



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



**SÍNTESE E ESTABILIDADE TÉRMICA DO ÓXIDO,
 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, OBTIDO PELO MÉTODO DE
COPRECIPITAÇÃO**

Antônio Lopes Pinheiro Neto

MANAUS – AM
2023

Antônio Lopes Pinheiro Neto

**SÍNTESE E ESTABILIDADE TÉRMICA DO ÓXIDO, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$,
OBTIDO PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO**

Dissertação de Mestrado submetida ao
Programa de Pós-Graduação em Física
da Universidade Federal do Amazonas
como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em Física.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Içamira Costa Nogueira

MANAUS-AM
2023

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

P654s Pinheiro Neto, Antônio Lopes
Síntese e estabilidade térmica do óxido, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, obtido pelo
método de coprecipitação / Antônio Lopes Pinheiro Neto . 2023
58 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Içamira Costa Nogueira
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do
Amazonas.

1. Molibdato de alumínio. 2. Monoclínico. 3. Estabilidade térmica.
4. Sublimação. I. Nogueira, Içamira Costa. II. Universidade Federal
do Amazonas III. Título

Dedico este trabalho aos meus amados pais,
familiares e amigos que sempre me incentivaram a
nunca desistir dos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, gostaria de agradecer aos meus amados pais e irmão que sempre estiveram me incentivando a realizar cada sonho que almejo.

À Professora Dr^a Içamira Costa Nogueira, pela inestimável orientação, desde a época da graduação até os atuais dias, por todo apoio e empenho demonstrado durante a realização deste trabalho, que se tornou uma segunda mãe e grande amiga para toda a vida.

Ao Professor Dr Fidel Guerrero Zayas, por seus incontáveis ensinamentos que me ajudou tanto com suas experiências profissionais em prol deste trabalho, que se tornou um segundo pai e grande amigo para toda a vida.

A todos os meus amados amigos, em especial, a Cíndel, Victoria, Nulliany, Mateus, André, Vinícius e Pâmela, por sempre me ajudarem e incentivarem desde sempre, que tornaram essa difícil caminhada mais leve e prazerosa.

Aos laboratórios de pesquisa que realizaram as análises deste trabalho, sem vocês a construção desta pesquisa não teria sido concretizada.

A CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

A família $A_2(MO_4)_3$ de compostos inorgânicos, possui uma grande diversidade de aplicações no campo da microeletrônica, óptica, fotoeletroquímica e fotocatalise. Devido ao grande interesse nesses materiais, estudos vêm sendo direcionados buscando entender as propriedades que dão origem a essa gama de aplicabilidade. Grande parte da performance desses materiais é devido às suas configurações estruturais, controlada por meio da síntese. No presente trabalho, o $Al_2(MoO_4)_3$ foi sintetizado com sucesso pelo método de coprecipitação em meio aquoso seguido de tratamento térmico. Um estudo da evolução estrutural e estabilidade térmica foi realizado por meio das técnicas de Termogravimetria, Calorimetria Exploratória Diferencial e Difração de Raios-X. Com base nas análises térmicas foi possível definir as temperaturas de tratamentos térmicos para o estudo da evolução cristalina do precipitado amorfo. A 570 °C/1h foi possível obter $Al_2(MoO_4)_3$ com sistema cristalino monoclinico e grupo espacial P121/a1. Para um estudo estrutural mais detalhado foi realizado refinamento pelo Método de Rietveld. Por meio do refinamento foi possível definir com precisão o sistema cristalino e determinar parâmetros de rede e volume da célula unitária, destacando uma leve contração na rede com o aumento da temperatura de tratamento térmico. A célula unitária do $Al_2(MoO_4)_3$ foi modelada a partir das coordenadas atômicas, distâncias e ângulos atômicos, também obtidos por cálculo de Rietveld. Foi observado diferentes níveis de distorções nos poliedros octaédricos AlO_6 e/ou poliedros tetraédricos MoO_4 . Através do método de Scherrer, o tamanho médio do cristalito apresentou-se um aumento de 63 para 73 nm com o aumento de temperatura de 700 para 770 °C. Por fim, foi realizado o estudo de estabilidade térmica do $Al_2(MoO_4)_3$ em que se revelou a existência de uma sublimação incongruente a 1000 °C, dando origem a diferentes fases intermediárias do Al_2O_3 . Não foi observado a presença de nenhuma fase referente ao molibdênio, levando à hipótese que houve uma sublimação do óxido de molibdênio. Esta reação não é prevista pelo diagrama de fase Al_2O_3 - MoO_3 e ainda não foi reportado na literatura.

Palavras-chave: Molibdato de alumínio; Monoclinico; Estabilidade térmica; Sublimação.

ABSTRACT

The family of inorganic compounds $A_2(MO_4)_3$ exhibits a diverse range of applications in the fields of microelectronics, optics, photoelectrochemistry, and photocatalysis. Due to the significant interest in these materials, studies have been directed towards understanding the properties that give rise to their applicability. Much of the performance of these materials is due to their structural configurations, controlled through synthesis. In this work, $Al_2(MoO_4)_3$ was successfully synthesized via aqueous co-precipitation followed by thermal treatment. An investigation of the structural evolution and thermal stability was carried out using thermogravimetry, differential scanning calorimetry, and X-ray diffraction techniques. Based on the thermal analyses, the thermal treatment temperatures were defined to study the crystalline evolution of the amorphous precipitate. At 570 °C/1h, $Al_2(MoO_4)_3$ with a monoclinic crystal system and P121/a1 space group was obtained. For a more detailed structural study, Rietveld refinement was performed. Through refinement, the crystal system was precisely defined, and lattice parameters and unit cell volume were determined, highlighting a slight contraction in the lattice with increasing thermal treatment temperature. The unit cell of $Al_2(MoO_4)_3$ was modeled based on atomic coordinates, distances, and atomic angles, also obtained through Rietveld calculation. Different levels of distortions were observed in the AlO_6 octahedral and/or MoO_4 tetrahedral polyhedra. The average crystal size was observed to increase from 63 to 73 nm with increasing temperature from 700 to 770 °C, as determined using the Scherrer method. Finally, the thermal stability of $Al_2(MoO_4)_3$ was studied, revealing the existence of incongruent sublimation at 1000 °C, giving rise to different intermediate phases of Al_2O_3 . No molybdenum phase was observed, leading to the hypothesis that molybdenum oxide sublimation had occurred. This reaction is not predicted by the Al_2O_3 - MoO_3 phase diagram and has not yet been reported in the literature.

Keywords: Aluminum molybdate; Monoclinic; Thermal stability; Sublimation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura monoclinica do $Gd_2(MoO_4)_3$. Laranja: hexaedro GdO_8 , verde: tetraedro MoO_4 e vermelho: O.....	8
Figura 2: Estrutura ortorrômbica do $Y_2(WO_4)_3$. Azul: octaedro YO_6 , verde: tetraedro WO_4 e cinza: oxigênio.....	8
Figura 3: Célula unitária da fase α - $Al_2(MoO_4)_3$	12
Figura 4: Célula unitária da fase β - $Al_2(MoO_4)_3$	13
Figura 5: Estrutura cristalinas das fases (a) γ [50], (b) η [51], (c) κ [52], (d) δ [46], (e) θ [53] e (f) α [54].....	15
Figura 6: Transformação térmicas da fase alumina.....	16
Figura 7: Representação esquemática do método de coprecipitação para a obter o $Al_2(MoO_4)_3$	18
Figura 8: Curva de TG e DSC do precipitado.	22
Figura 9: Difratoograma do precipitado após a síntese.	24
Figura 10: Difratoogramas do precipitado tratado termicamente a 450, 570, 700, 770 e 1000 °C/1h.....	25
Figura 11: Difratoograma ampliado entre 15 e 30° do precipitado tratado termicamente a 570 °C/1h indexado à fase α e β do $Al_2(MoO_4)_3$	26
Figura 12: Difratoogramas ampliados entre 15 e 30° do precipitado tratado termicamente a (a) 700 °C/1h e (b) 770 °C/1h indexados à fase α e β do $Al_2(MoO_4)_3$	26
Figura 13: Identificação de fase do precipitado tratado termicamente a 1000°C/1h.	27
Figura 14: Refinamento pelo Método de Rietveld do $Al_2(MoO_4)_3$ tratado termicamente a 570 °C/1h para fase (a) α e (b) β	28
Figura 15: Refinamento pelo Método de Rietveld do $Al_2(MoO_4)_3$ tratado termicamente a 700 °C/1h para fase (a) α e (b) β e a 770 °C/1h para fase (c) α e (d) β	29
Figura 16: Ampliação do refinamento pelo Método de Rietveld do $Al_2(MoO_4)_3$ tratado termicamente a 700 °C/1h para fase (a) α e (b) e a 770 °C/1h para fase (c) α e (d) β entre 15 e 30°.....	30
Figura 17: Célula unitária do $Al_2(MoO_4)_3$ tratado termicamente a 700 °C/1h.....	36
Figura 18: Célula unitária do $Al_2(MoO_4)_3$ tratado termicamente a 770 °C/1h.....	36

Figura 19: Curva TG/DSC do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ tratado termicamente a 570 °C/1h e no gráfico inserido o TG/DTG.....	38
Figura 20: Curva TG/DSC do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ tratado termicamente a 770°C/1h e no gráfico inserido o TG/DTG.....	38
Figura 21: Identificação de fase do precipitado tratado termicamente a 570 °C/1h retratado a 1000 °C/3h.....	39
Figura 22: Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$.	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Informações sobre as fases α e β do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.....	12
Tabela 2: Métodos de síntese utilizados para obtenção do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.	14
Tabela 3: Fases cristalográficas e sistemas cristalinos das aluminas.	15
Tabela 4: Reagentes utilizados na obtenção dos pós de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.	17
Tabela 5: Equipamentos utilizados na obtenção dos pós de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.	17
Tabela 6: Perda de massa do precipitado de 10 minutos após a síntese.	23
Tabela 7: Parâmetros rede, volume da célula unitária e os índices de qualidade do refinamento pelo MR do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ tratado termicamente a 570, 700 e 770 °C/1h para estrutura monoclinica.	30
Tabela 8: Coordenadas atômicas do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ tratado termicamente a 700 e 770 °C/1h para estrutura monoclinica.	31
Tabela 9: Distâncias atômicas do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ tratado termicamente a 700 e 770 °C/1h para estrutura monoclinica.	32
Tabela 10: Ângulos atômicos do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ tratado termicamente a 700 e 770 °C/1h para estrutura monoclinica.	34
Tabela 11: Dados da determinação do tamanho médio do cristalito através da metodologia de Scherrer do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ tratado termicamente a 700 e 770 °C/1h para estrutura monoclinica.	37

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

α, β e γ	Ângulos da célula unitária
θ	Ângulo
$\sim$	Aproximado
$^{\circ}$	Graus
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	Graus Celsius por minuto
μm	Micrometro
%	Porcentagem
$\text{\AA}$	Angstrom
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Molibdato de amônia tetrahidratado
Al	Alumínio
Al_2O_3	Trióxido de dialumínio
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de alumínio nonahidratado
$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$	Molibdato de alumínio
$\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$	Tungstato de alumínio
Bdec	Base de estruturas cristalina
Bi_2O_3	Óxido de bismuto (III)
CET	Coefficiente de Expansão Térmica
$\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$	Molibdato de cromo
CIF	Crystallographic Information File
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DRX	Difração de Raios-X
Er	Érbio

