos de estiramento V-O, permitem propor a existência de um tetraedro possuindo três ligações V-O, de $1,70\text{ \AA}$, e uma ligação V-O, de $1,77\text{ \AA}$, como é possível verificar na Tabela 9, que apresenta valores iguais aos encontrados para a fase monoclinica do $BiVO_4$.

Entretanto, as fases $BiVO_4.1,0M^{II}O$, incorporadas com MgO, não sofreram muitas alterações em relação às suas respectivas fases incorporadas com $x=0,1$. Nota-se, no caso da incorporação com MgO (Figura 39B), que houve uma diminuição da intensidade do modo vibracional ν_s , sendo que a largura a meia altura da banda aumentou 11 cm^{-1} , além do que temos o surgimento de um modo externo, em 35 cm^{-1} .

Por outro lado, as demais fases incorporadas com $x=1,0$ mostraram comportamento distinto dos até então observados, Figuras 39-42B. Os modos de deformação simétricos e assimétricos apresentaram-se mais largos,

Tabela 8- Frequências observadas (cm^{-1}) no espectro Raman dos compostos estudados ($\text{BiVO}_4 \cdot x\text{M}^{\text{II}}\text{O}$) e suas atribuições tentativas (AT).

xMgO		xCaO		xCaO {CaCO ₃ }		xSrO {Sr(OH) ₂ }		xSrO {SrCO ₃ }		xBaO		AT
x=0,1	x=1,0	x=0,1	x=1,0	x=0,1	x=1,0	x=0,1	x=1,0	x=0,1	x=1,0	x=0,1	x=1,0	
									937			ν_s
							913					ν_s
											903	ν_s
									890			ν_s
			856		877						873	ν_s
									844			ν_s
826	826	820	818	820	823	828	824	824		824	822	ν_s
									754			ν_s
710	713	710		713		712		712		713		ν_{as}
									660			ν_{as}
									584			ν_{as}
							437		417			ν_{as}
368	368	364	344	368	363	360	358	367	343	368		δ_s
326	327	328	296	327	328	323	325	328	302	327		δ_{as}
211	211	212	214	210	210	210	209	210		210		rede
									173			rede
127	127	128		126	124	130	123	125	137	125		rede
			110						112			rede
									84			rodc
57	56	55	44	55	45	60	57	54	54	53	44	rodc
35				32					34	35		rede

Tabela 9- Frequências de ν_{V-O} observadas, comprimento de ligação (R), ordem de ligação (s), estado de valência (EV) do cátion V ($\sum_i s_i$) (erro < 5%) e número de coordenação estimado do cátion V (NC).

Fase	$\nu(\text{cm}^{-1})$	R(Å)	s	EV	NC
0,1MgO	826	1,696	1,321	5,017	4
	713	1,773	1,054		
1,0MgO	826	1,696	1,321	5,010	4
	710	1,775	1,047		
0,1CaO	820	1,700	1,306	4,965	4
	710	1,774	1,047		
1,0CaO	856 (A)	1,677	1,399	5,202 (3B+1A)	4
	818 (B)	1,701	1,301		
0,1CaO (CaCO ₃)	825	1,697	1,318	5,008	4
	713	1,773	1,054		
1,0CaO (CaCO ₃)	877 (A)	1,664	1,452	5,392 (3B+1A)	4
	823 (B)	1,698	1,313		
0,1SrO (Sr(OH) ₂)	828	1,695	1,326	5,029	4
	712	1,773	1,052		
1,0SrO (Sr(OH) ₂)	913 (A)	1,644	1,549	4,726 (2B+A+C)	4
	824 (B)	1,697	1,316		
	437 (C)	2,028	0,531		
0,1SrO (SrCO ₃)	824	1,697	1,316	4,999	4
	712	1,773	1,052		
1,0SrO (SrCO ₃)	937 (A)	1,630	1,616	(2C+A+E)=5,288	?
	890 (B)	1,657	1,487	(2C+A+F)=5,136	
	844 (C)	1,685	1,366	(A+C+D+E)=5,069	
	754 (D)	1,744	1,147	(A+C+D+F)=4,917	
	660 (E)	1,813	0,940	(A+C+B+F)=5,257	
	584 (F)	1,877	0,788		
0,1BaO	824	1,697	1,316	5,001	4
	713	1,773	1,054		
1,0BaO	903 (A)	1,650	1,522	(3C+B)=5,385	?
	873 (B)	1,667	1,442	(A+B+2C)=5,586	
	822 (C)	1,699	1,311	(3C+A)=5,455	

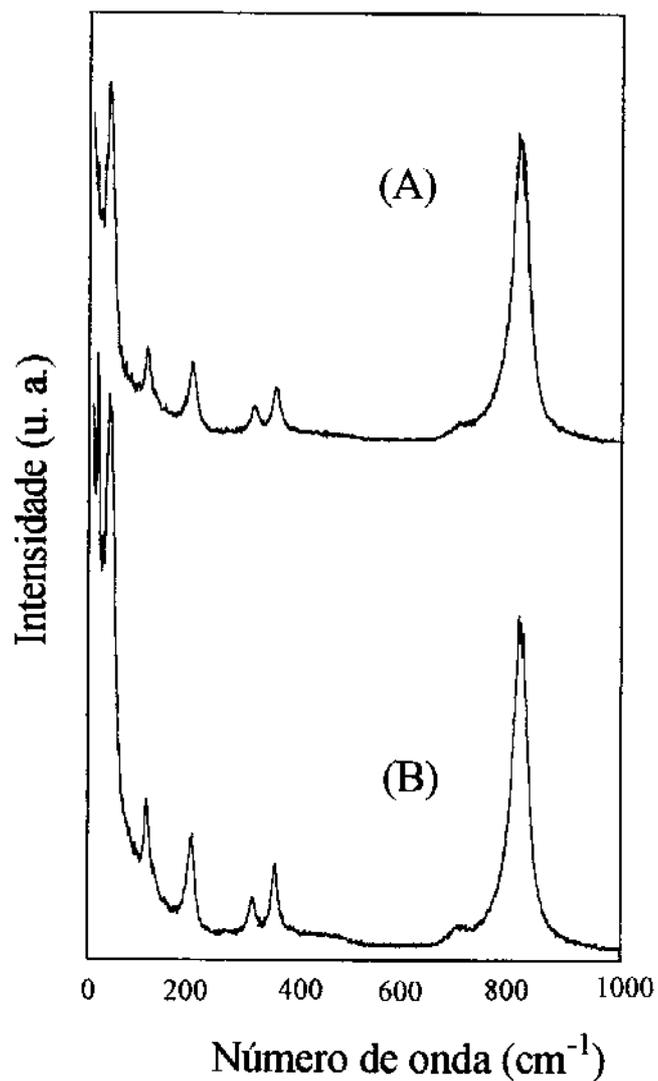


Figura 39- Espectro Raman, na região de 1000 a 20 cm⁻¹, das fases BiVO₄.xMgO, onde: (A) x=0,1 e (B) x=1,0.

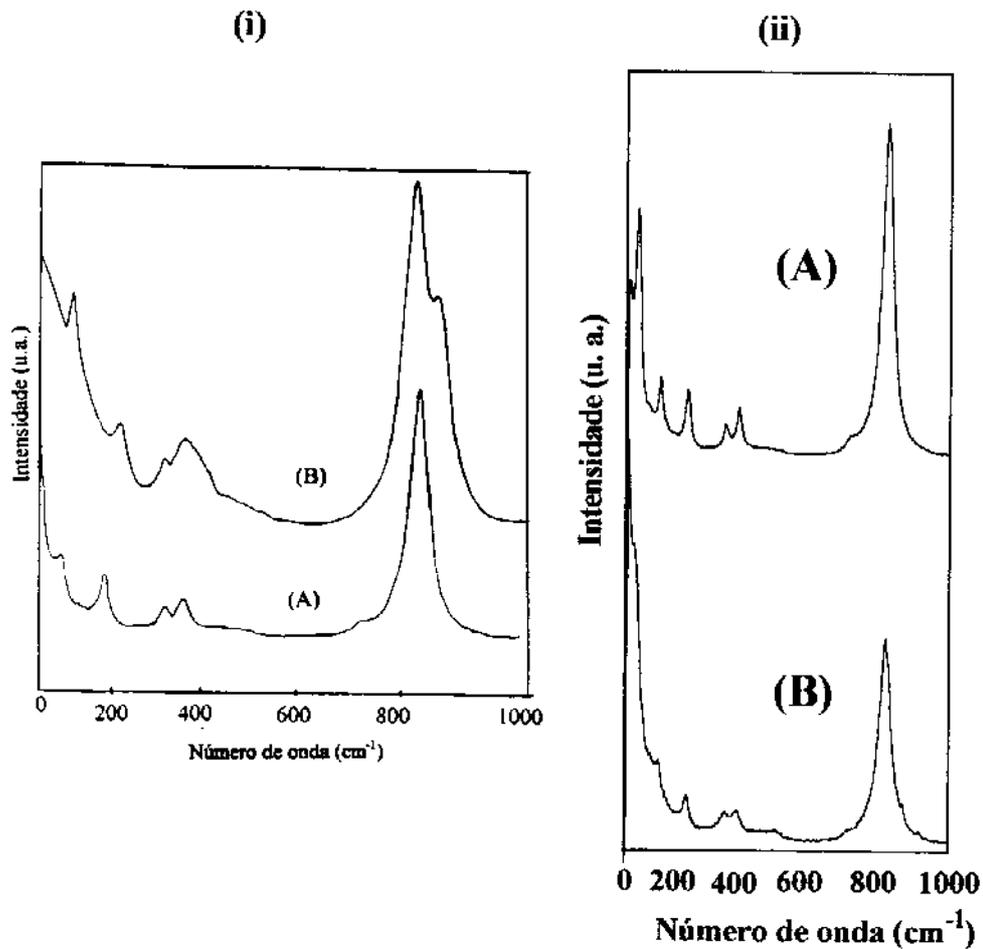


Figura 40- Espectro Raman, na região de 1000 a 20 cm⁻¹, das fases BiVO₄.xCaO (i) e BiVO₄.xCaO {CaCO₃} (ii), onde: (A) x=0,1 e (B) x=1,0.

e com intensidade menores, o mesmo ocorrendo com os modos externos. Contudo, de maneira geral, as perturbações mais significativas foram observadas para o modo vibracional ν (V-O).

A fase incorporada com CaO, (Figura 40iB), apresentou dois aspectos distintos: a) desaparecimento do modo vibracional ν_{ass} (710 cm^{-1}) e, b) desdobramento do modo vibracional ν_s , em duas bandas centradas a 818 e 856 cm^{-1} . Tais fatos permitiram-nos constatar que esta fase possui um tetraedro de VO_4 , com grande distorção, com três ligações V-O, de $1,70 \text{ \AA}$, e uma ligação de $1,68 \text{ \AA}$ (Tabela 9), ou seja, com uma ligação mais curta que na fase monoclinica do BiVO_4 , fato este observado em vanadatos do tipo Na_3VO_4 [8].

