



Preparação e caracterização da fase La_2MoO_6

R. A. Rocha, E. N. S. Muccillo

Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos

CCTM – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 , Cidade Universitária,

05508-000, S. Paulo – SP

rarocho@net.ipen.br <mailto:rarocho@net.ipen.br>, *enavarro@net.ipen.br*

RESUMO

Diversas fases podem ser formadas entre os óxidos de La e Mo, de acordo com o diagrama de equilíbrio conhecido. A maior parte dos trabalhos publicados até o momento empregam a técnica convencional de mistura de pós na forma de óxidos para a preparação destas fases. Neste trabalho, foi utilizada a técnica de complexação de cátions para a obtenção da fase La_2MoO_6 que apresenta importantes propriedades catalíticas. O principal objetivo deste trabalho foi utilizar uma técnica de solução para a preparação desta fase, e estudar algumas das principais características do material obtido. As principais técnicas de caracterização utilizadas foram: análises térmicas, difratometria de raios X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier. Os principais resultados obtidos evidenciam a formação da fase desejada e a transformação de fase polimórfica reversível que ocorre à ~ 570 °C.

Palavras-chave: molibdato de lantânio, complexação de cátions, caracterização de materiais.

INTRODUÇÃO

Os compostos de molibdato de lantânio formam uma extensa família de materiais com propriedades físicas interessantes. Estas propriedades dependem das estruturas cristalinas destes óxidos e do estado de oxidação do molibdênio. A fase La_2MoO_6 tem sido estudada para aplicações em catálise. O diagrama de fases do sistema La_2O_3 - MoO_3 foi inicialmente estudado em 1970 ⁽¹⁾ e mostra que somente uma parte do diagrama é totalmente conhecido, sendo que algumas regiões são mostradas com linhas pontilhadas, mostrando que são regiões não totalmente conhecidas. O diagrama é mostrado na figura 1.

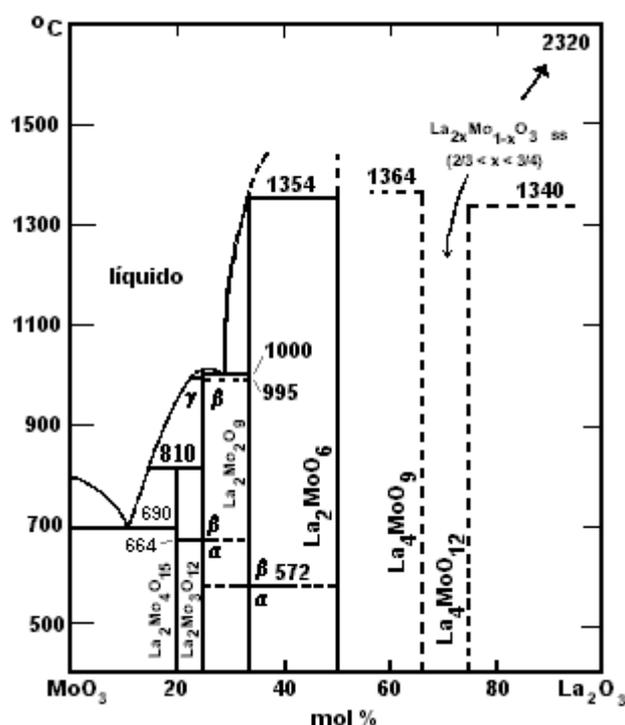


Figura 1. Diagrama de equilíbrio do sistema La_2O_3 - MoO_3 abaixo de 1400 °C.

Na região de estabilidade da fase La_2MoO_6 verifica-se que em 572 °C, é possível que exista uma transição de fase do composto La_2MoO_6 . Esta transição de fase, entretanto, não foi muito estudada.

A maior parte dos estudos realizados nos compostos de molibdato de lantânio utilizaram como técnica de síntese o processo convencional de mistura de pós ^(1,2).