Eu₂(MoO₄)₃	Molibdato de európio
FL	Fotoluminescência
Fe₂(MoO₄)₃	Molibdato de ferro
FWHM	Largura à meia altura
Gd	Gadolínio
Gd₂(MoO₄)₃	Molibdato de gadolínio
GSAS-II	<i>General Structure Analysis Software II</i>
Hf(MoO₄)₂	Molibdato de háfnio
h	Hora
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
K₂MoO₄	Molibdato de potássio
K₅ScHf(MoO₄)₆	Molibdato triplo
kHz	Kilohertz
La_{2-x}Er_x(MoO₄)₃	Molibdato de lantânio e érbio
LED	Diodos emissores de luz
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
Mo	Molibdênio
MoO₃	Trióxido de molibdênio
MR	Método de Rietveld
Na⁺	Íon sódio
Nº	Número
NO₃⁻	Ânion nitrato
nm	Nanômetro
O	Oxigênio

PVA	Acetato de polivinila
ppm	Parte por milhão
Ref	Referência
Sc	Escândio
Sc₂(MoO₄)₃	Molibdato de escândio
Sc₂(WO₄)₃	Tungstato de escândio
Sm₂(WO₄)₃	Tungstato de samário
S/cm	Siemens por centímetro
TG	Termogravimetria
V	Volume
VESTA	<i>Visualization for Electronic and Structural Analysis</i>
W	Tungstênio
Y	Ítrio
Y_{calc}	Intensidade calculada
Y_{obs}	Intensidade observada
Y₂(MoO₄)₃	Molibdato de ítrio
Y₂(WO₄)₃	Tungstato de ítrio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	4
2 OBJETIVOS	6
2.1 Geral	6
2.2 Específicos	6
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 Propriedades e aplicabilidade da família $A_2(MO_4)_3$	7
3.2 Sínteses de tungstatos e molibdatos da família $A_2(MO_4)_3$	10
3.3 Molibdato de alumínio – $Al_2(MoO_4)_3$	11
3.4 Óxido de alumínio – Al_2O_3	14
4 MATERIAIS E MÉTODOS	17
4.1 Reagentes e equipamentos utilizados na síntese	17
4.2 Síntese do $Al_2(MoO_4)_3$	17
4.3 Caracterização dos cristais de $Al_2(MoO_4)_3$	19
4.3.1 Análise térmica	19
4.3.2 Difração de Raios-X (DRX)	19
4.3.3 Refinamento pelo Método de Rietveld (MR)	19
4.3.4 Determinação do tamanho médio de cristalito	21
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
5.1 Análises térmicas por Termogravimetria e Calorimetria exploratória diferencial	22
5.2 Estudo estrutural do precipitado por Difração de Raios-X	23
5.3 Investigação estrutural do $Al_2(MoO_4)_3$ através do refinamento pelo Método de Rietveld	27
5.4 Cálculo do tamanho médio do cristalito do $Al_2(MoO_4)_3$	37
5.5 Estudo da estabilidade térmica do $Al_2(MoO_4)_3$	37
6 CONCLUSÃO	41
7 TRABALHOS FUTUROS	42
8 REFERÊNCIAS	43

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, alguns materiais da família $A_2(MO_4)_3$ (A = cátion trivalente; $M = W^{+6}, Mo^{+6}$), como, por exemplo, $Sc_2(WO_4)_3$ [1], $Fe_2(MoO_4)_3$ [2], $Y_2(WO_4)_3$ [3], $Al_2(MoO_4)_3$ [4] e entre outros, tem despertado grande interesse científico e tecnológico devido à possibilidade de desenvolver componentes para instrumentos óticos de precisão, ligas metálicas com expansão térmica controlada, dispositivos para placas de circuito impresso [5], também são utilizados no campo de compósitos [6,7], microeletrônica, comunicações fotoelétricas, aeroespacial [8] e fotocatalise para degradação de compostos orgânicos [9,10]. Além disso, são excelentes candidatos no uso de lasers de estado sólido, display de painel, diodos emissores de luz e LEDs [11,12].

Devido a estas variedades de aplicações, a procura por métodos de síntese com uso de baixas temperaturas, que possibilitem a formação destes materiais com a estequiometria desejada, sem fases secundárias, partículas com tamanhos nanométricos e morfologias controladas, possibilitando um controle sobre suas propriedades físicas e químicas tem sido de fundamental importância no processo de síntese de materiais, tais como, os métodos químicos.

A família $A_2(MO_4)_3$ possui uma grande diversidade em materiais devido a sua grande flexibilidade estrutural, existindo na literatura pesquisas relacionadas ao estudo estrutural, a transição de fase que alguns adquirem durante a variação de temperatura e/ou pressão, e suas propriedades elétricas e ópticas. Entretanto, alguns materiais da família $A_2(MO_4)_3$ não são bem explorados com frequência na literatura, em específico o molibdato de alumínio, $Al_2(MoO_4)_3$, que apresenta estrutura cristalina monoclinica [4, 13] ou ortorrômbica [14, 15], sendo caracterizado um material polimorfo.

Atualmente é necessário haver um extremo cuidado referente a base de informações que seja confiável sobre a estrutura dos materiais, como o caso do $Al_2(MoO_4)_3$. São bastante escassos os resultados referentes às suas propriedades estruturais e eletrônicas. Desse modo, pode-se esperar que este material apresente propriedades físicas e químicas que produzam aplicações que sejam semelhantes à de materiais da família que ele está introduzido.

Pesquisas relacionadas a materiais à base de molibdênio (Mo) são favoráveis a possuir um alto desempenho para dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica, por exemplo, supercapacitor e baterias como o $Fe_2(MoO_4)_3$ [16] e

$\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ [17], respectivamente. Recentemente um novo molibdato triplo, $\text{K}_5\text{ScHf}(\text{MoO}_4)_6$ [18], foi explorado a partir do sistema $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--Sc}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$, apresentando uma alta condutividade iônica.

Devido à grande variedade de aplicações da família de óxidos $\text{A}_2(\text{MO}_4)_3$, às poucas e recentes pesquisas em específico ao $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, um estudo estrutural mais aprofundado faz-se necessário, devido às possibilidades de novas propriedades que este material possa apresentar.

Assim, esta pesquisa, está centrada na síntese de molibdato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, pelo método de coprecipitação e na sua otimização para obtenção de um sistema monofásico, favorecendo a formação e cristalização de óxidos cerâmicos em condições de baixa temperatura e elevado grau de homogeneidade química. Também no estudo da evolução estrutural e na da estabilidade térmica dos cristais de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Sintetizar cristais de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ pelo método de coprecipitação e estudar suas propriedades estruturais e estabilidade térmica.

2.2 Específicos

- Sintetizar as partículas de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ através do método de coprecipitação e tratamentos térmicos para obtenção de um sistema monofásico;
- Avaliar o estudo da evolução térmica do precipitado obtido por meio das análises de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- Estudar a evolução estrutural do molibdato de alumínio através de Difração de Raios-X (DRX) e Refinamento pelo Método de Rietveld (MR);
- Analisar o tamanho médio do cristalito por intermédio do Método de Scherrer;
- Investigar a estabilidade térmica dos cristais de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Propriedades e aplicabilidade da família $A_2(MO_4)_3$

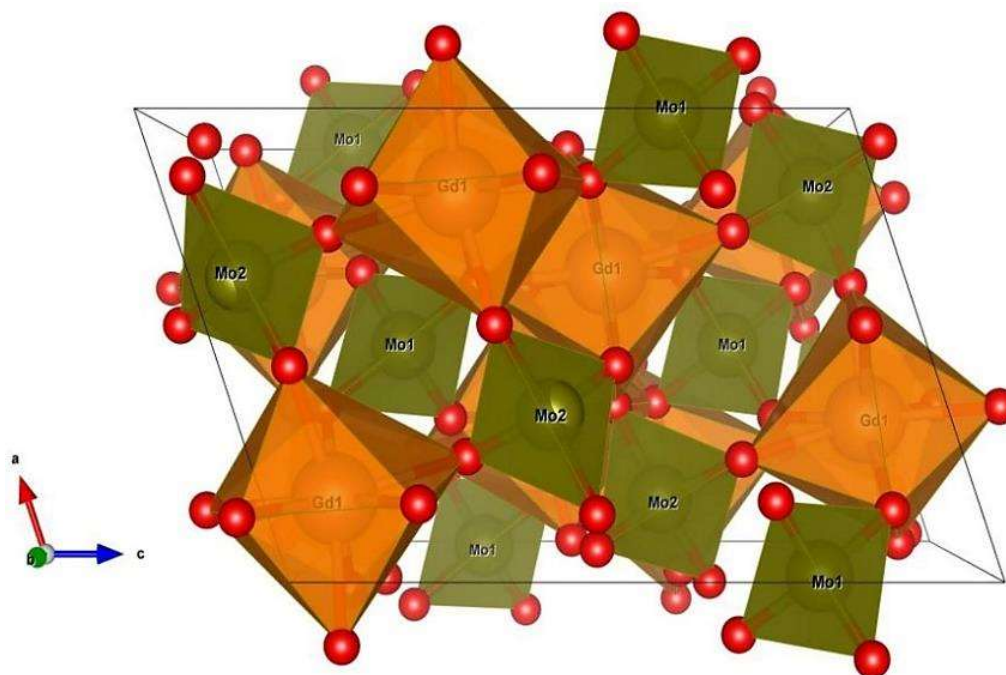
Na família das cerâmicas $A_2(MO_4)_3$, A é um metal de transição ou lantanídeo, como Y^{3+} , Er^{3+} , Sc^{3+} , Gd^{3+} , Al^{3+} e entre outros, enquanto M é um cátion hexavalente, como W^{6+} ou Mo^{6+} . O elemento A, pode também ser substituído por uma mistura de cátions tetravalentes e bivalentes, ou por um cátion tetravalente com substituição parcial do elemento M por cátions quíntavalentes [19].

Os compostos dessa família podem exibir, em geral, estrutura monoclinica com grupo espacial P21/a e estrutura ortorrômbica com grupo Pnca [20]. Estudos realizados constam que a temperatura da transição de fase depende da eletronegatividade do cátion A. Com isto, os molibdatos $A_2(MoO_4)_3$ geralmente possuem a temperatura de transição mais alta do que os tungstatos $A_2(WO_4)_3$ [21], pois o Mo^{6+} é mais eletronegativo que o W^{6+} .

As primeiras cerâmicas do grupo $A_2(MO_4)_3$ a serem reportadas foram, o molibdato de escândio, $Sc_2(MoO_4)_3$, possuindo estrutura ortorrômbica de grupo espacial Pnca e o molibdato de ferro, $Fe_2(MoO_4)_3$, apresentando uma estrutura monoclinica, de grupo espacial P21/a como fases mais estáveis. Estudos relataram que o tungstato de alumínio, $Al_2(WO_4)_3$, é isomorfo com o $Sc_2(MoO_4)_3$, enquanto o molibdato de cromo, $Cr_2(MoO_4)_3$, e o molibdato de alumínio, $Al_2(MoO_4)_3$, são isoestruturais com o $Fe_2(MoO_4)_3$ [22].