No que diz respeito à fase incorporada com CaCO_3 , (Figura 40iiB), verificaram-se resultados semelhantes aos anteriormente relatados para a fase incorporada com CaO, na qual o modo vibracional ν_s possui duas bandas - 823 e 877 cm^{-1} -, originando um tetraedro com três ligações V-O, de $1,70 \text{ \AA}$ e uma ligação de $1,66 \text{ \AA}$ (Tabela 9), apresentando-se, portanto, mais distorcido que o anterior. Saliente-se que, em ambos os casos, temos uma alteração considerável na ordem de ligação, de $0,352$ e $0,398$, para as fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{CaO}$ e $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{CaO} \{ \text{CaCO}_3 \}$ com $x=0,1$ e $1,0$, respectivamente.

Estas constatações são concordantes com as alterações estruturais a longa distância verificadas por DRX e anteriormente discutidas.

Com relação às fases $\text{BiVO}_4 \cdot 1,0\text{SrO}$, observamos um desordenamento estrutural maior a curta distância. Nota-se que, na fase $\text{BiVO}_4 \cdot 1,0\text{SrO} \{ \text{Sr}(\text{OH})_2 \}$, Figura 41iB, o modo vibracional ν_s possui bandas em 913 , 824 e 437 cm^{-1} , condizentes com os tamanhos de ligação de $1,644$, $1,697$ e $2,028 \text{ \AA}$ (Tabela 9), portanto, um tetraedro distorcido, possivelmente possuindo duas ligações V-O, de $1,70 \text{ \AA}$, uma ligação de $1,64 \text{ \AA}$ e uma ligação

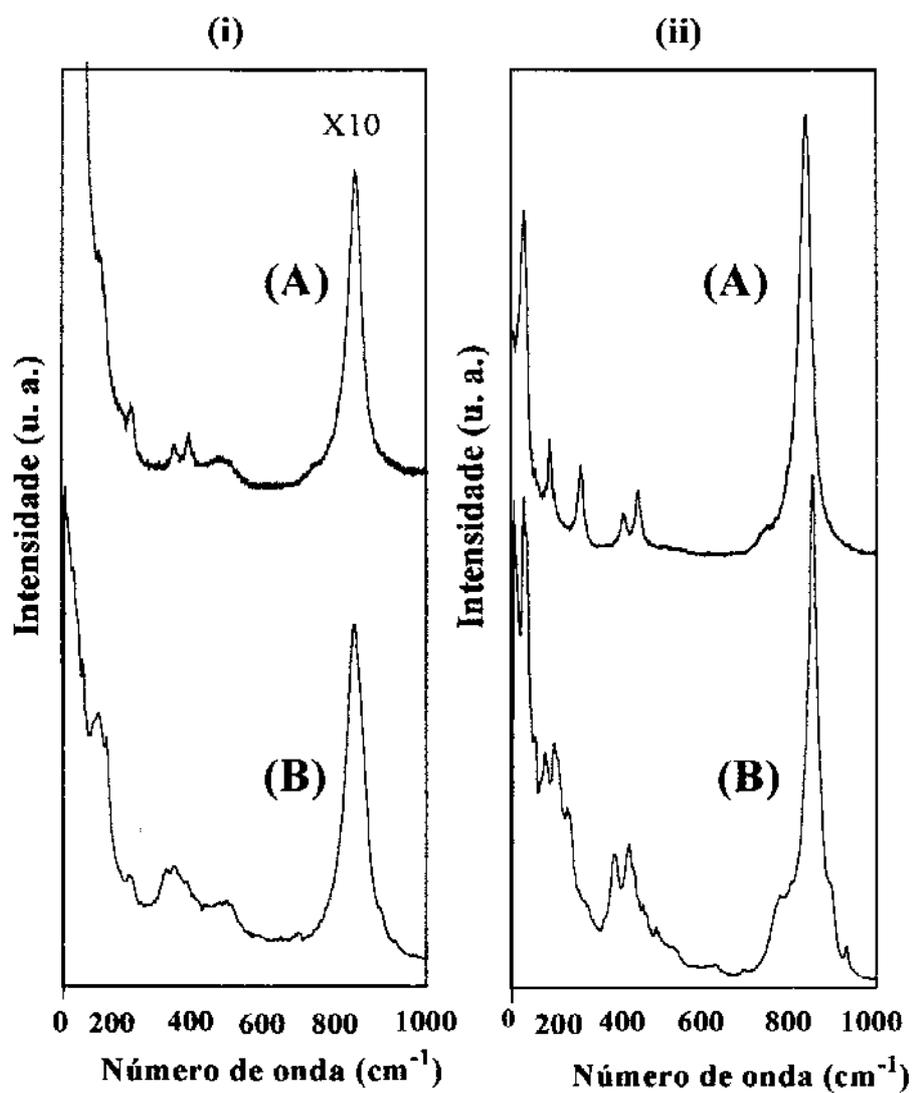


Figura 41- Espectro Raman, na região de 1000 a 20 cm⁻¹, das fases BiVO₄.xSrO {Sr(OH)₂} (i) e BiVO₄.xSrO {SrCO₃} (ii), onde: (A) x=0,1 e (B) x=1,0.

de 2,03Å, resultado este mais concordante com o procedimento proposto por Wachs [7].

Por outro lado, na fase $\text{BiVO}_4 \cdot 1,0\text{SrO} \{\text{SrCO}_3\}$, Figura 41iiB, temos a formação de ligações mais curtas V-O, ou seja, de 1,63Å (937 cm^{-1}), 1,66Å (890 cm^{-1}) e 1,69Å (844 cm^{-1}). Neste caso, temos ainda a possibilidade de número de coordenação 4 para o vanádio, já que não temos ligação V=O ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) [7]. Deste modo, há várias possibilidades para o arranjo do tetraedro de vanadato, que podem ser visualizados na Tabela 9, mas que, de maneira geral, apresentam-se altamente distorcidos. Devemos, também, levar em consideração que esta fase pode contar com diferentes espécies de vanadatos (metavanadato, pirovanadato, etc), devido a baixa definição do espectro Raman.

Entretanto, o resultado mais interessante deu-se na fase $\text{BiVO}_4 \cdot 0,8\text{BaO}$, Figura 42C, onde verificamos uma perda abrupta de intensidade nas bandas do espectro Raman, indicando uma perda da ordem estrutural a curta distância do tetraedro VO_4 . A fase com $x=1,0$, Figura 42D, apresenta bandas em posições diferentes das então estudadas, caracterizando a obtenção de uma fase com ordenamento estrutural diferente, resultado este compatível com os dados de DRX e IV, sobretudo pelo desaparecimento das propriedades termocrômicas.

Baseando-nos nestes dados, e nos anteriormente discutidos, e levando em consideração o método aqui utilizado [7] consiste em uma aproximação, podemos inferir que, quando sintetizamos a estrutura do BiVO_4 com pequenas quantidades de metal (II), incorporamos este à rede cristalina, visto não haver mudanças apreciáveis na ordem estrutural a curta e longa distância, contudo à medida que aumentamos as quantidades, ocorrem três fatos distintos: i) para as reações realizadas com metais (II) possuindo raios iônicos

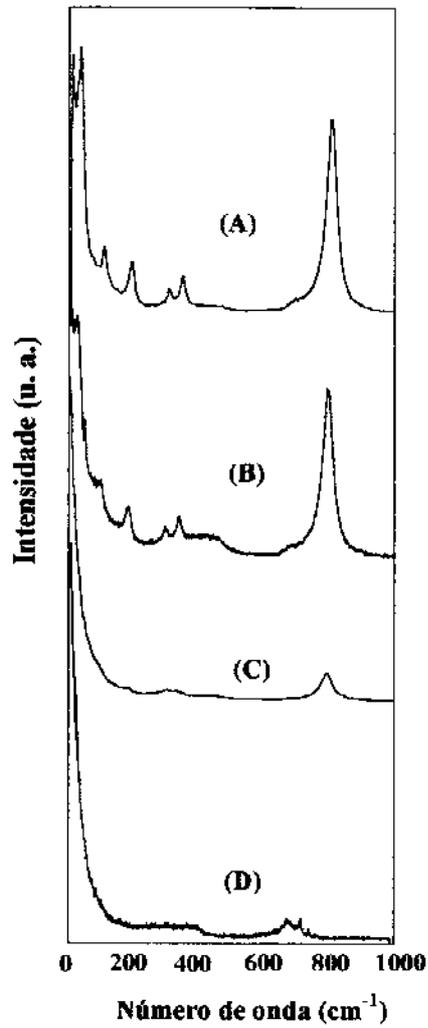


Figura 42- Espectro Raman, na região de 1000 a 20 cm^{-1} , das fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{BaO}$, onde: (A) $x=0,1$; (B) $x=0,6$; (C) $x=0,8$ e (D) $x=1,0$.

pequenos, caso do Mg^{2+} (raio: 0,65Å), temos até $x=1,0$ o tetraedro de VO_4^{3-} , com tamanho de ligações similares à fase monoclinica do $BiVO_4$, por conseqüência, podemos concluir que este metal incorpora-se à rede cristalina; ii) quando passamos para o Ca^{2+} (raio: 0,99Å), o tetraedro de VO_4^{3-} começa a mostrar perturbações, possuindo valores de comprimento de ligação V-O menores, de modo que as alterações observadas a curta e longa distância devem ser provenientes ainda da incorporação do metal na rede cristalina; iii) a medida que incorporamos metais (II) com raios iônicos maiores, como Sr^{2+} (1,13Å) e Ba^{2+} (1,35 Å), notamos que o tetraedro de VO_4^{3-} tem sua simetria modificada, como no caso da fase $BiVO_4.1,0SrO \{Sr(OH)_2\}$, ou a presença de várias espécies de vanadatos, como em $BiVO_4.1,0SrO \{SrCO_3\}$, sugerindo uma mistura de fases no decorrer da incorporação (observada por DRX), onde, no limite, podemos ter a presença de outra fase, como o mostrado pela fase $BiVO_4.1,0BaO$ (DRX e Raman).

Desta maneira, dependendo do raio iônico do metal e do grau de incorporação deste na rede cristalina, temos uma evolução no ordenamento estrutural sugerindo, para as fases estudadas, o seguinte comportamento: i) incorporação ($BiVO_4.xMgO$; $BiVO_4.xCaO$; $BiVO_4.xSrO \{Sr(OH)_2\}$ e as fases com $x=0,1$); ii) mistura de fases ($BiVO_4.xSrO \{SrCO_3\}$ e algumas fases do $BiVO_4.xBaO$), e iii) formação de uma nova fase ($BiVO_4.1,0BaO$).

