

Scheelitas: de minerais aos materiais para aplicações avançadas

Jéssica Araujo Costa¹
Carla Marina Santos Feldhaus¹
Renan Costa e Silva¹
Noemy Rodrigues Santos¹
Joyce Marina Paiva da Silva²
Fabiana Villela da Motta²
Mauricio Roberto Bomio Delmonte²
Roseli Kunzel³
Ana Paula de Azevedo Marques¹

¹ Universidade Federal de São Paulo – Unifesp,
Departamento de Química, Diadema, SP, Brasil

² Universidade do Rio Grande do Norte – UFRN,
Departamento de Engenharia de Materiais, Campus
Universitário Lagoa Nova, Natal, RN, Brasil

³ Universidade Federal de São Paulo – Unifesp,
Departamento de Física, Diadema, SP, Brasil

e-mail: apamarques@unifesp.br

This chapter presents how Materials Science, based on synthesis and processing methodologies, can design Advanced Materials inspired by minerals and the need to adopt several methodologies to investigate Materials for Advanced Applications.

Scheelita é um mineral natural, nomeado internacionalmente como Scheelite, de abreviação formal Sch desde 2021 [1]. O nome deste mineral homenageia Carl Wilhelm Scheele, químico sueco que provou a existência de óxido tungstício no mineral em 1781. A homenagem foi feita por Karl Caesar von Leonhard em 1821 [2].

A Figura 1A ilustra a distribuição dos depósitos de minerais de estrutura scheelita pela crosta terrestre. Minerais com estrutura cristalina tipo scheelita foram localizados em oito estados brasileiros, sendo eles: Bahia, Ceará, Goiás, Minas Gerais, Pará, Paraíba, Rio de Janeiro e Rio Grande do Norte. O Rio Grande do Norte é o estado de maior concentração com minerais do tipo scheelita, seguido do estado de Minas Gerais (Figura 1B) [2, 3].

E O QUE É UM MINERAL?

Mineral é um sólido de ocorrência natural com um arranjo atômico altamente ordenado e uma composição química homogênea e definida (mas não necessariamente fixa) [4].

Consequentemente, um mineral, por definição, deve ter sido formado por processos naturais e estar no estado sólido, estado pelo qual existe uma posição fixa entre os átomos constituintes do mineral. Deve ser um sólido cristalino, ou seja, apresenta um padrão geométrico regular, reproduzível para todas as direções, critério este que é atribuído aos sólidos cristalinos. E, a composição química deve ser homogênea e definida, podendo variar dentro de um limite

bem estabelecido. Sendo assim, sua composição pode ser expressa por uma fórmula química específica. O limite da variação da composição é definido a partir da ocorrência de mudança da estrutura cristalina do mineral. Por exemplo, a fórmula química da scheelita pura é CaWO_4 , na proporção para Ca:W:O de 1:1:4. Entretanto, parte da scheelita pode ser naturalmente constituída por átomos de molibdênio substituindo o tungstênio. Para representar essa variabilidade, a fórmula química mais geral pode ser expressa como Ca(W,Mo)O_4 , sem especificação do equivalente molar de cada átomo de W e Mo; desta forma, a proporção de Ca:(W + Mo):O continua sendo 1:1:4. As razões atômicas permanecem as mesmas mesmo com uma faixa de variação na composição química. Além disso, o mineral deve apresentar a mesma composição química em seu volume, o que caracteriza a sua homogeneidade [4].

Molibdatos e tungstatos do tipo AXO_4 , ao qual X representa os elementos molibdênio e tungstênio, são encontrados na natureza majoritariamente sob a estrutura cristalina do tipo scheelita e wolframita [5]. A scheelita pertence ao sistema cristalino tetragonal, de grupo espacial $I4_1/a$, parâmetros de célula a e c de aproximadamente 5,2 Å e 11,4 Å, respectivamente, e razão a:c de 1:2,2; a célula unitária tetragonal do tipo scheelita está representada na Figura 2A [2, 4, 6].