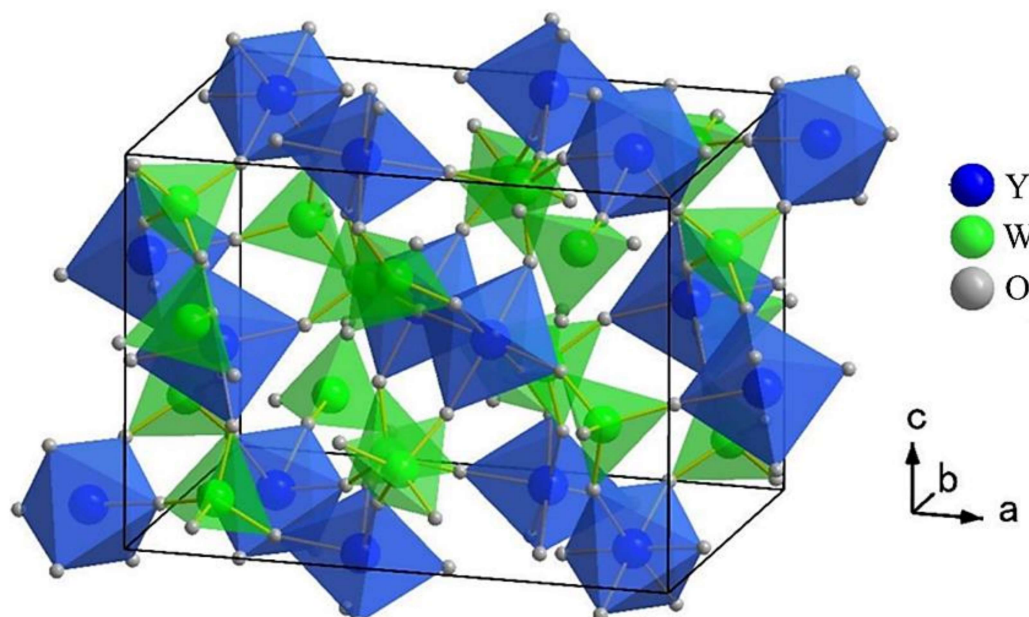
Nesta família, os íons de metais de transição ou lantanídeos (A^{3+}), estão coordenados a oito íons de oxigênio formando poliedros hexaedros AO_8 [10] ou podem estar coordenados a seis íons de oxigênio formando poliedros octaedros AO_6 [23]. A razão de raio dos íons A^{3+} e O^{2-} define a coordenação. Já os íons M^{6+} formam poliedros tetraedros MO_4 , que estão conectados ao A^{3+} através do O, compartilhando os seus vértices com os hexaedros AO_8 ou octaedros AO_6 . A estrutura monoclinica possui seis diferentes sítios M^{6+} , enquanto a fase ortorrômbica tem dois diferentes sítios M^{6+} . Essas duas estruturas são ilustradas nas Figuras 1 e 2, respectivamente, para a fase monoclinica do $Gd_2(MoO_4)_3$ e a fase ortorrômbica do $Y_2(WO_4)_3$.

Figura 1: Estrutura monoclinica do $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$. Laranja: hexaedro GdO_8 , verde: tetraedro MoO_4 e vermelho: O.



Fonte: Shruthi e colaboradores [12].

Figura 2: Estrutura ortorrômbica do $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$. Azul: octaedro YO_6 , verde: tetraedro WO_4 e cinza: oxigênio.



Fonte: Liu e colaboradores [8].

Os materiais dessa família possuem um vasto estudo referente ao coeficiente de expansão térmica (CET), que dependendo de qual for o cátion A, o valor do CET poderá variar entre positivo e negativo, como, por exemplo o $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ com $\alpha_1 = 2,32 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [24], $\text{Yb}_2(\text{WO}_4)_3$ com $\alpha_1 = -6,38 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [25] e entre outros. O grande interesse científico deste estudo, para as cerâmicas dessa família está relacionado as aplicações que

podem apresentar, como, por exemplo dissipadores de calor, componentes odontológicos [5], componentes de motores térmicos [26] e entre outros.

O estudo de propriedades elétricas para os materiais $A_2(MO_4)_3$ pode ser destacado pelo trabalho de Khaliullin e colaboradores [23] em que o caso do $Y_2(WO_4)_3$ apresentou uma condutividade elétrica de $2,51 \times 10^{-4}$ S/cm a 900°C , que pode ser comparada com outros tungstatos da mesma família estando de acordo com o esperado. Em um estudo do óxido $Al_2(MoO_4)_3$ dopado com 4% de Bi_2O_3 , apresentou boas propriedades dielétricas [27].

Recentemente foi realizado um estudo referente à propriedade ferroelétrica do composto $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$ variando a concentração dos íons de Er^{3+} ($x = 0,75; 1; 1,25$). Gil-de-Cos e colaboradores [28] realizaram uma comparação no ciclo de histerese desta propriedade para as três concentrações e observaram um aumento das polarizações à medida que aumentava a concentração de Er. Deste modo, para $x = 1,25$ o material apresentou excelentes propriedades ferroelétricas.

As nanopartículas do $Sm_2(WO_4)_3$ produzidas por Nasab e colaboradores [29], apresentaram boa estabilidade no teste de Voltametria Cíclica Contínua, sugerindo que este material possui propriedade de um supercapacitor.

Alguns estudos das propriedades ópticas dessa família já se encontram na literatura, relata-se que parte desses materiais possuem a transparência óptica muito alta em comprimentos de onda de 350 à 450 nm, como o caso do $Gd_2(MoO_4)_3$ que apresentou, aproximadamente, 100% de transparência [20].

A propriedade luminescente dos filmes de $Eu_2(MoO_4)_3$ dopado com íons de Ga^{3+} foi estudada por Yin e colaboradores [30], o qual apresentou uma alta intensidade luminescente e posteriormente observaram que esta intensidade diminuía quando a concentração de Ga^{3+} excedia a 0,65 mol. Batista e colaboradores [31] obtiveram uma intensa emissão de fotoluminescente para o $Al_2(WO_4)_3$, o qual atribuíram esse comportamento aos efeitos de ordem–desordem estrutural e eletrônica de agrupamentos tetraédricos $[WO_4]$.

Esta família de materiais também tem se destacado no campo da fotocatalise. Recentemente, Kumaresan e colaboradores [32] investigaram a eficiência do óxido de $Sm_2(WO_4)_3$ na degradação de dois fármacos sob luz visível. Eles observaram um a eficácia de 83,6% e 81,4% em 80 minutos, para ofloxacina e ibuprofeno, respectivamente.

Em outra pesquisa realizado por Mirsadeghi e colaboradores [10] foi relatado que através do $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, o corante alaranja de metila, e os fármacos, mesilato de imatinibe e imipenem, apresentaram uma degradação sob luz ultravioleta (UV) de aproximadamente 90% em 83 minutos, 56% em 25 minutos e 75% em 20 minutos, respectivamente.

Estes estudos referentes a família dos óxidos $\text{A}_2(\text{MO}_4)_3$ que apresentam estão relacionadas às suas propriedades estruturais, forma e distribuição médias de suas partículas e suas propriedades eletrônicas que são determinas a partir da metodologia de obtenção destes materiais.

3.2 Sínteses de tungstatos e molibdatos da família $\text{A}_2(\text{MO}_4)_3$

Alguns métodos de síntese física e/ou química são bastante utilizados na produção de molibdatos e tungstatos da família $\text{A}_2(\text{MO}_4)_3$, como por exemplo, reação por estado sólido [12, 27, 33], hidrotermal [14, 16, 32], sol-gel [34], sonoquímico [29] e coprecipitação [2, 3].

A reação por estado sólido é uma das técnicas de preparação de materiais mais antigas, por ser de baixo custo, ter facilidade na fabricação e obtenção de pós em abundância. Esta metodologia consiste na reação entre óxidos ou carbonatos, seguido de uma moagem mecânica e elevados tratamentos térmicos. Com isso, ocorre a formação de fases indesejadas, baixa homogeneidade e a presença de contaminação devido ao processo de moagem. O molibdato de gadolínio, $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, foi obtido por este método à 700 °C/4h, possuindo estrutura cristalina monoclinica, grupo espacial C2/c e apresentando partículas com forma esféricas variando de 0,6 a 2 μm [12].

A síntese hidrotérmica resulta no tratamento térmico sob alta pressão envolvendo soluções aquosas ou suspensões dos reagentes. As características do método são: baixo custo, baixa temperatura de obtenção, bom controle da estequiometria e do tamanho de partícula, alta pressão e pH controlado, boa homogeneidade. Este método foi utilizado por Cuixia Cheng e Guosong Lai [16] obtendo o $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ a 500 °C/6h com partículas de aproximadamente 100 nm.

A síntese sol-gel é utilizada para obter óxidos inorgânicos que consiste na reação de hidrólise e polimerização de precursores em meio aquoso. Essa rota possui baixa temperatura na obtenção de óxidos, possuindo um bom controle estrutural do gel, alta homogeneidade, permitindo a produção de fibras, filmes e compósitos pelo uso de técnicas como fiação, injeção, impregnação, moldagem, etc. Ari e colaborades [34]

utilizaram esta metodologia assistida por acetato de polivinila (PVA) na obtenção do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ possuindo sistema monofásico apresentando partículas pseudoesféricas com tamanhos de, aproximadamente, 300nm.

A reação sonoquímica consiste no efeito de ondas acústicas em sistemas químicos ou em qualquer meio líquido, utilizando frequências sonoras ultrassônicas acima de 20 kHz. Este método mostra-se cada vez mais atraente por conta do baixo custo envolvido e podendo ser utilizado na fabricação de materiais. Devido à flexibilidade e simplicidade, esta rota de síntese foi escolhida por Nasab e colaboradores [29] na fabricação do $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$. Com a calcinação realizada a 700 °C/3h, o tungstato de samário exibiu uma fase pura monoclinica de grupo espacial C2/c, possuindo nanopartículas esféricas uniformes com tamanhos na faixa de 50–55 nm.

Por fim, o método de coprecipitação é uma das técnicas de preparação de pós cerâmicos mais simples, devido aos equipamentos de laboratório serem acessíveis, aliado à sua potencialidade no que diz respeito à produção de pós ultrafinos, dependendo das condições de precipitação e menor consumo de energia e calor, apresentando um elevado grau de homogeneidade química e estequiometria controlada. Esta rota de síntese foi utilizada por Pontón e colaboradores [3] e obtiveram o $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$ a 640 °C/30min identificando a fase monoclinica. Os estudos morfológicos identificaram pós na faixa de 0,60–0,70 μm . Em outro estudo, referente a esta metodologia, Nihtianova e colaboradores [35] produziram o $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ com partículas de formato esférico de tamanhos 22 nm à 630 °C/6h e 82 nm à 830 °C/6h. Este último, indicou um leve alongamento devido ao aumento da temperatura.

Através dessas descrições, pode-se observar que os molibdatos e tungstatos da família $\text{A}_2(\text{MO}_4)_3$ possuem uma variedade de compostos a serem produzidos usando diferentes métodos de síntese. Eles também apresentam propriedades estruturais e morfológicas interessantes, possibilitando aplicações bastante atraentes.