Finalizando, gostaríamos de ressaltar que tais proposições se mostram compatíveis com os resultados obtidos pelas diferentes técnicas, contudo, os mesmos só podem ser devidamente comprovados com uma determinação estrutural mais fina, por exemplo por EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

Tentativas utilizando o programa Lasy Pulverix [30] apontam que variações de grau de ocupação do sítio do Bi^{3+} pelo metal alcalino terroso,

levam somente a variação de intensidade de algumas reflexões observadas. Este resultado é um bom indicativo que, no nosso sistema, não está ocorrendo a formação de fases onde a posição do Bi^{3+} esteja sendo ocupada pelo metal II. Em outras palavras, há fortes indícios que haja a formação de fases onde o metal II se encontre nos interstícios da estrutura monoclinica do BiVO_4 .

IV.2.3 Obtenção das fases com $x > 1$

Observou-se que com o aumento do grau de incorporação dos metais alcalinos terrosos na rede cristalina do BiVO_4 , outras fases começavam a ser formadas. Com a finalidade de isolarmos e caracterizarmos algumas destas fases, tentamos enriquecê-las utilizando proporções de x maiores que 1.

Tais fases foram inicialmente sintetizadas pelo método dos óxidos, usando-se os óxidos de bismuto, vanádio e o precursor do metal alcalino terroso na proporção de 1:1: x , sendo $x > 1$. Neste caso, obtivemos apenas uma mistura da fase monoclinica do BiVO_4 e do precursor do metal II utilizado.

Optamos, então, por enriquecer com metais bivalentes a fase monoclinica do BiVO_4 , recém preparada pelo método dos óxidos, com os precursores do metal II, na proporção de $1\text{BiVO}_4 : x\text{M}^{2+}$, onde $x > 1$. Este método apresentou bons resultados, provavelmente devido às diferenças de reatividade entre o material recém sintetizado e a mistura de óxidos.

A evolução das fases incorporadas com $x > 1$, foi analisada por DRX, onde, provavelmente, obtivemos fases puras para os sistemas com Ca^{2+} (Figura 43) e Ba^{2+} (Figura 44), nas proporções de 1:12 e 1:3, respectivamente. É interessante notar que a fase $\text{BiVO}_4/3\text{BaO}$ apresenta coloração cinza, sendo este um bom indicativo de material semiconductor.

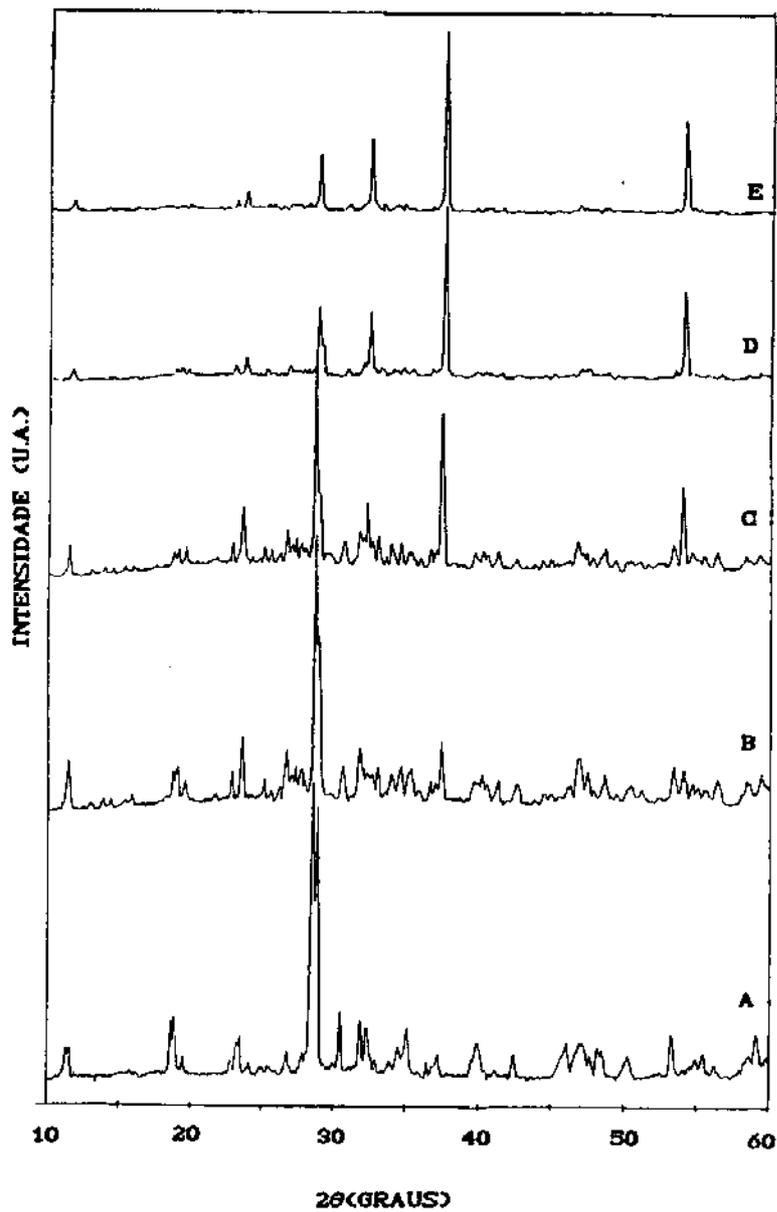


Figura 43- Difratometria de raios-X, das fases $\text{BiVO}_4/x\text{CaO}$, com x: (A) 1; (B) 2; (C) 4; (D) 10 e (E) 12.

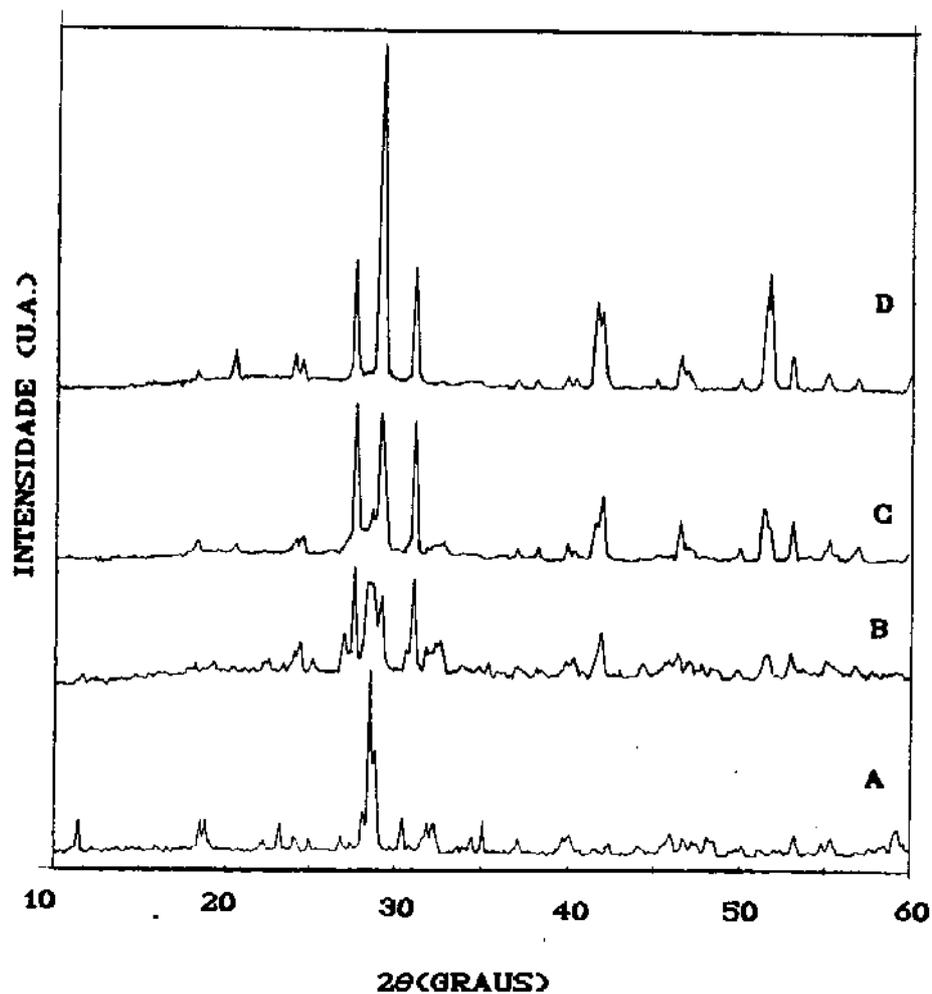


Figura 44- Difractometria de raios-X, das fases $\text{BiVO}_4/x\text{BaO}$, com x: (A) 1; (B) 1,5; (C) 2 e (D) 3.

Não foi possível, até o presente momento, identificar estas fases, pois seus difratogramas não coincidem com os reportados na literatura para fases contendo $M^{II}/Bi/V$: i) $BiMg_2VO_6$ (ortorrômbica -Cmcm, $\rho=5,093 \text{ gcm}^{-3}$) [31-32]; ii) $BiCa_9(VO_4)_7$ (romboédrica -R3c) [33]; iii) $BiSr_2V_3O_{11}$ (triclínica -P1) [34]; iv) $BiCa_4V_3O_{13}$ (hexagonal -P6₃, $\rho=4,129 \text{ gcm}^{-3}$) [35] e, v) $BiBa_2V_3O_{11}$ (monoclínica -P2₁/c, $\rho=5,142 \text{ gcm}^{-3}$) [36]. Como, também, o valor de suas densidades é diferentes daqueles das fases acima relatadas, ou seja: a fase $BiVO_4/12CaO$ possui densidade de $3,784 \text{ g/cm}^{-3}$, e a fase $BiVO_4/3BaO$ de $7,296 \text{ g/cm}^{-3}$.

Os espectros infravermelho, das fases puras, apresentaram dois comportamentos distintos. A fase $BiVO_4/12CaO$ (Figura 45A) conta com espectro característico do sistema tetraédrico de VO_4^{3-} , perturbado, e com a simetria provavelmente modificada, como relatado para as fases $BiVO_4 \cdot xM^{II}O$. A fase $BiVO_4/12CaO$ possui uma banda larga centrada em 820 cm^{-1} , com ombros em $708, 782, 864, 897$ e 928 cm^{-1} .

Por outro lado, a fase $BiVO_4/3BaO$ (Figura 45B) mostra um espectro mais complexo, com vibrações na região de ligações V-O curtas ($803, 856$ e 869 cm^{-1}) e V=O terminais (1095 e 1167 cm^{-1}), sugerindo a formação de espécies de polioxiânions de vanádio [8-9].

Portanto, propomos, como anteriormente discutido, que a fase $BiVO_4/12CaO$ possa ser do tipo $M^{II}_xBiVO_{4+x}$ podendo, também, ser representada por $(BiO_x)^{(2x-3)}M^{II}_x(VO_4)^{3-}$ [31], e que a fase $BiVO_4/3BaO$ seja mais complexa devido a existência de polioxiânions.