Os cristais scheelita em geral são bipirâmides simples {011} (Figura 2B). A bipirâmide {112} é muito semelhante a um octaedro nos ângulos; ocorre maciça ou granular. A composição do mineral é CaO 19,4% e WO_3 80,6%. O Mo pode substituir o W. A estrutura

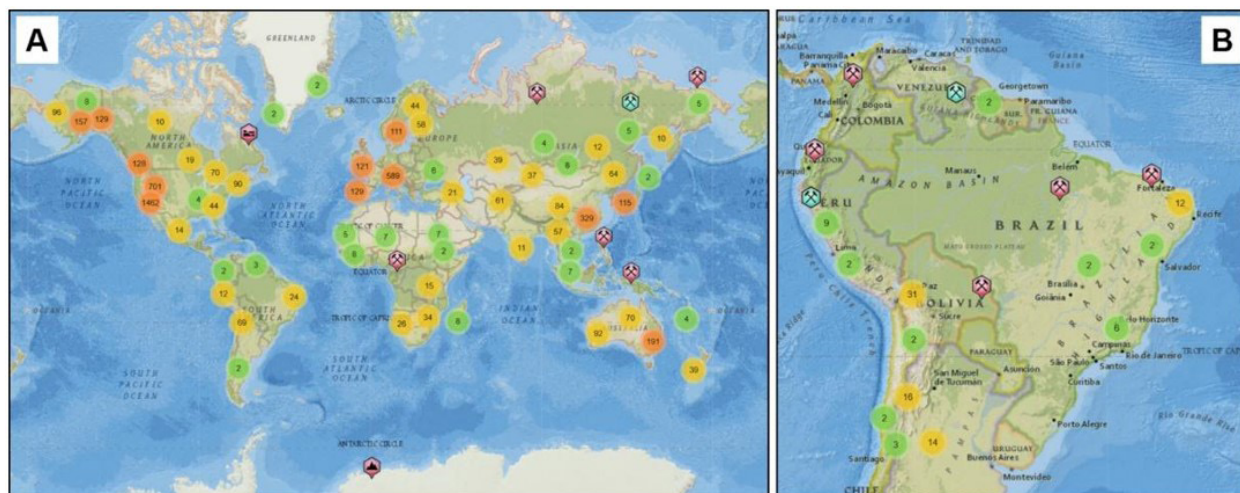


Figura 1. Localidades de reservas minerais com achados de estrutura tipo scheelita (A) na crosta terrestre e (B) no Brasil [2].

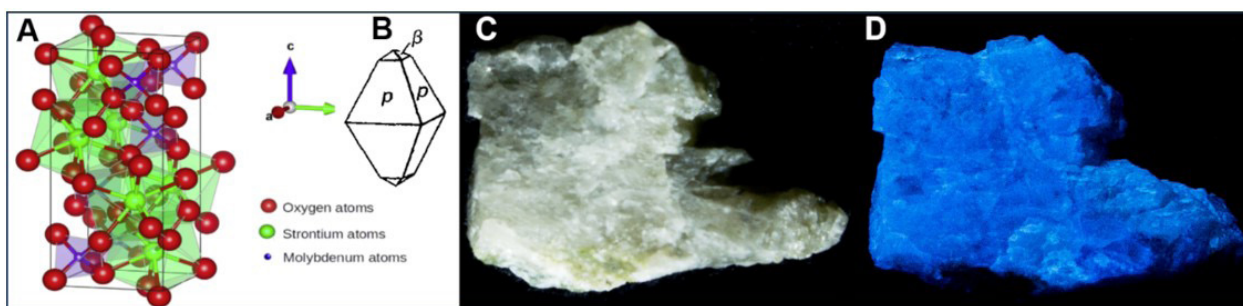


Figura 2. (A) Esquema da célula unitária tetragonal e (B) da estrutura de bipirâmide; Fotos do mineral scheelita (C) sob irradiação de luz branca e (D) sob irradiação de lâmpada de mercúrio (SW UV - λ_{exc} , 254 nm) [4, 6-8].

consiste em tetraedros achatados de WO_4 e poliedros de CaO_8 , os cristais podem ser lapidados para uso como gemas. A maioria dos minerais scheelita exibe fluorescência branca-azulada sob luz ultravioleta de onda curta (Figura 2D), esta fluorescência é intrínseca do centro tetraedro de WO_4^{2-} e de MoO_4^{2-} [4, 7, 8]. No trabalho de Fosbury, et al. Foram observadas as emissões dos centros tetraedros e as emissões de íons lantanídeos, demonstrando que os minerais apresentam estas impurezas (dopantes) naturalmente [8]. A propriedade fluorescente deste mineral, sob radiação na região do ultravioleta, despertou interesse para desenvolvimento de materiais avançados.

E O QUE É UM MATERIAL AVANÇADO?