O processamento de cerâmicas através de técnicas em solução apresenta as vantagens de baixa temperatura de síntese e obtenção de materiais de alta pureza e



homogeneidade, usualmente na forma de pós. Todas as técnicas em solução apresentam vantagens e desvantagens devido aos princípios químicos envolvidos em cada uma delas ⁽³⁾.

Técnica de Complexação de Cátions

Uma maneira de se aprisionar os cátions metálicos numa rede polimérica é utilizar soluções precursoras que podem ser convertidas em um material amorfo vítreo quando o solvente é removido ⁽⁴⁾.

O princípio da técnica de formação de gel composto por um complexo metal – quelato é a redução da concentração dos íons metálicos livres (a maioria hidratados na solução) na solução precursora pela formação de complexos solúveis. Dessa maneira, são utilizados agentes oxidantes fortes como o ácido cítrico ⁽⁴⁾. Esta técnica é conhecida desde 1968, quando foi publicada a patente desenvolvida por P. Courty, B. Delmon, C. Marcilly e A. Sugier ⁽⁵⁾, para a síntese de óxidos multicomponentes, utilizados como catalisadores, pigmentos e cerâmicas especiais, utilizando o ácido cítrico (ou ainda os ácidos tartárico ou maleico) como agente complexante.

As vantagens atribuídas à técnica de complexação de cátions são a mistura homogênea dos constituintes, bom controle da estequiometria e a produção de partículas reativas submicrométricas utilizando um processo relativamente rápido ⁽⁶⁾. Esta preserva a homogeneidade da solução aquosa no gel e também no óxido final, com vantagens na produção de óxidos dopados de alta homogeneidade ⁽⁷⁾.

Os principais objetivos deste trabalho são a obtenção da fase La_2MoO_6 através da técnica de complexação de cátions e a caracterização do material obtido.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras obtidas foram sintetizadas pela técnica de complexação de cátions. Os materiais precursores foram La_2O_3 (99%, IPEN), MoO_2 (99,9%, Alfa Aesar), ácido cítrico – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (99,5%, CAAL), ácido nítrico – HNO_3 (65% PA, Merck) e água deionizada.

A resina polimérica foi preparada como mostra o fluxograma da figura 2. À solução de cátions foi adicionado o ácido cítrico, na razão molar metal: ácido cítrico de 1:2. Com o aumento da temperatura da chapa até 200 °C, há o aumento da

temperatura da solução, evaporação do solvente, formação do gel a aproximadamente 75 °C e eliminação dos vapores de NO_x de cor laranja. Com um aquecimento subsequente, há a transformação do gel polimérico em resina. A resina obtida no final da síntese é amarela. A resina foi mantida em estufa a 45 °C para análises térmica diferencial e termogravimétrica (DTA/TG) realizadas simultaneamente (Netzsch, STA 409), e espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), Nicolet Magna IR 560.

A resina polimérica foi calcinada em diferentes temperaturas (200 °C / 1 h, 500 °C e 600 °C / 3 h) e analisada por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro Bruker-AXS, D8 Advance e FT-IR.

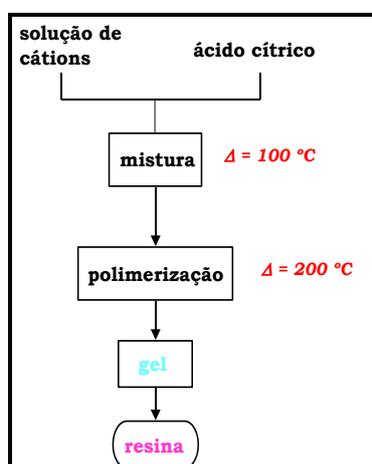


Figura 2. Fluxograma do processo de síntese pela técnica de complexação de cátions. As temperaturas indicam a temperatura de aquecimento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 3 mostra as curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica da resina polimérica seca em estufa, obtidas, simultaneamente, até 700 °C, com razão de aquecimento de 5 °C / min, razão de resfriamento de 8 °C / min e utilizando α -alumina como referência.

