



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO – UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA – CCET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA – PPGF

MADSON EMANUEL VIEIRA MENDONÇA

PROPRIEDADES TÉRMICAS DO Bi_2WO_6 EM DUPLA CAMADA:
UMA INVESTIGAÇÃO *IN SITU* POR ESPECTROSCOPIA RAMAN E DIFRAÇÃO DE
RAIOS X

SÃO LUIS – MA

2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO – UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA – CCET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA – PPGF

MADSON EMANUEL VIEIRA MENDONÇA

PROPRIEDADES TÉRMICAS DO Bi_2WO_6 EM DUPLA CAMADA:
UMA INVESTIGAÇÃO *IN SITU* POR ESPECTROSCOPIA RAMAN E DIFRAÇÃO DE
RAIOS X

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como requisito para obtenção do título de mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. João Victor Barbosa
Moura

São Luís – MA

2025

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a). Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Vieira Mendonça, Madson Emanuel.

PROPRIEDADES TÉRMICAS DO Bi_2WO_6 EM DUPLA CAMADA : UMA INVESTIGAÇÃO IN SITU POR ESPECTROSCOPIA RAMAN E DIFRAÇÃO DE RAIOS X / Madson Emanuel Vieira Mendonça. - 2025.

73 p.

Orientador(a): João Victor Barbosa Moura.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Física/ccet, Universidade Federal do Maranhão, Google Meet, 2025.

1. Tungstato de Bismuto. 2. Dupla Camada. 3. Espectroscopia Raman. 4. Difração de Raios X. 5. Estabilidade Térmica. I. Barbosa Moura, João Victor. II. Título.

MADSON EMANUEL VIEIRA MENDONÇA

PROPRIEDADES TÉRMICAS DO Bi_2WO_6 EM DUPLA CAMADA:
UMA INVESTIGAÇÃO *IN SITU* POR ESPECTROSCOPIA RAMAN E DIFRAÇÃO DE
RAIOS X

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como requisito para obtenção do título de mestre em Física.

Defesa defendida e aprovada em: 16/06/2025

Prof. Dr. João Victor Barbosa Moura
(UFMA)

Prof. Dr. Alan Silva De Menezes
(UFMA)

Prof. Dr. Diego Augusto Batista Barbosa
(UFMA)

Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima
(UFPI)

São Luís – MA
2025

Dedico este trabalho à memória de minha mãe, Jordânia, meus avós, Maria Joana e Berto, e minha tia Magnólia, que, embora ausentes fisicamente, permanecem comigo.

AGRADECIMENTOS

No decorrer de cada jornada e ao fim dela faz-se necessário agradecer a todos os que se importaram e contribuíram, quero aqui agradecer a todos os envolvidos nessa minha trajetória, que não começou nos últimos dois anos, mas sim antes mesmo do meu nascimento.

Agradeço dessa forma a DEUS, por me capacitar para chegar até aqui, mesmo com todos os entraves que surgem no decorrer de uma trajetória, pessoal ou acadêmica, obrigado SENHOR, pela força, paciência, perseverança e por me fazer entender que ao colocar o SENHOR à frente de nossas escolhas o fim será sempre com gratidão, por isso sou grato a Ti.

Agradeço aos meus pais, Jordânia Vieira (*in memorian*), que mesmo tendo convivido por pouco mais de 10 anos me ensinou muito a como me portar diante de todos, lembro-me bem dos seus ensinamentos, mas não só éticos e morais, mas principalmente afetivos, sou grato, pois se hoje sou esse homem, foi por teu ensinamento, nessa linha venho agradecer ao meu pai Manuel Mendonça, que se tornou um grande ser aos meus olhos, por ter um coração gigante, hoje sei que convivo com uma das pessoas mais generosas de coração dessa terra.

Agradeço a meus irmãos Lucas Mendonça, por fazer parte da minha família, e ao meu irmão Manuel Neto, o homem no qual mais convivi e mais posso contar nessa terra, muito grato por estar sempre me ajudando e confiando em mim, mesmo quando não me sentia seguro.

Agradeço a meus tios Marinaldo, Magnaldo, Magnólia (*in memorian*), Marinilda, pois foram base para manter a estabilidade em nossa família, são guerreiros sem necessariamente utilizar uma armadura, mas são fortes. Agradeço as minhas tias Josana e Josivania, foram a base da minha infância, pude contar com elas nos momentos mais difíceis que pude passar.

Agradeço também a meus avós Maria Joana e Berto, pois foram os meus amuletos na minha infância, aos meus avós Maria de Jesus e Manuel do Nascimento, que em poucas palavras fica difícil demonstrar a importância deles, mas saibam que vocês são os responsáveis por uma mudança de chave na minha vida, seu acolhimento com suas regras e ensinamentos.

Agradeço aos meus primos Magnaldo filho, Priscila Mendonça, Mirla e Gabriela, pois são importantes para o convívio em família, sou grato por suas vidas e por tê-los “próximos” a mim. Agradeço também por ser inserido em uma família que não escolhi, mas que faz parte da minha vida, nela pude conhecer pessoas incríveis, minhas primas Duda, Thayanne, Ludmila e Maria Clara.

Agradeço à minha madrastra pelas portas abertas e por me mostrar que posso conseguir muito quando me dedico aos estudos, e nessa linha quero agradecer também a Veridiana e Maria Antônia.

Agradeço aos meus amigos de graduação da UEMA Ally Siena, Thadeu Dias, Marcos, Niwsllyr e João Marcos, assim como meus professores Marão, Edvan Moreira, Welberth e Márcio Tavares pelos ensinamentos.

Agradeço as pessoas que escolhi para assim caminhar comigo, minha companheira, incentivadora, meu pedaço de amor na terra, Suellen Ribeiro e sua mãe Dona Hilda.

Agradeço aos amigos que comigo estiveram esses anos no mestrado, ensinando e compartilhando bons momentos, agradeço ao Claudivon, Maria Luiza, Charles, Paulo Brito e todos.

Agradeço as instituições LEVI, CEMATBIO, LBN e a Central Multiusuário Departamento de Física da UFPE.

Agradeço ao professor João Victor Barbosa Moura pela orientação e aos professores Clenilton Santos, Alan Menezes e Luciana Alencar por todo conhecimento e serviços prestados.

Agradeço as agências de fomento CAPES (finance code 001) e FAPEMA pelo financiamento para desenvolvimento dessa pesquisa.

Se cá estou, devo a vocês e a outros tantos esses agradecimentos.

RESUMO

Este trabalho apresenta uma investigação do tungstato de bismuto em dupla camada (Bi_2WO_6 2D) em função da temperatura. O Bi_2WO_6 se apresenta a temperatura ambiente como um material ferroelétrico com alta temperatura de Curie (1.223K) e pesquisas recentes tem mostrado grande aplicabilidade desse material em setores fotoluminescentes, fotocatalíticos e em componentes eletrônicos. Nesse trabalho a síntese do Bi_2WO_6 em dupla camada foi realizada pelo método hidrotérmico assistido por brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), e as caracterizações estruturais e vibracionais foram realizadas por Difração de Raios X em pó (DRX) e espalhamento Raman, respectivamente. A análise morfológica foi realizada utilizando as técnicas de Microscopia de Força Atômica (AFM), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Além disso, foi avaliada a influência da temperatura nas propriedades estruturais do Bi_2WO_6 em dupla camada no range de 10 K a 940 K. O material obtido apresentou estrutura cristalina ortorrômbica com o grupo espacial $P2_1ab$, organizado em camadas alternadas do tipo perovskita $[\text{WO}_4]^{2-}$ e tipo fluorita $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$. A análise morfológica revelou uma estrutura em formato de placas, com espessura aproximada de 1,50 nm equivalente a uma célula unitária na direção [001], conforme evidenciado pelas imagens de AFM e MEV. Além disso, os dados obtidos por TEM indicam que o material possui caráter policristalino. Os dados estruturais obtidos por Difração de Raios X e espectroscopia Raman em função da temperatura indicam instabilidade da morfologia do Bi_2WO_6 em dupla camada em temperaturas acima de 620 K. Observam-se variações nos parâmetros de rede, diminuição da largura dos picos de difração e alterações significativas nos espectros Raman, evidenciando a perda da estrutura bidimensional e a transição para a forma bulk do material.

Palavras-chave: Tungstato de bismuto, Dupla camada, Espectroscopia Raman, Difração de Raios X, Materiais bidimensionais, Estabilidade térmica.

ABSTRACT

This work presents an investigation of double-layer bismuth tungstate (Bi_2WO_6 2D) as a function of temperature. At room temperature, Bi_2WO_6 exhibits ferroelectric behavior with a high Curie temperature (1,223 K), and recent studies have demonstrated its significant applicability in photoluminescent devices, photocatalytic processes, and electronic components. In this study, the synthesis of double-layer Bi_2WO_6 was carried out via a hydrothermal method assisted by cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). Structural and vibrational characterizations were performed using powder X ray diffraction (XRD) and Raman scattering, respectively. Morphological analysis was conducted through Atomic Force Microscopy (AFM), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Transmission Electron Microscopy (TEM). Additionally, the influence of temperature on the structural properties of double-layer Bi_2WO_6 was evaluated in the range of 10 K to 940 K. The synthesized material exhibited an orthorhombic crystal structure with space group $P2_1ab$, organized into alternating perovskite-like $[\text{WO}_4]^{2-}$ layers and fluorite-like $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ layers. Morphological analysis revealed a plate-like structure with an average thickness of approximately 1.50 nm, corresponding to a single unit cell along the [001] direction, as evidenced by AFM and SEM images. Furthermore, TEM analysis indicated that the material exhibits a polycrystalline nature. The structural data obtained from temperature-dependent XRD and Raman spectroscopy revealed that the double-layer Bi_2WO_6 undergoes morphological instability at temperatures above 620 K. Variations in lattice parameters, reduction in full width at half Maximum (FWHM), and significant changes in the Raman spectra were observed, indicating the degradation of the two-dimensional structure and a transition toward the bulk form of the material.

Keywords: Bismuth tungstate; Double layer; Raman spectroscopy; X-ray diffraction; Two-dimensional materials; Thermal stability.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representação da estrutura cristalina do Bi_2WO_6 evidenciando a alternância entre as camadas tipo fluorita $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ e perovskita $[\text{WO}_4]^{2-}$, com o tungstênio (W) em azul, bismuto (Bi) em amarelo e oxigênio (O) em vermelho.....	17
Figura 2: Ilustração esquemática da rota de síntese do Bi_2WO_6 em dupla camada.	23
Figura 3: Microscópio de força atômica MultiMode 8 da Bruker.....	24
Figura 4: (a) Microscópio Eletrônico de Varredura da Zeiss modelo EVO HD15 equipado com detector XFlash.....	25
Figura 5: Microscópio Eletrônico de Transmissão Thermo Scientific Talos F200i.....	26
Figura 6: Imagens dos aparelhos utilizados na técnica de DRX: a) difratômetro Bruker D8 Discover XRD, b) câmara de temperatura Phenix. C) câmara de temperatura Anton-Paar HTK 1200N.	27
Figura 7: Imagens dos aparelhos utilizados na técnica de espectroscopia Raman: a) Espectrômetro Raman T64000 da Horiba com microscópio BX41M da Olympus acoplado, b) THMS 1200 da Linkam, c) CTI-Cryosystem modelo 22.....	28
Figura 8: Padrão de Difração de Raios X experimental e calculado pelo Método Rietveld do Bi_2WO_6 em dupla camada.	29
Figura 9: Imagens AFM do Bi_2WO_6 em dupla camada: (a) Topografia do Bi_2WO_6 em dupla camada num substrato de mica. (b) Imagem tridimensional do mapa topográfico. (c) Secção transversal do mapa de altura.	31
Figura 10: Representação da estrutura cristalina bidimensional do Bi_2WO_6 em dupla camada. À esquerda, observa-se a célula unitária destacada com os átomos de bismuto (Bi) em amarelo, tungstênio (W) em azul e oxigênio (O) em vermelho. As figuras à direita exibem visualizações ampliadas da estrutura em perspectiva tridimensional (superior) e vista lateral (inferior).	32
Figura 11: Imagens MEV dos nanocristais de Bi_2WO_6 em dupla camada em diferentes magnificações (a) e (b) 1 μm , (c) 200 nm e (d) 100 nm.....	33
Figura 12: Composição química do Bi_2WO_6 em dupla camada por espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS).	34
Figura 13: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) do Bi_2WO_6 em dupla camada. Em (a), Padrão SAED com anéis concêntricos característico de estrutura policristalina. (b) Imagem TEM do Bi_2WO_6 em dupla camada mostrando morfologia de nanoplaquetas com morfologia bidimensional.	35

Figura 14. Espectro Raman do Bi_2WO_6 em dupla camada no intervalo de 80 a 1000 cm^{-1} . Os pontos pretos representam os dados experimentais observados, enquanto a linha vermelha corresponde ao ajuste do espectro obtido por deconvolução das 20 curvas Voigt utilizadas e representadas em azul.....	37
Figura 15: Variação dos parâmetros de rede do Bi_2WO_6 em dupla camada em função da temperatura. Os gráficos mostram os parâmetros a , b , c e o volume da célula unitária (V), evidenciando mudanças associadas a coalescências dos grãos. As regiões delimitadas por linhas verticais indicam três regimes distintos do Bi_2WO_6 : Dupla camada (I), multicamadas (II) e bulk (III).	39
Figura 16: Bi_2WO_6 em dupla camada em função da temperatura (a) Difratrogramas em diferentes cores para cada morfologia. (b) Largura à meia altura com linhas tracejas para indicar as mudanças morfológicas, com três regiões categorizadas por: Bi_2WO_6 (I) dupla camada, (II) multicamadas e (III) bulk.	40
Figura 17: Espectros Raman do Bi_2WO_6 registrados em diferentes temperaturas, evidenciando a evolução das características vibracionais com as mudanças morfológicas. O painel (a) mostra a sobreposição dos espectros obtidos em função da temperatura, onde a coloração representa a mudança gradual das morfologias: dupla camada (verde), multicamadas (ciano) e bulk (azul). As figuras (b) e (c) apresentam a deconvolução espectral dos modos Raman característicos nas regiões de maior intensidade vibracional, correspondentes respectivamente às extremidades inferior e superior da faixa de temperatura para cada morfologia.....	43
Figura 18: Modos Raman em função da temperatura dividido em: (a) $80 - 450\text{ cm}^{-1}$ (b) $550 - 1000\text{ cm}^{-1}$. Os gráficos exibem os modos Raman para as regiões espectrais selecionadas, com as cores representando as diferentes morfologias: dupla camada (verde), multicamadas (ciano) e bulk (azul).....	44
Figura 19: Padrão de Difração de Raios X do Bi_2WO_6 em dupla camada obtidos a 300K antes (verde) e após (azul) o aquecimento.....	45
Figura 20: Espectros Raman do Bi_2WO_6 em dupla camada obtidos a 300K antes (verde) e após (azul) aquecimento.	46
Figura 21: Imagens MEV do Bi_2WO_6 em dupla camada obtidos a 300 K (a) antes e (b) após o aquecimento.....	47
Figura 22: Mecanismo do espalhamento elástico (Rayleigh) e espalhamento Raman (Stokes e Anti-Stokes).....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Transições de fase observadas para o Bi_2WO_6 em 3D.	19
Tabela 2: Parâmetros estruturais do Bi_2WO_6 em dupla camada obtidos pelo Método Rietveld.	30
Tabela 3: Coeficientes de expansão térmica linear (α) do Bi_2WO_6 para as diferentes morfologias.....	39
Tabela 4: Os sete sistemas cristalinos tridimensionais.....	61
Tabela 5: Funções de ajustes de pico durante refinamento.	66
Tabela 6: Indicadores estatísticos e seus respectivos valores esperados.	68

SUMARIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	Materiais Bidimensionais.....	15
1.2	Estrutura dos Materiais 2D: Estratificados e não Estratificados.....	15
1.3	O Tungstato de Bismuto: Propriedades em Diferentes Dimensões	17
2	OBJETIVOS.....	21
2.1	Objetivo Geral.....	21
2.2	Objetivos Específicos.....	21
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	22
3.1	Síntese do Bi_2WO_6 em dupla camada	22
3.1.1	Microscopia de Força Atômica (AFM)	23
3.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios X por Emissão de Elétrons (EDS)	24
3.1.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	25
3.1.4	Difração de Raios X à temperatura ambiente e com variação de temperatura	26
3.1.5	Espectroscopia Raman à temperatura ambiente e com variação de temperatura	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1	Propriedade Estrutural do Bi_2WO_6 em dupla camada	29
4.2	Propriedade Morfológica do Bi_2WO_6 em dupla camada	31
4.2.1	Microscopia de Força Atômica (AFM)	31
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	33
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	34
4.3	Propriedade Vibracional do Bi_2WO_6 em dupla camada.....	36
4.4	Bi_2WO_6 em dupla camada em Função da Temperatura.....	38

4.4.1	Difração de Raios X de Pó do Bi_2WO_6 em dupla camada.....	38
4.4.2	Espectroscopia Raman do Bi_2WO_6 em dupla camada	42
4.4.3	Análises Estruturais, Vibracionais e Morfológicas do Bi_2WO_6 em dupla camada Antes e Após o Tratamento Térmico.	45
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	48
	REFERÊNCIAS.....	49
	APÊNDICES.....	57
	APÊNDICE A - DIFRAÇÃO DE RAIOS X	58
	APÊNDICE B - MÉTODO RIETVELD	64
	APÊNDICE C - ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	69

1 INTRODUÇÃO

1.1 MATERIAIS BIDIMENSIONAIS

Os materiais bidimensionais (2D) têm se destacado na comunidade científica por apresentarem propriedades únicas quando comparados às suas formas tridimensionais. Eles possuem espessura extremamente reduzida, com apenas uma ou poucas camadas atômicas, e suas dimensões laterais podem atingir tamanhos micrometros, o que altera seu comportamento eletrônico, óptico, térmico e mecânico [1-3]. Esses materiais têm sido amplamente estudados devido ao seu potencial de aplicação em distintas áreas, como sensores, dispositivos optoeletrônicos, armazenamento de energia e fotocatalise [1-2,4-5]. A ideia de manipular materiais a nível atômico inspirou a comunidade científica a isolar e estudar estruturas em camadas, levando à descoberta dos materiais bidimensionais.

O precursor nos estudos dos materiais bidimensionais é o grafeno, que se destaca, por apresentar propriedades tais como alta condutividade elétrica, flexibilidade e resistência mecânica [2,5]. E possui aplicações em diferentes setores: eletrônica, fotônica e catálise [5], assim, serviu como inspiração para a busca e desenvolvimento de novos materiais bidimensionais com propriedades únicas e aplicações tecnológicas promissoras.

Na era pós grafeno, pode-se destacar alguns outros materiais bidimensionais, tais como: MoS₂ com *gap* de energia ajustável, e aplicações em armazenamento de energia e optoeletrônica [6], WS₂ um promissor material em eletrônica e óptica [7], fosforeno, pois possui bandas proibidas ajustáveis com aplicações em eletrônica flexível e armazenamento de energia [8] e alguns óxidos de perovskita com aplicação em dispositivos eletrônicos e atividade fotocatalítica aprimorada, com destaque para o tungstato de bismuto [9-10]. Dessa forma a síntese de cada novo material é uma incógnita, pois apresentará novas propriedades físico-químicas que diferem dos seus equivalentes tridimensionais.

1.2 ESTRUTURA DOS MATERIAIS 2D: ESTRATIFICADOS E NÃO ESTRATIFICADOS

Os materiais 2D podem ser divididos em dois grandes grupos estruturais: estratificados e não estratificados. Os materiais estratificados apresentam uma organização estrutural em

camadas empilhadas, unidas por interações de Van der Waals e fortes ligações covalentes ou iônicas nos planos [11]. Alguns exemplos de materiais estratificados são o grafite com empilhamento de camadas de carbono (grafeno) [11], MoS_2 [12], WS_2 [13] e o Nitreto de Boro na fase hexagonal [14].

Por outro lado, materiais não estratificados apresentam átomos e íons fortemente ligados em todas as direções formando uma rede tridimensional contínua. Assim não há separação natural em camadas, exibindo estruturas mais homogêneas e densas, exigindo métodos de síntese que promovam o crescimento controlado de camadas atômicas [15]. Exemplos de materiais não estratificados incluem o diamante [11], siliceno, GaN semicondutor III–V [16] e óxidos metálicos: WO_3 , TiO_2 , SnO_2 [17-18] e o tungstato de bismuto (Bi_2WO_6) [19].