O termo Material Avançado é utilizado para designar os materiais desenvolvidos para aplicações de alta tecnologia (ou high-tech) em dispositivos como equipamentos eletrônicos, computadores, fibras ópticas, sensores, aeronaves, entre outros tipos. Frequentemente, os materiais avançados são similares aos tradicionais com propriedades aprimoradas e/ou modificadas [9].

A categoria Material Avançado inclui os semicondutores (materiais que possuem condutividades elétricas intermediárias entre os condutores e os isolantes), os biomateriais (compatíveis biologicamente), os materiais inteligentes (que sentem e respondem às mudanças em seus ambientes de maneiras determinadas) e os nanomateriais (apresentam propriedades modificadas em relação ao material massivo) [9].

As scheelitas despertaram o interesse dos cientistas e engenheiros de materiais devido às propriedades ópticas, intrínsecas do mineral, que ilustram decaimentos energéticos na região do visível (característica de semicondutores, banda de valência - banda

de condução, BV-BC), e, também pela possibilidade de obtenção laboratorial e de manipulação em escala atômica, possibilitando a produção de materiais avançados com estrutura scheelita [9, 10]. O material possui potencial para aplicações em diferentes campos, tais como transportador de drogas [11], sensores de umidade [12], sensores de gás [13], catalisadores [14], fotocatalisadores [15], atenuação de radiação [16], elemento cintilador em imagens [17], laser no estado sólido [18], entre outras aplicações.

Em nosso Grupo de Estudos e Pesquisas em Materiais Inorgânicos Nanoestruturados (GEPEMIN) temos os molibdatos, de estrutura cristalina tipo scheelita, como principal material dos nossos estudos e pesquisas [19].

MATERIAIS AVANÇADOS COM ESTRUTURA CRISTALINA DO TIPO SCHEELITA

Os materiais avançados são geralmente inspirados em materiais naturais e/ou tradicionais, são obtidos a partir de processos controlados que permitem modificações e/ou aprimoramento das propriedades dos materiais tradicionais [9]. A obtenção de materiais tipo scheelita pode ser realizada por diversas metodologias, entretanto, a produção de estruturas cristalinas puras, com morfologia e dimensão controladas necessita de atenção. Entre as metodologias encontradas na literatura temos Método de Reação de Estado Sólido Convencional, Método Czochralski, Método de Polimerização de Complexos, Método de coprecipitação, Método sol-gel, Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas (MAH), entre outros [6, 20].

A metodologia mais tradicional é a Reação de Estado Sólido. Esta metodologia necessita de elevado tempo reacional e de alta temperatura para que ocorra a difusão dos íons metálicos provenientes dos óxidos precursores. A possibilidade de gerar um material sem

controle de tamanho de partícula, provocada pela alta temperatura, e de existir fases adicionais, principalmente devido à heterogeneidade dos processos de difusão, é alta [9].

Os métodos de Polimerização de Complexos (PC) e de Coprecipitação com Tratamento Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas (CP-HAM) são utilizados pelo nosso grupo GEPEMIN-Unifesp com objetivo da obtenção de materiais cerâmicos avançados com estrutura cristalina do tipo scheelita. Em particular, estes métodos propiciam manipulação em escala atômica, em caso de substituição dos constituintes por íons dopantes, tanto para o uso do método PC quanto do CP-HAM; há ainda a possibilidade de obtenção tanto na forma de pós quanto de filmes finos (PC), com a vantagem de permitir mudanças morfológicas a partir do uso de surfactantes (CP-HAM) [6, 21–23].

A classe de molibdatos com estrutura tipo scheelita é a principal classe de materiais cerâmicos (mineral sintético) estudada no grupo. Molibdatos são compostos contendo íons oximolibdênio carregados negativamente. Grande parte da célula cristalina é constituída pelo íon tetraoxomolibdato(VI), o íon molibdato, MoO_4^{2-} [24].

Uma ferramenta muito utilizada para modificar propriedades de materiais é a dopagem, ou seja, a substituição estequiométrica de um elemento químico por outro, mantendo a estrutura cristalina scheelita do material [16, 23].