3.3 Molibdato de alumínio – $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$

O molibdato de alumínio, com nome químico de **trismolibdato de dialumínio** é um material polimorfo, apresentando duas fases: monoclinica (**fase alfa**) e ortorrômbica (**fase beta**). Para a fase monoclinica, o $\alpha\text{-Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ possui grupo espacial P121/a1 com nº 14 nas tabelas de cristalografia e apresentando oito moléculas em cada célula unitária ($Z = 8$) [22]. Na fase ortorrômbica, o $\beta\text{-Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ apresenta-se com grupo espacial

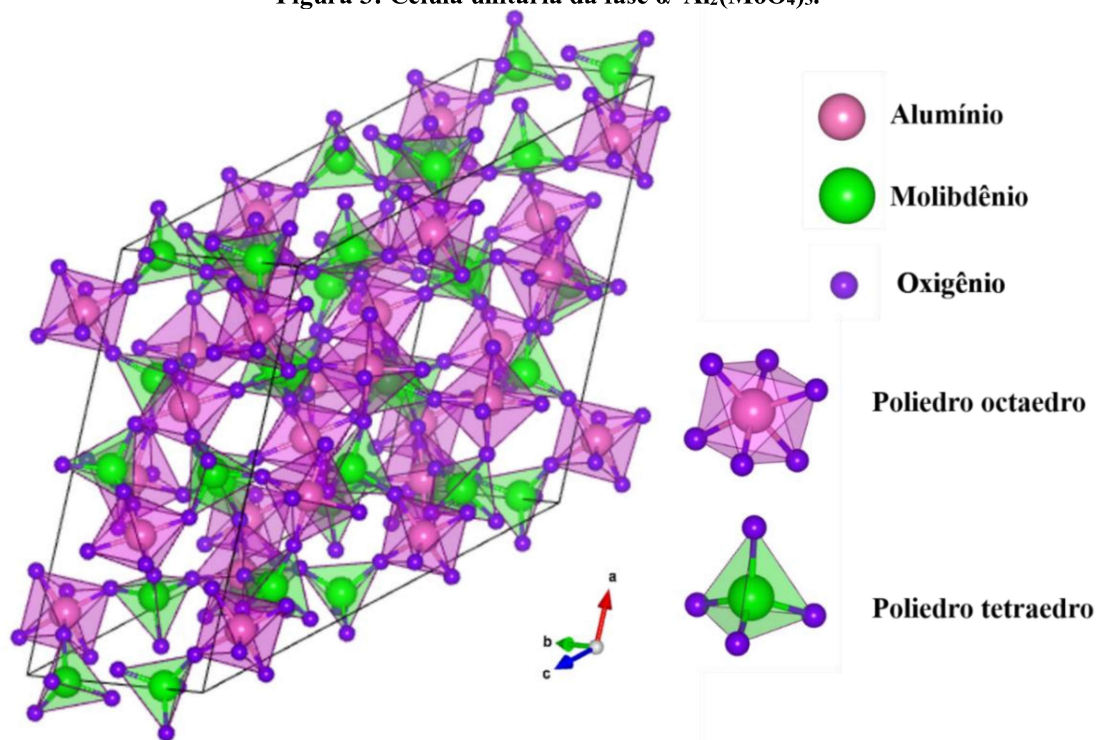
Pn $\bar{c}$ b, possuindo nº 60 nas tabelas de cristalografia e possuindo quatro moléculas em cada célula unitária ($Z = 4$) [15]. Na Tabela 1 é exibido outras informações referentes a essas duas fases, como: parâmetros de rede, volume da célula unitária e densidade.

Tabela 1: Informações sobre as fases α e β do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$	Parâmetros de rede						V ($\text{\AA}^3$)	Ref.
	a ($\text{\AA}$)	b ($\text{\AA}$)	c ($\text{\AA}$)	α ($^\circ$)	β ($^\circ$)	γ ($^\circ$)		
Fase α	15,3803(9)	9,0443(1)	17,888(1)	90	125,382(2)	90	2028,73	[21]
Fase β	12,5547(4)	9,0214(3)	9,1035(3)	90	90	90	1031,07	[15]

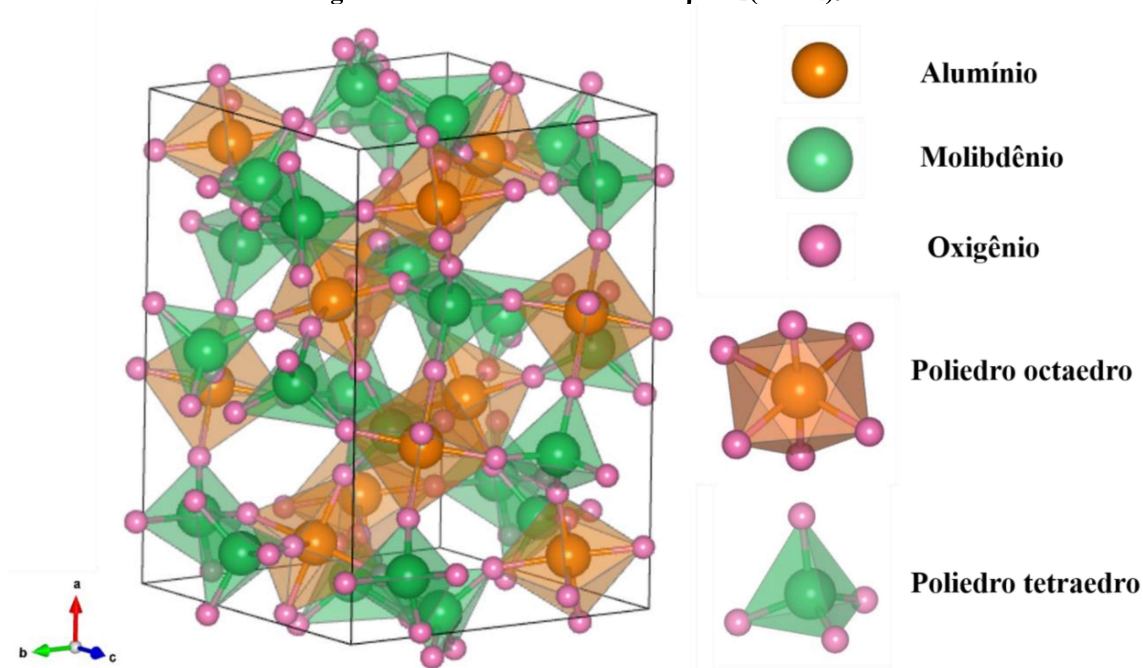
Através da Figura 3 e 4, pode-se observar as células unitárias das fases α (monoclínica) e β (ortorrômbica) que são formadas por poliedros octaedros AlO_6 , onde os átomos de Al estão coordenados a seis átomos de O, e tetraedros MoO_4 , onde os átomos de Mo estão coordenados a quatro átomos de O. Os poliedros de AlO_6 e MoO_4 estão ligados por compartilhamento dos seus vértices.

Figura 3: Célula unitária da fase α - $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.



Fonte: Adaptado de Harrison e Cheetam [22].

Figura 4: Célula unitária da fase β - $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.



Fonte: Adaptado de Harrison [15].

Essas duas estruturas foram modeladas por intermédio do software *Visualization for Electronic and Structural Analysis* – VESTA (versão 4.6 para *Windows*) [36] retirados do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), ICSD N° 202658 [22] e ICSD N° 80448 [15], usando a Base de estruturas cristalinas (Bdec). Com as representações das células unitárias, foi possível observar que α - $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ apresenta um quantitativo maior de átomos presentes na sua estrutura quando comparado com β - $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. A fase α possui 34 tipos de átomos em toda a sua estrutura (4 átomos de Al, 6 átomos de Mo e 24 átomos de O), enquanto a fase β possui apenas 9 tipos de átomos em sua estrutura (1 átomo de Al, 2 átomos de Mo e 6 átomos de O) [15, 22].

À transição de fase monoclinica para ortorrômbica do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ foi reportado por Tyagi e colaboradores [37]. Essa transição ocorreu à temperatura de 200–250 °C. Outros materiais da família $\text{A}_2(\text{MO}_4)_3$ também apresentam esta propriedade, como, por exemplo, $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ e $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ nas regiões de 350–400 e 500–550 °C, respectivamente. [37]. Porém, observa-se que esta não é a única variável relacionada a mudança do sistema cristalino, Matsumoto e Shimanouchi [14] que produziram óxidos de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ com simetria ortorrômbica e grupo espacial *Pbcn* por reação de estado sólido a 700°C/12h e hidrotérmica a 570°C/1h. Enquanto Wang e colaboradores [38] obtiveram o $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ a 750°C/5h pelo método de co-precipitação com fase

monoclínica. Com isso, nota-se que a metodologia empregada na produção desse óxido influencia na fase cristalina.

A literatura mostra a obtenção do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ via métodos de síntese física [4, 12, 33, 37, 39] e síntese química [2, 29, 34, 40] como exemplificado na Tabela 2. Nesta tabela contém, o método de síntese, tempo e temperatura de tratamento térmico para obtenção da fase cristalina, sistema cristalino, tamanho médio das partículas e morfologia.

Tabela 2: Métodos de síntese utilizados para obtenção do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Método de síntese		Tratamento térmico	Sistema cristalino	Tam. da partícula	Morfologia	Ref
Físico	Estado sólido	780°C/12h	Monoclínica	2 – 5 μm	Esféricos	[4]
		700°C/12h	Monoclínica	5 μm	Bastões	[14]
	Hidrotérmico	570°C/1h	Ortorrômbica	0,5 – 1 μm	Bastões	[14]
Químico	Sol-gel + PVA	600°C/15min	Monoclínica	~ 300 nm	Pseudoesféricas	[34]
	Co-precipitação	750°C/5h	Monoclínica	~ 50 nm	Esféricos	[41]

3.4 Óxido de alumínio – Al_2O_3

O óxido de alumínio, Al_2O_3 , também conhecido por alumina, é um dos materiais mais estudados e utilizados na área de ciência e tecnologia, por apresentar boas propriedades, como, por exemplo alta dureza, alto ponto de fusão, alta resistividade elétrica, estabilidade térmica e química, e entre outras.

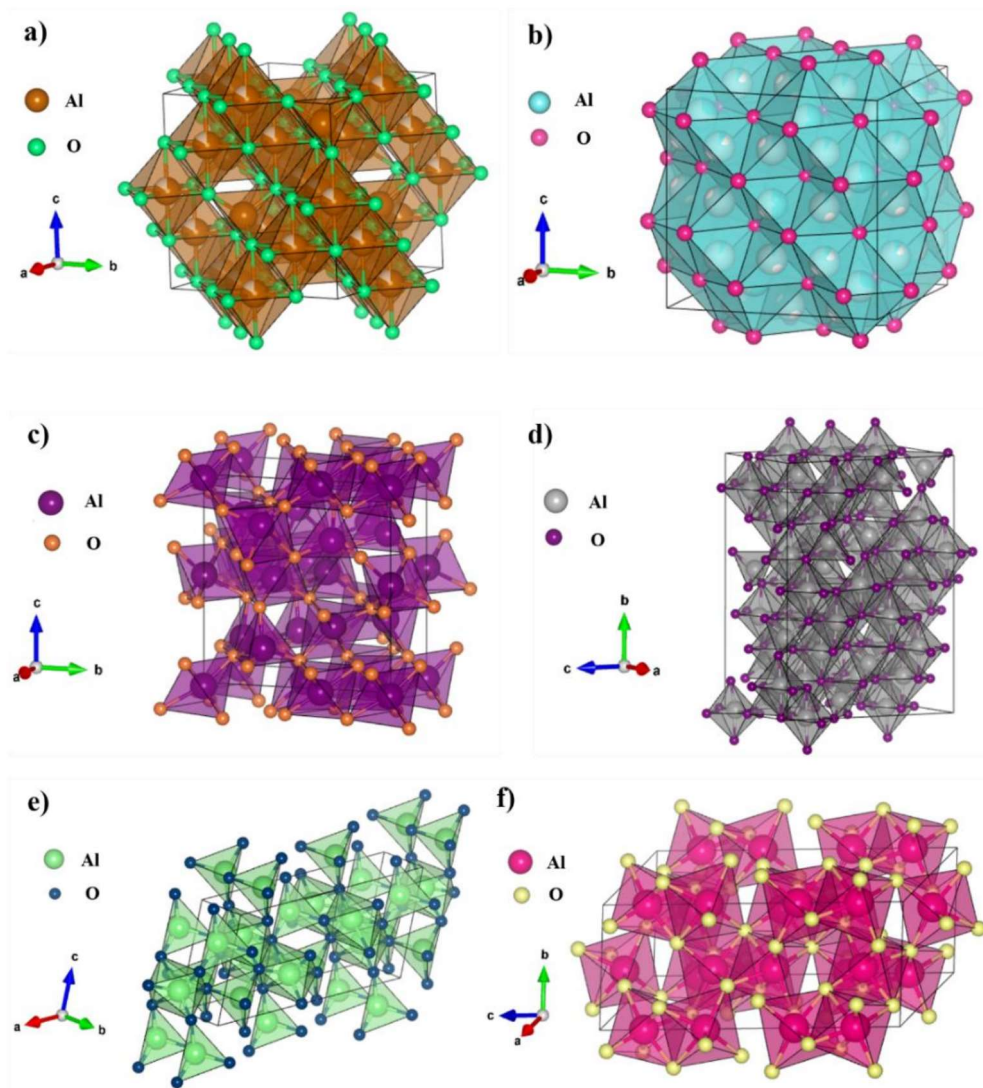
Devido a essas inúmeras propriedades, apresenta aplicabilidade no campo da microeletrônica, aeroespaciais, em implantes odontológicos e ortopédicos, revestimentos de fornos, sensores de gás e umidade, atua também como catalisadores para degradação de poluentes orgânicos, dentre outras aplicações multifuncionais para a sociedade.