A obtenção de materiais 2D envolve diferentes métodos, que variam conforme a estrutura do material. Esses métodos são classificados como top-down (de cima para baixo) e bottom-up (de baixo para cima) [20]. Na abordagem top-down, materiais bidimensionais (2D) são obtidos a partir da remoção controlada de camadas de uma estrutura tridimensional (3D). Este método é eficaz em materiais estratificados, nos quais as ligações intercamadas são predominantemente do tipo Van der Waals, permitindo a separação mecânica ou físico-química das camadas. As técnicas mais empregadas nesse processo incluem a esfoliação mecânica, esfoliação em fase líquida e esfoliação assistida por ultrassom. [11].

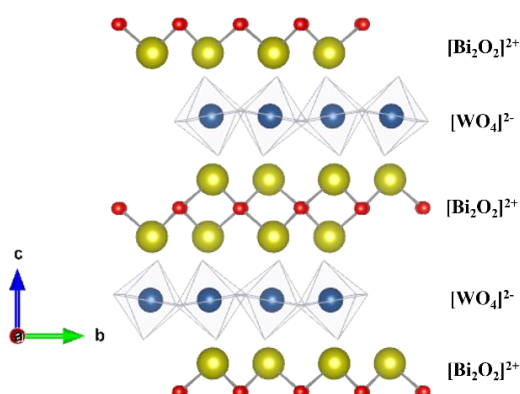
Por outro lado, a abordagem bottom-up forma o material 2D a partir do crescimento de unidades muito pequenas, como átomos ou moléculas isoladas. Nessa técnica, essas unidades básicas reagem entre si ou se organizam espontaneamente sobre uma superfície (ou em solução) até formar uma estrutura plana, com apenas uma ou poucas camadas atômicas de espessura [21]. Esse método é utilizado para os materiais não estratificados com o uso de técnicas como deposição química de vapor (CVD), métodos solvotérmicos e hidrotérmicos com o uso de surfactantes [22].

1.3 O TUNGSTATO DE BISMUTO: PROPRIEDADES EM DIFERENTES DIMENSÕES

O tungstato de bismuto (Bi_2WO_6) é um óxido ternário de perovskita em camadas (mas não estratificado) e tem se destacado nas últimas décadas devido às suas propriedades ferroelétricas e comportamento piezoelétrico [23]. Tem sido amplamente estudado e apresenta aplicações em atividade antibacteriana [24], atividade fotocatalítica para remoção de poluentes, redução de dióxido de carbono [25-26], decomposição de contaminantes orgânicos [27-28], utilizado para a produção de energia e combustíveis sustentáveis [25,29].

O Bi_2WO_6 apresenta uma estrutura em camadas característica da família Aurivillius, composta por camadas do tipo fluorita formadas por óxidos de bismuto, com fórmula geral $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, intercaladas com camadas tipo perovskita deficientes em oxigênio, representadas por $[\text{WO}_4]^{2-}$, estas últimas consistem em unidades octaédricas distorcidas de WO_6 [28,30], conforme observado na Figura 1, com o tungstênio (W) disposto em azul, bismuto (Bi) em amarelo e oxigênio (O) em vermelho.

Figura 1: Representação da estrutura cristalina do Bi_2WO_6 evidenciando a alternância entre as camadas tipo fluorita $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ e perovskita $[\text{WO}_4]^{2-}$, com o tungstênio (W) em azul, bismuto (Bi) em amarelo e oxigênio (O) em vermelho.



Fonte: Adaptado de [31].

O tungstato de bismuto a temperatura ambiente e sob pressão atmosférica ao nível do solo apresenta-se em estrutura cristalina ortorrômbica e pertence ao grupo espacial $\text{Pca}2_1$ ($\text{P}2_1\text{ab}$ como configuração alternativa) (No. 29) [32], caracterizado por três eixos cristalinos ($\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$), formando ângulos de 90° entre si. Com o símbolo P indicando uma célula primitiva, enquanto

2_1 representa rotações de 180° em torno do eixo **c**, acompanhadas de uma translação fracionária de $\frac{1}{2}$ ao longo do mesmo eixo. Os índices **a** e **b** da configuração $P2_1ab$ indicam a presença de planos de reflexão paralelos aos planos “bc” e “ac”, respectivamente.

O Bi_2WO_6 se apresenta como material ferroelétrico conhecido por possuir elevada temperatura de Curie ($T = 1.223 \text{ K}$) [33]. Em temperatura ambiente os octaedros WO_6 possuem inclinação e rotação ao longo dos eixos cristalinos **a** e **c**, e o íon de tungstênio (W) encontrasse deslocado do centro dos octaedros, fato que contribui para a polarização ferroelétrica do material como pode-se observar na Figura 1.

O tungstato de bismuto em sua forma bulk quando submetido a altas temperaturas, sob pressão atmosférica ao nível do solo, apresenta transição da fase ortorrômbica $P2_1ab$ para a fase ortorrômbica $B2cb$ em 933 K [34-35]. A fase $B2cb$ é caracterizada pela perda da inclinação e rotação dos octaedros WO_6 em torno do eixo **c**, mantendo apenas as distorções ao longo do eixo **a** [33]. Elevando ainda mais a temperatura é observada transição da fase intermediária ortorrômbica $B2cb$ para a fase monoclínica $A2/m$ à 1.233 K [34-35]. A estrutura nessa fase preserva as camadas $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ e $[\text{WO}_4]^{2+}$, porém sofre uma reconstrução, onde os octaedros WO_6 deixam de compartilhar vértices e passam a compartilhar arestas e o material torna-se paraelétrico [33].

Quando submetido a condições extremas de pressão à temperatura ambiente, o Bi_2WO_6 na sua forma bulk também apresenta transições de fase. À pressão de $3,5 \text{ GPa}$ observa-se transição da fase $P2_1ab$ para fase $B2cb$. Esta transição induzida por pressão é semelhante a observada à temperatura de 933 K [36-37]. Com o aumento adicional da pressão, uma transição isoestrutural é identificada por volta de $5,9 \text{ GPa}$, mantendo-se a simetria $B2cb$. Esta transição é caracterizada por alterações marcantes na orientação relativa e na inclinação dos octaedros WO_6 em relação ao eixo **b** [36].

Adicionalmente, estudos espectroscópicos conduzidos por Lis *et al.* [36] revelam novas transições de fase em pressões mais elevadas, especificamente em torno de $11,5 \text{ GPa}$ e 20 GPa , indicado por alterações nos modos vibracionais nos espectros Raman, mas sem evidências conclusivas sobre as novas fases. A Tabela 1 sumariza as transições de fase ocorridas sob condições extremas de pressão e temperatura para o Bi_2WO_6 em 3D.

Tabela 1: Transições de fase observadas para o Bi_2WO_6 em 3D.

Material	Temperatura de transição	Pressão de transição	Tipo de transição	Grupo espacial
Bi_2WO_6	993 K	3,5 GPa	Ortorrômbrica $\rightarrow$ Ortorrômbrica	$\text{Pca}2_1 \rightarrow \text{B}2\text{cb}$
	-	5,9 GPa	Isoestrutural	$\text{B}2\text{cb} \rightarrow \text{B}2\text{cb}$
	1.223 K	-	Ortorrômbrica $\rightarrow$ monoclínica	$\text{B}2\text{cb} \rightarrow \text{A}2/\text{m}$
	-	11,5 GPa	-	-
	-	20 GPa	-	-

Fonte: Adaptado de [34-37]

Com o avanço dos estudos em materiais bidimensionais, a versão 2D do tungstato de bismuto passou a ser explorada. A redução da espessura para o nível de camadas atômicas modifica suas propriedades físicas e químicas e exibe nessa condição uma capacidade eficiente de absorção de luz com propriedades redox apropriadas para geração de O_2 , demonstra ter uma banda proibida pequena e ajustável [38], com alta atividade fotocatalítica sob luz visível [39] e absorção de luz eficiente com morfologia ajustável [38].

A obtenção do Bi_2WO_6 em sua forma 2D, contudo, exige o uso de técnicas de síntese adequadas, como método solvotérmicos [38] e método hidrotérmico [40]. Já para formação de folhas ultrafinas com estrutura ordenada e controlada, é utilizado o método hidrotérmico com assistência do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), utilizado para evitar o empilhamento natural das monocamadas [41]. Assim é possível sintetizar o Bi_2WO_6 em diferentes espessuras.

Estudos conduzidas por Zhou *et.al* [41] apresentaram a síntese e análise da monocamada de Bi_2WO_6 para fotocatalise com subestrutura sanduíche de $[\text{BiO}]^+ - [\text{WO}_4]^{2-} - [\text{BiO}]^+$ possuindo espessura de 0,8 nm correspondendo a metade do tamanho da célula unitária na direção do eixo c. Liang *et.al* [19] sintetizou o Bi_2WO_6 em dupla camada com espessura de 1,64 nm para estudos sobre a redução robusta de CO_2 solar para metanol [19]. E estudos teórico de DFT realizados por Li *et.al* [42] investigaram as propriedades eletrônicas e fotocatalítica da monocamada, dupla camada e estrutura tridimensional do Bi_2WO_6 que apresentaram diferentes propriedades eletrônicas e fotocatalíticas conforme sua morfologia [42].

Portanto nota-se que apesar de não ser uma estrutura estratificada esse material pode ser sintetizado em camadas ultrafinas e apresentar propriedades distintas do seu equivalente tridimensional. Embora o tungstato de bismuto tenha sido extensivamente estudado em sua forma tridimensional, ainda são escassos os trabalhos que avaliam sua forma bidimensional em função da temperatura, o que justifica a investigação realizada nesse estudo.

No presente trabalho, uma investigação em função da temperatura foi realizada sobre o tungstato de bismuto em dupla camada (Bi_2WO_6 2D) na faixa de temperatura de 10 a 940 K. A síntese do Bi_2WO_6 em dupla camada foi realizada pelo método hidrotérmico assistido por CTAB e as caracterizações estruturais e vibracionais foram realizadas por Difração de Raios X em pó (DRX) e espalhamento Raman. Em contraste, a análise morfológica foi realizada usando as técnicas de microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente estudo tem como objetivo sintetizar o Bi_2WO_6 em dupla camada por meio de uma rota de síntese hidrotérmica assistida por CTAB. Além disso, busca-se investigar o comportamento do material quando exposto a condições extremas de temperatura.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar o Bi_2WO_6 em dupla camada empregando uma rota hidrotérmica assistida por CTAB, visando obter um material com alta pureza e controle estrutural preciso.

Caracterizar detalhadamente as propriedades morfológicas, estruturais e vibracionais do material sintetizado por meio de microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), Difração de Raios X em pó (DRX) e espectroscopia Raman.

Avaliar *in situ* o comportamento da amostra sintetizada sob condições extremas de temperatura, utilizando Difração de Raios X em pó e espectroscopia Raman.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção, são apresentados os procedimentos de síntese e caracterização utilizados no estudo do Bi_2WO_6 em dupla camada. Inicialmente, descreve-se o processo de síntese do material por meio da rota hidrotérmica assistida por CTAB. Em seguida, são detalhados os equipamentos e as configurações utilizadas para a caracterização do material, bem como para o estudo *in situ* em condições extremas de temperatura.

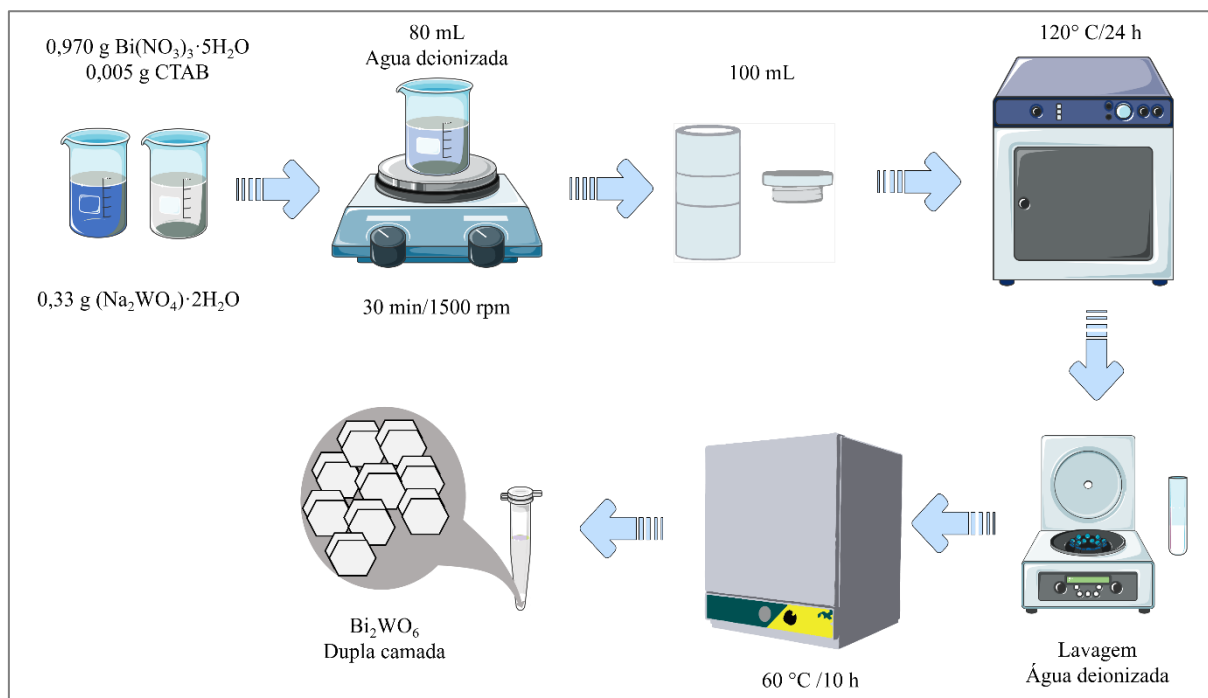
3.1 SÍNTESE DO Bi_2WO_6 EM DUPLA CAMADA

Para a obtenção do Bi_2WO_6 em dupla camada foi empregado o método hidrotérmico assistido por brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB). Para realizar a síntese foi utilizado tungstato de sódio diidratado $[(\text{Na}_2\text{WO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ pureza $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich, EUA] como fonte de tungstênio, nitrato de bismuto pentahidratado $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ pureza $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich, EUA] que fornece os íons Bi^{3+} , e brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$ auxiliando na formação da morfologia.

A síntese teve início com a preparação de duas soluções aquosas. A primeira solução contendo 0,36 g (1 mmol) de $(\text{Na}_2\text{WO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mais 40 mL de água deionizada, a segunda solução contendo 0,97 g (2 mmol) de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 0,05 g de CTAB mais 40 mL de água deionizada. As soluções foram misturadas e submetida a agitação magnética com frequência de 1500 rpm por 30 minutos para garantir a completa dissolução dos reagentes. Após essa etapa, a solução homogênea foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestida internamente com Teflon, com capacidade total de 100 mL, e depois de selado foi submetido a aquecimento hidrotérmico a 120°C por 24 horas.

Ao fim do tratamento térmico, a autoclave foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente, e os precipitados brancos formados foram coletados e submetidos a sucessivas lavagens com água deionizada para remover impurezas ou resíduos de reagentes remanescentes. Por fim, o material obtido foi seco em estufa a 60°C por 10 horas, para a obtenção do produto na sua forma em pó. A Figura 2 ilustra a síntese realizada.

Figura 2: Ilustração esquemática da rota de síntese do Bi_2WO_6 em dupla camada.



Fonte: Autoria Própria 2025.

3.1.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A amostra sintetizada foi submetida à análise de microscopia de força atômica usando um microscópio Multimode 8 (Bruker, Santa Barbara, CA, EUA) (Figura 3) no modo PeakForce Quantitative Nanomechanics (PF - QNM). Nessa técnica uma sonda mecânica com uma ponta extremamente fina interage diretamente com a superfície da amostra. Essa interação gera forças que defletem um cantilever ao qual a ponta está acoplada. A deflexão do cantilever é detectada por um feixe de laser que incide em um fotodiodo sensível à posição, permitindo a reconstrução da topografia 3D da superfície com resolução subnanométrica na direção vertical e na ordem de nanômetros na direção lateral [43-44].

A análise foi realizada em condições de ar, com temperatura de 23°C e umidade de 44%. As imagens e mapas foram adquiridos com resolução de 256x256 pixels e frequência de varredura de 0,5 Hz, totalizando uma estatística robusta com 65.536 curvas de força para cada varredura. Foram utilizadas sondas cantiléver de silício (Si) e nitreto de silício (SiN) do modelo PFQNE-AL (Bruker), apresentando uma ponta triangular com raio nominal de 5 nm e constante nominal de mola de 0,8 nm [41]. A constante de mola real da sonda foi calibrada usando o método de ruído térmico, resultando em uma constante de mola de 0,57 nm [45].

Figura 3: Microscópio de força atômica MultiMode 8 da Bruker.



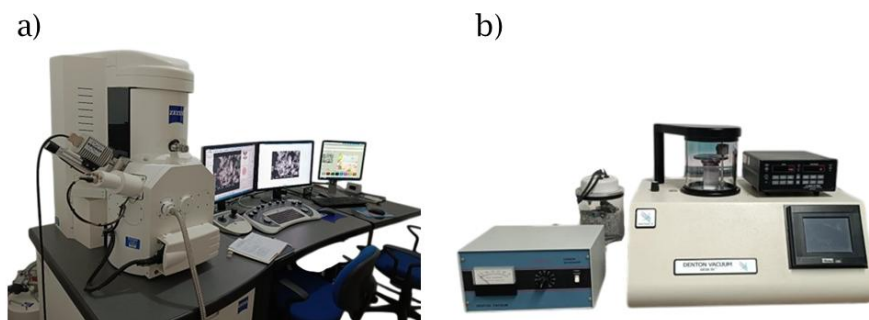
Fonte: Site do fabricante [46]

3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios X por Emissão de Elétrons (EDS)

A caracterização morfológica das superfícies das amostras foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura Zeiss Evo HD15 (Figura 4a), equipado com detector de elétrons secundários (SE). Nessa técnica são obtidas imagens de alta resolução da superfície de amostras sólidas, revelando sua topografia, morfologia e composição. Ao contrário dos microscópios ópticos que usam luz, o MEV utiliza um feixe de elétrons altamente focado que varre a superfície da amostra sob vácuo [47].

As amostras em pó foram fixadas em suportes metálicos com fita condutora de carbono e posteriormente metalizadas com uma fina camada de ouro (Au) por pulverização catódica (sputtering) utilizando equipamento Denton Vacuum (Figura 4b). A composição elementar das amostras foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS), com o detector Bruker XFlash 410 M. Essa é uma técnica analítica acoplada ao MEV que permite a identificação e quantificação dos elementos químicos presentes na amostra [48]. Quando o feixe de elétrons do MEV interage com os átomos da amostra, ele pode ejetar elétrons das camadas internas (nível de energia mais baixo) desses átomos. Para preencher a vaga criada, um elétron de uma camada mais externa (nível de energia mais alto) ocupa o lugar, e a diferença de energia é liberada na forma de um Raio X característico, identificando cada elemento [48].

Figura 4: (a) Microscópio Eletrônico de Varredura da Zeiss modelo EVO HD15 equipado com detector XFlash 410-M da Bruker (b) Metalizadora (Denton Vacuum Sputter Coater).



Fonte: Autoria Própria 2025.

3.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A caracterização estrutural em escala nanométrica foi realizada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Essa é uma técnica analítica poderosa que permite a caracterização de materiais em escala atômica, fornecendo informações detalhadas sobre a estrutura cristalina, morfologia, defeitos e composição química de amostras ultrafinas [49]. Diferente do MEV, que analisa a superfície, o TEM opera transmitindo um feixe de elétrons através de uma amostra extremamente fina, tipicamente com espessura de dezenas a centenas de nanômetros [49].

Nessa técnica um feixe de elétrons altamente acelerado e monocromático é gerado. Esse feixe é então focalizado por lentes eletromagnéticas (condensadoras) e direcionado para a amostra [49]. Após atravessar a amostra, os elétrons transmitidos e espalhados são focalizados por lentes objetivas e projetados em uma tela fluorescente, câmera CCD ou detector, formando a imagem ou o padrão de difração. O vácuo no interior do equipamento é essencial para evitar colisões dos elétrons com moléculas de ar, garantindo a trajetória e a qualidade do feixe [49].