No IX Simpósio de Química da Unifesp apresentamos o estudo de síntese dos molibdatos de estrôncio ($SrMoO_4$) dopado com íons Zn^{2+} , ao qual o dopante Zn^{2+} substitui parte do íon Sr^{2+} na rede da scheelita ($Sr_{1-x}Zn_xMoO_4$). O molibdato de estrôncio ($SrMoO_4$) na forma pura é um óxido semicondutor de banda larga, com bandgap de 3 a 5 eV, que apresenta lumi-

nescência nas regiões espectrais dentro do azul e do verde, devido às transições eletrônicas dos complexos tetraédricos $[MoO_4^{2-}]$ [20, 25]. Neste capítulo estamos apresentando o $Sr_{1-x}Zn_xMoO_4$ dopado com diferentes concentrações de íon Zn^{2+} . As siglas SMO:Zn-x e SMO:Zn-x-TT representam o $Sr_{1-x}Zn_xMoO_4$ (SMO:Zn), onde x é a quantidade molar de Zn^{2+} em substituição ao Sr^{2+} (x = 0, 0,04 ou 0,08) e TT significa que o material teve tratamento térmico adicional à temperatura de 600 °C por 2 h com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

Sendo a fase cristalina scheelita mantida, a dopagem não pode causar modificações no perfil dos difratogramas (difratometria de raios X (DRX)) (Figura 3A) e das espectroscopias da região do infravermelho (IV) (Figura 3B) e Raman (Figura 3C), técnicas comumente usadas para caracterizar o material. As modificações geradas pelas dopagens e tratamento térmico podem ser avaliadas a partir das propriedades ópticas (Figura 4) como as espectroscopias na região do visível-ultravioleta (UV-vis) e fotoluminescência (FL). A dopagem provoca formação de armadilhas e de desordens estruturais que podem modificar os tipos de decaimentos energéticos quando o material é excitado com energia adequada e, consequentemente, produzir características de absorção e de fotoluminescência diferentes às apresentadas pelo material puro (Figura 4). Assim como a dopagem, o tratamento térmico também modifica os subníveis energéticos. Os valores dos obstáculos energéticos para os materiais dopados variam bastante após o tratamento térmico à 600 °C, de 4,1 eV para 3,3 eV, respectivamente. Esta variação ocorre somente para o material dopado com Zn^{2+} devido à contribuição do íon dopante para a composição dos níveis energéticos. O obstáculo energético do material puro não é afetado pelo tratamento térmico.

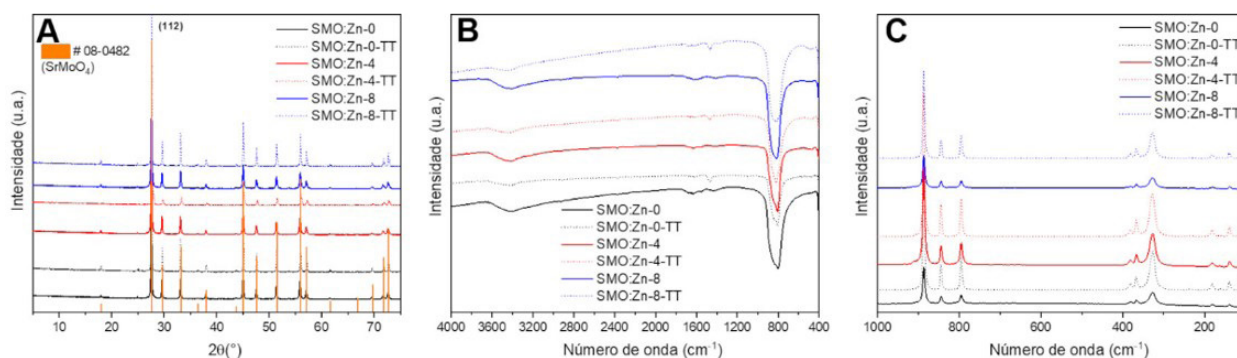


Figura 3. (A) Difratometria de raios X, contendo a barra ilustrativa da ficha PDF # 08-0482, (B) espectroscopia na região do infravermelho (IV), (C) espectroscopia Raman das amostras SMO:Zn-0; SMO:Zn-0-TT; SMO:Zn-4; SMO:Zn-4-TT SMO:Zn-8; SMO:Zn-8-TT.