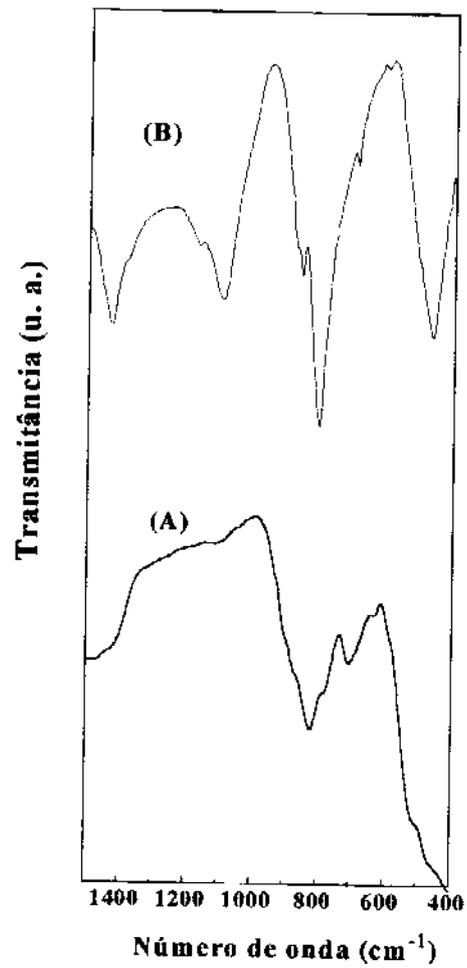


Figura 45- Espectros infravermelho das fases: (A) $\text{BiVO}_4/12\text{CaO}$ e (B) $\text{BiVO}_4/3\text{BaO}$.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. J. H. Clark; *The Chemistry of Titanium and Vanadium*, Elsevier Publishing Company, New York, 1968
- [2] R. J. H. Clark; *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, London, 1973, capítulo 34
- [3] E. Tillmanns, W. H. Bauer; *Acta Cryst.*, **B27**, 2124 (1971)
- [4] A. W. Sleight; H-Y. Chen; A. Ferratti and D. E. Cox, *Mat. Res. Bull.*, **14**, 1571 (1979)
- [5] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, 5 ed, N.Y., 1986; [5a] W. P. Griffith and P. J. B. Lesniak, *J. Chem. Soc (A)*, 1066 (1969)
- [6] W. I. F. David and I. G. Wood, *J. Phys: Solid State Phys.*, **16**, 5127 (1983)
- [7] F. D. Hardcastle and I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5031 (1991)
- [8] L. V. Kristallov; O. V. Koryakova and L. A. Pereilyaev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **32**, 1073 (1987)
- [9] A. A. Ivakin; A. P. Yatsenko and M. V. Kruchinina, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **26**, 1434 (1981)
- [10] R. S. Roth and J. L. Waring, *Am. Miner.*, **48**, 1348 (1963)
- [11] V. K. Wadhawan, *Phase Transition*, **3**, 3 (1982)
- [12] W. I. F. David, *J. Phys.: Solid State Phys*, **16**, 5093 (1983)
- [13] P. Vallet, *Thermogravimétrie*, Gauthier-Villars éditeur, Paris, 1972
- [14] W. D. G. Bocker, R. Hamminger, J. Heinrich, J. Huber and A. Roosen, *Advanced Materials*, **4**, 169 (1992)
- [15] J. Ghamri; H. Baussart; M. Le Bras and J. M. Leroy, *J. Phys. Chem. Solids*, **50**, 1237 (1989)

- [16] P. D. Louër and M. Louër, *J. Appl. Phys.*, **5**, 271 (1972)
- [17] P. D. Louër and R. Vargas, *J. Appl. Phys.*, **15**, 542 (1982)
- [18] A. Boulitif and D. Louër, *J. Appl. Phys.*, **24**, 987 (1991)
- [19] D. Louër, DICVOL 91-versão PC, 30/12/1992, Laboratoire de Cristalochimie, Université de Rennes, France
- [20] G. S. Smith and R. L. Snyder, *J. Appl. Phys.*, **12**, 60 (1979)
- [21] N. V. Porotnikov; O. A. Burneiko; T. I. Krasnenko and A. A. Fotiev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **38**, 1270 (1993)
- [22] M-S. Jang; M. S. Lee; H. C. Lee; J. W. Hur; H-K. Kim and K. Y. Kang, *Ferroelectrics*, **109**, 185 (1990)
- [23] F. D. Hardcastle; I. E. Wachs; H. Eckert and D. A. Jefferson, *J. Sol. State Chem.*, **90**, 194 (1991)
- [24] T. Lu and B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **21**, 339 (1986)
- [25] T. Takano, Y. Kobayashi, K. Yano, Y. Inoue and S. Harada, *The Bulletin of the Bismuth Institute*, **54**, 1 (1988)
- [26] W. Carrielo-Cabrera and H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.*, **205**, 271 (1993)
- [27] N. B. Hannay, *Treatise on Solid State Chemistry*, Plenum Press, New York, 1976, volume 4
- [28] *Handbook of Chemistry and Physics*, 70th edition, CRC Press Inc, Boca Raton, Flórida, 1990
- [29] P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Tome IV, Masson et Cie éditeurs, Paris, 1958
- [30] K. Yvon, W. Jeitscheko and E. Parthe, *J. Appl. Crystallogr.*, **10**, 925 (1977)
- [31] J. Huang and A. W. Sleight, *J. Solid State Chem*, **100**, 170 (1992)

- [32] J. Huang; Q. Gu and A. W. Sleight, *J. Solid State Chem*, **105**, 599 (1993)
- [33] B. I. Lazoryak; L. O. Dmitrienko and S. V. Grechkin, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **35**, 617 (1990)
- [34] J. Huang and A. W. Sleight, *J. Solid State Chem*, **97**, 228 (1992)
- [35] J. Huang and A. W. Sleight, *J. Solid State Chem*, **104**, 52(1993)
- [36] J. Huang; Q. Gu and A. W. Sleight, *J. Solid State Chem*, **110**, 226 (1994)

CAPÍTULO V
PROPIEDADES DE COR

Pretendemos, neste capítulo, verificar a potencialidade das fases estudadas, como prováveis pigmentos através, do estudo de suas propriedades de cor. Utilizaremos em nossa explanação os sistemas de coordenadas de cor Munsell e Oponente, ambos normalizados pela CIE (ver Apêndice).

Avaliaremos esta propriedade através das grandezas tonalidade (H), saturação (C) e luminosidade (L), com a finalidade de obtermos os valores de diferenças de cor (ΔE) [1] entre os materiais estudados e um padrão. O diagrama de cromaticidade será utilizado para observarmos a dispersão de cor dos materiais no mapa de cor bidimensional. Como se trata de estudo pouco utilizado entre os químicos, no Apêndice, apresentamos não só uma conceituação básica do fenômeno, mas também, o significado dos parâmetros através dele obtidos.

Inicialmente, iremos fazer uma análise das diferenças de cor encontradas no material BiVO_4 , sintetizado pelos dois métodos, e posteriormente, trataremos dos materiais incorporados com metais bivalentes, usando como padrão, neste caso, o BiVO_4 , sintetizado pelo método dos óxidos.

V.1 BiVO_4

Como foi relatado no capítulo anterior, o vanadato de bismuto sintetizado por métodos diferentes possui colorações visualmente distintas. Os parâmetros de cor destes materiais, medidos instrumentalmente, podem ser observados na Tabela 10.

Como era de se esperar, os dados revelam grande variação na diferença de cor e, tonalidade entre os dois materiais. Contudo, alguns fatos chamaram-nos a atenção, ou seja, através do parâmetro luminosidade (L^*)

Tabela 10- Parâmetros e diferenças de cor do material BiVO_4 , sintetizado por diferentes métodos, no sistema CIE.

Parâmetro/ método	L*	a*	b*	X	Y	Z	x	y
SGNH	89,03	-3,98	85,26	68,67	74,23	11,83	0,4438	0,4797
Óxidos	66,05	24,23	49,31	41,01	35,39	10,53	0,4718	0,4071
Parâmetros de cor	ΔE^*		ΔL^*		ΔH^*		ΔC^*	
	51,15		22,98		34,11		30,41	

podemos verificar que o material obtido pelo método SGNH apresenta valor alto (89,03) em relação ao sintetizado via óxidos (66,03) como, também, a outros pigmentos amarelos [2], sendo, portanto, não só muito mais claro, como também mais saturado, uma vez que a variação do parâmetro saturação foi positiva.

Os materiais foram classificados quanto sua cor pelos sistemas Munsell e Oponente. Assim, tem-se: amarelo/amarelo-verde e amarelo-vermelho/amarelo-vermelho, para os materiais sintetizados pelo método SGNH e óxidos, respectivamente. Como discutido anteriormente, estas diferenças de coloração dão-se por variações de tamanho e forma de partículas, área superficial e, ainda, modificações no processo de transferência de carga.

V.2 BiVO_4 INCORPORADO COM METAIS BIVALENTES

Os sistemas modificados com metais bivalentes, utilizando-se precursores óxidos e hidróxidos, apresentaram alterações significativas das

grandezas medidas, dependendo do metal utilizado, como pode ser observado na Tabela 11 e Figura 46.

A Tabela 11 revela um aumento gradual do parâmetro diferença de cor (ΔE), com o aumento do raio iônico do metal bivalente e o grau de incorporação deste na rede cristalina do BiVO_4 , até o Sr^{2+} . O sistema incorporado com os metal Ba apresentou diferenças de cor intermediárias.

Entre os sistemas incorporados com metais bivalentes, o modificado com MgO é aquele que apresenta a menor diferença de cor, em relação ao padrão (BiVO_4 sintetizado via óxidos). As fases com $x=0,1$ e $1,0$ possuem colorações ligeiramente mais escuras que o padrão. Nota-se, claramente que os parâmetros tonalidade e saturação exercem maior influência sobre a diferença de cor.

Entre si, estas fases não mostram variações muito significativas de cor. Assim, encontram-se pouco dispersas no diagrama de cromaticidade (Figura 46). Há que se notar que, no estudo realizado no capítulo anterior, estas fases não apresentaram variações importantes em nenhuma das técnicas utilizadas para análise, e foram classificadas pelos sistemas Munsell e Oponente como amarelo-vermelho e amarelo-verde, respectivamente.

As fases modificadas com CaO apresentaram valores do parâmetro diferença de cor maiores, tendo sido este afetado por suas três componentes. As cores mostram-se mais claras e saturadas que aquelas apresentadas pelo sistema modificado com MgO , com tonalidades amarelo-vermelho (Munsell) ou amarelo-verde (Oponente) ligeiramente diferentes. No diagrama de cromaticidade, constata-se uma maior dispersão destas fases. É interessante notar que a diferença de cor diminui a partir de $x=0,4$, onde têm início as primeiras modificações estruturais a longa distância, voltando a crescer em $x=1,0$. Neste ponto verifica-se forte distorção no tetraedro VO_4 , observado por espectroscopia Raman.

Tabela 11- Parâmetros de cor do material BiVO_4 , modificado com metais bivalentes ($\text{BiVO}_4 \cdot x\text{M}^{\text{II}}\text{O}$, precursores: óxidos e hidróxidos).