Para a preparação da amostra, o material em pó foi previamente disperso em um solvente orgânico. Em seguida, uma pequena quantidade da amostra foi depositada por gotejamento sobre uma grade de cobre recoberta com filme de carbono, adequada para análise em TEM. Após a secagem à temperatura ambiente, a amostra foi analisada utilizando o microscópio

eletrônico de transmissão Thermo Scientific Talos F200i (Figura 5), disponível na Central Multiusuário do Departamento de Física da UFPE.

Figura 5: Microscópio Eletrônico de Transmissão Thermo Scientific Talos F200i.



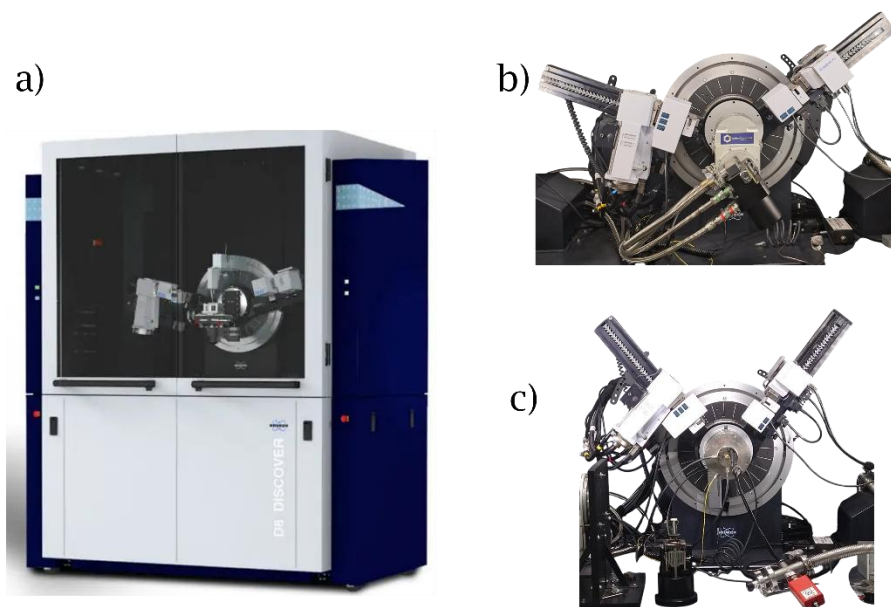
Fonte: Imagem do fabricante [50]

3.1.4 Difração de Raios X à temperatura ambiente e com variação de temperatura

A amostra sintetizada foi caracterizada por difração de Raios X, utilizando um difratômetro Bruker D8 Discover XRD com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), operando a 40 kV/40 mA, e equipado com um detector linear LynxEye, na faixa (2θ) de 20° a 100° . O tamanho do passo utilizado foi de $0,02^\circ$ e o tempo de contagem foi de 0,4 seg/passos.

As medidas de difração de Raios X em função da temperatura foram realizadas usando o mesmo instrumento, no processo de resfriamento na faixa de temperatura de 300 K a 12 K sob vácuo, foi utilizada uma câmara de temperatura PheniX da Oxford Cryosystems e no processo de aquecimento no range de temperatura de 300 K a 940 K, foi utilizada uma câmara de temperatura Anton-Paar HTK 1200N, na Figura 6 estão as imagens dos equipamentos utilizados. Os parâmetros estruturais da nova amostra foram determinados pelo método de Rietveld [51], a partir dos dados cristalográficos disponíveis no Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), nº 66579 [31], e o refinamento Rietveld foi realizado utilizando o pacote de software GSAS II [52].

Figura 6: Imagens dos aparelhos utilizados na técnica de DRX: a) difratômetro Bruker D8 Discover XRD, b) câmara de temperatura PheniX. C) câmara de temperatura Anton-Paar HTK 1200N.



Fonte: Imagem (a) Site do Fabricante [53]; imagens (b) e (c) de autoria própria 2025.

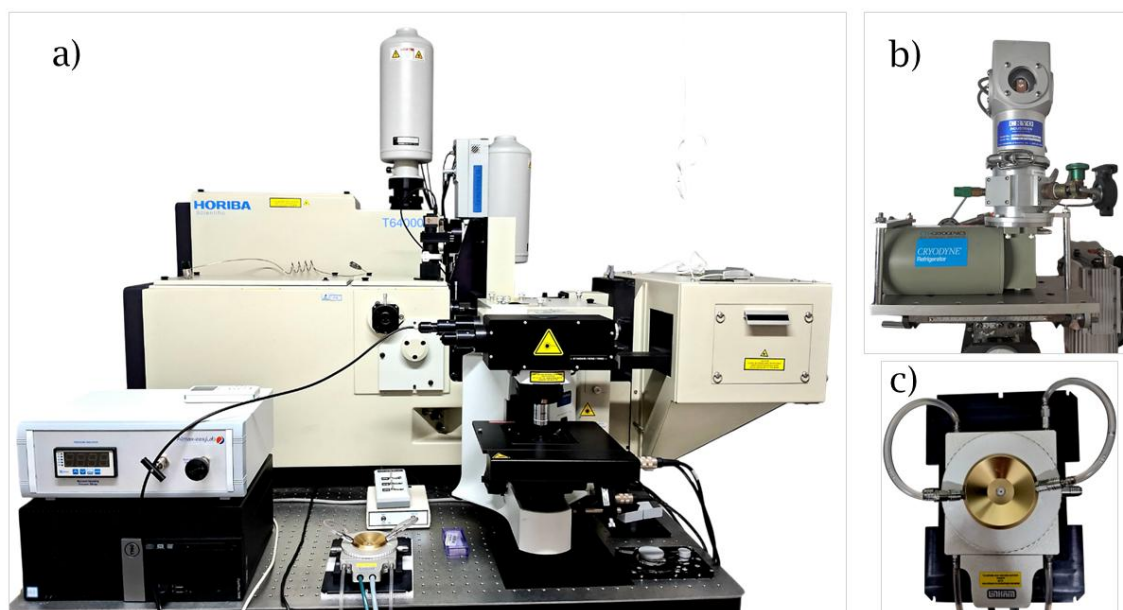
3.1.5 Espectroscopia Raman à temperatura ambiente e com variação de temperatura

As medições de espectroscopia Raman foram realizadas usando um espectrômetro Horiba modelo T64000 (Figura 7a) equipado com um sistema CCD refrigerado a N_2 líquido. A linha de laser de 532 nm foi usada para excitar o sinal Raman. Uma lente de microscópio Olympus BX35M com distância focal de 20,5 mm e abertura numérica de 0,35 foi usada para focar o feixe de laser na superfície da amostra. As fendas foram ajustadas para uma resolução de 2 cm^{-1} .

As medições em função da temperatura foram realizadas usando o estágio térmico Linkan TS1200 (Figura 7c) no intervalo de 300 K a 940 K. A amostra e os micro dados foram aquecidos em ar estático a uma taxa de aquecimento de 10 K min^{-1} e mantidos a uma temperatura específica por 5 min antes de iniciar a aquisição dos espectros Raman. Para análises em baixas temperaturas, foi empregado o sistema de crio-resfriamento CTI-Cryosystem modelo 22 (Figura 7b), que resfriou a amostra de 300 K a 10 K. Os espectros foram coletados em 5 acumulações com um tempo de contagem de 90s, abrangendo a faixa de $1000\text{--}20\text{ cm}^{-1}$. A

potência do laser na superfície da amostra foi mantida baixa (25%) para altas temperaturas e 10% para baixas temperaturas, potência suficiente para evitar o aquecimento local na amostra.

Figura 7: Imagens dos aparelhos utilizados na técnica de espectroscopia Raman: a) Espectrômetro Raman T64000 da Horiba com microscópio BX41M da Olympus acoplado, b) THMS 1200 da Linkam, c) CTI-Cryosystem modelo 22.



Fonte: Autoria própria 2025.

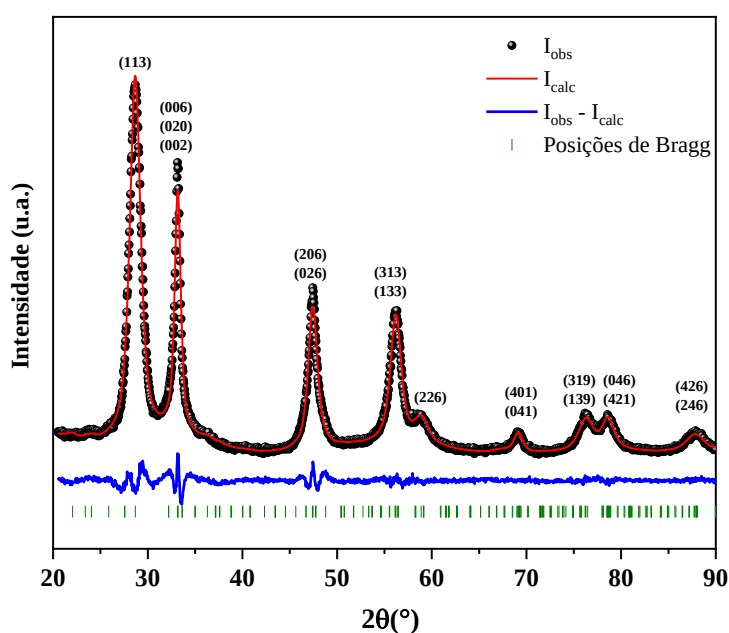
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção é apresentado os resultados das caracterizações estruturais, utilizando a técnica de difração de Raios X em pó, e refinamento Rietveld para análise quantitativa, análise morfológica, utilizando AFM, MEV e TEM e análise vibracional, a partir do espalhamento Raman, do Bi_2WO_6 em dupla camada. No Apêndice é possível encontrar a fundamentação teórica de DRX (Apêndice A), Rietveld (Apêndice B) e espalhamento Raman (Apêndice C).

4.1 PROPRIEDADE ESTRUTURAL DO Bi_2WO_6 EM DUPLA CAMADA

A análise estrutural da amostra sintetizada foi realizada por meio do Refinamento Rietveld [51] utilizando o software GSAS-II [52]. A Figura 8 apresenta o padrão de Difração de Raios X obtido, com a intensidade difratada dos picos observados representada em preto, e a dos picos calculados, em vermelho, evidenciando uma boa concordância entre os dados. Os picos calculados mostraram-se bem sobrepostos aos picos experimentais, e a linha de resíduo manteve-se próxima de zero. Os fatores de qualidade do refinamento foram satisfatórios, com valores de $R_{wp} = 5,41\%$ e $GOF = 1,66$. Esses índices indicam que o modelo estrutural adotado descreve adequadamente a estrutura cristalina da amostra.

Figura 8: Padrão de Difração de Raios X experimental e calculado pelo Método Rietveld do Bi_2WO_6 em dupla camada.



Fonte: Autoria Própria 2025.

Os resultados da Difração de Raios X da amostra sintetizada confirmam a formação do Bi_2WO_6 com observação de 9 picos de difração característicos definidos em $2\theta = 28,37^\circ, 32,79^\circ, 47,15^\circ, 55,76^\circ, 58,57^\circ, 68,86^\circ, 75,98^\circ, 78,34^\circ$ e $87,34^\circ$, com os principais picos de difração associadas aos planos (113) e (200) / (020) / (006). Os parâmetros de rede refinados apresentam valores de $a = 5,451(5) \text{ \AA}$, $b = 5,460(6) \text{ \AA}$ e $c = 16,386(18) \text{ \AA}$ com volume $V = 487.84(17) \text{ \AA}^3$ exibindo uma estrutura pertencente ao sistema cristalino ortorrômbico do grupo espacial $\text{P2}_1\text{ab}$. Tais parâmetros estão em conformidade com os valores de referência do ICSD N° 66579 [31]. A tabela abaixo sumariza os resultados encontrados.

Tabela 2: Parâmetros estruturais do Bi_2WO_6 em dupla camada obtidos pelo Método Rietveld.

Parâmetro	Resultado	Unidade
Amostra	Bi_2WO_6 em dupla camada	-
Parâmetro de rede a	5,451(5)	$\text{\AA}$
Parâmetro de rede b	5,460(6)	$\text{\AA}$
Parâmetro de rede c	16,386(18)	$\text{\AA}$
Ângulo ($\alpha = \beta = \gamma$)	90	$^\circ$
Volume	487,84(17)	$\text{\AA}^3$
Grupo espacial	$\text{P2}_1\text{ab}$ (ICSD N° 66579)	-
Fator de qualidade (R_{wp})	5,41	%
GOF	1,66	-

Fonte: Autoria Própria 2025.

Dessa forma, os resultados obtidos por meio do refinamento Rietveld confirmam a fase ortorrômbica do Bi_2WO_6 com alta qualidade. Vale destacar a largura no perfil dos picos de difração que se apresentam mais largos do que o normalmente esperado para materiais volumosos. Esse resultado sugere que o Bi_2WO_6 é formado por cristalitos nanométricos

conforme descrito pela equação de Scherrer, que estabelece uma relação inversa entre a largura dos picos de difração e o tamanho médio dos cristalitos [54]. Essa característica indicativa de material bidimensional, será corroborado na próxima seção por meio da análise morfológica via AFM.

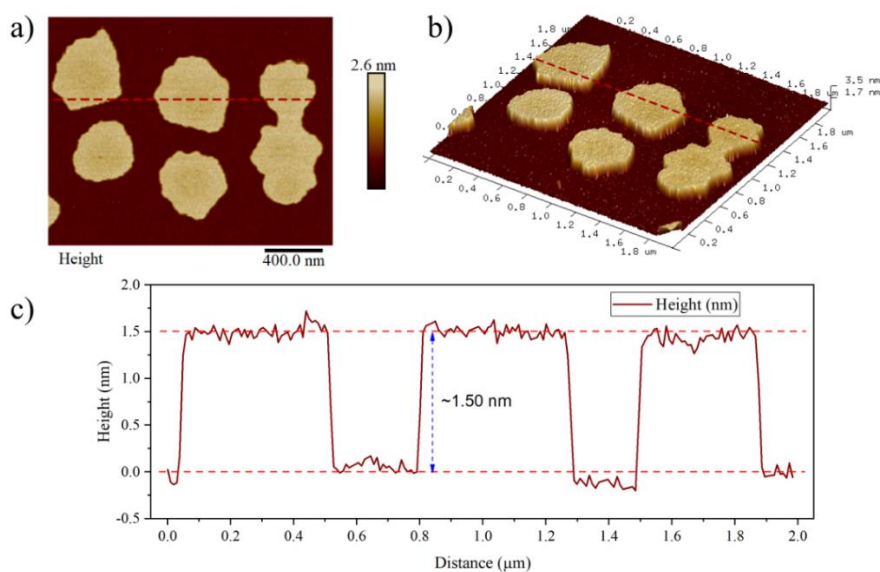
4.2 PROPRIEDADE MORFOLÓGICA DO Bi_2WO_6 EM DUPLA CAMADA

Nessa seção é realizada análise morfológica da amostra sintetizada, utilizando as técnicas de microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura acoplado a um sistema de espectroscopia de dispersão de energia de Raios X para quantificar a topografia de superfície e obter a composição química da amostra. E para investigar a estrutura em escala nanométrica é utilizado a microscopia eletrônica de transmissão.

4.2.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Após caracterização por difração de Raios X em pó, realizou-se a análise da espessura das amostras por meio da Microscopia de Força Atômica (AFM). As imagens apresentadas na Figura 9 ilustram o mapa topográfico (Figura 9(a)) e a representação tridimensional (Figura 9(b)) da amostra, ambas obtidas em varreduras de $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$.

Figura 9: Imagens AFM do Bi_2WO_6 em dupla camada: (a) Topografia do Bi_2WO_6 em dupla camada num substrato de mica. (b) Imagem tridimensional do mapa topográfico. (c) Secção transversal do mapa de altura.

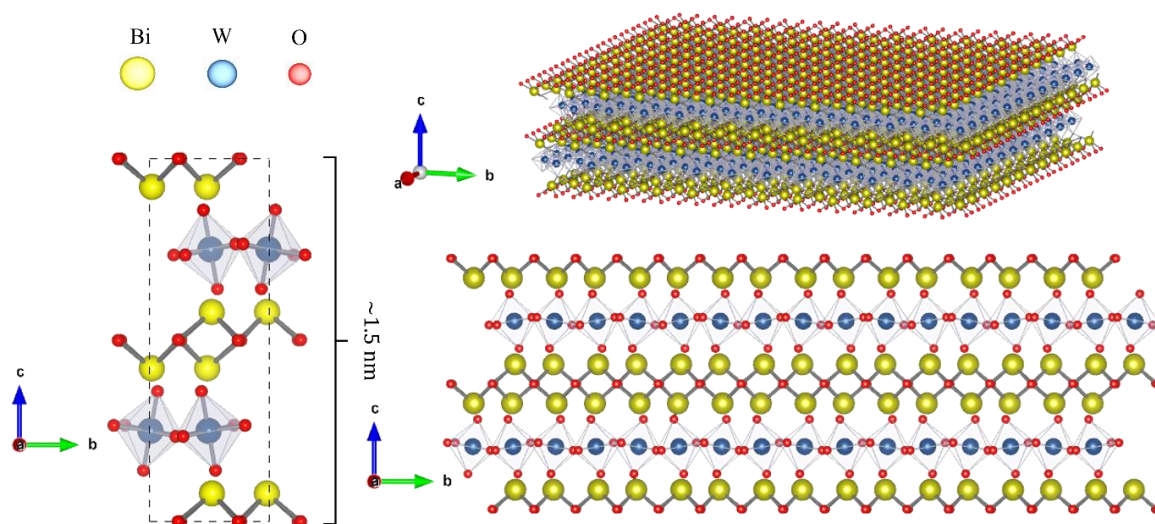


Fonte: Autoria própria 2025.

A partir de tal análise é possível avaliar a morfologia da superfície e possíveis variações na espessura, fornecendo informações cruciais sobre a uniformidade e a qualidade do material sintetizado. A Figura 9(c) destaca a seção transversal do mapa de altura, delimitada pela região tracejada nas imagens topográficas. Observa-se largura de aproximadamente 400 nm e espessura, quantificada através de um ajuste linear, com medida de $1,50 \pm 0,12$ nm, este valor corresponde a cerca de duas camadas de Bi_2WO_6 . Considerando que a espessura de uma única camada é de 0,8 nm e corresponde à metade de uma célula unitária, a análise por DRX e AFM caracterizam as amostras do Bi_2WO_6 com duas camadas e com espessura de uma célula unitária.

A Figura 10 apresenta a ilustração da estrutura do Bi_2WO_6 em dupla camada, gerada com o auxílio do software VESTA [55]. Observa-se a disposição característica das unidades octaédricas WO_6 , que se organizam em camadas intercaladas com camadas de átomos de bismuto. Na representação da célula unitária, os elementos constituintes estão destacados por cores distintas: bismuto em amarelo, tungstênio em azul e oxigênio em vermelho.

Figura 10: Representação da estrutura cristalina bidimensional do Bi_2WO_6 em dupla camada. À esquerda, observa-se a célula unitária destacada com os átomos de bismuto (Bi) em amarelo, tungstênio (W) em azul e oxigênio (O) em vermelho. As figuras à direita exibem visualizações ampliadas da estrutura em perspectiva tridimensional (superior) e vista lateral (inferior).