É possível observar na curva de análise termogravimétrica, que a perda de massa total é de 58,7%, mas observa-se que, com o aumento da temperatura, provavelmente ainda haveria uma perda de massa adicional. A curva de análise

térmica diferencial mostra picos em temperaturas acima de 550 °C, tanto no resfriamento quanto no aquecimento. Este resultado foi obtido em diversas amostras analisadas, preparadas sob as mesmas condições. Estes picos apresentam uma histerese térmica típica de uma transição de fase de primeira ordem. Esses eventos térmicos devem estar relacionados com a transformação de fase que é observada no diagrama de equilíbrio, uma vez que ocorrem em temperaturas similares. Não há registro na literatura científica de estudos dessa transição utilizando as análises térmicas.

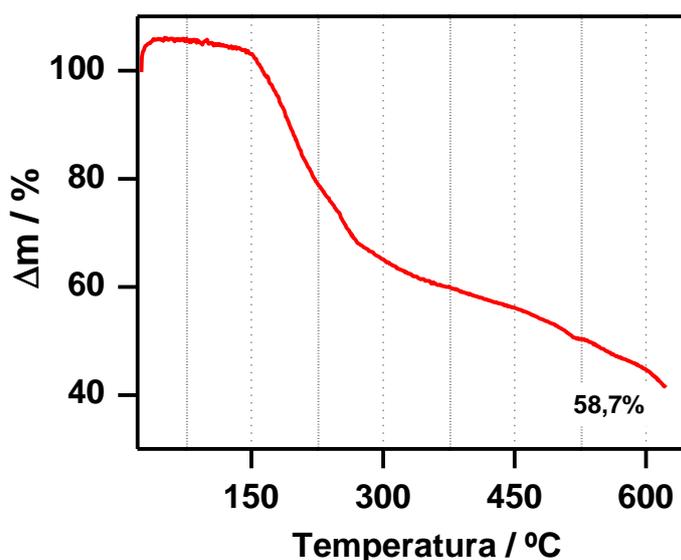
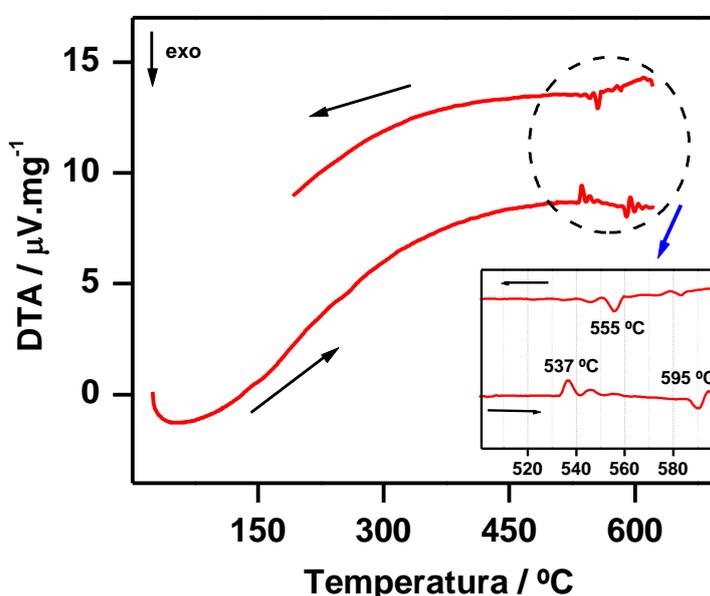


Figura 3. Curvas de análise térmica diferencial (acima) e termogravimétrica (abaixo) da resina de La_2MoO_6 .

A figura 4 mostra os espectros de absorção de radiação na região do infravermelho, utilizando o acessório de transmissão, das amostras resina seca (em estufa a 45 °C), após a polimerização e calcinadas a 200 °C / 1 h, 500 °C e 600 °C / 3 h. A identificação das bandas foi realizada com base em dados da literatura ^(8,9). As bandas acima de 2500 cm^{-1} estão relacionadas com as ligações C-C, CH_2 e O-H, enquanto que na região de 1640 a 1400 cm^{-1} são observadas as bandas relativas às ligações C=O e COO^- .