As diversas aplicações citadas anteriormente que a alumina apresenta, ocorre a partir das aluminas de transição, conhecidas como γ , η , κ , χ , δ e θ . Estudos revelam que esses tipos de aluminas apresentam estruturas cristalinas parcialmente desordenadas e que ao se aproximarem do equilíbrio, tornam-se mais ordenadas até que a fase mais estável, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, seja formada. A Tabela 3 apresenta informações referentes aos sistemas cristalinos de cada alumina de transição e da fase estável.

Tabela 3: Fases cristalográficas e sistemas cristalinos das aluminas.

Tipo de alumina	Sistema cristalino	Referência
γ	Cúbico	[42]
η	Cúbico	[43]
κ	Ortorrômbico	[44]
χ	Hexagonal	[45]
δ	Tetragonal	[46]
θ	Monoclínico	[48]
α	Romboédrico	[49]

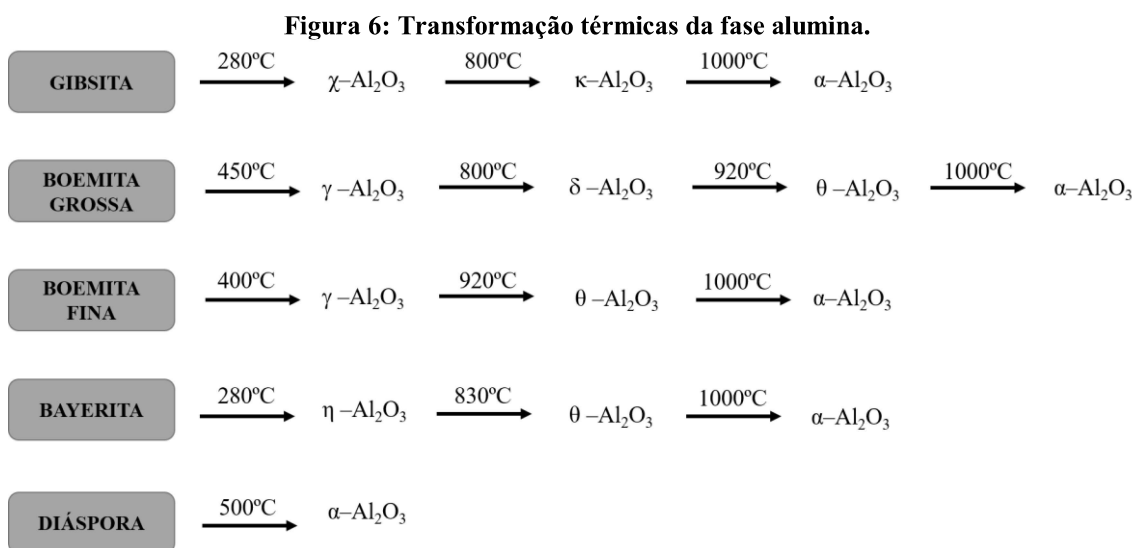
Para observar melhor as estruturas das aluminas, a Figura 5 apresenta as estruturas cristalinas citadas anteriormente. Estas foram modelas no VESTA a partir do CIF de cada alumina retirada do ICSD.

Figura 5: Estrutura cristalinas das fases (a) γ [50], (b) η [51], (c) κ [52], (d) δ [46], (e) θ [53] e (f) α [54].

Algumas aluminas, como por exemplo a χ e δ (com estrutura tetragonal), não estão sendo representadas na Figura 5, pois não possuem informações cristalográficas na base ICSD e os trabalhos publicados referentes a essas duas aluminas não apresentam a estrutura cristalina modelada.

A formação das aluminas de transição desenvolve-se a partir dos minerais de alumínio e de como ele é adquirido. Por exemplo, no caso da decomposição da gibsita, apresenta-se χ , κ e α , sendo a última a mais estável, enquanto a boemita possui as fases γ , δ , θ e α . Estas sequências de transformações variam em função da fase precursora, do tamanho de partículas do material original, das impurezas e a temperatura que ocorre cada mudança de fase [54].

Na Figura 6 pode ser visualizado, além dessas duas citadas acima, outras transformações de fases cristalinas das aluminas a partir do mineral até chegar na fase α - Al_2O_3 em função da temperatura.



Fonte: Adaptado de Bagwell e Messsing [54] e Deng e Fukusawa [55].

Os quatro minerais citados na Figura 6 fazem parte de duas classes que o hidróxido de alumínio se subdivide, tri-hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, e oxi-hidróxido de alumínio, $\text{AlO}(\text{OH})$. Os tri-hidróxidos de alumínio são gibsita e bayerita, enquanto os oxi-hidróxidos são a boemita e o diáspora [54, 55].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho os pós de molibdato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, foram sintetizados pelo método de coprecipitação. Nesta seção está sendo detalhado o método de síntese, os reagentes, equipamentos e as técnicas de caracterização, utilizados e empregados na investigação deste composto.

4.1 Reagentes e equipamentos utilizados na síntese

A síntese do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ foi realizada pelo método de coprecipitação utilizando os reagentes indicados na Tabela 4. As quantidades de cada reagente foram calculadas estequiometricamente.

Tabela 4: Reagentes utilizados na obtenção dos pós de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Reagente	Fórmula	Pureza (%)	Fabricante
Nitrato de alumínio nonahidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98	Sigma-Aldrich
Molibdato de sódio dihidratado	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99,5	Strem Chemical
Álcool isopropílico	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	60,10	Nuclear

Os equipamentos utilizados para a síntese dos pós em estudo estão descritos, na Tabela 5:

Tabela 5: Equipamentos utilizados na obtenção dos pós de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Equipamento	Marca	Modelo
Balança de precisão	Shimadzu	ATX224
Aagitador magnético com aquecimento	IKA	C-MAG HS 7
Centrífuga	Centrilab	TG-16MW
Estufa	SP LABOR	SP-100/64
Forno Mufla	EDG EQUIPAMENTOS	3000 CPU 10 P

4.2 Síntese do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$

No processo de síntese os precursores de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram estequiometricamente calculados na proporção 2:3, com concentração de 4×10^{-3} mol/L e 6×10^{-3} mol/L, respectivamente.

A síntese dos cristais de molibdato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, pelo método de coprecipitação foi iniciado através da solubilização do $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em um béquer contendo 80 ml de água milli-q, mantido em temperatura ambiente sob agitação, formando íons de Al^{3+} e NO_3^- (**Solução I**). Em seguida, o Na_2MoO_4 foi solubilizado em

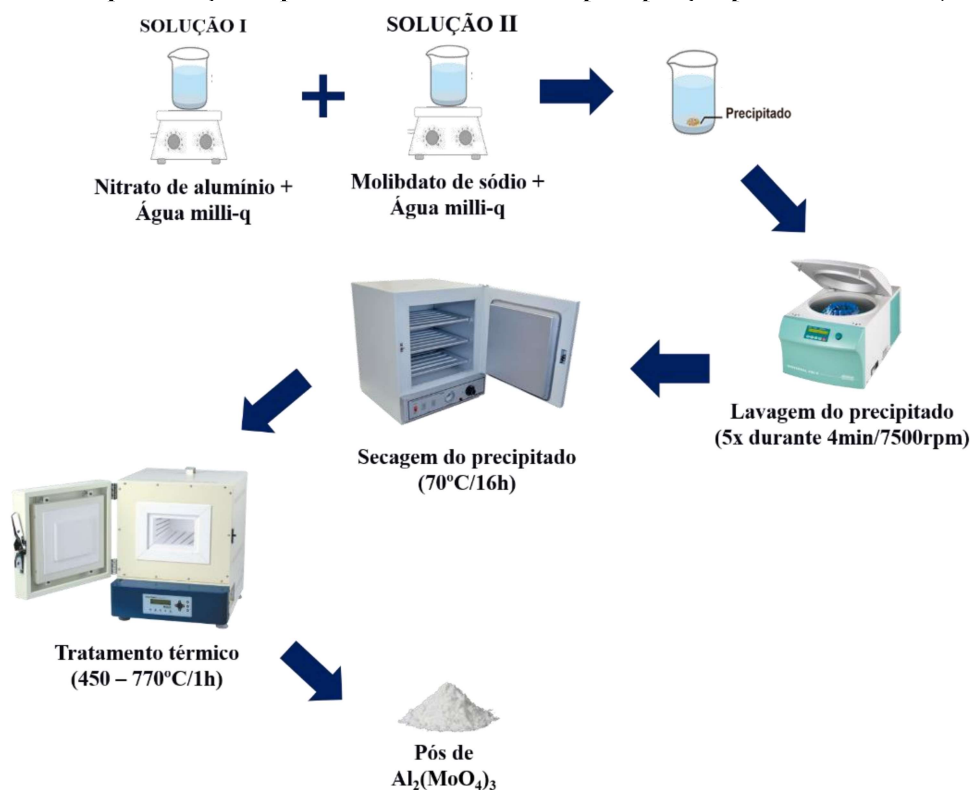
80 ml de água milli-q sob agitação a temperatura ambiente, formando íons de Na^+ e MoO_4^{2-} (**Solução II**) e adicionando nesta a **Solução I** sob constante agitação e temperatura ambiente, onde ocorreu a formação de uma suspensão imediatamente e mantida sob agitação durante 10 minutos para a precipitação total das partículas

Posteriormente o precipitado foi lavado cinco vezes, as quatro primeiras foram realizadas com a água milli-q e a última sendo lavada com o álcool isopropílico. A lavagem foi realizada em uma centrífuga durante cinco minutos por 7500 rpm para que fosse possível remover os íons de NO_3^- e Na^+ . Posteriormente foi colocado em uma estufa à 70°C durante 16h para secagem do precipitado. Em seguida, ocorreu o processo de desaglomeração do precipitado em almofariz de ágata.

Por fim, foi realizado tratamento térmico nas temperaturas de 450, 570, 700, 770, e $1000^\circ\text{C}/1\text{h}$ em um forno mufla a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para obtenção da fase cristalina de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Na Figura 7 é possível observar esquematicamente de forma sucinta o processo de obtenção dos cristais de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ através do método de síntese química coprecipitação.

Figura 7: Representação esquemática do método de coprecipitação para a obter o $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.