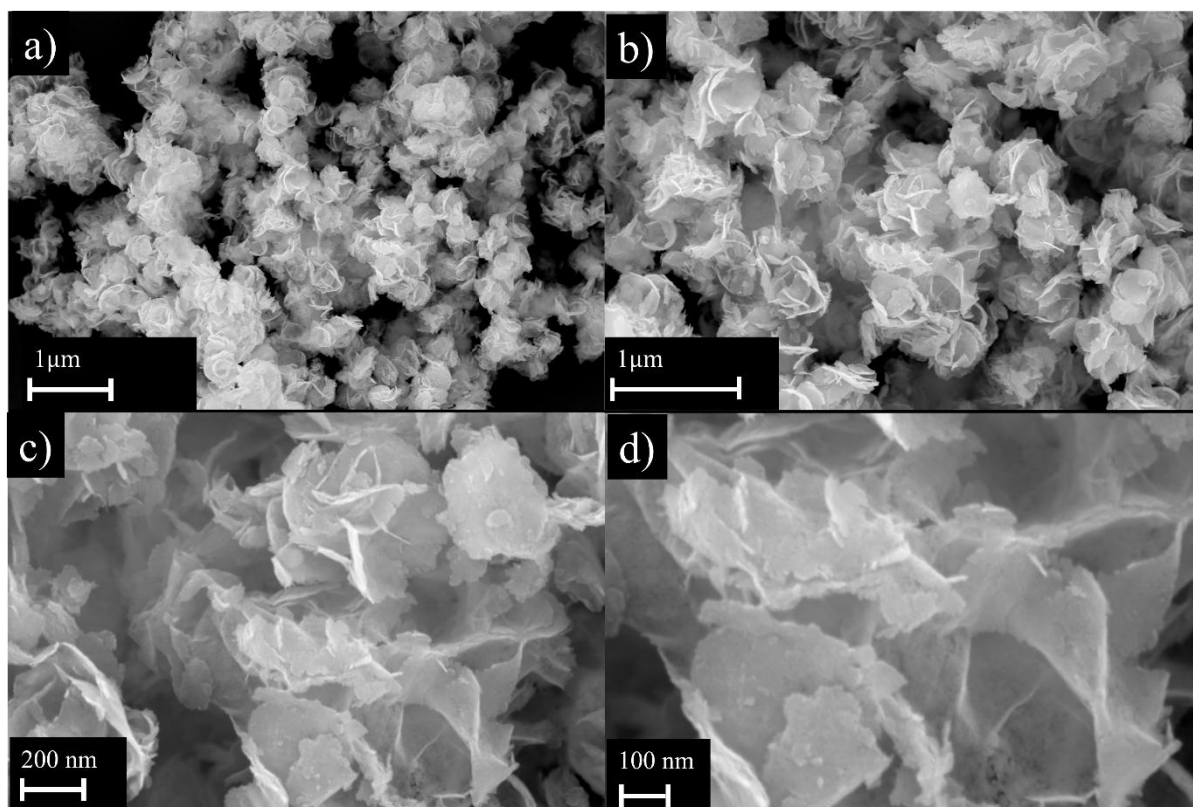


Fonte: Adaptado de [31]

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia do Bi_2WO_6 em dupla camada foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), conforme ilustrado na Figura 11. As imagens MEV mostram tanto magnificações de 1 μm quanto de 100 e 200 nm dos nanocristais, permitindo uma análise detalhada da morfologia desses cristais. Elas revelam morfologia constituída por nanoplacas. A presença de nanoplacas indica que o material pode possuir orientação preferencial ao longo de determinadas direções cristalográficas, como frequentemente observado em sínteses orientadas como rotas hidrotérmicas.

Figura 11: Imagens MEV dos nanocristais de Bi_2WO_6 em dupla camada em diferentes magnificações (a) e (b) 1 μm , (c) 200 nm e (d) 100 nm.



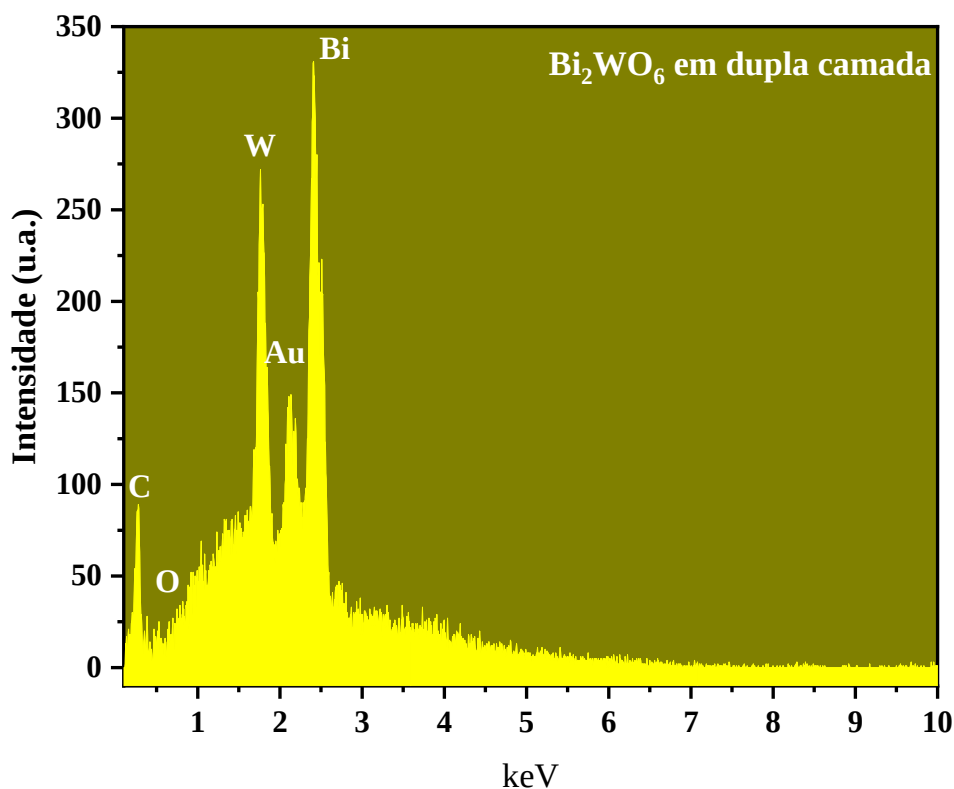
Autor: Autoria própria 2025.

A caracterização da composição química da amostra foi realizada por espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), acoplada à microscopia eletrônica de varredura (MEV). O espectro obtido encontra-se representado na Figura 12, e mostra a composição química da superfície da amostra. Observa-se a presença dos elementos bismuto (Bi), tungstênio (W) e oxigênio (O), compatíveis com a formulação estequiométrica do Bi_2WO_6 confirmando a

obtenção do material desejado. O pico mais intenso é atribuído ao Bi (em $\sim 2,4$ KeV), enquanto os picos de W ($\sim 1,7 - 2,1$ KeV) e de O ($\sim 0,52$ KeV) estão igualmente bem definidos, indicando uma boa incorporação destes elementos na rede cristalina.

Além dos constituintes principais, também foram identificados sinais correspondentes ao elemento ouro (Au), com picos na região de $\sim 2,1$ KeV o que é atribuído à metalização da amostra com ouro e a presença de carbono (C), com pico em aproximadamente 0,27 KeV, relacionado a fita de carbono condutora utilizada para fixar a amostra no porta amostra. De modo geral, o espectro EDS evidencia a composição química do tungstato de bismuto com ausência de impurezas. Tais resultados atestam a pureza química superficial da amostra.

Figura 12: Composição química do Bi_2WO_6 em dupla camada por espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS).



Fonte: Autoria Própria 2025.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

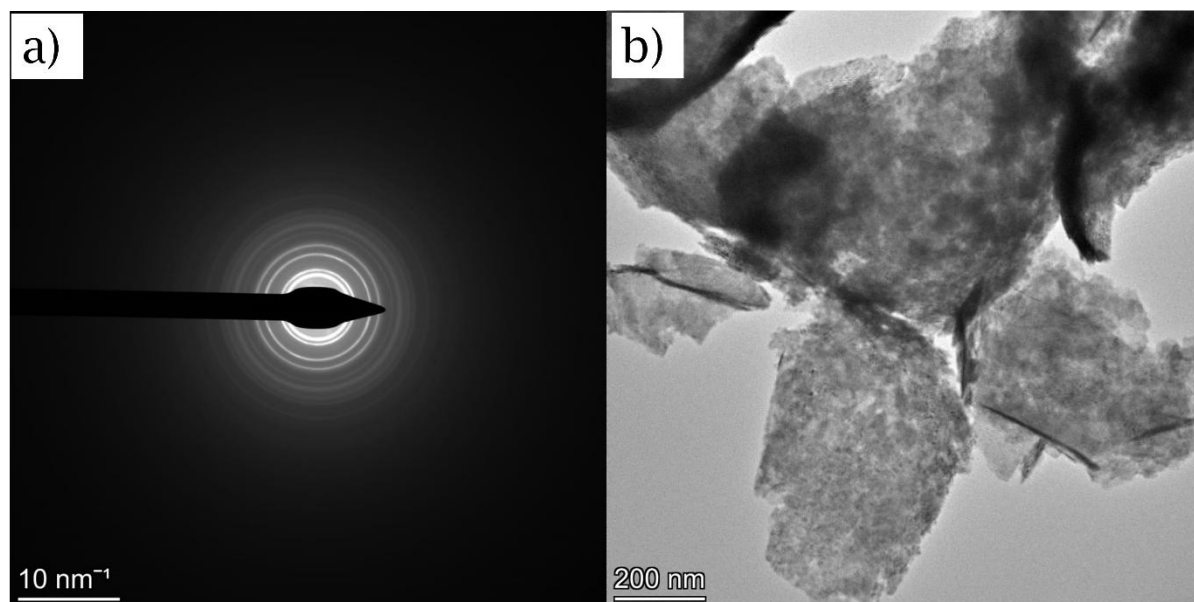
A análise do Bi_2WO_6 em dupla camada foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), conforme apresentado na Figura 13. É possível observar o padrão de

Difração de elétrons por área selecionada (SAED) (Figura 13(a)) que apresenta anéis concêntricos, contínuos e simétricos que evidenciam a estrutura policristalina da amostra.

Essa característica surge devido a composição do material por uma infinidade de cristalitos nanométricos orientados aleatoriamente. Cada anel corresponde à difração de elétrons por um conjunto específico de planos cristalográficos com uma distância interplanar definida, e a sua continuidade e simetria confirmam que há cristalitos em todas as orientações possíveis, satisfazendo as condições de difração de Bragg. A largura desses anéis também pode ser correlacionada com o tamanho médio dos cristalitos, complementando as informações por Difração de Raios X e a equação de Scherrer, que sugerem a presença de cristalitos nanométricos.

A Figura 13(b) apresenta a imagem de campo claro que revela a amostra com morfologia de placas característica. As nanoplacas observadas na Figura 13(b) apresentam comprimentos médios variando entre 100 e 400 nm, conforme fora observado por AFM, com diferença de orientação evidenciados pela diferença de contraste.

Figura 13: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) do Bi_2WO_6 em dupla camada. Em (a), Padrão SAED com anéis concêntricos característico de estrutura policristalina. (b) Imagem TEM do Bi_2WO_6 em dupla camada mostrando morfologia de nanoplacas com morfologia bidimensional.



Fonte: Autoria Própria 2025.

4.3 PROPRIEDADE VIBRACIONAL DO Bi_2WO_6 EM DUPLA CAMADA

Uma análise das vibrações moleculares presentes na estrutura do cristal foi realizada utilizando espectroscopia Raman, que é sensível às vibrações dos átomos na estrutura cristalina e está intimamente relacionada com sua estrutura cristalina e dinâmica de rede. Em condições ambientes, o Bi_2WO_6 cristaliza no grupo espacial $P2_1ab$, contendo 36 átomos na célula unitária, o que leva a 108 graus de liberdade no ponto central da Zona de Brillouin (ponto Γ) [56], e pertence ao grupo pontual C_{2v} [57]. A teoria de grupo prevê [35]:

$$\Gamma_{\text{óptico}} = 26A_1 + 26B_1 + 26B_2 + 27A_2 \quad (1)$$

O tungstato de bismuto apresenta um total de 105 modos ópticos, dos quais todos são ativos no Raman, enquanto apenas 78, dos 105, são ativos no infravermelho. De acordo com as regras de seleção, as representações irreduzíveis — A_1 , B_1 e B_2 — são ativas tanto no Raman quanto no infravermelho, sendo associadas a polarizações ao longo dos eixos cristalográficos x , y e z , respectivamente. Por sua vez, a representação A_2 é ativa apenas no Raman [57]. Tais propriedades vibracionais são características da estrutura do Bi_2WO_6 em temperatura ambiente.

No entanto, o número de modos observados é bem menor do que o previsto para a estrutura, pois os modos apresentam número de onda muito próximos [56], como resultado, o espectro é dominado por 14 linhas Raman bem definidas [57]. A Figura 14 apresenta os modos vibracionais observados do Bi_2WO_6 em dupla camada no intervalo de 80 a 1000 cm^{-1} .

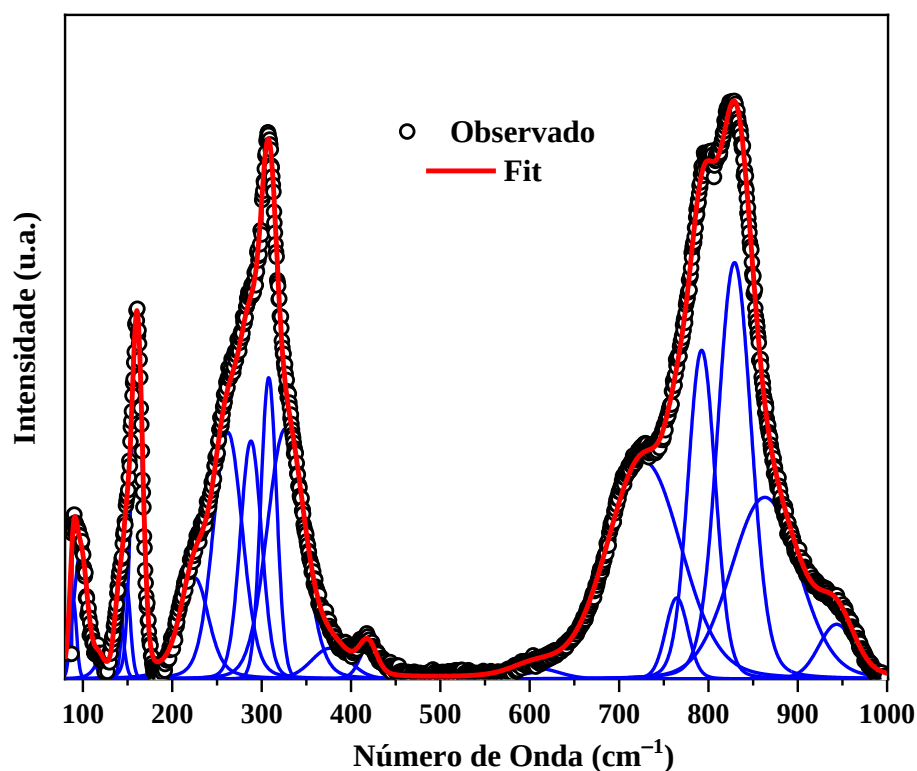
O espectro foi ajustado utilizando o software Fityk [58], por meio do ajuste com curvas Voigt, que são dadas pela convolução das curvas Lorentziana e Gaussiana. Foram atribuídas 20 curvas com número de onda em: 953 cm^{-1} , 863 cm^{-1} , 829 cm^{-1} , 792 cm^{-1} , 764 cm^{-1} , 728 cm^{-1} , 605 cm^{-1} , 418 cm^{-1} , 376 cm^{-1} , 326 cm^{-1} , 307 cm^{-1} , 288 cm^{-1} , 262 cm^{-1} , 224 cm^{-1} , 160 cm^{-1} , 148 cm^{-1} , 140 cm^{-1} , 117 cm^{-1} , 97 cm^{-1} e 89 cm^{-1} .

Os modos vibracionais observados podem ser divididos em três regiões do espectro Raman: $1000 - 600$, $600 - 160$ e $< 160 \text{ cm}^{-1}$. O modo Raman em 953 cm^{-1} está associado a formação do estiramento de ligação $\text{W} = \text{O}$, que se apresenta como marcador do Bi_2WO_6 em estrutura bidimensional com poucas camadas [59]. Os modos Raman mais intensos, localizados em 793 e 829 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico dos octaedros WO_6 , envolvendo os átomos de oxigênio apicais, que conectam as camadas [36]. O

modo Raman em 721 cm^{-1} , está associado ao estiramento assimétrico dos octaedros WO_6 , no qual há movimentação dos átomos de oxigênio equatorial [35].

Os modos Raman na faixa de $600 - 160\text{ cm}^{-1}$ representam as vibrações de flexão dos octaedros WO_6 acoplados a modos de estiramento e flexão dos poliedros BiO_6 . E os modos Raman abaixo de 160 cm^{-1} estão relacionados às vibrações translacionais de átomos pesados, como tungstênio e bismuto [60]. Os cálculos de dinâmica de rede preveem que a modo Raman observado em 148 cm^{-1} está relacionado a translação dos íons Bi^{3+} perpendiculares às camadas e os modos abaixo de 105 cm^{-1} estão relacionados a movimentação acoplada dos íons Bi^{3+} e W^{6+} , tais modos são instáveis que é fundamental para a transição ferroelétrica [56].

Figura 14. Espectro Raman do Bi_2WO_6 em dupla camada no intervalo de 80 a 1000 cm^{-1} . Os pontos pretos representam os dados experimentais observados, enquanto a linha vermelha corresponde ao ajuste do espectro obtido por deconvolução das 20 curvas Voigt utilizadas e representadas em azul.



Fonte: Autoria própria 2025.

4.4 Bi₂WO₆ EM DUPLA CAMADA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Nesta seção é apresentado a análise *in situ* do Bi₂WO₆ em dupla camada em função da temperatura utilizando Difração de Raios X em pó e espectroscopia Raman, no range de 10 a 940 K.

4.4.1 Difração de Raios X de Pó do Bi₂WO₆ em dupla camada

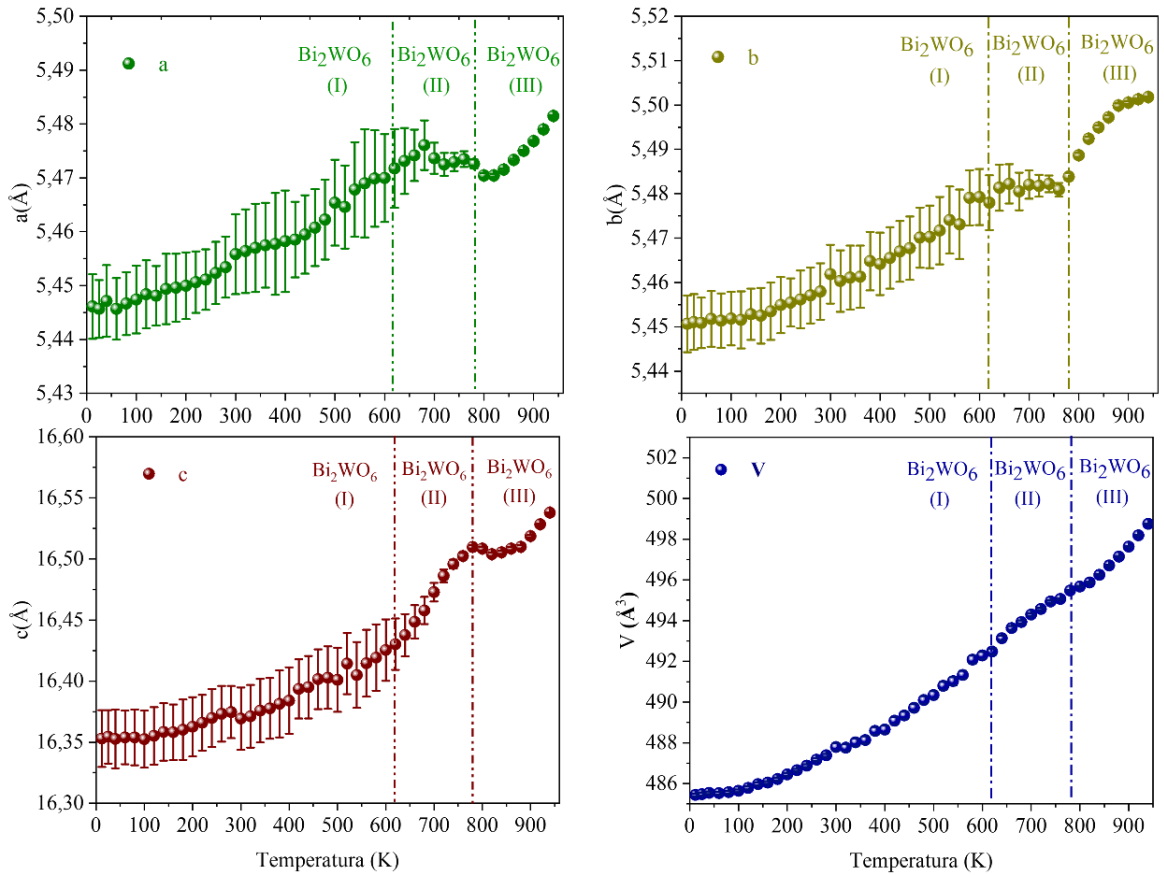
Afim de analisar o comportamento do Bi₂WO₆ em dupla camada em função da temperatura, foi realizada uma análise *in situ* por Difração de Raios X em pó no range de temperatura de 12 K a 940 K. Com o aumento da temperatura, observam-se mudanças progressivas nos parâmetros de rede (Figura 15) e valores da largura a meia altura (FWHM) (Figura 16). A partir das mudanças observadas são classificados três regimes morfológicos: Bi₂WO₆ em dupla camada (12 – 620 K), multicamadas (620 – 780 K) e bulk (780 – 940 K).