$x\text{M}^{\text{II}}$	ΔE^*	ΔL^*	ΔH^*	ΔC^*	Y	x	y
0,1MgO	2,37	-0,55	1,75	1,34	34,68	0,4742	0,4124
0,2MgO	3,81	0,24	2,87	2,49	35,70	0,4745	0,4149
0,4MgO	3,64	1,21	3,41	0,42	36,98	0,4673	0,4138
0,6MgO	6,62	2,90	5,58	2,07	39,28	0,4660	0,4185
0,8MgO	4,26	1,28	3,61	1,86	37,07	0,4704	0,4154
1,0MgO	5,55	-0,65	3,92	3,88	34,56	0,4781	0,4186
0,1CaO	16,34	8,82	9,77	9,68	48,07	0,4686	0,4291
0,2CaO	16,84	7,22	9,33	12,02	45,58	0,4764	0,4309
0,4CaO	12,90	4,93	7,82	9,60	42,16	0,4756	0,4271
0,6CaO	10,95	5,11	7,10	6,59	42,42	0,4711	0,4238
0,8CaO	10,14	5,03	7,60	4,45	42,30	0,4657	0,4232
1,0CaO	12,11	6,94	9,28	3,53	42,15	0,4587	0,4243
0,1SrO	14,38	8,05	9,19	7,59	48,86	0,4661	0,4268
0,2SrO	18,94	10,46	12,41	9,76	50,72	0,4627	0,4332
0,4SrO	16,07	10,69	10,68	5,47	51,10	0,4559	0,4261
0,6SrO	19,47	14,56	12,85	-1,42	57,78	0,4336	0,4202
0,8SrO	19,03	12,45	14,02	-3,26	54,06	0,4303	0,4215
1,0SrO	24,96	16,66	14,50	-11,63	61,62	0,4070	0,4085
0,1BaO	3,96	0,59	0,77	-3,84	36,16	0,4602	0,4052
0,2BaO	3,61	-0,25	0,93	-3,48	35,07	0,4624	0,4063
0,4BaO	7,69	-2,07	1,03	-7,41	32,77	0,4559	0,4016
0,6BaO	9,89	-5,44	2,69	-7,81	28,81	0,4625	0,3978
0,8BaO	13,20	-4,55	3,75	-11,81	29,83	0,4500	0,3915
1,0BaO	15,51	-6,18	5,35	-13,18	27,99	0,4495	0,3876

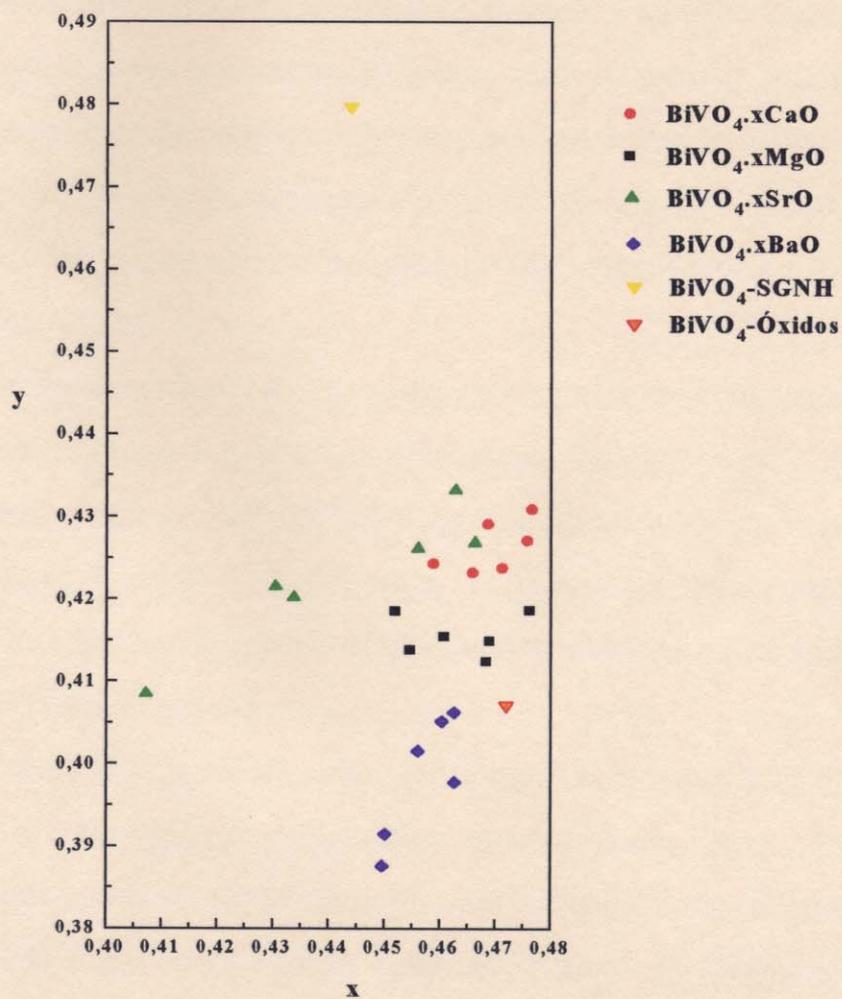


Figura 46- Diagrama de cromaticidade das fases do BiVO_4 incorporadas com metais bivalentes usando precursores óxidos e hidróxidos.

Como ressaltado anteriormente, o sistema $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{SrO} \{\text{Sr}(\text{OH})_2\}$ apresenta as maiores variações no parâmetro diferença de cor. Estas fases, com o aumento de x , tornam-se mais luminosas, ou seja, apresentam-se mais claras que as anteriormente estudadas. Em $x=0,2$ a saturação começa a diminuir tendo-se, assim, a partir de $x=0,6$, cores com saturação menor que o padrão. Tais fatos apontam para expressividade do parâmetro tonalidade. Com a fase $x=1,0$ há uma mudança de tom: amarelo-vermelho para amarelo (Munsell). Julgamos importante reafirmar, que esta fase mostra forte distorção no tetraedro de VO_4 , como discutido no capítulo anterior.

Tais mudanças podem ser observadas no diagrama de cromaticidade. Assim, as fases com $x=0,6$ e $0,8$ -de saturação menor que o padrão-, estão ligeiramente deslocadas para a esquerda no diagrama, enquanto a fase $x=1,0$ apresenta este deslocamento maior. De modo geral, as fases modificadas com SrO encontram-se bem dispersas no diagrama, revelando uma variação de tonalidade bem maior que as até então discutidas.

No sistema $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{BaO}$, onde verificamos as maiores alterações estruturais a longa e curta distância, observamos um fato interessante: com o aumento de x , as cores tornam-se menos saturadas e, principalmente, mais escuras que o padrão (são as cores mais escuras entre os sistemas estudados), fato evidenciado pelos valores negativos de ΔC^* e ΔL^* , sendo que ambos influenciam claramente o parâmetro diferença de cor.

Há uma variação de tonalidade entre as fases sintetizadas. Acrescente-se a isto o fato de as mesmas se apresentarem deslocadas, numa região abaixo do padrão, possuindo menor saturação e luminosidade que este, como mostra o diagrama de cromaticidade. Salienta-se, que a fase $x=1,0$, a qual apresenta a maior saturação, além de ser a mais escura deste sistema, não

apresenta o fenômeno termocrômico. As cores foram classificadas nos sistemas Munsell e Oponente como amarelo-vermelho e verde-azul, respectivamente.

V.2.1 Influência do precursor de Carbonato

Analisando-se, agora, os sistemas incorporados com metais bivalentes, em que se fez uso do precursor carbonato ($\text{BiVO}_4 \cdot x\text{CaO} \{ \text{CaCO}_3 \}$ e $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{SrO} \{ \text{SrCO}_3 \}$), Tabela 12, pode-se notar, de modo geral, que com o aumento de x , as fases apresentam decréscimo bem maior do parâmetro saturação, que aqueles encontrados nas respectivas fases sintetizadas com óxidos.

O sistema $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{CaO} \{ \text{CaCO}_3 \}$ apresenta variações no parâmetro diferença de cor, menores que no sistema sintetizado com precursor óxido, além de suas cores serem ligeiramente mais escuras e menos saturadas. Na fase $x=0,4$, quando as mudanças estruturais a longa distância começam a ocorrer, a saturação torna-se menor que o padrão. Observe-se que, em relação ao sistema sintetizado com óxidos, há uma maior dispersão no diagrama de cromaticidade das fases sintetizadas com carbonato, Figura 47, sendo que as fases com $x=0,8$ e $1,0$ - as menos saturadas-, encontram-se próximas das modificadas com BaO .

A classificação das cores merece, aqui, um comentário. Enquanto no sistema Munsell, para todas as fases, temos amarelo-vermelho; no sistema Oponente, a partir de $x=0,6$, a classificação muda de amarelo-verde para verde-azul, como no caso das fases modificadas com BaO .

No sistema $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{SrO} \{ \text{SrCO}_3 \}$, os resultados são semelhantes ao sintetizado com hidróxido, porém com maiores variações no parâmetro diferença de cor, de modo a proporcionar mudanças significativas na tonalidade das fases. Em $x=0,8$, estas passam de amarelo-vermelho a amarelo (Munsell). Como no sistema sintetizado com precursor hidróxido, tais fases apresentam forte

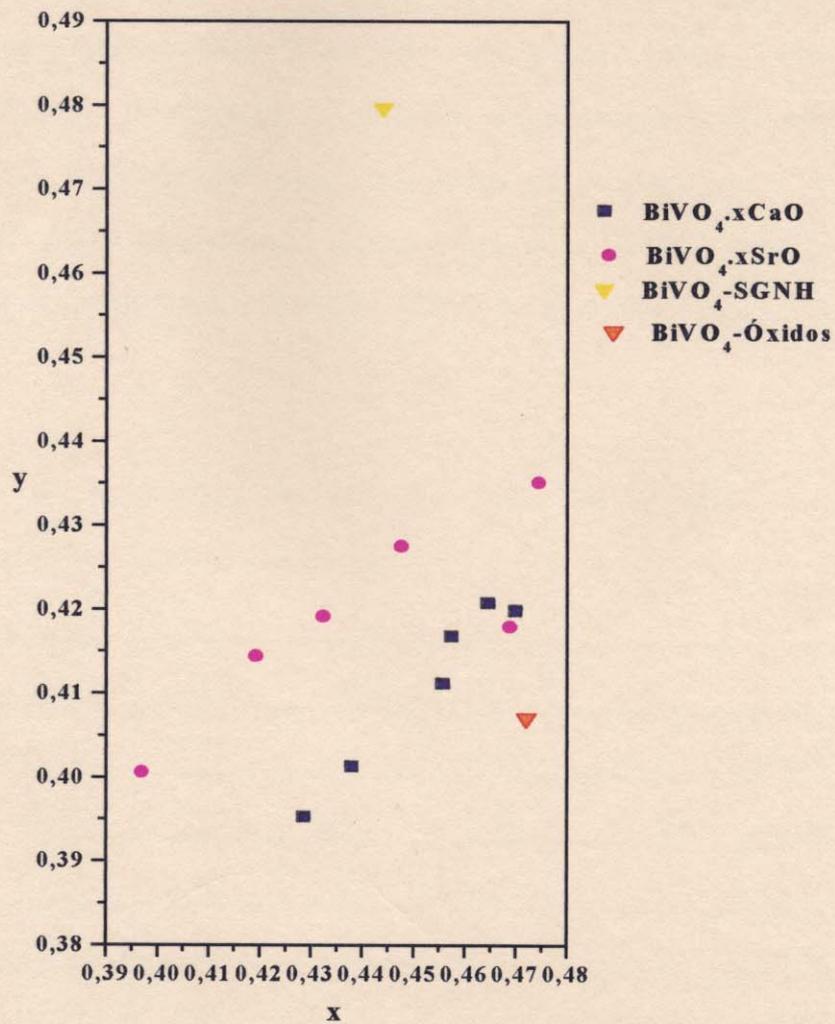


Figura 47- Diagrama de cromaticidade das fases do BiVO_4 incorporadas com metais bivalentes usando carbonato como precursores .

distorção no tetraedro VO_4 , ocasionando, portanto, mudanças no processo de transferência de carga.