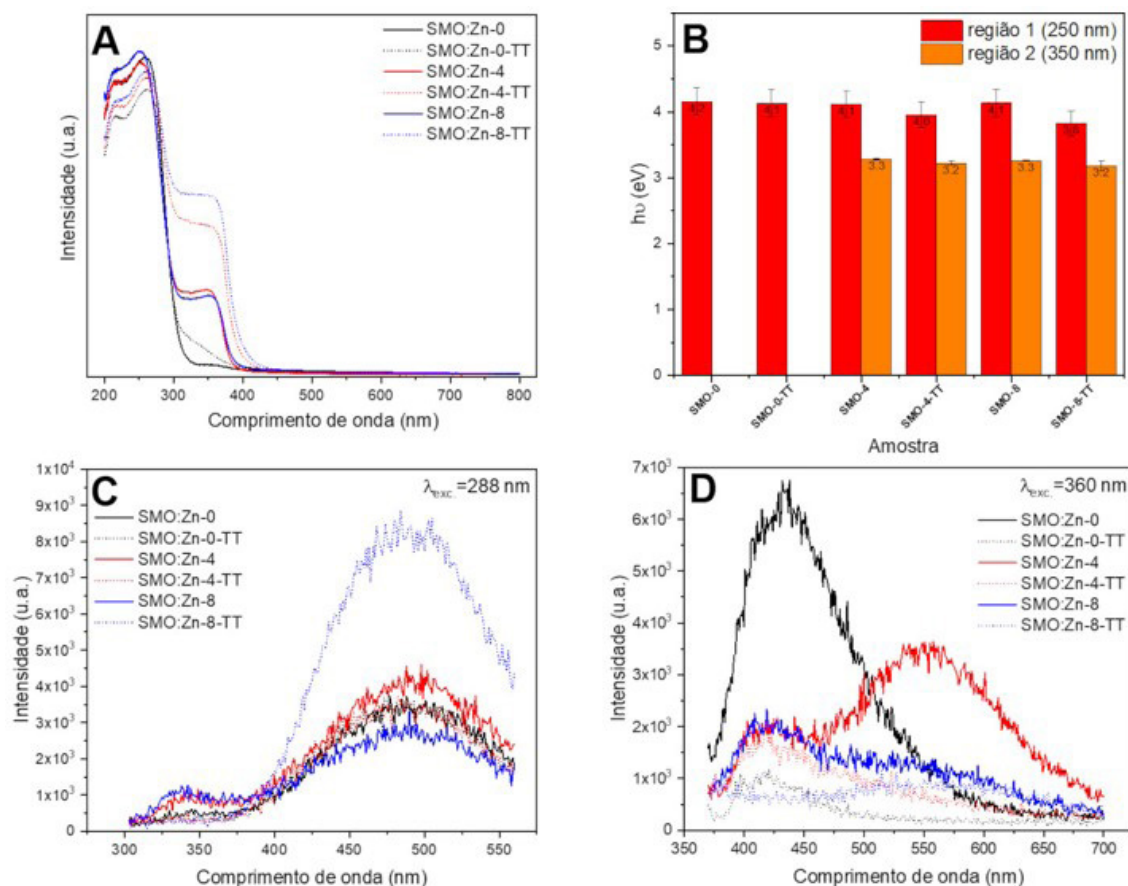


Figura 4. (A) Espectros na região do UV-vis, (B) valores do E_{gap} , (C) espectroscopia fotoluminescente com excitação em 288 nm, (D) espectroscopia fotoluminescente (FL) com excitação em 360 nm das amostras SMO:Zn-0; SMO:Zn-0-TT; SMO:Zn-4; SMO:Zn-4-TT SMO:Zn-8; SMO:Zn-8-TT.

No estudo de atividade fotocatalítica para a degradação do azul de metileno (AM) foi observado que o material que melhor degradou a molécula AM foi o SMO:Zn-8-TT. Ao se analisar os valores de E_{gap} obtidos para os materiais desta série, era esperado melhor atividade fotocatalítica para o fotocatalisador tratado termicamente, uma vez que apresentam menor valor de E_{gap} . Entretanto, a porcentagem de dopante é sempre um fator a ser estudado. Ao se analisar os dados de UV-vis (Figura 4A), temos que o SMO:Zn-8-TT é o que melhor absorve na região do 350 nm, portanto mais elétrons irão absorver os fótons energéticos e transitar da BV para BC em comparação aos demais materiais em estudo, podendo ser motivo pelo qual o SMO:Zn-8-TT degrada mais AM no processo fotocatalítico.