A Figura 15 ilustra a evolução dos parâmetros de rede em função da temperatura, com as diferentes morfologias representadas por Bi₂WO₆: (I) dupla camada, (II) multicamadas e (III) bulk. O Bi₂WO₆ em dupla camada, exibe um aumento quase linear dos parâmetros de rede. Contudo, em aproximadamente 620 K, observa-se uma modificação expressiva no comportamento desses parâmetros. O parâmetro de rede *c* apresenta um aumento abrupto, enquanto os parâmetros *a* e *b* demonstram um menor crescimento com baixa variação. Essa tendência é mantida até aproximadamente 780 K. Acima dessa temperatura, constata-se um aumento quase homogêneo em todos os parâmetros de rede da amostra.

Com o objetivo de quantificar o comportamento térmico observado, a Tabela 3 apresenta os valores dos coeficientes de expansão térmica (α) determinados para cada faixa de temperatura, correspondendo a distintas configurações morfológicas da amostra. Na região de 12 K a 620 K, que caracteriza o Bi₂WO₆ em dupla camada, observa-se uma expansão térmica relativamente homogênea. Isso sugere uma dilatação quase uniforme da rede cristalina.

No intervalo de 620 K a 780 K, o coeficiente de expansão térmica para o parâmetro de rede *c* (α_c) exibe um aumento abrupto, atingindo valores quatro vezes superior aos observados para o Bi₂WO₆ em dupla camada. Paralelamente, os coeficientes de expansão térmica para os parâmetros de rede *a* e *b* (α_a e α_b) sofrem uma redução de mais de 50%.

Figura 15: Variação dos parâmetros de rede do Bi_2WO_6 em dupla camada em função da temperatura. Os gráficos mostram os parâmetros **a**, **b**, **c** e o volume da célula unitária (**V**), evidenciando mudanças associadas a coalescências dos grãos. As regiões delimitadas por linhas verticais indicam três regimes distintos do Bi_2WO_6 : Dupla camada (I), multicamadas (II) e bulk (III).



Fonte: Autoria Própria 2025.

Tabela 3: Coeficientes de expansão térmica linear (α) do Bi_2WO_6 para as diferentes morfologias.

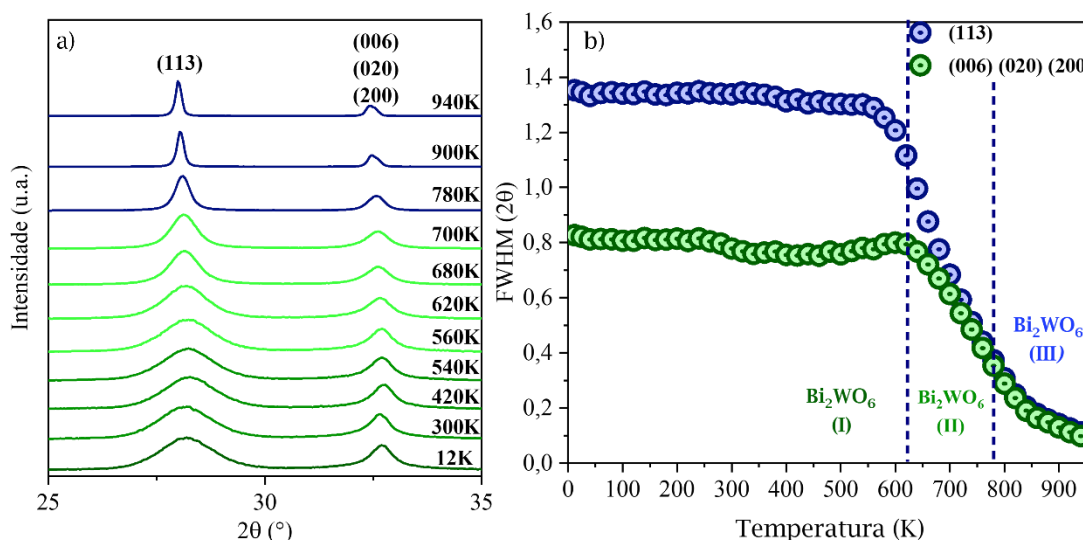
Direção/Volume	Dupla camada	n – camadas	Bulk
	$\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
α_a	7,63(2)	1,99(3)	16,66(7)
α_b	8,86(3)	4,25(7)	14,36(4)
α_c	7,65(2)	27,49(5)	16,66(8)
α_V	22,10(3)	31,16(6)	46,61(1)

Fonte: Autoria Própria 2025.

O comportamento apresentado nesse regime pode ser atribuído ao processo de reorganização estrutural dos octaedros WO_6 durante o processo de coalescência das nanoplacas de Bi_2WO_6 . Acima de 780 K, a amostra adquire características de material bulk. Nessa morfologia, os coeficientes de expansão térmica linear retornam a um comportamento quase uniforme, embora com valores aproximadamente 2 vezes superiores aos observados para o Bi_2WO_6 em dupla camada.

As modificações podem ainda ser observadas nas Figura 16 que ilustram o perfil dos picos de difração de Raios X e largura a meia altura correspondentes aos planos (113) e (006) / (020) / (200) que apresentam alargamento significativo no intervalo de 10 K a 620 K (destacado em verde escuro), com valores de largura à meia altura em torno de $1,3^\circ$ e $0,8^\circ$, respectivamente. Esse alargamento está associado a um tamanho nanométrico dos cristalitos característico do Bi_2WO_6 em dupla camada. Acima dos 620 K são observadas mudanças nos difratogramas e FWHM associados a redução da largura dos principais picos de difração, que correspondem a coalescência dos nanoplacas de Bi_2WO_6 que evolui para morfologia intermediária constituída por múltiplas camadas e, próximo a 780 K, ocorre a mudança para o Bi_2WO_6 bulk.

Figura 16: Bi_2WO_6 em dupla camada em função da temperatura (a) Difratogramas em diferentes cores para cada morfologia. (b) Largura à meia altura com linhas tracejas para indicar as mudanças morfológicas, com três regiões categorizadas por: Bi_2WO_6 (I) dupla camada, (II) multicamadas e (III) bulk.



Fonte: Autoria Própria 2025.

Os resultados indicam que, com o aumento da temperatura, o Bi_2WO_6 em dupla camada apresenta instabilidade morfológica, levando à coalescência das nanoplacas. No entanto, dentro de seu intervalo de estabilidade (10 K a 620 K), o Bi_2WO_6 em dupla camada demonstra maior

rigidez, evidenciada pelos baixos valores dos coeficientes de expansão térmica. Essa baixa expansividade térmica sugere uma morfologia mais estável frente a variações de temperatura, em comparação ao seu equivalente tridimensional

4.4.2 Espectroscopia Raman do Bi_2WO_6 em dupla camada

A Figura 17 e Figura 18 apresentam a análise dos espectros vibracionais do Bi_2WO_6 em dupla camada em função da temperatura, com ênfase na faixa espectral de 80 a 1.000 cm^{-1} . A Figura 17(a) exibe a evolução dos espectros Raman com o aumento da temperatura e a Figura 17(b-c) apresenta os ajustes realizados por meio de funções Voigt ao início e fim de cada morfologia, respectivamente, com o objetivo de mostrar as modificações nas bandas vibracionais. A Figura 18 ilustra a variação das frequências dos modos Raman em função da temperatura. A evolução desses modos vibracionais fornece informações relevantes sobre as transformações do material ao longo do aquecimento.

A Figura 17 e Figura 18 revelam três regimes distintos nos espectros Raman em função da temperatura, distribuídos nas faixas de 10 a 500 K, 510 a 660 K e 670 a 940 K. Esses intervalos térmicos correspondem às mesmas regiões identificadas nas análises de Difração de Raios X em pó. A primeira faixa está associada ao Bi_2WO_6 , em dupla camada, a segunda ao Bi_2WO_6 em multicamadas e a terceira a sua forma bulk.

Os modos vibracionais observados na faixa de temperatura entre 10 K e 500 K estão relacionados ao Bi_2WO_6 em dupla camada marcado por um modo Raman característico dessa morfologia em dupla camada, conforme destacado com seta na Figura 17(b). As bandas Raman nessa faixa de temperatura apresentam-se largas e com ruído de fundo, o que é aguardado de materiais bidimensionais ultrafinos, com a presença de cristalitos nanométricos.

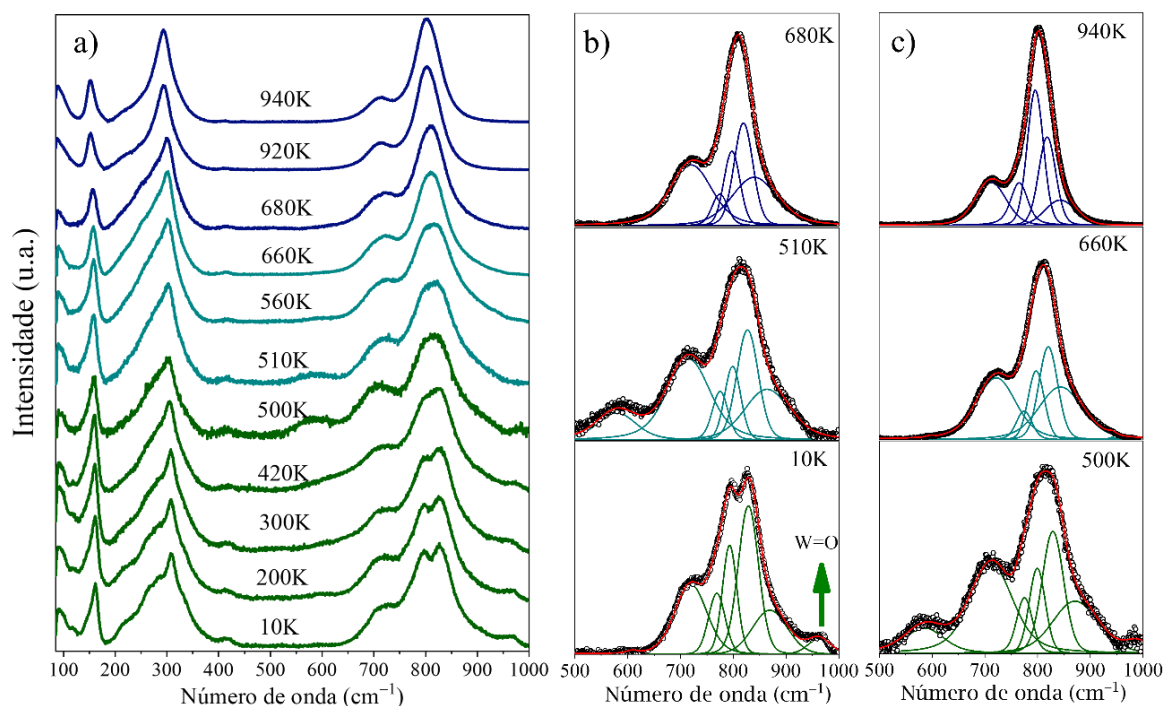
Na Figura 18(a), é observado que os modos situados em baixos números de onda (frequências menores) permanecem praticamente inalterados com o aumento da temperatura, com exceção do modo localizado em aproximadamente 375 cm^{-1} . Este modo sofre um deslocamento para números de onda menores e desaparece por volta de 500 K. Tal comportamento indica um processo de reorganização estrutural no material, resultando em uma estrutura com menos defeitos à medida que a temperatura aumenta.

A Figura 18(b) apresenta os modos de maior número de onda, que estão associados às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico dos octaedros WO_6 , bem como aos movimentos de flexão e estiramento dos poliedros BiO_6 . Nessa região espectral, observam-se mudanças significativas: o modo vibracional em torno de 600 cm^{-1} inicialmente se desloca para números de onda mais altos e, em seguida, retorna a valores menores. Esse comportamento é

característico de uma reorganização estrutural do material, possivelmente associada à rotação e distorção dos octaedros WO_6 .

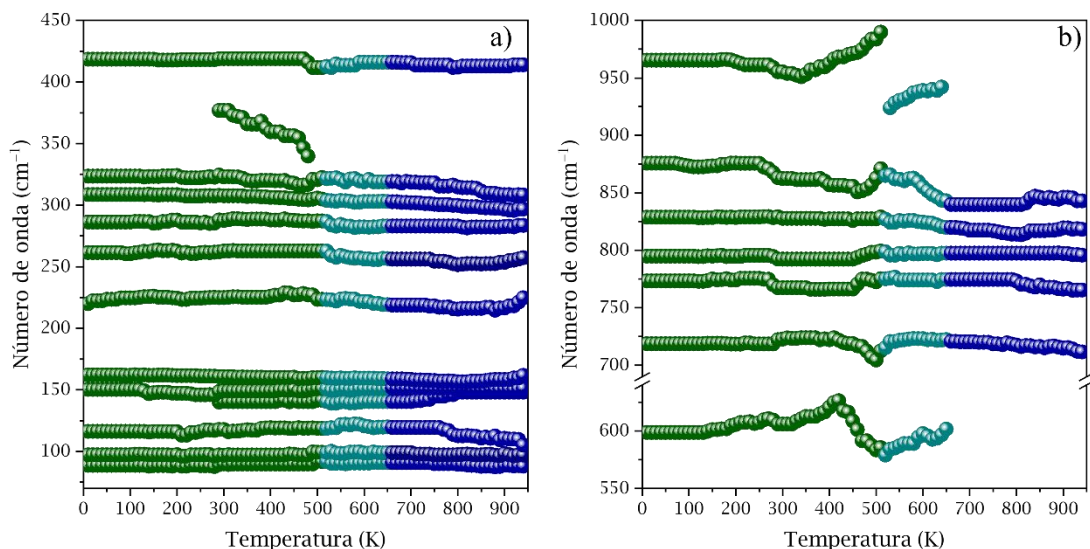
Adicionalmente, entre 700 e 850 cm^{-1} , observa-se o deslocamento das bandas Raman para menores números de onda, o que é típico do efeito da dilatação térmica sobre a rede cristalina, uma vez que o aumento da temperatura enfraquece as ligações interatômicas. No entanto, o modo localizado acima de 950 cm^{-1} , atribuído ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações terminais W=O (ligações duplas), desloca-se para maiores números de onda com o aumento da temperatura. Esse deslocamento indica o fortalecimento dessas ligações, que são mais rígidas em comparação às ligações W-O-W .

Figura 17: Espectros Raman do Bi_2WO_6 registrados em diferentes temperaturas, evidenciando a evolução das características vibracionais com as mudanças morfológicas. O painel (a) mostra a sobreposição dos espectros obtidos em função da temperatura, onde a coloração representa a mudança gradual das morfologias: dupla camada (verde), multicamadas (ciano) e bulk (azul). As figuras (b) e (c) apresentam a deconvolução espectral dos modos Raman característicos nas regiões de maior intensidade vibracional, correspondentes respectivamente às extremidades inferior e superior da faixa de temperatura para cada morfologia.



Fonte: Autoria própria 2025.

Figura 18: Modos Raman em função da temperatura dividido em: (a) 80 – 450 cm^{-1} (b) 550 – 1000 cm^{-1} . Os gráficos exibem os modos Raman para as regiões espectrais selecionadas, com as cores representando as diferentes morfologias: dupla camada (verde), multicamadas (ciano) e bulk (azul)



Fonte: Autoria própria 2025.

Na faixa de temperatura entre 510 K a 680 K (multicamadas), as bandas observadas na Figura 17 apresentam uma ligeira redução do ruído de fundo, embora ainda apresentem uma largura significativa. Na Figura 18(a), os modos de baixa frequência continuam apresentando comportamento estável com o aumento da temperatura. Já na Figura 18(b), observa-se o surgimento de um modo vibracional, similar ao observado para a estrutura em dupla camada e com comportamento análogo, sugerindo que o Bi_2WO_6 ainda mantém características de um material bidimensional.

Acima de 680 K, a Figura 17 mostra que os espectros Raman apresentam ruído de fundo significativamente reduzido. Isso indica que o Bi_2WO_6 passa a apresentar características típicas de materiais bulk. Na Figura 18(a), observa-se nos baixos números de onda início de acoplamento vibracional de alguns modos vibracionais ($80 - 125\text{cm}^{-1}$, $150 - 175\text{cm}^{-1}$ e $250 - 325\text{cm}^{-1}$), sugerindo um aumento da simetria estrutural local. Esse comportamento é consistente com a transição de fase observada para o Bi_2WO_6 bulk a 933 K [61]

Os resultados apresentados por espectroscopia Raman estão em boa concordância com a Difração de Raios X e reforça a presença de três regimes morfológicos do Bi_2WO_6 em: (i) Dupla camada caracterizada por bandas Raman largas; (ii) Bi_2WO_6 em multicamadas,

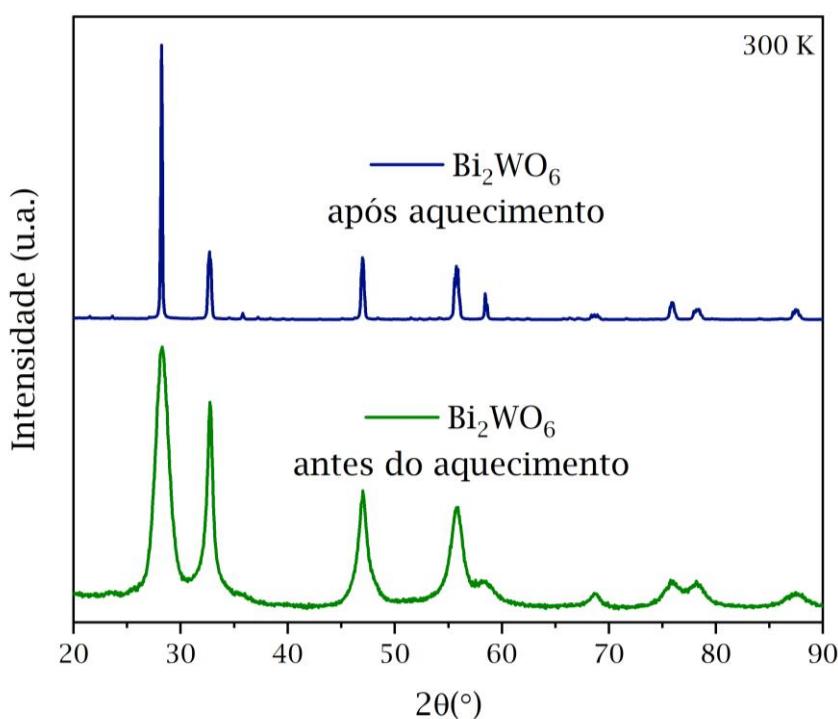
associada a uma reorganização estrutural; e (iii) Bi_2WO_6 bulk, termodinamicamente estável em altas temperaturas.

4.4.3 Análises Estruturais, Vibracionais e Morfológicas do Bi_2WO_6 em dupla camada Antes e Após o Tratamento Térmico.

Nesta seção são apresentados os resultados das análises de Difração de Raios X em pó (DRX), Espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), realizadas com o objetivo de investigar as alterações estruturais, vibracionais e morfológicas do Bi_2WO_6 em dupla camada antes e após o tratamento térmico.

A Figura 19 apresenta os padrões de difração de Raios X para o Bi_2WO_6 antes (linha verde) e após (linha azul) o tratamento térmico. Antes do aquecimento o padrão de difração exibe picos largos característicos de uma amostra em dimensões nanométricas. Comportamento já observado em estruturas do Bi_2WO_6 em dupla camada.

Figura 19: Padrão de Difração de Raios X do Bi_2WO_6 em dupla camada obtidos a 300K antes (verde) e após (azul) o aquecimento.