4.3 Caracterização dos cristais de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$

4.3.1 Análise térmica

Através das análises, Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), foi possível avaliar o comportamento térmico dos precipitados produzidos pelo método de coprecipitação, identificando as perdas de massa e os processos térmicos (exotérmico e endotérmico).

Os resultados do TG e DSC foram obtidas em um equipamento NETZSCH5 STA 449F3, com razão de aquecimento e resfriamento 10°C/min na faixa de temperatura ambiente à 1200°C , com a atmosfera de fluxo de ar sintético. As análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano – CNPEM).

4.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

Esta técnica foi utilizada para a determinação da evolução de fases do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. O equipamento utilizado foi o Difrátômetro de Raios X Bruker modelo D8 Advance com tubos de raios X de cobre $\text{K}\alpha$ de $1,5406 \text{ \AA}$ e um detector de semicondutor ultrarápido PIXcel. O equipamento foi operado sob condições de 40kV e 25mA , incremento de $0,04^\circ$, tempo de $0,3\text{s}$ por passe, no intervalo de 2θ de 10° a 90° . Os difratogramas obtidos foram analisados a partir dos padrões de difração encontrados nas fichas cristalográficas *ICSD* e *JCPDS*. Essas medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano – CNPEM).

4.3.3 Refinamento pelo Método de Rietveld (MR)

Para um aprofundamento no estudo da estrutura cristalina do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ sintetizada neste trabalho pelo método de coprecipitação, foi realizado o refinamento pelo Método de Rietveld (MR) utilizando o *software GSAS-II*. Através deste é possível fazer um refinamento da estrutura utilizando o padrão de DRX e o CIF experimental. Os dados analisados a partir do refinamento foram: parâmetros de rede, volume da célula unitária, densidade do material, coordenadas atômicas, distâncias e ângulos atômicos.

O ajuste do padrão de difração calculado ao padrão observado é baseado na aplicação do método dos mínimos quadrados a fim de minimizar os erros durante os ciclos do refinamento. A quantidade minimizada é o resíduo R:

$$R = \sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2 \quad (1)$$

Onde $w_i = 1/y_{io}$ é o peso atribuído a cada intensidade, y_{io} e y_{ic} , são, respectivamente, as intensidades observadas e calculadas no i -ésimo passo do difratograma ($2\theta_i$).

O modelo estrutural de partida deve estar próximo do real a fim de que a y_{ic} seja suficientemente próxima da y_{io} para que o procedimento possa convergir.

Os parâmetros refinados durante o procedimento foram: os **estruturais** (fator de escala, parâmetros de rede, posições atômicas, deslocamentos atômicos, ocupação atômica e fatores de temperatura) e os de **perfil** (largura à meia altura e parâmetro de orientação preferencial). O **background** foi corrigido utilizando o polinomial de *Chebyshev*, o **perfil do pico** foi modelado através da função de *Pseudo-Voigt* e o padrão de difração usado durante o refinamento foi retirado do banco de dados *ICSD*.

Com o intuito de observar se o refinamento de Rietveld realizado está convergindo, ou seja, o “melhor ajuste” a ser obtido, verificou-se os índices de confiabilidade/fatores de qualidade que foram calculados ao final de cada ciclo, os quais consideram se o refinamento está satisfatório que são os R-valores, todos em porcentagem, descritos a seguir:

A avaliação da qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos) está relacionada ao R_{Bragg} :

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_{ko} - I_{kc}|}{\sum_k I_{ko}} \quad (2)$$

Onde I_{ko} e I_{kc} são intensidades integradas observada e calculada correspondente à k -ésima reflexão.

A partir da diferença entre y_{io} e y_{ic} , é possível avaliar o progresso do refinamento e a concordância do perfil observado e calculado através do R_{wp} e R_{exp} :

O R_{wp} é o índice ponderado do refinamento em função dos pontos do perfil:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})}{\sum_i w_i (y_{io})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

O numerador da equação 2 é a função minimização. Esse índice é analisado para verificar se o refinamento está convergindo. Caso o R_{wp} diminua, o refinamento está sendo bem sucedido. No final do refinamento ele não deve estar mais variando, significando que o mínimo já foi atingido.

Para avaliar a qualidade do ajuste compara-se o valor final de R_{wp} com o valor do erro esperado (R_{exp}). O R_{exp} é derivado do erro estatístico associado as intensidades medidas, dado por:

$$R_{exp} = \left[\frac{(N-P)}{\sum_i w_i (y_{io})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Onde N é o número de pontos medidos e P é o número de parâmetros refinados. O denominador contém a soma das y_{io} , e quanto maior a intensidade no intervalo menor será o R_{exp} .

Outro índice bastante útil para avaliar o refinamento é o “goodness of fit”, representando por χ^2 :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Este índice deve estar próximo de 1,0 ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o R_{wp} já atingiu o limite que se pode esperar para os dados de difração medidos.

4.3.4 Determinação do tamanho médio de cristalito

Através da técnica de Difração de Raios-X (DRX), foi realizado a determinação do tamanho médio dos cristalitos pelo método de Scherrer, a partir dos arquivos de saída do *GSAS-II* e com o auxílio do *software Origin Pro 2018*. O tamanho médio do cristalito foi calculado através da **equação 6**:

$$D = \frac{k\lambda}{FWHM \cos\theta} \quad (6)$$

Onde, D é o tamanho médio dos cristalitos, k corresponde à constante que depende da forma geométrica dos cristalitos que em geral adota-se $k = 0,91$ (quando não se conhece a geometria dos cristalitos admite-se esférica), λ é o comprimento de onda utilizado na medida de DRX (1,5406 Å), FWHM é a largura à meia altura do pico de difração e θ é o ângulo de difração.

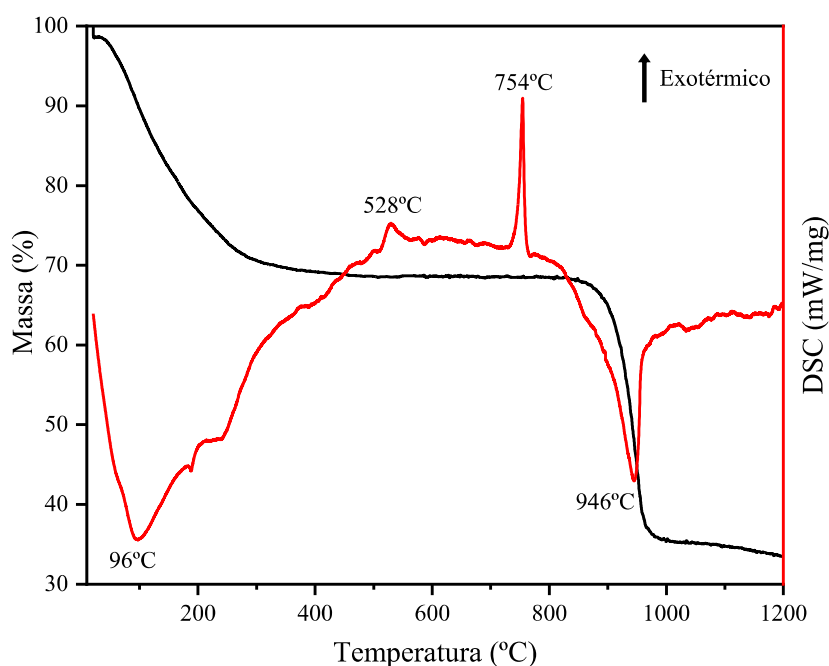
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análises térmicas por Termogravimetria e Calorimetria exploratória diferencial

As análises de termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas com o intuito de investigar a evolução térmica do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, definindo as temperaturas de cristalização e transições de fases presentes e sua estabilidade térmica e a partir destas análises, estudar a sua evolução estrutural.

As análises de TG e DSC foram realizadas entre 25 e 1200°C no precipitado resultante da síntese e estão ilustrados na Figura 8:

Figura 8: Curva de TG e DSC do precipitado.



A curva TG do precipitado, representada pelo termograma correspondente à perda de massa durante o aquecimento, apresenta duas etapas da perda de massa. A primeira perda de massa é visualizada entre 20 e 450 °C, correspondendo a aproximadamente 32%, que está relacionada a evaporação de água residual, materiais orgânicos e gases adsorvidos nas superfícies das partículas. Esta relação da perda de massa apresentada é compatível com o resultado exibido por Prisco e colaboradores [39] que utilizaram este método para obter o $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Entre 450 e 850 °C, o precipitado mostrou-se estável, ou seja, não apresentou nenhuma perda de massa.

Acima de 850 até 1200 °C é possível observar a segunda perda de massa, de aproximadamente 35%, que pode estar relacionada a sublimação do trióxido de molibdênio (MoO_3).

As informações descritas sobre a perda de massa, podem ser visualizadas de forma sucinta na Tabela 6 a seguir:

Tabela 6: Perda de massa do precipitado de 10 minutos após a síntese.

Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
20 – 450	31
450 – 850	Não houve perda expressiva
850 – 1080	35

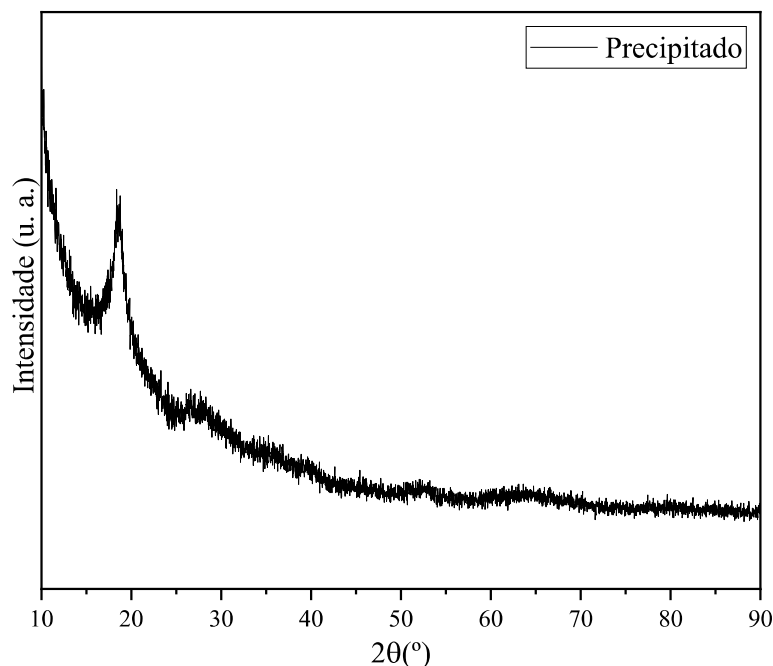
A curva DSC do precipitado, Figura 8, exibiu dois processos endotérmicos e dois processos exotérmicos. O primeiro processo endotérmico ocorre em aproximadamente 96 °C, acompanhado de perda de massa, como visto pelo TG, logo este pico endotérmico corresponde à perda de massa por eliminação de água e gases adsorvidos. Os dois processos exotérmicos ocorrem em aproximadamente 528 °C e 754 °C e não são acompanhados de perda de massa. O primeiro (528 °C) pode estar relacionado à cristalização das partículas de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ e o segundo processo (754 °C) não foi identificado. Em 946 °C é possível observar o outro processo endotérmico, acompanhado de perda de massa (observado pelo TG) o qual pode ser relacionado à decomposição do molibdato de alumínio e sublimação do MoO_3 .

Com o intuito de realizar estudo da evolução estrutural do precipitado e identificar a temperatura de cristalização do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, o material foi tratado termicamente, antes e depois de cada processo exotérmico e endotérmico descrito anteriormente, em 450, 570, 700, 770 e 1000 °C/1h.