As fases $x=0,8$ e $1,0$ apresentam-se deslocadas para a esquerda, no diagrama de cromaticidade, juntamente com a fase $\text{BiVO}_4 \cdot 1,0\text{SrO} \cdot \{\text{Sr}(\text{OH})_2\}$. Observa-se ainda, no diagrama em questão, grande dispersão das amostras.

Analisando-se estes resultados percebe-se que a introdução dos metais bivalentes na estrutura monoclinica do BiVO_4 permite alteração da tonalidade da cor (amarelo-vermelha, Munsell); tonalidade esta que varia com o

Tabela 12- Parâmetros de cor das fases $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{CaO}$ e $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{SrO}$, sintetizadas com precursor carbonato

$x\text{M}^{\text{II}}\text{O}$	ΔE^*	ΔL^*	ΔH^*	ΔC^*	Y	x	y
0,1CaO	6,75	0,87	6,66	0,70	36,53	0,4645	0,4208
0,2CaO	6,55	1,79	5,57	2,95	37,76	0,4699	0,4199
0,4CaO	7,69	4,50	6,23	-0,23	41,55	0,4574	0,4168
0,6CaO	5,68	2,25	4,04	-3,30	38,38	0,4557	0,4112
0,8CaO	10,91	3,81	2,81	-9,83	40,55	0,4380	0,4013
1,0CaO	14,16	5,47	1,91	-12,92	42,96	0,4286	0,3953
0,1SrO	6,69	3,22	4,99	3,08	39,72	0,4686	0,4180
0,2SrO	20,15	9,15	11,41	13,86	48,60	0,4742	0,4352
0,4SrO	19,18	13,31	13,04	4,54	55,56	0,4474	0,4276
0,6SrO	19,83	15,05	12,77	-1,88	58,65	0,4321	0,4192
0,8SrO	23,19	17,45	14,01	-6,08	63,11	0,4190	0,4145
1,0SrO	29,19	20,65	14,07	-15,09	69,40	0,3967	0,4007

metal bivalente utilizado, com o precursor e, ainda, no caso dos sistemas com SrO, CaO {CaCO₃} e BaO, com o grau de incorporação do metal bivalente na rede cristalina.

De maneira geral, com o aumento do raio iônico dos metais bivalentes, concomitantemente com o aumento do grau de ocupação destes na rede cristalina, tem-se cores amarelo-vermelho menos saturadas e mais claras, exceção feita às fases modificadas com BaO, que apresentam-se mais escuras. Acrescente-se a isso a possibilidade que se têm de mudar a cor: de amarelo-vermelho para amarelo, nas fases contendo altas concentrações de Sr²⁺.

Fica claro, assim, que as alterações de tonalidade estão relacionadas a modificações estruturais, fato este comumente observado em pigmentos inorgânicos [1].

Saliente-se, que estas fases representam novos pigmentos inorgânicos, onde podemos através das incorporações com metais bivalentes controlar suas cores (tom, saturação e luminosidade), sem a necessidade de misturá-las a outros pigmentos para produzir cores desejadas.

Adicione-se a este fato que ao contrário dos pigmentos amarelos frequentemente usados em nossos dias -amarelo de cromo (PbCrO₄) e amarelo de cádmio (CdS)-, os pigmentos potenciais aqui estudados, não apresentam toxidez, como outros pigmentos à base de bismuto [3-5].

BIBLIOGRAFIA

[1] Barbara Elvers, Stephen Hawkins and Gail Schulz editors; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VHC Publishers Inc., 1992, Fifth edition, New York, volume A 20

[2] F. Ren, S. Ishida, N. Takeuchi and K. Fujiyoshi, *Am. Ceram. Soc. Bull*, 71, 759 (1992)

[3] R. W. Hess, U.S. Patent, 4 026 722 (1977)

[4] L. J. H. Erkens, G. K. Schmitt, H. J. J. M. Geurts and W. F. C. G. Corvers, Europe Patent, EP 0 430 888 (1990)

[5] R. M. Sullivan, Europe Patent, EP 0 304 399 (1989)

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados e discutidos nos capítulos IV e V permitiram-nos tirar conclusões, assim, passamos à enumeração das mais significativas:

i) a fase monoclinica do BiVO_4 pode ser sintetizada pelas duas metodologias propostas: método dos óxidos e sol-gel não hidrolítico. Ambos os materiais apresentaram comportamento estrutural e térmico distintos, além de possuírem colorações diferentes;

ii) o grupo vanadato, tanto na fase obtida pelo método SGNH, como naquela dos óxidos, apresentava-se distorcidos. A ER permitiu-nos verificar ser que o desordenamento estrutural maior para o material obtido pelo método dos óxidos e que, em ambos os casos o tetraedro VO_4^{3-} era composto de três ligações de 1,70 Å e uma de 1,77 Å ;

iii) as fases modificadas com metais alcalinos terrosos apresentaram alterações estruturais com aumento do raio iônico e com o grau de incorporação na rede cristalina;

iv) a espectroscopia Raman mostrou que o grupo vanadato em todas as fases com $x=0,1$ apresentam-se semelhantes a fase monoclinica do BiVO_4 , entretanto com larguras a meia alturas de bandas maiores, indicando a ocorrência de perturbações com a entrada dos íons alcalinos terrosos;

v) à medida que aumentamos x , verificamos que o grupo vanadato tem sua simetria modificada de acordo com o aumento do raio iônico do metal alcalino terroso e com o aumento de x ;

vi) na fase $\text{BiVO}_4 \cdot 1,0\text{BaO}$ houve o desaparecimento das bandas no espectro Raman, mostrando que o tetraedro VO_4^{3-} não existe mais, resultado este compatível com a perda das propriedades termocrômicas;

vii) as fases isoladas com $x > 1,0$ podem ser, em primeira aproximação, formuladas como do tipo $\text{M}^{\text{II}}_x\text{BiVO}_{4+x}$;

Com a introdução dos metais alcalinos terrosos na estrutura do BiVO_4 conseguimos alterar a tonalidade de sua cor laranja. Esta varia com o metal, o precursor usado, bem como com o aumento de x , no caso dos sistemas com SrO , CaO (CaCO_3) e BaO . Tais fases representam novos pigmentos inorgânicos, onde através das incorporações com metais bivalentes foi possível controlar suas cores, apresentando, portanto, estas fases, grande perspectiva tecnológica.

CAPÍTULO VII
TRABALHOS FUTUROS

O material vanadato de Bismuto, BiVO_4 , mostrou-se extremamente interessante e rico. Evidentemente, devido ao escopo desta Tese, não nos foi possível abordar todas as possibilidades de estudos. Assim, visando um conhecimento mais detalhado de algumas características estudadas, colocamos algumas propostas para trabalhos futuros. Dentre elas:

i) realizar medidas de espectroscopia IV na região de baixa frequência, de todas as fases estudadas, a fim de obtermos informações sobre os fonons e ao modo de deformação da ligação V-O;

ii) efetuar medidas de espectroscopia Raman e DRX, com variação de temperatura, objetivando estudar a evolução estrutural da transição de fase ferroelástica, e os efeitos de intensificação causados pela variação de cor (Raman ressonante em função da temperatura);

iii) executar medidas de RMN de ^{51}V e ^{209}Bi , das fases estudadas, com a finalidade de obter-se informações estruturais, à curta distância, de ambos os ambientes;

iv) obter dados de área de superfície, distribuição de poros e microscopia eletrônica de varredura, das fases incorporadas com metais alcalinos terrosos, para dar continuidade ao estudo na área de pigmentos;

v) dispersar as fases estudadas em matrizes poliméricas, com o propósito de verificar suas potencialidades em formulação de tintas.

APÊNDICE
PRINCÍPIOS DE COR

A cor encontra-se presente na vida do homem desde os primórdios da civilização, como atestam as pinturas rupestres [1]. Ao longo da História da humanidade, a cor tem sido utilizada pelo homem para manifestar-se, dando, assim, sua interpretação sobre a realidade que o rodeia, revelando sua vocação artística e seu sentido estético [1].

Com o advento do avanço tecnológico e, de modo pontual, a partir da criação da CIE (1924) -Commission International de l'Eclairage-, as investigações e descobrimentos na área de cor sucederam-se rapidamente permitindo, desta forma, que a ciência da cor alcançasse seu estágio atual [1-3].

A ciência da cor diz respeito a todo conhecimento concernente a produção do estímulo colorido e a percepção visual deste. A técnica utilizada para a medida da cor é conhecida como Colorimetria que, por sua vez, relaciona conceitos psicológicos e psicofísicos [1-3].

Os conceitos psicológicos referem-se à percepção da cor: i) **cor**: aspecto da percepção visual pelo qual um observador pode distinguir diferenças entre dois campos estruturais, de mesmo tamanho e forma; ii) **tom** (*hue*): atribuição da cor denominada azul, verde, amarelo, vermelho, etc; iii) **luminosidade** (*value*): qualidade da cor a qual descreve-se pelas palavras claro, escuro; iv) **saturação** (*chroma*): qualidade que descreve a extensão através da qual uma determinada cor difere de uma escala de cor de mesma luminosidade e, v) **cromaticidade**: percepção da cor composta pelas atribuições de tom e saturação [1-3].

Por outro lado, os conceitos psicofísicos dizem respeito à combinação de um campo fotométrico com outro, verificando-se suas similaridades e graus de diferenças. Assim, uma cor é especificada pelos valores de triestímulos da energia radiante, cujos principais conceitos são: i) **cor**:

característica da energia radiante visível, pela qual um observador pode distinguir diferenças entre dois campos estruturais de mesmo tamanho e forma; ii) cores primárias: aquelas de três referências luminosas (vermelho, verde e azul) que, misturadas, dão origem a outras cores; iii) valores de triestímulos: três referências luminosas requeridas para dar, pela sua mistura aditiva, a combinação de uma cor considerada e, iv) coordenadas de cromaticidade: razão de cada valor de triestímulo da cor pela sua soma [1-3].