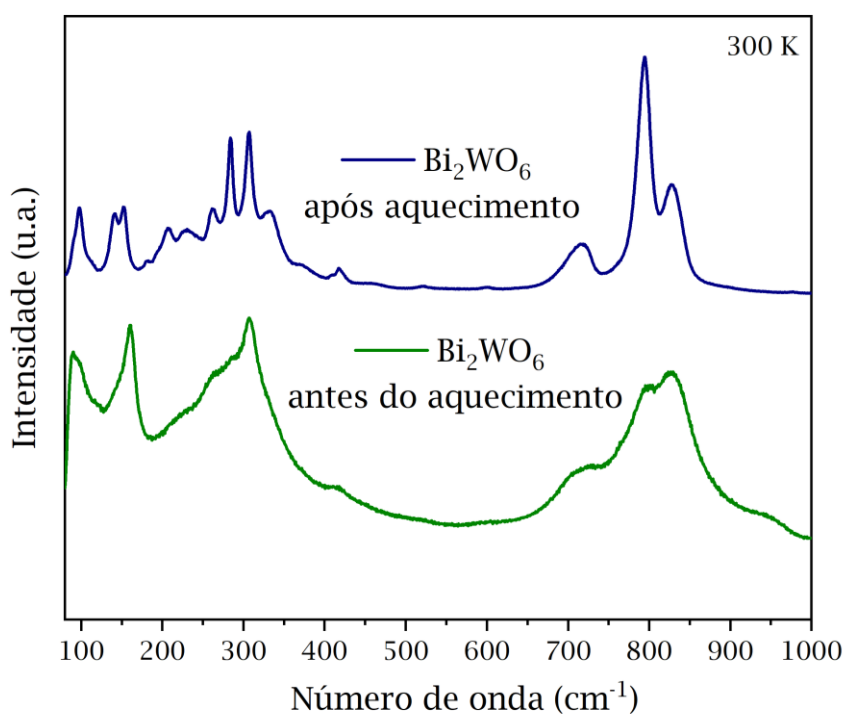
Fonte: Autoria Própria 2025.

Após o aquecimento o perfil dos picos apresenta-se mais estreitos, indicando um aumento significativo no tamanho do cristalito, conforme equação de Scherrer. Esse resultado evidencia a formação do material bulk. O aquecimento promoveu o coalescimento dos grãos estabilizando em sua morfologia tridimensional.

A Figura 20 apresenta os espectros Raman antes (verde) e após aquecimento (azul). A comparação entre os dois espectros evidencia alterações morfológicas significativas induzidas pelo tratamento térmico. Antes do aquecimento, os sinais Raman apresentam bandas mais largas e menos definidas em comparação ao bulk, nota-se também a presença de um modo Raman acima dos 900 cm^{-1} que se torna um marcador do Bi_2WO_6 bidimensional.

Após o aquecimento (linha azul), observa-se um aumento na definição dos picos Raman, especialmente nas regiões entre $100\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ e $700\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. Esses resultados sugerem uma reorganização da rede cristalina do Bi_2WO_6 , promovida pelo coalescimento dos grãos. A atribuição de bandas mais bem resolvidas nesta faixa pode ser atribuída à reorganização das unidades estruturais (WO_6).

Figura 20: Espectros Raman do Bi_2WO_6 em dupla camada obtidos a 300K antes (verde) e após (azul) aquecimento.



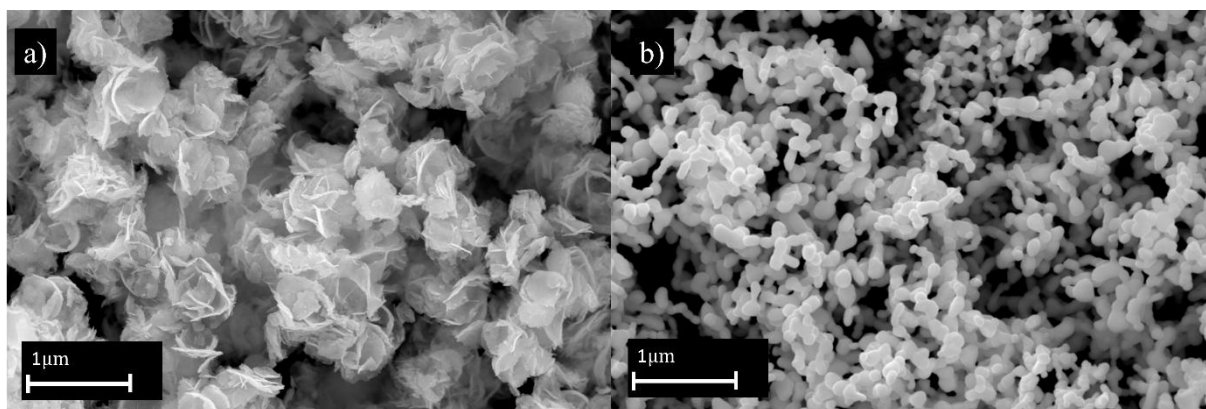
Fonte: Autoria Própria 2025.

Particularmente, a região entre 800 e 1000 cm^{-1} , associada às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico do grupo O–W–O demonstra maior nitidez após o aquecimento, o que indica uma estabilização das unidades octaédricas WO_6 , marcado pelo desaparecimento do modo acima de 900 cm^{-1} .

A Figura 21 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do Bi_2WO_6 antes (imagem a) e após (imagem b) o tratamento térmico. A análise comparativa revela mudanças morfológicas significativas associadas ao processo de coalescência dos grãos, com mudança do Bi_2WO_6 em dupla camada para sua forma bulk.

A morfologia em nanoplacas é observada antes do aquecimento. Após o aquecimento, observa-se a formação de aglomerados compactos de partículas. Esses resultados corroboram com os dados obtidos por DRX e espectroscopia Raman, e confirmam a mudança morfológica do material como consequência direta do processo de aquecimento.

Figura 21: Imagens MEV do Bi_2WO_6 em dupla camada obtidos a 300 K (a) antes e (b) após o aquecimento.



Fonte: Autoria Própria 2025.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresentou um estudo detalhado sobre a síntese, caracterização estrutural, análise morfológica e estudo *in situ* em função da temperatura do Bi_2WO_6 em dupla camada.

A síntese do Bi_2WO_6 em dupla camada foi realizada com sucesso por meio da rota hidrotérmica assistida por CTAB, resultando em um material com alta pureza, conforme confirmado por DRX, espectroscopia Raman e EDS. A caracterização morfológica, conduzida por AFM e MEV, revelou espessura média de $1,50 \pm 0,12$ nm, compatível com a espessura de uma célula unitária na direção *c*. Os resultados por TEM indicaram uma estrutura policristalina com dimensões laterais variando entre 100 a 400 nm.

A análise *in situ* em função da temperatura por DRX e espectroscopia Raman indicou que o material passa por três distintos regimes morfológicos: (i) Bi_2WO_6 em dupla camada, (ii) em multicamadas e (iii) na forma bulk. O Bi_2WO_6 em dupla camada é marcado por difratogramas com picos mais largos, além de uma expansão térmica quase uniforme, conforme indicado pelos valores dos coeficientes de expansão térmica linear. Os espectros Raman exibem modos vibracionais largos e com ruído de fundo, com a presença característica de um modo Raman acima de 900 cm^{-1} , atuando como marcador do Bi_2WO_6 bidimensional.

O Bi_2WO_6 em multicamadas, apresenta difratogramas com picos significativamente largos, embora menores em comparação a morfologia em dupla camada. Essa etapa é marcada por uma alta expansão térmica linear ao longo do eixo cristalográfico *c* e expansão mais controlada nos eixos *a* e *b*. Os espectros Raman revelam modos ainda poucos definidos e há a presença do modo acima 900 cm^{-1} . Já o Bi_2WO_6 bulk, possui difratogramas com picos estreitos indicando aumento nos grãos da amostra. Os parâmetros de rede sofrem uma expansão térmica linear quase uniforme, porém com valores 2 vezes maiores do que aqueles observados para o Bi_2WO_6 em dupla camada. Os espectros Raman são bem definidos, com mínima presença de ruído e sem a presença do modo acima de 900 cm^{-1} .

Os resultados obtidos demonstram que a estrutura do Bi_2WO_6 em dupla camada se apresenta estável até 620 K, acima de tal temperatura sofre coalescência dos grãos até estabilizar novamente em sua forma bulk. E conforme os valores dos coeficientes de expansão térmica, o Bi_2WO_6 em dupla camada apresenta-se com maior rigidez frente ao seu equivalente bulk quando submetido a variação de temperatura.

REFERÊNCIAS

- [1] Y.-C. Lin *et al.*, ‘Recent Advances in 2D Material Theory, Synthesis, Properties, and Applications’, *ACS Nano*, vol. 17, no. 11, pp. 9694–9747, Jun. 2023, doi: [10.1021/acsnano.2c12759](https://doi.org/10.1021/acsnano.2c12759).
- [2] A. Alqarni, ‘Characterization and Application of Graphene and Other Two-Dimensional Materials in Nanotechnology and Electronics’, Apr. 01, 2024. doi: [10.21203/rs.3.rs-4192806/v1](https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-4192806/v1).
- [3] N. Baig, ‘Two-dimensional nanomaterials: A critical review of recent progress, properties, applications, and future directions’, *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 165, p. 107362, Feb. 2023, doi: [10.1016/j.compositesa.2022.107362](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107362).
- [4] S. Das, M. Kim, J. Lee, and W. Choi, ‘Synthesis, Properties, and Applications of 2-D Materials: A Comprehensive Review’, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 39, no. 4, pp. 231–252, Jul. 2014, doi: [10.1080/10408436.2013.836075](https://doi.org/10.1080/10408436.2013.836075).
- [5] S. Das, J. A. Robinson, M. Dubey, H. Terrones, and M. Terrones, ‘Beyond Graphene: Progress in Novel Two-Dimensional Materials and van der Waals Solids’, *Annu Rev Mater Res*, vol. 45, no. 1, pp. 1–27, Jul. 2015, doi: [10.1146/annurev-matsci-070214-021034](https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070214-021034).
- [6] S. A. Getaneh, A. G. Temam, A. C. Nwanya, P. M. Ejikeme, and F. I. Ezema, ‘Progress and development on the synthesis and application of two-dimensional molybdenum disulphide’, *Materials Science and Technology*, vol. 40, no. 3, pp. 185–212, Feb. 2024, doi: [10.1177/02670836231215136](https://doi.org/10.1177/02670836231215136).
- [7] Y.-S. Chen *et al.*, ‘Mediator-assisted synthesis of WS₂ with ultrahigh-optoelectronic performance at multi-wafer scale’, *NPJ 2D Mater Appl*, vol. 6, no. 1, p. 54, Aug. 2022, doi: [10.1038/s41699-022-00329-1](https://doi.org/10.1038/s41699-022-00329-1).
- [8] R. K. Mishra, J. Sarkar, I. Chianella, S. Goel, and H. Y. Nezhad, ‘Black phosphorus: The rise of phosphorene in 2D materials applications’, *Next Materials*, vol. 4, p. 100217, Jul. 2024, doi: [10.1016/j.nxmte.2024.100217](https://doi.org/10.1016/j.nxmte.2024.100217).
- [9] A. J. Yang, S.-X. Wang, J. Xu, X. J. Loh, Q. Zhu, and X. R. Wang, ‘Two-Dimensional Layered Materials Meet Perovskite Oxides: A Combination for High-Performance

- Electronic Devices', *ACS Nano*, vol. 17, no. 11, pp. 9748–9762, Jun. 2023, doi: [10.1021/acsnano.3c00429](https://doi.org/10.1021/acsnano.3c00429).
- [10] M. Li, Y. Dai, W. Wei, and B. Huang, 'A comprehensive study of electronic and photocatalytic properties in monolayer, double-layer and bulk Bi₂WO₆', *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, no. 14, pp. 9221–9227, 2018, doi: [10.1039/C8CP00341F](https://doi.org/10.1039/C8CP00341F).
- [11] A. Majid and A. Jabeen, 'Synthesis and Properties of Layered Materials', 2023, pp. 17–44. doi: [10.1007/978-981-99-6299-0_2](https://doi.org/10.1007/978-981-99-6299-0_2).
- [12] X. Li and H. Zhu, 'Two-dimensional MoS₂: Properties, preparation, and applications', *Journal of Materiomics*, vol. 1, no. 1, pp. 33–44, Mar. 2015, doi: [10.1016/j.jmat.2015.03.003](https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.03.003).
- [13] H.-L. Tsai, J. Heising, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, and M. G. Kanatzidis, 'Exfoliated–Restacked Phase of WS₂', *Chemistry of Materials*, vol. 9, no. 4, pp. 879–882, Apr. 1997, doi: [10.1021/cm960579t](https://doi.org/10.1021/cm960579t).
- [14] M. Munaro *et al.*, 'AVALIAÇÃO DE DIFERENTES ROTAS DE ESFOLIAÇÃO LÍQUIDA PARA OBTENÇÃO DE NANOLAMELAS DE NITRETO DE BORO HEXAGONAL', *Quim Nova*, 2017, doi: [10.21577/0100-4042.20170122](https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170122).
- [15] A. Majid and A. Jabeen, 'Characteristics, Strategies and Applications of Layered Materials: An Introduction', 2023, pp. 1–16. doi: [10.1007/978-981-99-6299-0_1](https://doi.org/10.1007/978-981-99-6299-0_1).
- [16] N. Zhou, R. Yang, and T. Zhai, 'Two-dimensional non-layered materials', *Mater Today Nano*, vol. 8, p. 100051, Dec. 2019, doi: [10.1016/j.mtnano.2019.100051](https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2019.100051).
- [17] Z. Fredj and M. Sawan, '2D-non-layered materials: Advancement and application in biosensors, memristors, and energy storage', 2023, pp. 253–276. doi: [10.1016/bs.semsem.2023.09.007](https://doi.org/10.1016/bs.semsem.2023.09.007).
- [18] Y. Zhang *et al.*, 'Strongly interfacial-coupled 2D-2D TiO₂/g-C₃N₄ heterostructure for enhanced visible-light induced synthesis and conversion', *J Hazard Mater*, vol. 394, p. 122529, Jul. 2020, doi: [10.1016/j.jhazmat.2020.122529](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122529).

- [19] L. Liang *et al.*, ‘Single Unit Cell Bismuth Tungstate Layers Realizing Robust Solar CO₂ Reduction to Methanol’, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, no. 47, pp. 13971–13974, Nov. 2015, doi: [10.1002/anie.201506966](https://doi.org/10.1002/anie.201506966).
- [20] D. S. Abraham, M. Vinoba, and M. Bhagiyalakshmi, ‘Methods for the Synthesis of Two-Dimensional Nanomaterials’, in *Advanced Two-Dimensional Nanomaterials for Environmental and Sensing Applications*, Boca Raton: CRC Press, 2024, pp. 41–55. doi: [10.1201/9781003436942-3](https://doi.org/10.1201/9781003436942-3).
- [21] V. Shanmugam *et al.*, ‘A Review of the Synthesis, Properties, and Applications of 2D Materials’, *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 39, no. 6, Jun. 2022, doi: [10.1002/ppsc.202200031](https://doi.org/10.1002/ppsc.202200031).
- [22] B. K. Das and R. Gopalan, ‘Synthesis and Structure of 2D Materials’, in *Emerging Two Dimensional Materials and Applications*, Boca Raton: CRC Press, 2022, pp. 7–16. doi: [10.1201/9781003247890-2](https://doi.org/10.1201/9781003247890-2).
- [23] T. Zeng, H. Yan, H. Ning, J. Zeng, and M. J. Reece, ‘Piezoelectric and Ferroelectric Properties of Bismuth Tungstate Ceramics Fabricated by Spark Plasma Sintering’, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 12, pp. 3108–3110, Dec. 2009, doi: [10.1111/j.1551-2916.2009.03344.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03344.x).
- [24] J. Li, L. Zhao, C. Hu, and L. Zhang, ‘Effective photocatalytic antibacterial of Bi₂WO₆/Bi₄O₅I₂ driven by visible light’, *Ceram Int*, Apr. 2025, doi: [10.1016/j.ceramint.2025.03.438](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.03.438).
- [25] W. Mao, X. Shen, L. Zhang, Y. Liu, Z. Liu, and Y. Guan, ‘A review on Bi₂WO₆-based photocatalysts synthesis, modification, and applications in environmental remediation, life medical, and clean energy’, *Front Environ Sci Eng*, vol. 18, no. 7, p. 86, Jul. 2024, doi: [10.1007/s11783-024-1846-x](https://doi.org/10.1007/s11783-024-1846-x).
- [26] Z. Sun, J. Guo, S. Zhu, L. Mao, J. Ma, and D. Zhang, ‘A high-performance Bi₂WO₆–graphene photocatalyst for visible light-induced H₂ and O₂ generation’, *Nanoscale*, vol. 6, no. 4, pp. 2186–2193, 2014, doi: [10.1039/C3NR05249D](https://doi.org/10.1039/C3NR05249D).
- [27] J. Tang, Z. Zou, and J. Ye, ‘Photocatalytic Decomposition of Organic Contaminants by Bi₂WO₆ Under Visible Light Irradiation’, *Catal Letters*, vol. 92, no. 1/2, pp. 53–56, Jan. 2004, doi: [10.1023/B:CATL.0000011086.20412.aa](https://doi.org/10.1023/B:CATL.0000011086.20412.aa).

- [28] A. Elaouni, M. El Ouardi, A. BaQais, M. Arab, M. Saadi, and H. Ait Ahsaine, ‘Bismuth tungstate Bi₂WO₆: a review on structural, photophysical and photocatalytic properties’, *RSC Adv*, vol. 13, no. 26, pp. 17476–17494, 2023, doi: [10.1039/D3RA01987J](https://doi.org/10.1039/D3RA01987J).
- [29] N. Zhang, R. Ciriminna, M. Pagliaro, and Y.-J. Xu, ‘Nanochemistry-derived Bi₂WO₆ nanostructures: towards production of sustainable chemicals and fuels induced by visible light’, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 15, pp. 5276–5287, 2014, doi: [10.1039/C4CS00056K](https://doi.org/10.1039/C4CS00056K).
- [30] X. Liu, P. Long, Z. Sun, and Z. Yi, ‘Optical, electrical and photoelectric properties of layered-perovskite ferroelectric Bi₂WO₆ crystals’, *J Mater Chem C Mater*, vol. 4, no. 32, pp. 7563–7570, 2016, doi: [10.1039/c6tc02069k](https://doi.org/10.1039/c6tc02069k).
- [31] A. D. Rae, J. G. Thompson, and R. L. Withers, ‘Structure refinement of commensurately modulated bismuth tungstate, Bi₂WO₆’, *Acta Crystallogr B*, vol. 47, no. 6, pp. 870–881, Dec. 1991, doi: [10.1107/S0108768191008030](https://doi.org/10.1107/S0108768191008030).
- [32] M. I. AROYO *et al.*, ‘Bilbao Crystallographic Server’, <https://www.cryst.ehu.es>. Accessed: Apr. 07, 2025. [Online]. Available: <https://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-getgen?gnum=29>
- [33] N. A. McDowell, K. S. Knight, and P. Lightfoot, ‘Unusual High-Temperature Structural Behaviour in Ferroelectric Bi₂WO₆’, *Chemistry – A European Journal*, vol. 12, no. 5, pp. 1493–1499, Feb. 2006, doi: [10.1002/chem.200500904](https://doi.org/10.1002/chem.200500904).
- [34] M. Mączka, L. Macalik, and S. Kojima, ‘Temperature-dependent Raman scattering study of cation-deficient Aurivillius phases: Bi₂WO₆ and Bi₂W₂O₉’, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 23, no. 40, p. 405902, Oct. 2011, doi: [10.1088/0953-8984/23/40/405902](https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/40/405902).
- [35] V. K. Yanovskii and V. I. Voronkova, ‘Polymorphism and Properties of Bi₂WO₆ and Bi₂MoO₆’, *physica status solidi (a)*, vol. 93, no. 1, pp. 57–66, Jan. 1986, doi: [10.1002/pssa.2210930106](https://doi.org/10.1002/pssa.2210930106).
- [36] O. N. Lis *et al.*, ‘Pressure-induced structural phase transitions in bismuth tungstate Bi₂WO₆’, *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater*, vol. 77, no. 4, pp. 488–494, Aug. 2021, doi: [10.1107/S2052520621005175](https://doi.org/10.1107/S2052520621005175).