5.2 Estudo estrutural do precipitado por Difração de Raios-X

Primeiramente, foi investigado a organização estrutural do precipitado da síntese por meio da Difração de Raios-X. O difratograma do precipitado, observado na Figura 9, apresentou característica de material amorfo, ou seja, o material não apresentou ordenamento cristalino a longa distância.

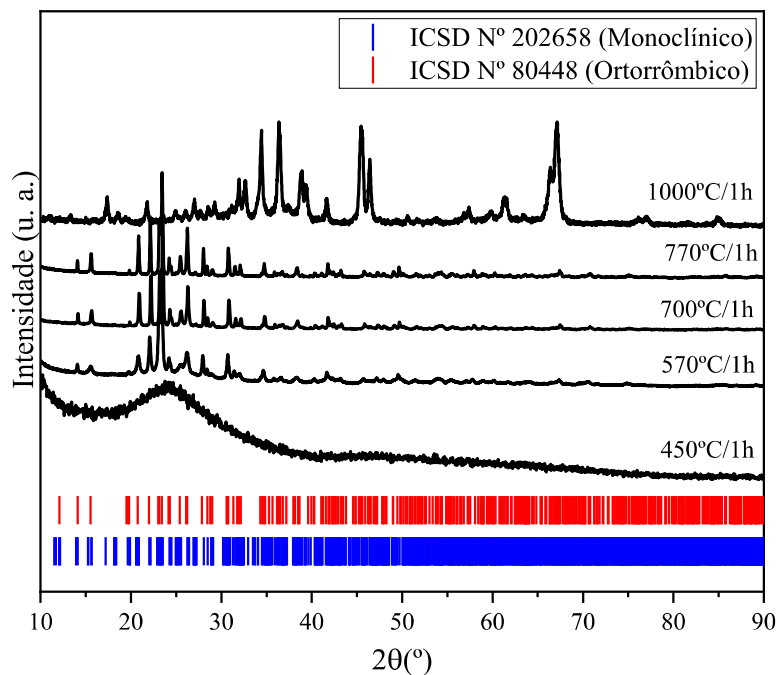
Figura 9: Difratoograma do precipitado após a síntese.



O precipitado amorfo foi submetido a tratamentos térmicos de 450, 570, 700, 770 e 1000 °C/1h como definido pelas análises térmicas para o estudo da sua evolução estrutural por DRX. A Figura 10 apresenta os difratogramas das amostras citadas anteriormente. Inicialmente a 450 °C/1h, é possível observar que não há picos de difração, ou seja, o material continua amorfo. Em 570 °C/1h, o padrão de difração já se apresenta cristalino, no entanto, com uma pequena fração amorfa. Os picos de difração podem ser indexados à fase α - $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, sistema cristalino monoclinico, grupo espacial P121/a1 (Nº 16), conforme o ICSD Nº 202658 [22]. No entanto, os picos de difração também podem ser indexados à fase β - $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial Pbcn (Nº 60), ICSD Nº 80448 [15], pois os padrões são bem semelhantes, não sendo possível definir com precisão a fase cristalina formada. Este resultado já corrobora com a análise térmica referente ao pico exotérmico em 528 °C do DSC, confirmando o pico de cristalização da fase $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

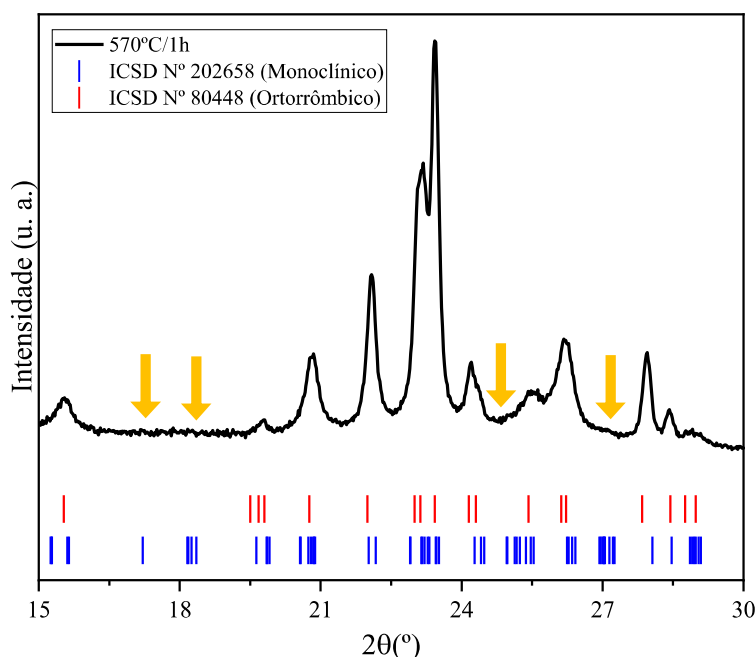
Ainda na Figura 10, os difratogramas das amostras calcinadas a 700 °C/1h e 770 °C/1h, apresentam-se cristalinos, sem presença de material amorfo, podendo ser indexados à fase α - $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ [22] ou a fase β - $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ [15], devido às semelhanças nos padrões de difração.

Figura 10: Difratogramas do precipitado tratado termicamente a 450, 570, 700, 770 e 1000 °C/1h.



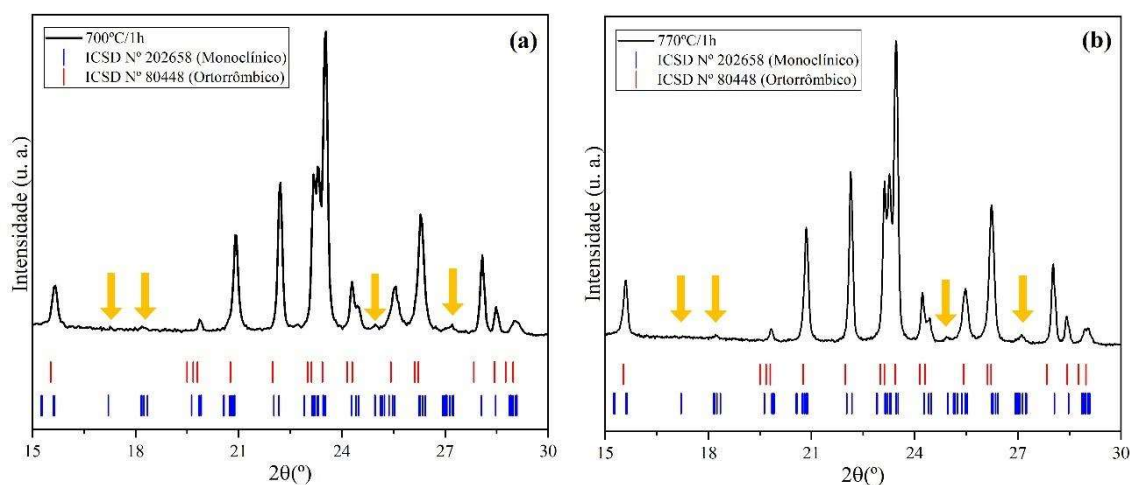
Para melhor visualização dos padrões das amostras, 570, 700 e 770 °C/1h, foi ampliada a região de 2θ entre 15 e 30°, em que se observam alguns picos de difração em 17,2; 18,1; 25,0 e 27,1° a mais na ficha cristalográfica referente à fase α . A Figura 11, é referente ao difratograma ampliado da amostra tratada a 570 °C/1h, observa-se que o padrão de difração se ajusta melhor ao ICSD N° 80448 [15] referente à fase β , já que os picos em 17,2; 18,1; 25,0 e 27,1°, referentes à fase α não estão presentes. No entanto, deve-se levar em consideração que ainda há uma pequena porcentagem de fase amorfa, não tendo ocorrido a cristalização completa da fase cristalina.

Figura 11: Difratoograma ampliado entre 15 e 30° do precipitado tratado termicamente a 570 °C/1h indexado à fase α e β do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.



As Figuras 12 (a) e (b) apresentam os difratogramas ampliados das amostras 700 e 770 °C/1h. Observa-se que os padrões se ajustam melhor à ficha cristalográfica ICSD N° 202658 [22], correspondente à fase α - $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. É possível visualizar os picos em 17,2; 18,1; 25,0 e 27,1° que fazem parte apenas da fase α - $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

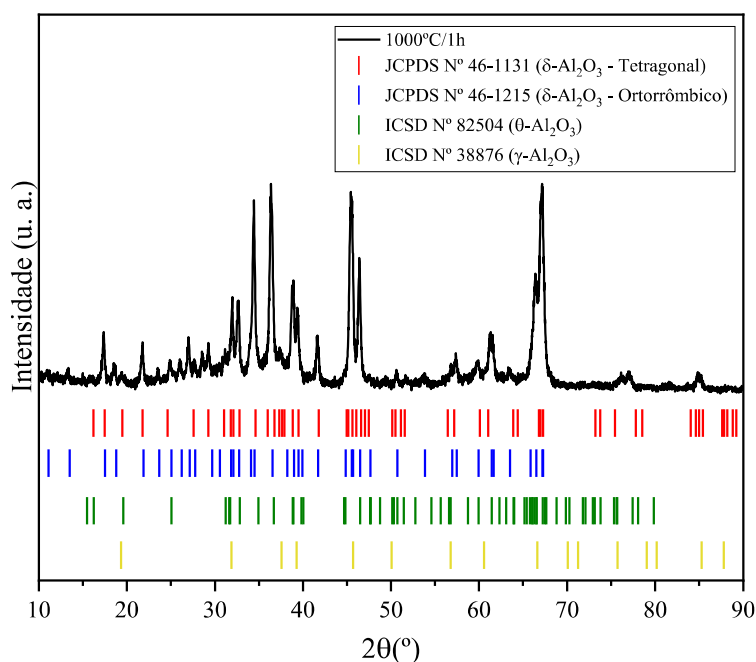
Figura 12: Difratoogramas ampliados entre 15 e 30° do precipitado tratado termicamente a (a) 700 °C/1h e (b) 770 °C/1h indexados à fase α e β do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.



Na Figura 10 também está presente o difratograma da amostra tratada a 1000 °C/1h, no entanto para uma melhor visualização, a indexação do padrão foi realizada separadamente na Figura 13. Este padrão foi indexado às fichas cristalográficas JCPDS N° 46-1215 [57] indicando à fase δ - Al_2O_3 , sistema cristalino ortorrômbico e grupo

especial P222 (Nº 16), JCPDS Nº 46–1131 [58] referente ao δ - Al_2O_3 com a estrutura tetragonal de grupo espacial P-4m2 (Nº 115), ICSD Nº 82504 [53] relacionado ao θ - Al_2O_3 com estrutura monoclinica de grupo espacial C12/m1 (Nº 12) e ICSD Nº 38876 [50] referente a fase γ - Al_2O_3 possuindo estrutura cúbica de grupo espacial Fd-3mZ (Nº 27).

Figura 13: Identificação de fase do precipitado tratado termicamente a 1000°C/1h.



O resultado que deste difratograma corrobora com a curva de DSC realizada no precipitado, Figura 8. Então, conclui-se que o pico endotérmico visualizado em 946 °C corresponde a decomposição do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ em aluminas de transição, no caso delta, teta e gama, acompanhado da sublimação do MoO_3 .