Os processos fotocatalíticos dependem da formação do par elétron-buraco, que ocorre com a excitação do elétron para BC, e com a não-recombinação deste conjunto. A não recombinação é importante para ocorrer os processos de oxidação (buracos na BV) e de

redução (elétron na BC). Na Figura 5 temos o acompanhamento do processo de degradação utilizando os fotocatalisadores SMO:Zn-0-TT e SMO:Zn-8-TT, frente a duas diferentes fontes de iluminação, a lâmpada UVC, $\lambda = 254$ nm (espectro estreito e localizado) (Figura 5A,B), e a lâmpada LED comercial de luz branca (Figura 5C).

A fotocatalise utilizando-se a lâmpada UVC promove a excitação BV-BC em região energética próxima a utilizada na FL e que apresentou a emissão de banda larga característica dos complexos tetraédricos $[MoO_4^{2-}]$ (Figura 4C). O fato de apresentar propriedade FL é indicativo de que ocorrem processos de recombinação elétron-buraco, processos estes que prejudicam o rendimento fotocatalítico.

A proposta de utilizar a lâmpada de LED branca no estudo fotocatalítico foi na tentativa de buscar fontes mais acessíveis e baratas que as lâmpadas UVC. As lâmpadas LED branca emitem no espectro do visível, aproximadamente entre 350 e 750 nm, compri-

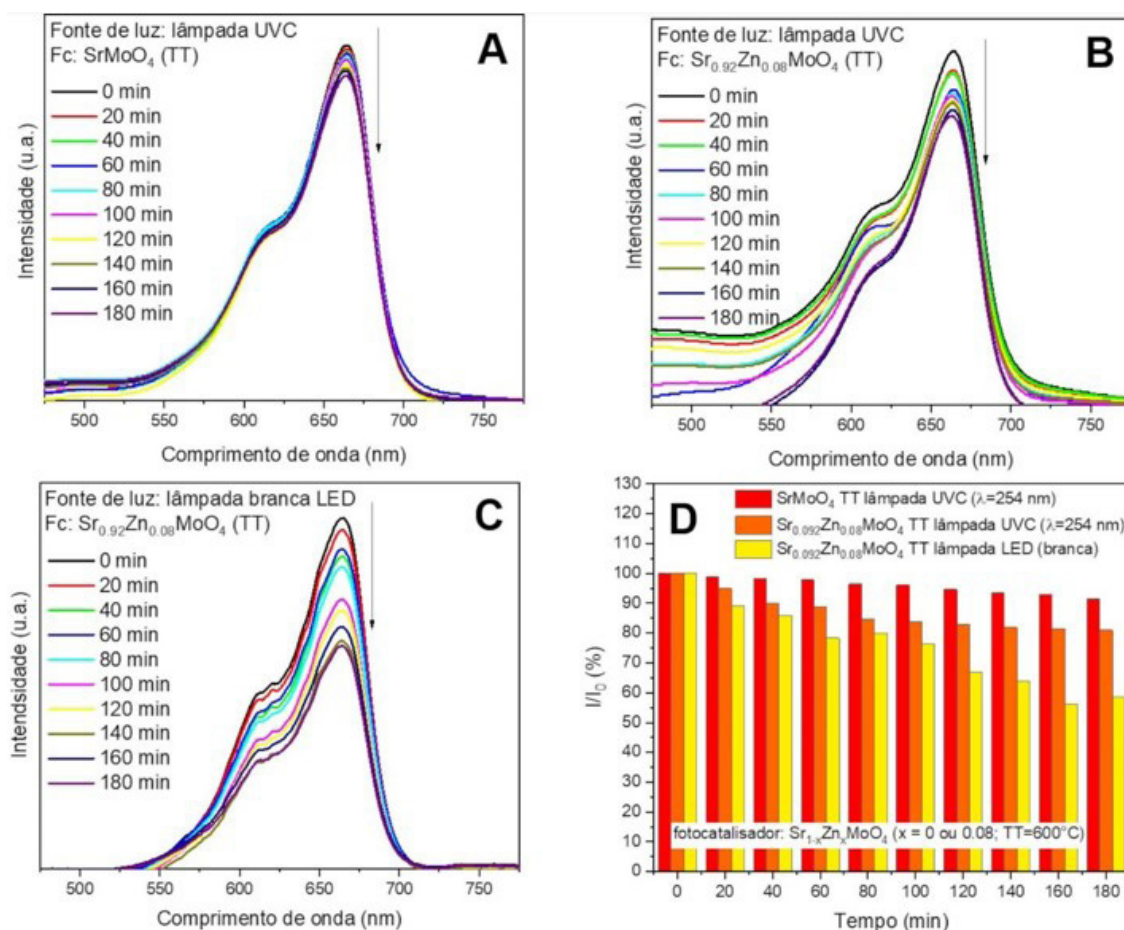


Figura 5. Acompanhamento reacional da fotodegradação do AM utilizando o fotocatalisador SMO:Zn-0-TT sob lâmpada UVC (A), o fotocatalisador SMO:Zn-8-TT sob lâmpada UVC (B) e sob lâmpada branca LED (C), e gráfico comparativo da decomposição percentual do AM em função do tempo do processo fotocatalítico (D).