- [37] M. Maczka, A. G. Souza Filho, W. Paraguassu, P. T. C. Freire, J. Mendes Filho, and J. Hanuza, ‘Pressure-induced structural phase transitions and amorphization in selected molybdates and tungstates’, *Prog Mater Sci*, vol. 57, no. 7, pp. 1335–1381, Sep. 2012, doi: [10.1016/j.pmatsci.2012.01.001](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.01.001).
- [38] T. M. Khedr, S. M. El-Sheikh, and E. Kowalska, ‘Bismuth Tungstate Nanoplates—Vis Responsive Photocatalyst for Water Oxidation’, *Nanomaterials*, vol. 13, no. 17, p. 2438, Aug. 2023, doi: [10.3390/nano13172438](https://doi.org/10.3390/nano13172438).
- [39] Y. Zhou, K. Vuille, A. Heel, and G. R. Patzke, ‘ChemInform Abstract: Studies on Nanostructured Bi₂WO₆: Convenient Hydrothermal and TiO₂-Coating Pathways.’, *ChemInform*, vol. 40, no. 52, Dec. 2009, doi: [10.1002/chin.200952018](https://doi.org/10.1002/chin.200952018).
- [40] P. Ketwong, M. Takashima, A. Nitta, P. Pookmanee, and B. Ohtani, ‘Hydrothermal synthesis and photocatalytic activities of stabilized bismuth vanadate/bismuth tungstate composites’, *J Environ Chem Eng*, vol. 6, no. 2, pp. 2048–2054, Apr. 2018, doi: [10.1016/j.jece.2018.01.062](https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.062).
- [41] Y. Zhou *et al.*, ‘Monolayered Bi₂WO₆ nanosheets mimicking heterojunction interface with open surfaces for photocatalysis’, *Nat Commun*, vol. 6, no. 1, p. 8340, Sep. 2015, doi: [10.1038/ncomms9340](https://doi.org/10.1038/ncomms9340).
- [42] M. Li, Y. Dai, W. Wei, and B. Huang, ‘A comprehensive study of electronic and photocatalytic properties in monolayer, double-layer and bulk Bi₂WO₆’, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, no. 14, pp. 9221–9227, 2018, doi: [10.1039/C8CP00341F](https://doi.org/10.1039/C8CP00341F).
- [43] ‘How AFM Works’, <https://www.parksystems.com/en/learning-center/how-afm-works>. Accessed: Jul. 01, 2025. [Online]. Available: <https://www.parksystems.com/en/learning-center/how-afm-works>
- [44] ‘PeakForce Quantitative Nanomechanics (QNM)’, <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/microscopes/materials-afm/afm-modes/peakforce-qnm.html>. Accessed: Jul. 01, 2025. [Online]. Available: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/microscopes/materials-afm/afm-modes/peakforce-qnm.html>

- [45] S. Belikov, J. Alexander, C. Wall, I. Yermolenko, S. Magonov, and I. Malovichko, ‘Thermal tune method for AFM oscillatory resonant imaging in air and liquid’, in *2014 American Control Conference*, IEEE, Jun. 2014, pp. 1009–1014. doi: [10.1109/ACC.2014.6859224](https://doi.org/10.1109/ACC.2014.6859224).
- [46] ‘BRUKER MultiMode 8-HR’, <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/microscopes/materials-afm/multimode-8-hr-afm.html>. Accessed: Feb. 17, 2025. [Online]. Available: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/microscopes/materials-afm/multimode-8-hr-afm.html>
- [47] ‘A Brief Introduction to SEM’, <https://www.scimed.co.uk/education/sem-scanning-electron-microscopy/>. Accessed: Jul. 01, 2025. [Online]. Available: <https://www.scimed.co.uk/education/sem-scanning-electron-microscopy/>
- [48] ‘What is EDS/EDX? Introducing Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy’. Accessed: Jul. 01, 2025. [Online]. Available: <https://www.bruker.com/en/landingpages/bna/technology/what-is-eds.html>
- [49] Marcos Farina, *Uma Introdução à Microscopia Eletrônica de Transmissão*, Livraria da Física. 2010.
- [50] ‘Thermo Fisher Scientific’. Accessed: Jun. 01, 2025. [Online]. Available: <https://www.thermofisher.com/br/en/home.html>
- [51] T. Runčevski and C. M. Brown, ‘The Rietveld Refinement Method: Half of a Century Anniversary’, *Cryst Growth Des*, vol. 21, no. 9, pp. 4821–4822, Sep. 2021, doi: [10.1021/acs.cgd.1c00854](https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00854).
- [52] B. H. Toby and R. B. Von Dreele, ‘GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package’, *J Appl Crystallogr*, vol. 46, no. 2, pp. 544–549, Apr. 2013, doi: [10.1107/S0021889813003531](https://doi.org/10.1107/S0021889813003531).
- [53] ‘Bruker’, <https://www.bruker.com/pt.html>. Accessed: Mar. 14, 2025. [Online]. Available: <https://www.bruker.com/pt.html>
- [54] B. D. CULLITY and S. R. STOCK, *Ethical theory and business*, 8th.ed. Rio de Janeiro: Pearson Education Limited, 2013.

- [55] K. Momma and F. Izumi, ‘VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data’, *J Appl Crystallogr*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, Dec. 2011, doi: [10.1107/S0021889811038970](https://doi.org/10.1107/S0021889811038970).
- [56] M. Maczka, W. Paraguassu, A. G. S. Filho, P. T. C. Freire, J. M. Filho, and J. Hanuza, ‘Phonon-instability-driven phase transitions in ferroelectric Bi₂WO₆:Eu³⁺: High-pressure Raman and photoluminescence studies’, *Phys Rev B*, vol. 77, no. 9, p. 094137, Mar. 2008, doi: [10.1103/PhysRevB.77.094137](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.094137).
- [57] H. Djani, P. Hermet, and P. Ghosez, ‘First-Principles Characterization of the *P* 2 1 *ab* Ferroelectric Phase of Aurivillius Bi₂WO₆’, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 25, pp. 13514–13524, Jun. 2014, doi: [10.1021/jp504674k](https://doi.org/10.1021/jp504674k).
- [58] M. Wojdyr, ‘Fityk : a general-purpose peak fitting program’, *J Appl Crystallogr*, vol. 43, no. 5, pp. 1126–1128, Oct. 2010, doi: [10.1107/S0021889810030499](https://doi.org/10.1107/S0021889810030499).
- [59] P. Zhang *et al.*, ‘“Bi–O” vacancy-pairs induced photochromic behavior in Bi₂WO₆ ultrathin nanosheets’, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 223, p. 110988, May 2021, doi: [10.1016/j.solmat.2021.110988](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.110988).
- [60] O. N. Lis *et al.*, ‘Pressure-induced structural phase transitions in bismuth tungstate Bi₂WO₆’, *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater*, vol. 77, no. 4, pp. 488–494, Aug. 2021, doi: [10.1107/S2052520621005175](https://doi.org/10.1107/S2052520621005175).
- [61] R. F. Da Silva, ‘Artigo Geral 6 A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais’.
- [62] ‘Nondestructive Evaluation Techniques’, <https://www.nde-ed.org/NDETechniques/Radiography/Introduction/history.xhtml>. Accessed: Jan. 15, 2025. [Online]. Available: <https://www.nde-ed.org/NDETechniques/Radiography/Introduction/history.xhtml>
- [63] David Bernard, ‘History of X-rays – 125 years in the making’, <https://www.excillum.com/history-of-x-rays-early-years/>.
- [64] ‘Characteristic X-Rays’, <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/xrayc.html>. Accessed: Jan. 15, 2025. [Online]. Available: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/xrayc.html>

- [65] ‘Continuous X–Rays’, <https://unacademy.com/content/jee/study-material/chemistry/continuous-x-rays/>. Accessed: Jan. 15, 2025. [Online]. Available: <https://unacademy.com/content/jee/study-material/chemistry/continuous-x-rays/>
- [66] V. K. Pecharsky and P. Y. Zavalij, *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer US, 2005. doi: [10.1007/978-0-387-09579-0](https://doi.org/10.1007/978-0-387-09579-0).
- [67] C. KITTEL, *Introdução à Física do Estado Sólido*, 8a edição. Rio de Janeiro, 2013.
- [68] A. Authier, ‘The Birth and Rise of the Space-Lattice Concept’, in *Early Days of X-ray Crystallography*, Oxford University Press, 2013, pp. 318–400. doi: [10.1093/acprof:oso/9780199659845.003.0012](https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199659845.003.0012).
- [69] Paul A. Tipler and Ralph A. Llewellyn, ‘física-moderna-3ed-tipler-llewellyn’.
- [70] J. M. SASAKI, ‘O Método de Rietveld’, <http://www.raiosx.ufc.br/site/?p=797>.
- [71] M. E. ALVEZ, Y. P. MASCARENHAS, and C. M. P. VAZ, ‘Aspectos Teóricos e Perspectivas da Aplicação do Método de Rietveld à Quantificação Mineralógica de Solos’, 2005.
- [72] D. A. L. GOBBO, ‘APLICAÇÃO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E MÉTODO DE RIETVELD NO ESTUDO DE CIMENTO PORTLAND’, SÃO PAULO, 2009.
- [73] U. Holzwarth and N. Gibson, ‘The Scherrer equation versus the “Debye-Scherrer equation”’, *Nat Nanotechnol*, vol. 6, no. 9, pp. 534–534, Sep. 2011, doi: [10.1038/nnano.2011.145](https://doi.org/10.1038/nnano.2011.145).
- [74] R. A. YOUNG, ‘The Rietveld Method’, vol. Vol.2, 1993.
- [75] A. C. MENZIES, ‘The Raman Effect’, *Nature*, vol. 125, no. 3145, pp. 205–207, Feb. 1930, doi: [10.1038/125205a0](https://doi.org/10.1038/125205a0).
- [76] O. SALA, ‘Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho’, 2008.

APÊNDICES

APÊNDICE A - DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de Raios X é uma poderosa técnica que tem como objetivo fornecer as características estruturais das amostras. Essa técnica é fundamental para o estudo da microestrutura dos materiais e para a compreensão de suas propriedades físico-químicas, pois permite obter informações sobre as estruturas, as fases, a orientação dos cristais em uma amostra, além de outros parâmetros estruturais, como tamanho médio de grão, cristalinidade, tensão e defeitos no cristal [62]. A difração de Raios X encontra aplicações em diversos campos do conhecimento, como engenharia, ciência dos materiais e química [62]. Portanto, é fundamental a compreensão sobre o funcionamento dessa técnica.

Os Raios X foram descobertos em 1895 pelo professor alemão Wilhelm Conrad Roentgen, da Universidade de Würzburg, durante seus estudos com tubos de Raios catódicos [63]. Roentgen observou, durante seus experimentos, que ao aplicar uma alta tensão, um novo tipo de raio estava sendo produzido. Esse raio era capaz de atravessar tecidos humanos, mas não ossos e alguns objetos de metal [63]. Essa descoberta foi o ponto de partida para as pesquisas envolvendo esse novo tipo de radiação, que ficou conhecido como Raios X.

Os Raios X são radiações eletromagnéticas da mesma natureza da luz, mas com um comprimento de onda muito mais curto, comparável ao tamanho de um átomo. A unidade de medida na região dos Raios X é o angstrom (Å), equivalente a 10^{-10} m, e os Raios X utilizados na difração têm comprimentos de onda que se situam aproximadamente na faixa de 0,5 - 2,5 Å [54].

Os Raios X são gerados principalmente por tubos de Raios catódicos [64]. Esses tubos são compostos basicamente por um filamento de tungstênio e um ânodo metálico, que ficam localizados dentro de um compartimento de metal/vidro ou metal/cerâmico [62]. Os elétrons são ejetados do filamento de tungstênio por um processo termoelétrico e são acelerados, quanto maior a velocidade do elétron, maior a energia da radiação produzida por meio de uma diferença de potencial, direcionando-os para um alvo metálico [63].

Quando um elétron de alta velocidade colide com o alvo e perde parte de sua energia, de acordo com o princípio da conservação de energia, a energia cinética do elétron não é destruída, mas convertida em outras formas de energia. A maior parte dessa energia é dissipada na forma de calor, enquanto menos de 1% é convertida em Raios X [54]. Esses Raios X podem ser classificados em dois tipos: Raios X contínuos e Raios X característicos.

Os Raios X contínuos são caracterizados por uma distribuição contínua de radiação que se torna mais intensa e muda para frequências mais altas quando a energia dos elétrons bombardeadores é aumentada [65]. E ocorre quando os elétrons com altas energias penetram profundamente o átomo, aproximam-se do núcleo. Nessa região, a interação eletrostática com os elétrons orbitais provoca uma mudança na trajetória do elétron incidente [66]. A deflexão do elétron, devido à força eletrostática do núcleo, resulta na emissão de um espectro contínuo de Raios X, gerado pela rápida desaceleração dos elétrons que atingem o alvo. Esse fenômeno é conhecido como radiação de *Bremsstrahlung* ou radiação branca [54].

Quando a tensão aplicada a um tubo de Raios X ultrapassa um determinado valor crítico, alguns elétrons são removidos de suas camadas. Como resultado, surgem máximos de intensidade acentuados em determinados comprimentos de onda, sobrepostos ao espectro contínuo. Esses máximos são chamados de espectros característicos, pois possuem comprimentos de onda bem definidos, característicos do elemento químico que compõe o alvo metálico utilizado [54].

Para compreender esse fenômeno, podemos considerar um átomo como sendo constituído por um núcleo central, rodeado por elétrons distribuídos em diferentes camadas. Essas camadas são designadas por K, L, M correspondendo aos números quânticos principais $n=1, 2, 3$, se um elétron que bombardeia o alvo possuir energia cinética suficiente, ele pode ejetar um elétron da camada K, L, M, deixando o átomo em um estado excitado e de alta energia [54]. Quando um dos elétrons é ejetado, um elétron de uma camada externa ocupa o espaço vazio na camada, liberando energia no processo, essa energia liberada é característica para cada elemento químico, é bem definida possuindo um comprimento de onda estreito e bem determinado [54].

Esses espectros consistem em vários componentes, sendo K_α e K_β os mais utilizados na difração, pois são as linhas de maior comprimento de onda facilmente absorvidas [54]. Observa-se que às transições entre as camadas eletrônicas $L \rightarrow K$ e $M \rightarrow K$ originam linhas de emissão chamadas K_α e K_β , respectivamente. A radiação K_α consiste em comprimentos de onda $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, as radiações $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ são suficientemente próximas em comprimento de onda, de modo que uma média dos dois valores é utilizada por convenção [67] A componente K_β consiste de diversas linhas espectrais, sendo que as mais intensas são as linhas $K\beta_1$ e $K\beta_2$ que são muito próximas entre si, o que as torna praticamente indistinguíveis [54]. Essa radiação característica

é utilizada para os examinar os diferentes materiais e em nosso estudo a utilizamos para caracterizar estruturas cristalinas.

Estrutura cristalina

Os materiais sólidos podem ser classificados com base na regularidade do arranjo de seus átomos ou íons, sendo divididos em cristalinos e amorfos. Os materiais cristalinos apresentam uma estrutura regular e periódica, caracterizada por uma repetição uniforme de unidades estruturais ao longo de grandes distâncias, quando formados sob condições homogêneas de pressão e temperatura [68]. Em contraste, os materiais amorfos não possuem ordem atômica de longo alcance, apresentando uma disposição atômica irregular [68].

As propriedades dos materiais estão intrinsecamente relacionadas ao arranjo espacial de seus átomos, moléculas ou íons. Nos materiais cristalinos, devido à sua organização estrutural, é possível caracterizá-los numa escala atômica, a partir da chamada cristalografia. A estrutura dos materiais cristalinos pode ser descrita como uma rede tridimensional composta por pontos dispostos de maneira uniforme, onde cada ponto representa uma base constituída por um átomo ou um conjunto de átomos. Essa regularidade estrutural permite a análise e a classificação sistemática dos cristais.

A estrutura cristalina, devido à sua regularidade, obedece à simetria de translação e pode ser definida por três vetores de translação (ver equação (2)). Esses vetores, denotados por **a**, **b**, **c**, são utilizados para determinar os eixos cristalinos, enquanto u_1 , u_2 , u_3 representam constantes [68].

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u_1 \mathbf{a} + u_2 \mathbf{b} + u_3 \mathbf{c} \quad (2)$$

Nos cristais, essa disposição ordenada dos átomos implica que pequenos grupos de átomos formam padrões repetitivos. Assim, a estrutura cristalina pode ser subdividida em unidades menores denominadas células unitárias [68]. Essas células representam o menor volume capaz de preencher todo o espaço do cristal por meio de repetições sucessivas de operações de translação adequadas. [68].

A célula unitária possui a base com o menor número de átomos da rede e apresenta o menor volume que mantém a periodicidade da estrutura [68], conforme equação abaixo

$$V_c = |\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}| \quad (3)$$

A partir das definições de célula unitária e a operações de simetria é possível classificar sete sistemas cristalinos básicos em três dimensões (ver Tabela 4).

Com base nos sistemas cristalinos, existem 14 modelos possíveis de células unitárias que descrevem todas as estruturas cristalinas conhecidas. Essas configurações são denominadas redes de Bravais e são classificadas em 32 classes de simetria, associadas a operações de rotação ou rotoinversão com periodicidades de uma, duas, três, quatro ou seis vezes [69]. Para que seja entendido os detalhes de um cristal deve-se ter a compreensão de sua geometria, para isso, são utilizados os índices de Miller.

Tabela 4: Os sete sistemas cristalinos tridimensionais.

Sistemas	Número de redes	Eixos	Ângulo entre os eixos
Triclínico	1	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	2	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrômbico	4	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	3	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Fonte: Adaptado do [68]

Índices de Miller

Um plano cristalino pode ser entendido como uma superfície dentro de um cristal. Para descrever sua orientação, são necessários três pontos não colineares. Se cada um desses pontos estiver alinhado com um eixo cristalino diferente, as orientações desses pontos nos respectivos eixos podem ser usadas para determinar a orientação exata do plano no cristal.

Os planos cristalinos de uma mesma família são paralelos entre si e igualmente espaçados por uma distância interplanar d [54]. A orientação de um plano é representada por três números inteiros, h, k, l , conhecidos como índices de Miller [68].

Os índices de Miller são determinados a partir dos pontos de interseção entre o plano e os eixos cristalinos, expressos em termos das constantes de rede a, b e c . Calcula-se o recíproco dessas interseções, e em seguida, os menores números inteiros proporcionais a esses valores. Caso o plano não intercepte um dos eixos, o índice correspondente será zero [68].

Por exemplo, um plano que intercepta os eixos cristalinos em 4, 2 e 2 tem como recíprocos $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ e $\frac{1}{2}$. Multiplicando por 4 para obter os menores inteiros proporcionais, obtemos

1, 2, 2. Assim, os índices de Miller do plano são (122), indicando que o plano intercepta o eixo a a uma unidade da célula, enquanto intercepta os eixos b e c na metade da unidade da célula. Quando um índice apresenta um sinal negativo acima do número, isso significa que o plano intercepta a parte negativa do respectivo eixo [68].

Dessa forma os índices de Miller são importantes para identificar planos cristalográficos e suas propriedades, como a distância interplanar. Por exemplo, o plano (100) intercepta o eixo a em uma unidade da célula unitária a_1 , enquanto o plano (200) o faz em $\frac{a_1}{2}$, sendo ambos paralelos aos eixos b e c . Isso resulta em diferentes distâncias interplanares: a de (100) é o dobro da de (200). Essa relação é essencial para compreender fenômenos como a difração de Raios X, que dependem dessas características cristalográficas.

A Lei de Bragg

A análise das propriedades estruturais dos cristais pode ser realizada por meio da difração de elétrons, nêutrons e fótons [68]. Em 1912, Max von Laue observou que os Raios X possuem comprimentos de onda na ordem de 10^{-10} m, comparáveis ao espaçamento entre átomos em materiais sólidos. Com base nessa observação, ele propôs que os cristais poderiam ser tratados como redes de difração tridimensionais para os Raios X.

Quando um feixe de Raios X incide sobre uma substância cristalina, os átomos do cristal espalham os Raios X em diversas direções. Em algumas delas, ocorre interferência destrutiva, resultando em mínimos de intensidade; em outras, ocorre interferência construtiva, produzindo máximos de intensidade. Esse fenômeno de espalhamento e interferência, previsto por Max von Laue, caracteriza a difração [70].

Com base nesse entendimento, a técnica de difração de Raios X tornou-se uma ferramenta eficaz para a determinação de estruturas cristalinas. Ainda em 1912, William Henry Bragg e William Lawrence Bragg desenvolveram um método simples e eficiente para analisar a interação dos Raios X com cristais [70].

A Lei de Bragg explica que, quando um feixe de Raios X incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe é refletida specularmente pelos elétrons associados a cada átomo ou íon nos planos paralelos do cristal [54]. Cada plano espalha parte da radiação com a mesma intensidade, alterando apenas a direção, com o ângulo de espalhamento igual ao ângulo de incidência, conforme a ótica geométrica.