O sistema CIE parte da premissa de que os estímulos de cor são provenientes da combinação de uma fonte de luz, um objeto e um observador, havendo padronização da fonte de luz (D₆₅) e do observador (campo de 2° ou 10°, numa distância de 45 cm). O método usado para o cálculo dos valores de triestímulos da cor de um dado objeto é ilustrado na Figura I: multiplica-se o padrão iluminante (P) pela reflectância do objeto (R) e pela função x, y e z, do observador. Os produtos são somados para dar o espectro de λ , no visível, composto dos triestímulos X, Y e Z. O valor máximo de Y é igual a 100, ou seja, o objeto reflete 100%. Não há, contudo, restrições para os valores de X e Z [3-4].

Um método conveniente para a descrição de uma dada cor consiste na obtenção de mapas de cor, em duas dimensões, calculando-se as coordenadas de cromaticidade x, y e z, obtidas pelas equações abaixo [3-4]:

$$x=X/(X+Y+Z)$$

$$y=Y/(X+Y+Z)$$

$$z=Z/(X+Y+Z)$$

Sendo a soma da coordenada de cromaticidade igual a 1, necessita-se somente de duas, das três coordenadas, para a descrição da cor desejada. No sistema CIE, o diagrama de cromaticidade é *plotado* com as coordenadas x e y, podendo ser visualizado na Figura II [2-4].

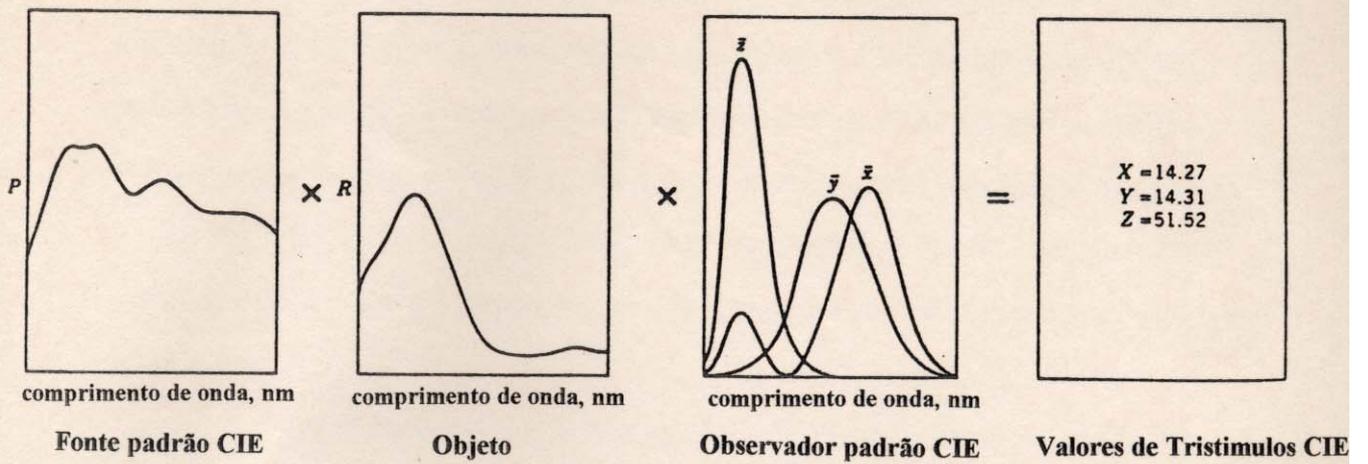


Figura I-Valores de triestímulo X, Y e Z, de uma cor, no sistema CIE [4].

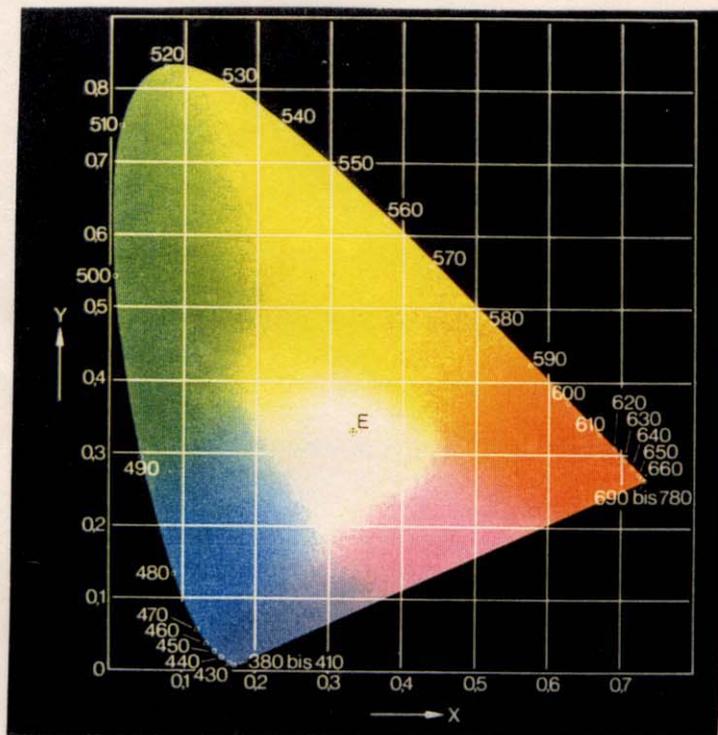


Figura II- Coordenadas de cromaticidade, no sistema CIE .

Uma descrição ordenada das cores tornou-se, então, essencial para solucionar-se problemas comerciais relacionados à necessidade de definição de uma determinada cor. Foram criados, assim, sistemas diferentes para descrição de todos os aspectos das cores, destacando-se entre eles o de Munsell Color (1905) e o Oponente (1942). Ambos, por sua popularidade entre pesquisadores e tecnologistas de cor de vários países são amplamente difundidos e empregados nos EUA [1-4].

O sistema Munsell baseia-se na descrição das cores, em termos de três coordenadas: saturação, tom e luminosidade. As cores são arranjadas em um sólido (Figura III), no qual a luminosidade está posicionada verticalmente, tendo o branco no topo e o preto na parte inferior; a saturação, na direção horizontal. Cada cor possui uma notação que consiste de três símbolos representando a tonalidade (combinação de letra e número, 10Y, por exemplo, sendo que os nºs variam de 1-10 e a letra representa as cores: vermelho-R, azul-B, verde-G, etc). Luminosidade e saturação, figuram após a designação do tom sendo separadas por uma linha diagonal. Exemplificando: 5R5/10 [1-5].

As características deste sistema são práticas e interessantes, que tem contribuído para sua utilidade e grande aceitação: apresenta pequeno desvio, em relação a percepção visual, sendo que sua notação não se encontra vinculada ou limitada pela existência de amostras, desta forma, qualquer cor concebível pode ser colocada no sistema [4].

Outra alternativa de descrição de cores, e muito utilizada industrialmente, é o sistema de coordenadas Oponente. Baseia-se este método no fato de que o cérebro, ao receber sinais vindos de um objeto, os codifica como claro-escuro, verde-vermelho e amarelo-azul. Assim, no sistema em questão, uma cor não pode ser, ao mesmo tempo, vermelha e verde ou amarela e azul mas, por

outro lado, nada impede de que seja vermelha e amarela, por exemplo, como o laranja [3-5].

A coordenada vermelho-verde pode ser expressa por uma letra, usualmente *a*, enquanto que a coordenada amarelo-azul é representada por *b*. A terceira coordenada descreve a luminosidade, sendo denominada *L*, Figura IV, [3-5].

Este sistema possui grande popularidade, pelo fato da cor poder ser avaliada diretamente através de computadores [3-5].

Em 1945, Adans e Nickerson associaram a este sistema equações de diferenças de cor e tabelas com valores de Munsell corrigidas facilitando, assim, o uso do espaço gerado, agora denominado ANLAB. Em 1973 o espaço ANLAB foi modificado com a introdução de uma função cúbica, incorporada em *L**, em detrimento da incômoda função Munsell, ou seja [3-5]:

$$L^* = 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16$$

$$a^* = 500[(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}] \quad \text{onde } n = \text{referência}$$

$$b^* = 200[(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}]$$

Tal modificação foi reconhecida em 1976 e recomendada pela CIE, sendo conhecida como espaço *L*a*b** ou **CIELAB** [3-5].

A diferença de cor neste sistema pode ser calculada como sendo a distância geométrica entre as duas posições no espaço de cor CIELAB, ou seja [5]:

$$\Delta E = (\Delta L^*{}^2 + \Delta a^*{}^2 + \Delta b^*{}^2)^{1/2}$$

ou

$$\Delta E = 2/5 \Delta H + 6 \Delta V + 3 \Delta C$$

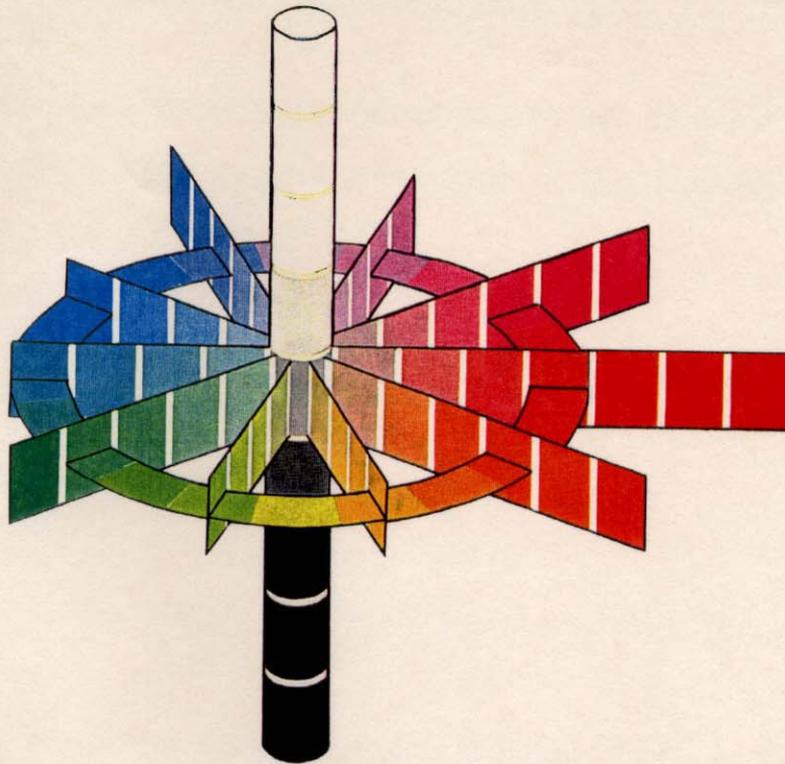


Figura III- Sólido representativo do sistema Munsell[4].