É possível observar que a temperatura de 200 °C não é suficiente para promover a quebra das ligações presentes na resina (região entre 1730 – 500 cm^{-1}), mas ocorre um pequeno deslocamento da posição das bandas, o que pode estar relacionado com uma alteração da ordem cristalina no material.

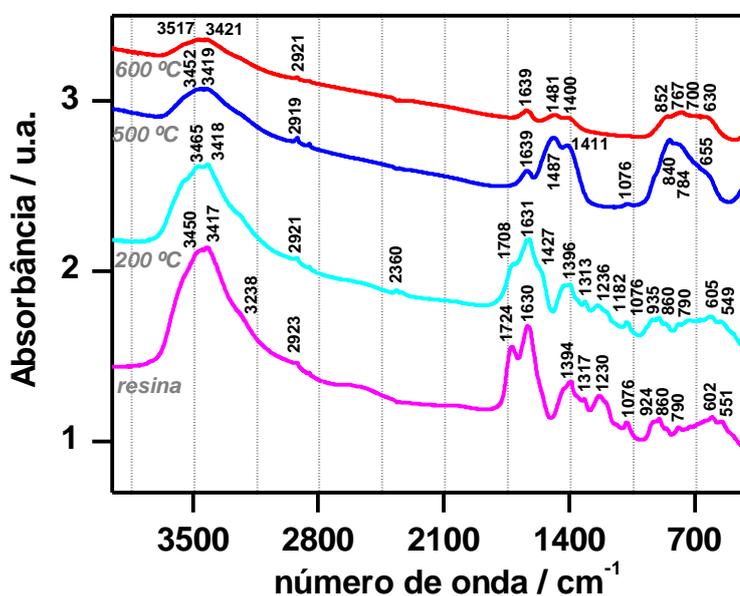


Figura 4. Espectros de absorção de radiação infravermelha das amostras resina após a polimerização e amostras tratadas termicamente a 200 °C, 500 °C e 600 °C.

Com o aumento da temperatura de calcinação, observa-se a redução do número de bandas nos espectros, relacionada com a eliminação de material

carbonáceo presente na resina. Mas, como a eliminação não é total, ainda são observadas as ligações mais intensas (entre $1640 - 1400 \text{ cm}^{-1}$, região das ligações $\text{C}=\text{O}$ e COO^-). Este resultado mostra que para a eliminação total de carbono é necessária uma temperatura de calcinação mais elevada que aquelas utilizadas neste trabalho.

Os difratogramas de raios X, apresentados na figura 5 foram obtidos utilizando a radiação $\text{K}\alpha$ do cobre. É possível verificar que a amostra calcinada a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ é amorfa, como esperado, e que a amostra calcinada a $500 \text{ }^\circ\text{C} / 3 \text{ h}$ apresenta picos de difração relacionados com as fases La_2MoO_6 e La_4MoO_9 (ICDD – 24-0550 e 23-1144, respectivamente). Observa-se ainda que a amostra calcinada a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ também apresenta picos de difração referente às fases La_2MoO_6 e La_4MoO_9 . Este resultado mostra que deve ter ocorrido perda de Mo durante a calcinação da resina.