Considerando uma família de planos paralelos, dois raios do feixe incidente podem ser dispersos por diferentes átomos. Se a diferença entre os comprimentos das trajetórias percorridas pelos raios for igual a um número inteiro (n) de comprimentos de onda (λ), ocorrerá interferência construtiva em um ângulo θ em relação aos planos. Essa condição é expressa pela Lei de Bragg [68]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

onde d é a distância interplanar, θ é o ângulo de incidência e λ é o comprimento de onda da radiação. Assim a Lei de Bragg especifica a condição para a difração dos Raios X

De forma geral, a difração de Raios X ocorre quando o comprimento de onda da radiação incidente é comparável ao espaçamento entre os átomos da rede cristalina. Nessas condições, as ondas espalhadas por dois ou mais planos podem estar em fase, resultando em interferências construtivas periódicas que produzem um feixe difratado observável [54].

Entretanto a determinação da estrutura cristalina a partir de dados de difração de pó é complexo. A posição dos picos de Bragg individuais devem estar localizados no padrão conhecido, os índices de Miller e o tipo de sistema cristalino, suas posições e intensidades devem ser determinadas pelo ajuste de uma determinada função de forma de pico.

A intensidade da radiação difratada por um cristal varia conforme o ângulo de incidência, dependendo de diversos fatores físicos e geométricos. Esses fatores diferem para cada conjunto de planos cristalinos que contribuem para a difração [54]. A intensidade dos Raios difratados por um conjunto de planos cristalinos, identificado pelos índices de Miller (hkl), pode ser descrita pela seguinte expressão [49,62].

$$I_{hkl} = K \times m_{hkl} \times L_{\theta} \times P_{\theta} \times A_{\theta} \times T_{hkl} \times E_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \quad (5)$$

APÊNDICE B - MÉTODO RIETVELD

A análise quantitativa dos difratograma de Raios X é realizada com base no método de refinamento de Rietveld. Em 1969, Rietveld sugeriu que o método poderia ser aplicado a dados de Raios X. No entanto, somente em 1977 ele foi implementado para essa técnica, além de ser utilizado na difração de nêutrons com comprimento de onda fixo e, posteriormente, para ângulos fixos em dados com energia dispersiva [71].

O refinamento consiste em determinar as propriedades cristalográficas do material analisado [66-67] como:

- a) Identificação e quantificação de fases;
- b) Determinação do tamanho de cristalito e de microdeformações;
- c) Identificação do processo de orientação preferencial;
- d) Determinação dos parâmetros de rede, incluindo as dimensões (a, b, c) da célula unitária e os ângulos α, β, γ entre os vetores.

O modelo estrutural proposto por Rietveld abrange diversos parâmetros, como: parâmetros da estrutura cristalina; parâmetros do perfil das reflexões; parâmetros globais e parâmetros da intensidade. Esses parâmetros permitem calcular, por meio de um algoritmo, um padrão difratométrico compatível com a fase estudada, o qual é comparado ao difratograma experimental observado [73].

O método de Rietveld utiliza o método matemático dos mínimos quadrados (ver equação (6)) para refinar os perfis teóricos dos picos de difração observados, ajustando-os ponto a ponto para que fiquem o mais próximo possível dos perfis medidos. Essa operação é chamada de refinamento estrutural [71]. O método dos mínimos quadrados é utilizado para minimizar a função resíduo que é expressa:

$$S_y = \sum_i W_i (Y_i - Y_{ci})^2 \quad (6)$$

Em que,

W_i : peso para cada intensidade dada por $W_i = 1/Y_i$

Y_i : intensidade observada na i -ésima medida.

Y_{ci} : intensidade calculada na i-ésima medida.

O cálculo de minimização no método de Rietveld depende de uma definição precisa do termo da intensidade calculada (Y_{ci}). Observou-se que o padrão difratométrico de um material cristalino pode ser representado como um conjunto de picos individuais (reflexões), caracterizados por altura, posição e área de integração. A área de integração do pico é proporcional à intensidade de Bragg ($I_{(hkl)}$), que, por sua vez, é diretamente proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura ($|F_{hkl}|^2$) [73]

Assim a intensidade calculada (Y_{ci}) são determinadas pelo cálculo de $|F_{hkl}|^2$, dessa forma Hugo M. Rietveld desenvolveu uma equação para o cálculo da intensidade calculada, permitindo a descrição dos formatos dos picos. Essa equação é uma extensão da equação (5) e é expressa por:

$$Y_{ci} = S_f \sum_{(hkl)} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + Y_{bi} \quad (7)$$

Em que:

S_f : o fator de escala.

L_{hkl} : representa a função polarização e função de Lorentz.

$\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ é a função do perfil de reflexão.

F_{hkl} : é o fator de estrutura para a k-ésima de reflexão de Bragg.

P_{hkl} : função de orientação preferencial.

A : fator de absorção.

Y_{bi} : intensidade da radiação de fundo na i-ésima iteração (*background*).

a) **Fator de escala (S_f)**: corresponde ao fator de proporcionalidade entre as intensidades do padrão de difração calculado e o padrão de difração observado.

b) **Função perfil [$\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$]** : Representa o conjunto de funções utilizadas para modelar o perfil da intensidade integrada, permitindo um melhor ajuste no processo de refinamento. Algumas das funções comumente aplicadas nos programas estão sintetizadas na Tabela 5.

Tabela 5: Funções de ajustes de pico durante refinamento.

Função	Equação	
Gaussiana	$G(x) = \frac{C_G^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} e^{-C_G x^2}$	(8)
Lorentziana	$L(x) = \frac{C_L^{1/2}}{\pi H'} (1 + C_L x^2)^{-1}$	(9)
Pseudo-Voigt	$PV(x) = \eta \frac{C_G^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} e^{-C_G x^2} + (1-\eta) \frac{C_L^{1/2}}{\pi H'} (1 + C_L x^2)^{-1}$	(10)
Person VII	$PVII(x) = \frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\beta - 1/2)} \frac{C_P}{\sqrt{\pi}H} (1 + C_x x^2)^{-\beta}$	(11)

Fonte: Adaptado de [67]

Aqui H e H' são funções relacionada ao perfil e é definida como a função da largura a meia altura (FWHM) e estão relacionadas com o tamanho e deformações do cristalito. Para a função Gaussiana ela é corrigida por:

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan(\theta) + W \quad (12)$$

Conhecida como fórmula de Caglioti de em que as variáveis U, V, W são altamente correlacionadas[67] E H' é dada por:

$$H' = \frac{X}{\cos(\theta)} + Y \tan(\theta) \quad (13)$$

Utilizada para a função de Lorentz, em que X e Y são variáveis livres [67].

- $x = \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)}{H_k}$ é o ângulo de Bragg do i -ésimo ponto no padrão de difração do pó com sua origem na posição do k -ésimo pico dividido pelo FWHM do pico.
- $2\theta_i$ é o ângulo de Bragg do i -ésimo ponto do padrão de difração do pó.
- $2\theta_k$, é o ângulo de Bragg calculado da k -ésima reflexão de Bragg.
- $\frac{C_G^{1/2}}{\sqrt{\pi}}$, $\frac{C_L^{1/2}}{\pi H'}$ e $\frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\beta - 1/2)} \frac{C_P}{\sqrt{\pi}H}$ são constantes de normalização da função gaussiana, lorentziana e Person VII respectivamente com $C_G = 4 \ln 2$, $C_L = 4$ e $C_P = 4(2^{1/\beta} - 1)$.
- $\eta = \eta_0 + \eta_1 2\theta + \eta_2 2\theta^2$, em que, $0 \leq \eta \leq 1$, é o parâmetro de mistura da função pseudo-Voigt, ou seja, a contribuição fracionária da função de Gauss na combinação linear das funções de Gauss e Lorentz, e η_0, η_1 e η_2 são variáveis livres.

A função de largura a meia altura estabelece uma relação inversamente proporcional ao tamanho do cristalito, conhecida como equação de Scherrer [74], dada por:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{B_{hkl} \cos \theta} \quad (14)$$

Em que D_{hkl} é o tamanho do cristalito, K e λ representam o fator de forma do cristalito e comprimento de onda da onda incidente, respectivamente, enquanto B_{hkl} corresponde ao FWHM e θ o ângulo de Bragg.

c) Orientação preferencial (P_{hkl}): Refere-se à correção de problemas decorrentes da preparação da amostra, que são geradas por uma distribuição não aleatória do pó, resultando em uma orientação preferencial. Uma das funções clássicas para descrever essa orientação é a função de March-Dollase. Sua principal vantagem é corrigir adequadamente o aumento da intensidade de uma reflexão, equilibrando-o com a redução das intensidades de outras reflexões.

d) Intensidade da radiação de fundo (Y_{bi}): A radiação de fundo é causada por diversos fatores, incluindo fluorescência da amostra, ruído do detector, espalhamento devido à difusão térmica na amostra, presença de fases amorfas, espalhamento incoerente, espalhamento dos Raios X no ar, fendas do difratômetro e espalhamento na porta amostra.

Qualificação de ajustes do refinamento

Durante o processo de refinamento, determinados parâmetros são estabelecidos para acompanhar a evolução do ajuste. O refinamento ideal ocorre quando a intensidade calculada Y_{ci} é igual à intensidade observada (Y_i), resultando em um resíduo nulo ($S_y=0$). No entanto, o refinamento é considerado concluído quando os parâmetros ajustados deixam de variar e a função residual atinge seu valor mínimo.

A qualidade do refinamento é avaliada por meio de alguns indicadores estatísticos numéricos, os quais são avaliados após o final de cada ciclo de refinamento. Esses indicadores permitem verificar a consistência do ajuste em relação aos parâmetros empregados. A

Tabela 6 apresenta um resumo dos indicadores estatísticos e os valores esperados para um refinamento bem-sucedido.

O fator R_{wp} é o mais significativo dentre todos os fatores, e o que melhor reflete o progresso do refinamento, pois faz uma avaliação a qualidade do refinamento a partir da diferença percentual da intensidade calculada e observada ponto a ponto [75].

Tabela 6: Indicadores estatísticos e seus respectivos valores esperados.

Indicador	Equação	Valor esperado
R- Esperado	$R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{n-p}{\sum_i w_i (y_{o_i})^2}}$	10 – 20%
R– Perfil ponderado	$R_{\text{wp}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{o_i} - y_{c_i})^2}{\sum_i w_i (y_{o_i})^2}}$	2-10%
Goodness of Fit = GOF	$\text{GOF} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{o_i} - y_{c_i})^2}{n-p}}$	≈ 1

Fonte: Adaptado de [75]

APÊNDICE C - ESPECTROSCOPIA RAMAN

O espalhamento Raman foi previsto teoricamente Adolph Gustav Stephan Smekal e observado experimentalmente por Chandrasekhara Venkata Raman e Sir Kariamanikkam Srinivasa Krishnan em 1928 [76]. Esse fenômeno óptico ocorre devido à interação entre ondas eletromagnéticas e moléculas, resultando em uma mudança na energia das ondas após a interação. Quando a luz incide sobre a matéria, ela pode interagir de diferentes formas, podendo ser transmitida, refletida ou espalhada.

A natureza dessa interação é influenciada tanto pelas propriedades do material quanto pelo comprimento de onda da luz incidente. No caso do espalhamento Raman, a interação é inelástica, ou seja, a energia da luz espalhada difere da energia da luz incidente. Esse fenômeno está relacionado às características estruturais da matéria e é aplicado na espectroscopia para identificar e caracterizar materiais em nível molecular.

Natureza do espalhamento Raman

O espalhamento Raman pode ser explicado pela teoria clássica do eletromagnetismo, com base no mecanismo de multipolos, que detalha como os campos elétricos gerados pela luz interagem com a distribuição de cargas na molécula [77]

O efeito Raman está relacionado à variação que o dipolo induzido pode sofrer com a incidência de uma onda eletromagnética. Assim, de acordo com a descrição clássica, a polarização da molécula pode ser expressa como:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (15)$$

Em que,

α : polarizabilidade da molécula;

$\mathbf{E}$: campo elétrico da radiação incidente.

A polarizabilidade do sistema pode ser expandida em uma série de Taylor, considerando a perturbação causada pela onda eletromagnética. Ao realizar essa expansão em torno das coordenadas internas q , obtemos:

$$\alpha = \alpha_0 + \left[\frac{d\alpha}{dq} \right]_0 q + \dots \quad (16)$$

Considerando o campo $\mathbf{E}$ e a coordenada q expressos em termos de funções senoidais, obtemos a seguinte expressão para a polarização da molécula:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (17)$$

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (18)$$

Com ν_0 e ν_v , representando a frequência da onda incidente e a frequência da molécula, respectivamente, substituindo esses valores na expressão da polarização obtemos

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left[\frac{d\alpha}{dq} \right]_0 q_0 \mathbf{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \} \quad (19)$$

O primeiro termo da equação representa o espalhamento Rayleigh, representa o espalhamento elástico no qual a luz incidente é reemitida sem perda de energia. Já o segundo e o terceiro termos correspondem ao espalhamento Raman, especificamente às componentes anti-Stokes e Stokes, respectivamente.

Para que o espalhamento Raman ocorra, é necessário que haja variação na polarizabilidade da molécula em função de pequenos deslocamentos em relação ao seu ponto de equilíbrio, representada na equação por $\left[\frac{d\alpha}{dq} \right]_0$. Essa variação na polarizabilidade permite a observação de modos vibracionais ativos no Raman tanto em moléculas homonucleares quanto em heteronucleares [77]

No espectro Raman, essas interações dão origem a duas bandas principais: uma relacionada ao espalhamento anti-Stokes e outra ao espalhamento Stokes, separadas por uma intensidade correspondente ao espalhamento elástico.

As linhas do espectro anti-Stokes são menos intensas do que as linhas Stokes. A teoria clássica, em princípio, não prevê essa diferença de intensidades, uma vez que ambos os espectros deveriam apresentar a mesma intensidade. Para compreender melhor essa discrepância, é necessário recorrer à mecânica quântica.

Teoria quântica do Espalhamento Raman

Na mecânica quântica, a onda eletromagnética é quantizada em pacotes discretos de energia chamados fótons. A energia de cada fóton é diretamente proporcional à frequência da onda associada, sendo expressa pela equação:

$$E = h\nu \quad (20)$$

Em que,

E: energia do foton.

h: constante de Planck.

v: frequência da onda.

Esse conceito é fundamental para entender o espalhamento Raman, pois ele envolve interações inelásticas entre fótons e as vibrações moleculares. Quando um fóton incide sobre uma molécula, ele pode interagir com ela, promovendo-a a um estado virtual de energia mais elevada. Esse estado virtual não é um nível real de energia, mas um estado temporário, acessível durante a interação. A partir desse estado, a molécula pode relaxar para diferentes níveis de energia, emitindo fótons com energias alteradas.

Matematicamente, o momento de transição induzido pode ser expresso por:

$$\mathbf{P}_{mn} = \mathbf{E} \cdot (\alpha_{ij})_{mn} \quad (21)$$

Onde os subscritos m e n representam dois estados distintos, e α_{ij} são as componentes do tensor de polarizabilidade, que pode ser expresso como:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

Assim, teremos 6 equações para o momento de transição. Vale notar que esse tensor é válido para o espalhamento Rayleigh, pois não envolve as derivadas da polarizabilidade. Para que ocorra o espalhamento Raman, é necessário considerar as derivadas do tensor em relação ao modo vibracional,

$$\alpha'_{ij} = \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 \quad (22)$$

o que resulta em um tensor simétrico. Ou seja, os elementos fora da diagonal do tensor terão índices trocados e serão iguais, como por exemplo:

$$\alpha'_{xy} = \alpha'_{yx}, \alpha'_{yz} = \alpha'_{zy}, \alpha'_{xz} = \alpha'_{zx} \quad (23)$$

Para que ocorra a variação da polarizabilidade, podemos utilizar a série de Taylor do tensor. Além disso, para que haja uma transição dos estados m para n , a seguinte integral deve ser diferente de zero:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = (\alpha_{ij})_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 \int \psi_m q \psi_n d\tau \quad (24)$$

Note que os estados vibracionais para o espalhamento Stokes e anti-Stokes são diferentes. Portanto, a nossa primeira integral deve ser igual a zero devido à ortogonalidade das funções de onda. Se os estados forem iguais, trata-se do espalhamento elástico.

Para que o segundo termo seja diferente de zero, duas condições devem ser atendidas:

$$\left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 \neq 0 \quad (25)$$

$$\int \psi_m q \psi_n d\tau \neq 0 \quad (26)$$

A primeira condição refere-se à variação da polarizabilidade, que deve ser diferente de zero. A segunda condição decorre da regra de seleção do oscilador harmônico.

$$\Delta v = \pm 1 \quad (27)$$

Onde o sinal positivo vale para o espalhamento Stokes e o negativo para o espalhamento anti-Stokes [77]. No caso do espalhamento Rayleigh, o fóton espalhado possui a mesma energia do fóton incidente, pois não ocorre troca de energia entre a molécula e o fóton. Já no espalhamento Raman, o fóton espalhado apresenta uma energia diferente, devido à transferência de energia entre o fóton e a molécula [77].

O mecanismo do espalhamento Raman funciona da seguinte forma, no espalhamento Stokes, o fóton incidente transfere parte de sua energia para a molécula, promovendo-a a um nível vibracional mais elevado, e o fóton espalhado possui energia menor que a do incidente. No espalhamento anti-Stokes, a molécula já se encontra em um estado vibracional excitado antes da interação e, ao relaxar para um nível de energia mais baixo, devolve energia ao fóton, resultando em fótons espalhados com energia maior (ver Figura 22).

A diferença entre a energia do fóton incidente e a do fóton espalhado é conhecida como espalhamento Raman. Essa diferença reflete diretamente as transições de energia vibracional da molécula, fornecendo informações valiosas sobre sua estrutura [77]. A discrepância na intensidade observada entre as bandas Stokes e Anti-Stokes deve-se ao fato de que a população de estados vibracionais é regida pela distribuição de Boltzmann (ver equação (28)), o que implica que os estados vibracionais mais baixos são mais populados do que os elevados [77].

Em que,

P_v : população do estado vibracional v

g_v : Degenerescência do nível v ;

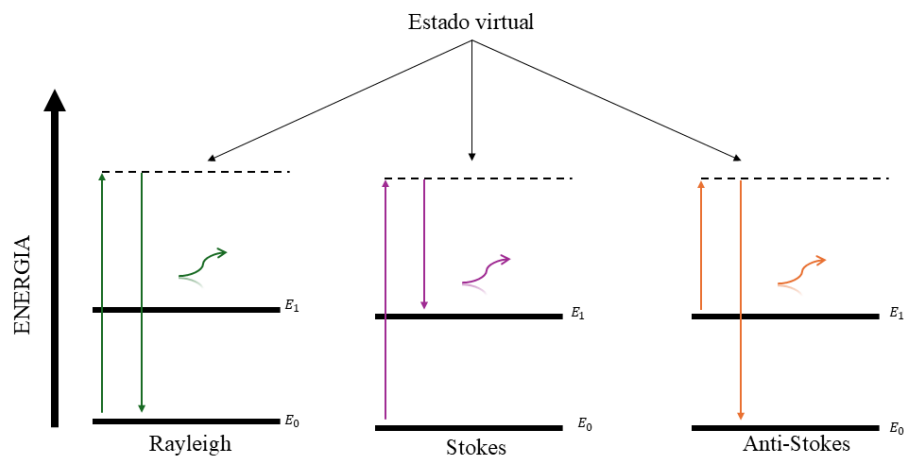
E_v : Energia do estado vibracional v ;

k_B : Constante de Boltzmann;

T : Temperatura absoluta;

Z : Função partição ($Z = \sum_j g_j e^{-E_j/k_B T}$).

Figura 22: Mecanismo do espalhamento elástico (Rayleigh) e espalhamento Raman (Stokes e Anti-Stokes).



Fonte: Autoria própria 2025.

$$P_v = \frac{g_v e^{-E_v/k_B T}}{Z} \quad (28)$$

Note que no estado fundamental ($v=0$) há maior população, enquanto nos estados excitados ($v=1,2,3,\dots$) a população diminui. O espalhamento anti-Stokes depende da presença de moléculas no estado vibracional excitado ($v=1$). Como a população de $v=1$ é muito menor do que a de ($v=0$), a intensidade do espalhamento anti-Stokes é reduzida.