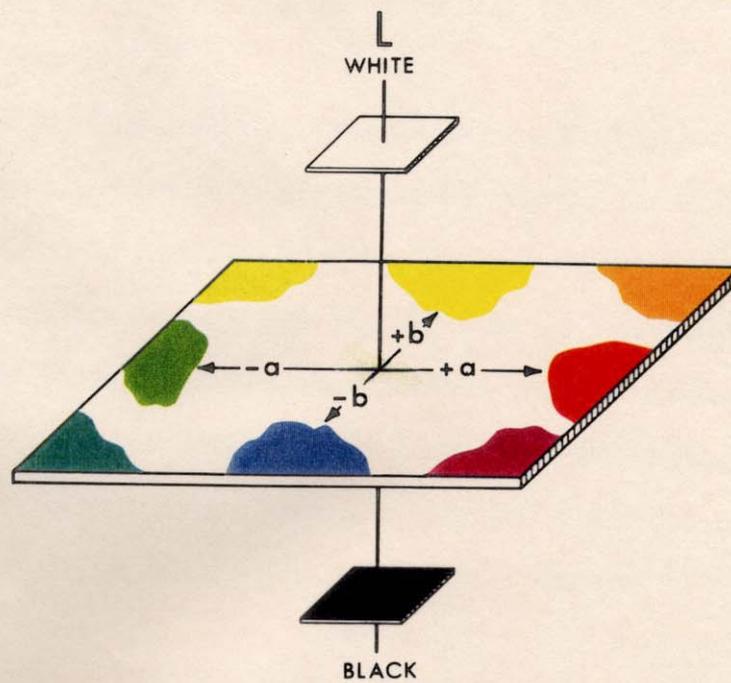


Figura IV- Coordenadas do espaço de cor L, a e b, do sistema Oponente [4].

Uma vantagem importante neste sistema está no fato de que a diferença de cor pode ser avaliada igualmente nos componentes de tom, luminosidade e saturação, como segue (onde, r=referência)[3-5]:

$$\Delta H_{ab}^* = [(\Delta E_{ab}^*)^2 - (\Delta L^*)^2 - (\Delta C_{ab}^*)^2] \quad (\text{tom})$$

$$\Delta L^* = L^* - L_r^* \quad (\text{luminosidade})$$

$$\Delta C_{ab}^* = [(a^*2 + b^*2)]^{1/2} - [(a_r^*2 + b_r^*2)]^{1/2} \quad (\text{saturação})$$

Cada uma destas linguagens descreve a cor com diferente grau de exatidão. Atenta ao fato, a UCL-Universal Color Language ordenou os sistemas em questão, dividindo-os em seis níveis de exatidão, que descrevem cores por nomes (níveis 1-3), ou designações numéricas (níveis 4-6), como pode ser verificado na Tabela I[3-4].

Finalizando, foi nosso intuito, neste apêndice, ressaltar os aspectos mais importantes da Ciência da Cor, sobretudo aqueles diretamente relacionados com os objetivos deste trabalho. Julgamos oportuno ressaltar, ainda, que as cores estão intrinsecamente relacionadas não só com as atividades artísticas, mas também, e de forma altamente significativa, com as aplicações industriais, permitindo sua medição, determinação e formulação, fato atestado, por exemplo, pelas indústrias de alimentos, cerâmica, construção, cosméticos, decoração, artes gráficas, pigmentos, plásticos, publicidade, têxteis, tintas, etc [1-5].

Tabela I- Níveis de cor da UCL (Kelly 1976) [4].

Nível	1	2	3	4	5	6
divisões de cor	13	29	267	943-7056	~100.000	~5.000.000
tipo de designação de cores	nomes de cores genéricas e neutras	todos nomes de cores e neutros	todos nomes de cores e neutros com modificante (ISCC-NBS)*	sistema de coordenada com padrões Munsell	notação Munsell interpolada visualmente	notação Munsell interpolada por instrumento (CIE) (x, y, Y)
exemplo	marron	marron amarelado	marron amarelado claro (#76)	10YR6/4	9½YR6,4/4½	x=0,395 y=0,382 Y=35,6 ou 9,6YR6,45/4,3

*Carta de cor ISCC-NBS (Inter-Society Color Council, National Bureau of Standards), baseada no sistema Munsell.

BIBLIOGRAFIA

[1] *The Science of Color*, Committee on Colorimetry Optical Society of America, 1963, 7ª edição, Washington

[2] R. D. Lozano; *El Color y su Medición*, Editorial Américale, 1978, 5ª edición, Argentina, Buenos Aires

[3] G. Wyszecki and W. S. Stiles; *Color Science*, John Wiley & Sons, Inc, 1967, 3^a edition, New York

[4] F. W. Billmeyer; *Principles of Color Technology*, Wiley-Interscience Publication, 1981, New York

[5] Barbara Elvers, Stephen Hawkins and Gail Schulz editors; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VHC Publishers Inc., 1992, Fifth edition, New York, volume A20

CURRICULUM VITAE

I. Dados Pessoais

Nome: **Marta Eloisa Medeiros**

Filiação: Fausto Emílio de Medeiros e Catarina Batista Pedro Medeiros

Natural: Campinas - São Paulo - Brasil

II. Formação Acadêmica

II.1. Pós-graduação

•Nível: Doutorado

Instituição: Universidade Estadual de Campinas

Departamento: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

•Nível: Mestrado

Instituição: Universidade Estadual de Campinas

Data de defesa: 05 de fevereiro de 1991

Título da Tese: "Materiais lamelares de metais tetravalentes com grupos orgânicos pendentes: Síntese, caracterização e propriedades"

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

II.2 Curso Superior

Instituição: Universidade Estadual de Campinas

Título: Bacharel em Química Tecnológica em 20/12/86

Bacharel em Química em 19/12/87

III. Estágio a nível Superior

Indústria: REPLAN- Refinaria do Planalto (Petrobrás)

Período: 05/03/87 a 27/11/87

Carga horária: 822 horas

IV. Participações e Comunicações Apresentadas em Congressos

•Nacional

1)Título:"Síntese e caracterização de materiais lamelares orgânicos contendo Sn(IV)"; Autores: Marta E. Medeiros e Oswaldo L. Alves;

Evento: 41ª SBPC; Local: 09-15/07/89 na Universidade Federal do Ceará- Fortaleza/Ce

2)Título:"Estudo de materiais lamelares orgânicos contendo Sn(IV). Parte II: Comportamento térmico e obtenção do composto bis-dodecilsfosfato de Sn(IV)"

Autores: Marta E. Medeiros e Oswaldo L. Alves;

Evento: 13ª SBQ; Local: 23-26/05/90 em Caxambú/ Mg

3) Título: "Intercalação de aminas em hidrogenofosfatos e hidrogenoarsenatos de metais tetravalentes contendo estrutura α : Complementaridade das técnicas de raios-X e IV-TF"

Autores: Marta Eloisa Medeiros; José Márcio Siqueira Jr.; Francisco Manuel dos Santos Garrido e Oswaldo Luiz Alves;

Evento: 13ª-SBQ; Local: 23-26/05/90 em Caxambú/ Mg

4) Título: "Síntese e espectroscopia Mössbauer de compostos lamelares de Sn(IV) com compostos orgânicos."

Autores: Marta Eloisa Medeiros; Oswaldo Luiz Alves; Josué Mendes Filho e José Carlos Parente Oliveira;

Evento: VIII Encontro de Físicos do Nordeste; Local: 18-19/10/90 em Maceió/Al

5) Título: "Estudo de materiais lamelares orgânicos contendo Sn(IV). Parte III: Propriedades de intercalação do material bis-carboxietilfosfonato de Sn(IV)"

Autores: Marta E. Medeiros e Oswaldo L. Alves;

Evento: 14ª-SBQ; Local: 15-18/05/91 em Caxambú/ Mg

6) Título: "Compostos lamelares orgânicos de Vanadila"

Autores: Marta E. Medeiros e Oswaldo L. Alves;

Evento: 15ª-SBQ; Local: 27-31/05/92 em Caxambú/ Mg

7) Título: "Materiais cerâmicos à base de bismuto com propriedades termocrômicas"

Autores: Marta E. Medeiros e Oswaldo L. Alves;

Evento: 15ª-SBQ; Local: 27-31/05/92 em Caxambú/ Mg

8) Título: "Materiais cerâmicos à base de bismuto com propriedades termocrômicas. Parte II: Dopagem com metais bivalentes: Sr, Ba, Cd ."

Autores: Marta E. Medeiros e Oswaldo L. Alves;

Evento: 16ª-SBQ; Local: 25-30/05/95 em Caxambú/ Mg

9) Título: "Reações sólido-sólido no sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-M}_2\text{O}$ (M= Ca, Sr) utilizando diferentes precursores de metais bivalentes"

Autores: Marta E. Medeiros e Oswaldo L. Alves;

Evento: 17ª-SBQ; Local: 24-27/05/94 em Caxambú/ Mg

10) Título: "Intercalação da polianilina em fosfonato de Sn (IV)"

Autores: Marta E. Medeiros, Daltamir J. Maia, Oswaldo L. Alves e Marco-Aurelio De Paoli; Evento: 18ª-SBQ; Local: 30-02/05/95 em Caxambú/ Mg

11) Título: "Reações de intercalação no sistema α -Sn(HOOC-CH₂CH₂-PO₃)₂. xH₂O utilizando diferentes quantidades de cádmio intercalado"

Autores: Jussara Catalani, Marta E. Medeiros e Oswaldo L. Alves;

Evento: 18^a SBQ; Local: 30-02/05/95 em Caxambú/ Mg

12) Título: "Estudo estrutural do sistema Bi₂O₃-V₂O₅-M₂O (M= Mg, Ca, Sr e Ba) por Espectroscopia Raman"

Autores: Marta E. Medeiros, Oswaldo L. Alves, Luiz F. C. de Oliveira e Paulo

Sérgio Santos; Evento: 18^a SBQ; Local: 30-02/05/95 em Caxambú/ Mg

• Internacional

1) Título: "Materiais lamelares com *gaps* de van der Waals modulados por radicais orgânicos"

Autores: Marta Eloisa Medeiros; José Márcio Siqueira Jr.; Francisco Manuel dos Santos Garrido e Oswaldo Luiz Alves

Evento: Símposio Franco-Brasileiro de Ciência dos materiais

Local: Ouro-Preto, Minas Gerais, Brasil, 1992

V. Publicações em revistas especializadas

1) Título: "Tin (IV) compounds with α -layered structure: Synthesis and characterization"

Autores: Marta Eloisa Medeiros and Oswaldo Luiz Alves

Revista: Journal of Material Chemistry, 2, 1075-78, 1992

2) Título: "Study of thermal behaviour of α -layered tin (IV) phosphonate: Sn(C₃H₅O₂PO₃)₂"

Autores: Marta Eloisa Medeiros and Oswaldo Luiz Alves

Revista: Thermochemica Acta, 241/1-2, 0000, 1994

3) Título: "Intercalation of butylamina of α -layered Sn(C₃H₅O₂PO₃)₂"

Autores: Marta Eloisa Medeiros and Oswaldo Luiz Alves

Em preparação.

VI. Sociedade Científica a que Pertence

• Sociedade Brasileira de Química

Data de associação: 1988