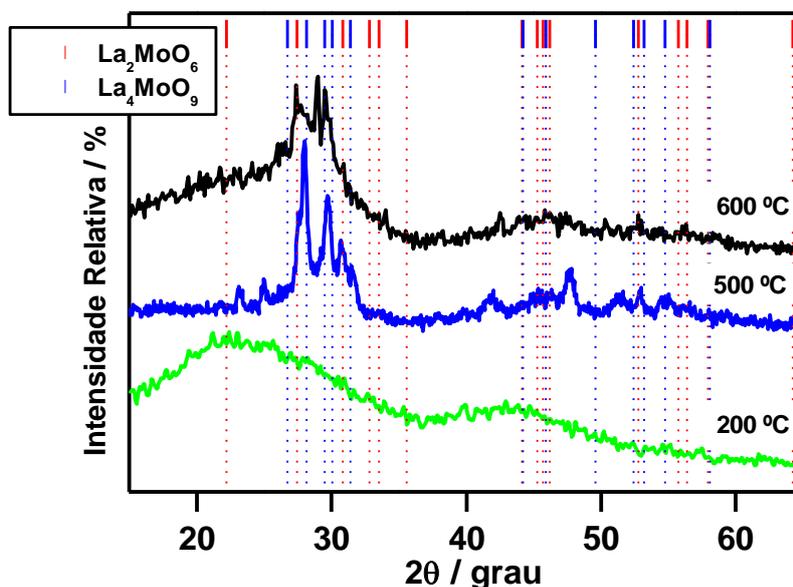


Figura 5. Difratogramas de raios X das amostras calcinadas a $200 \text{ }^\circ\text{C} / 1 \text{ h}$, $500 \text{ }^\circ\text{C} / 3 \text{ h}$ e $600 \text{ }^\circ\text{C} / 3 \text{ h}$.

Outro aspecto importante nesses difratogramas é que nem todos os picos de difração indexados foram detectados. Isto mostra que mesmo para a temperatura de calcinação de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ o material ainda não está totalmente cristalino.



CONCLUSÕES

Foi detectada a transição de fase $\alpha \leftrightarrow \beta$ no La_2MoO_6 por análise térmica diferencial. A transição ocorre na região de temperatura entre 530-580 °C e apresenta histerese térmica.

Os resultados de FT-IR e de difração de raios X mostram que são necessárias altas temperaturas (acima de 600 °C) de calcinação para a obtenção de material totalmente cristalino e sem a presença de resíduos de carbono.

A técnica de complexação de cátions é uma técnica simples e eficiente na obtenção de óxidos multicomponentes. As condições de tratamento térmico devem ser estudadas para a obtenção de pós finos e com fase única desejada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) J. P. Fournier, J. Fournier, R. Kohlmuller, Bull. Soc. Chim. Fr. **12** (1970) 4278
- (2) F. Goutenoire, O. Isnard, R. Retoux, P. Lacorre, Chem. Mater. **12** (2000) 2575
- (3) M. Kakihana, M. Yoshimura, Bull. Chem. Soc. Jpn **72** (1999) 1427-1443.
- (4) M. Kakihana, Journal of Sol Gel Science and Technology **6** (1996) 7-55.
- (5) P. Courty, B. Delmon, C. Marcilly, A. Sugier, FR Patent nº 1.604.707, 1968
- (6) C.-T. Chu, B.Dunn, *Journal of American Ceramic Society*, **70** [12] (1987) C-375 – C-377.
- (7) M. S. G. Baythoun, F. R. Sale, *Journal of Materials Science*, **17** (1982) 2757-2769.



(8) H. A. Szymanski, N. L. Alpert, W. E. Keiser, *IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, Plenum Press, NY, 1970.

(9) L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen & Co. Ltda, London, 1954.

Synthesis and characterization of La₂MoO₆

ABSTRACT

The phase diagram of La₂O₃-MoO₃ shows that these oxides can form several compounds. These compounds have been prepared by the conventional solid state synthesis technique. In this work, the phase La₂MoO₆, that has important catalyst properties, was prepared by the cation complexation technique. The main purposes of this work were to use a solution technique to obtain the La₂MoO₆ phase, and to study the phase transition between the α and β polymorphs by thermal analyses. The main characterization techniques used were thermal analyses, X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy. The main results show the formation of the La₂MoO₆ phase by this technique of synthesis, and the reversible phase transformation that occurs at ~570 °C.

Keywords: lanthanum molybdate, cation complexation, materials characterization