mento de onda ao qual o material possui FL reduzida, o que diminui a probabilidade de recombinação elétron-buraco, melhorando o rendimento fotocatalítico. Observamos na Figura 5D um comparativo da fotocatálise do AM utilizando fotocatalisadores com e sem dopante Zn^{2+} e com as diferentes fontes. No acompanhamento reacional realizado por espectroscopia UV-Vis observamos que após 180 min o processo de degradação do AM com lâmpada branca LED foi 2,2 vezes maior que o processo utilizando a lâmpada UVC para mesmo fotocatalisador e 4,8 vezes maior que o processo utilizando fotocatalisador sem dopante sob ação da lâmpada UVC.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio de processos controlados para obtenção de Materiais Avançados é possível desenvolver mate-

riais com propriedades aprimoradas/diferentes às observadas para o material natural. Neste capítulo demonstramos a importância do desenvolvimento da metodologia de síntese e dos parâmetros de processamento, além da necessidade de utilização de múltiplas ferramentas de análises químicas e físicas para compreender as mudanças provocadas na matéria após os processamentos do material.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (#2022-10021-4, #2021-13132-9, #2016/20578-5, e #2013/07437-5, #2014/50869-6), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (Código Financeiro 576563/2008-0), a CAPES (Ministério da Educação) (#23038.000776/201754) ao NIPE-

Unifesp e ao Centro de Equipamentos Multiusuários da Unifesp Diadema (CEMUD-ICAQF/UNIFESP) pelas análises dos materiais.

REFERÊNCIAS

- [1] L.N. Warr, IMA–CNMNC approved mineral symbols, *Mineral Mag.* 85 (2021) 291–320. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.43>.
- [2] Scheelite, A valid IMA mineral species – grandfathered. <https://zh.mindat.org/min-3560.html>, 2023 (acessado 10 Dezembro 2023).
- [3] G.M. de Souza, E.F. Amorim, M.A.S. dos Anjos, F.A.N. de França, Estudo de misturas compostas por resíduos de scheelita e solos destinados a pavimentação, *Ambiente Construído* 23 (2023) 117–137. <https://doi.org/10.1590/s1678-86212023000300679>.
- [4] C. Klein, B. Dutrow, *Manual de Ciências Mineralais*, 23 ed., Bookman, Porto Alegre, 2012.
- [5] R. Silbergliitt, J.T. Bartis, B.G. Chow, D.L. An, K. Brady, *Critical materials: present danger to U.S. manufacturing*, Rand Corporation, Santa Monica, CA, 2013.
- [6] R. Künzel, N.K. Umisedo, E. Okuno, E.M. Yoshimura, A.P.A. Marques, Effects of microwave-assisted hydrothermal treatment and beta particles irradiation on the thermoluminescence and optically stimulated luminescence of SrMoO₄ powders, *Ceram Int.* 46 (2020) 15018–15026. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.032>.
- [7] Scheelite (Fluorescent). <https://www.irocks.com/minerals/specimen/41078>, 2023 (acessado 10 Dezembro 2023).
- [8] R. Fosbury, The Fluorescent Mineral Society Fluorescence spectroscopy of minerals: 1-Using a spectrometer, *J. of the Fluorescent Mineral Society*, 33 (2013), 5–18. <https://www.eso.org/~rfosbury/Article%20from%20Journal2013.pdf> (acessado 10 Dezembro 2023).
- [9] W. Callister Júnior, D. Rethwisch, *Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: uma abordagem integrada*, 5 ed., LTC, Rio de Janeiro, 2020.
- [10] T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, Microwave-assisted synthesis and characterization of SrMoO₄ and SrWO₄ nanocrystals, *J Nanopart Res.* 12 (2010) 2287–2294. <https://doi.org/10.1007/s11051-009-9797-5>.
- [11] Y. Wang, S. Gai, C. Li, X. Zhang, N. Niu, F. He, M. Zhang, P. Yang, 2013. Controlled synthesis and luminescent properties of uniform SrMoO₄ hollow microstructures and application as drug carrier, *RSC Adv.* 3, 5945. <https://doi.org/10.1039/c3ra22615h>.
- [12] S. Sikarwar, B.C. Yadav, Opto-electronic humidity sensor: a review, *Sens Actuators A Phys.* 233 (2015) 54–70. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2015.05.007>.
- [13] E. Çiftiyürek, K. Sabolsky, E.M. Sabolsky, Molybdenum and tungsten oxide based gas sensors for high temperature detection of environmentally hazardous sulfur species, *Sens Actuators B Chem.* 237 (2016) 262–274. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.06.071>.
- [14] J. Kubo, W. Ueda, Catalytic behavior of AMoO_x (A=Ba, Sr) in oxidation of 2-propanol, *Mater Res Bull.* 44 (2009) 906–912. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.08.013>.
- [15] S.K. Ray, J. Hur, Surface modifications, perspectives, and challenges of scheelite metal molybdate photocatalysts for removal of organic pollutants in wastewater, *Ceram Int.* 46 (2020) 20608–20622. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.245>.
- [16] E. Hannachi, Y. Slimani, M.I. Sayyed, K.G. Mahmoud, 2023. Scheelite-type BaWO₄ doped with Ho₂O₃ oxide as a promising lead-free shield for gamma rays: Structural, optical properties, and radiation attenuation efficiency, *Mater Sci Semicond Process.* 167, 107802. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107802>.
- [17] F.A. Danevich, I.K. Bailiff, V.V. Kobychiev, H. Kraus, M. Laubenstein, P. Loaiza, V.B. Mikhailik, S.S. Nagorny, A.S. Nikolaiko, S. Nisi, I.M. Solsky, G. Warot, Effect of recrystallisation on the radioactive contamination of CaWO₄ crystal scintillators, *Nucl Instrum Methods Phys Res A.* 631 (2011) 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.11.118>.
- [18] H. Yu, Z. Li, A.J. Lee, J. Li, H. Zhang, J. Wang, H.M. Pask, J.A. Piper, M. Jiang, 2011. A continuous wave SrMoO₄ Raman laser, *Opt Lett.* 36, 579. <https://doi.org/10.1364/OL.36.000579>.
- [19] LAMIN-GEPEMIN - Grupo de Estudos e Pesquisas em Materiais Inorgânicos e Nanoestruturados, <https://lamin.unifesp.br/>, 2023 (acessado 10 Dezembro 2023).
- [20] S.M.V. Paradelas, R.F. Gonçalves, F.V. Motta, R.C. Lima, M.S. Li, E. Longo, A.P.A. Marques, Effects of microwave-assisted hydrothermal treatment and of use of capping reagent on the photophysical properties of SrMoO₄ phosphors, *J Lumin.* 192 (2017) 818–826. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.08.016>.
- [21] A.P.A. Marques, M.T.S. Tanaka, E. Longo, E.R. Leite, I.L.V. Rosa, The role of the Eu³⁺ Concentration on the SrMoO₄:Eu phosphor properties: Synthesis, characterization and photophysical studies, *J Fluoresc.* 21 (2011) 893–899. <https://doi.org/10.1007/s10895-010-0604-6>.
- [22] A.P.A. Marques, E.R. Leite, J.A. Varela, E. Longo, 2008. Effect of variations in annealing temperature and metallic cations on nanostructured molybdate thin films, *Nanoscale Res Lett.* 3, 152. <https://doi.org/10.1007/s11671-008-9129-1>.

- [23] A.P.A. Marques, R. Künzel, N.K. Umisedo, R.M. Latini, E.M. Yoshimura, E. Okuno, Tm³⁺ doped barium molybdate: a potential long-lasting blue phosphor, *J Alloys Compd.* 735 (2018) 707–717. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.225>.
- [24] P.A. Williams, MINERALS | Molybdates, in: R.C. Selley, L.R.M. Cocks, I.R. Plimer (Eds.), *Encyclopedia of Geology*, Elsevier, Amsterdam, 2005, pp. 551–552. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369396-9/00285-9>.
- [25] Y. Zhu, G. Zheng, Z. Dai, L. Zhang, Y. Ma, Photocatalytic and luminescent properties of SrMoO₄ phosphors prepared via hydrothermal method with different stirring speeds, *J Mater Sci Technol.* 33 (2017) 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.11.019>.