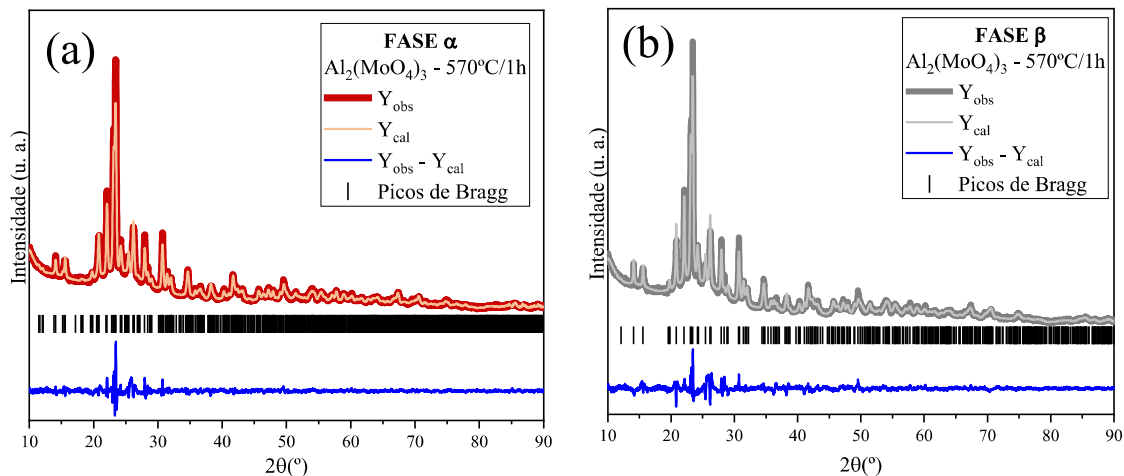
5.3 Investigação estrutural do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ através do refinamento pelo Método de Rietveld

O refinamento pelo Método de Rietveld foi utilizado com o propósito de confirmar se o sistema cristalino do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ é monoclinico de grupo espacial P121/a1 (Nº 16) ou ortorrômico de grupo espacial Pbcn (Nº 60) utilizando as fichas cristalográficas ICSD Nº 202658 [22] e Nº 80448 [15].

Através das Figura 14 (a – b) e 15 (a – d) observam-se os gráficos deste estudo a partir dos precipitados calcinados a 570, 700 e 770 °C/1h para as duas possíveis fases, monoclinica e ortorrômica. Os gráficos consistem na sobreposição do padrão observado (Y_{obs}) e calculado (Y_{calc}), as linhas verticais estão indicando as posições dos picos de

Bragg e mais abaixo se observa a diferença entre o difratograma observado com o calculado (linha azul/ $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$).

Figura 14: Refinamento pelo Método de Rietveld do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ tratado termicamente a $570^\circ\text{C}/1\text{h}$ para fase (a) α e (b) β .



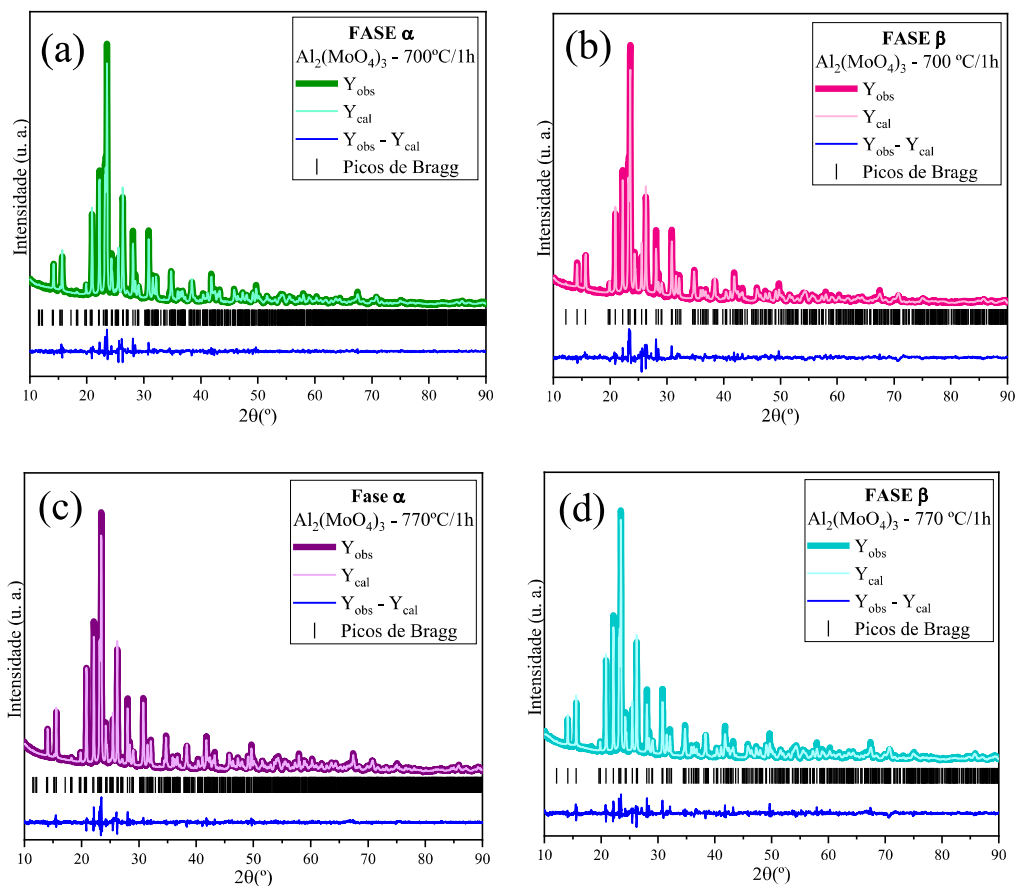
Por meio do gráfico de refinamento da amostra de $570^\circ\text{C}/1\text{h}$, Figura 14(a – b), nota-se que ocorreu uma boa convergência entre os padrões observado e calculado para as duas fases, monoclinica e ortorrômbica, mas não é possível definir qual a fase, pois a fase amorfa ainda está presente. Para quantificar a fase amorfa, calculou-se a fração amorfa presente nos gráficos através da **equação 7**:

$$A(\%) = \frac{\text{Área amorfo}}{\text{Área total}} \cdot 100 \quad (7)$$

A fase monoclinica apresentou 14,5% de fração amorfa e a fase ortorrômbica apresentou 19,4%. Confirmasse assim, que existe uma porcentagem que ainda não cristalizou, dificultando a correta análise de identificação da fase presente na amostra

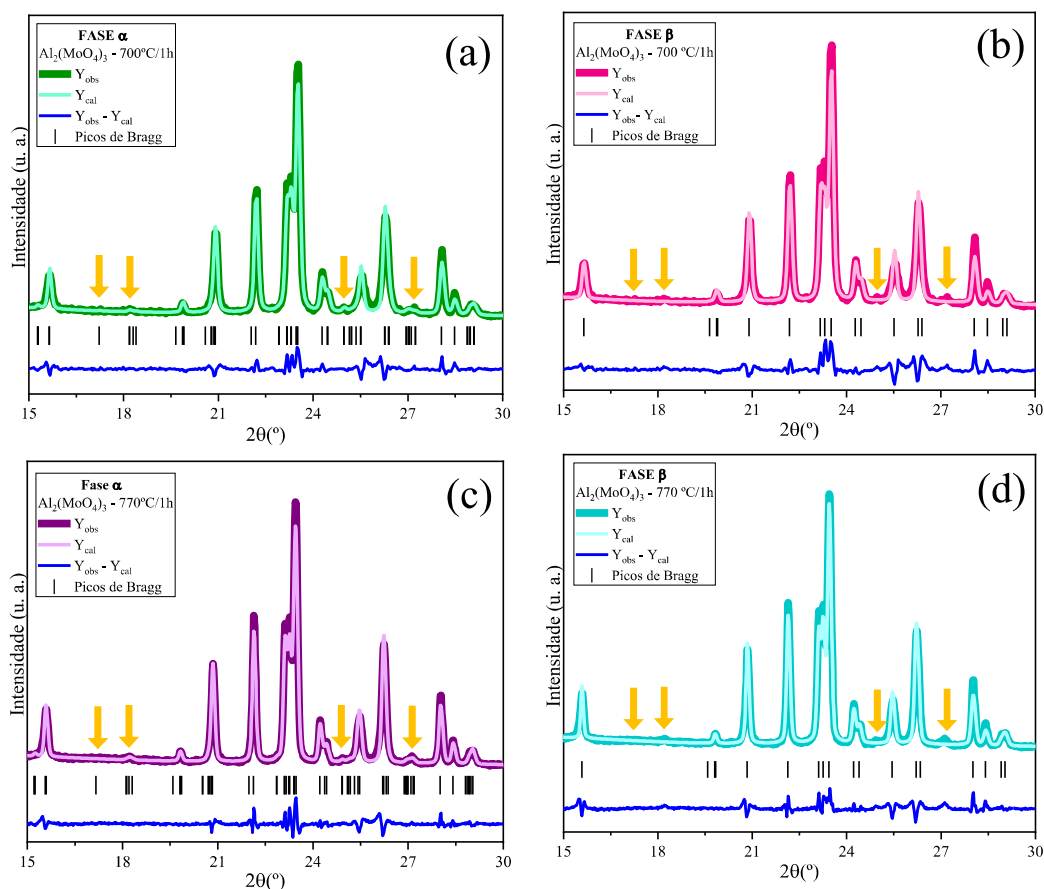
Realizou-se o refinamento das amostras tratadas termicamente a 700 e $770^\circ\text{C}/1\text{h}$, podendo ser visualizada através das Figuras 15 (a – d), para identificação da fase cristalina, já que estas amostras se apresentam sem fase amorfa. A intensidade dos picos foi ajustada aos padrões ICSD N° 202658 [22], fase $\alpha\text{-Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, e ICSD N° 80448 [15], fase $\beta\text{-Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Figura 15: Refinamento pelo Método de Rietveld do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ tratado termicamente a 700 °C/1h para fase (a) α e (b) β e a 770 °C/1h para fase (c) α e (d) β .



Com o intuito de observar com mais precisão a convergência dos picos de difração calculados, realizou-se a ampliação nos gráficos de refinamento entre 15° e 30°, Figura 16(a – d). Observa-se que os picos localizados em, aproximadamente, 17,2; 18,1; 25,0 e 27,1°, identificados pelas setas amarelas, não convergiram para os difratogramas calculados com a fase β , como identificado anteriormente apenas pela indexação dos padrões. Há convergência de todos os picos apenas com a fase α , logo o material possui estrutura cristalina monoclinica de grupo espacial $P121/a1$. Assim, também pode-se inferir que na amostra calcinada a 570 °C/1h, a fase presente seja referente a monoclinica e que apenas a temperatura e/ou tempo não sejam suficientes para cristalizar todo o $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Figura 16: Ampliação do refinamento pelo Método de Rietveld do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ tratado termicamente a 700 °C/1h para fase (a) α e (b) β e a 770 °C/1h para fase (c) α e (d) β entre 15 e 30°.



A partir dos refinamentos com o padrão da fase α , obteve-se os parâmetros de rede, volume da célula unitária e os índices de qualidade, R_{Bragg} , χ^2 , R_{wp} , R_{exp} e R_p , que determinam se o padrão observado convergiu com o padrão calculado. Estes dados podem ser visualizados a partir da Tabela 7:

Tabela 7: Parâmetros de rede, volume da célula unitária e os índices de qualidade do refinamento pelo MR do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ tratado termicamente a 570, 700 e 770 °C/1h para estrutura monoclinica.

$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$	Parâmetros de rede					Volume (Å) ³	R_{Bragg} (%)	χ^2 (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	R_p (%)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha = \gamma$ (°)	β (°)						
570 °C/1h	15,449(6)	9,0657(7)	17,950(8)	90	125,695(10)	2041,68(29)	5,93	2,07	5,52	2,71	4,14
700 °C/1h	15,413(9)	9,0459(6)	17,895(13)	90	125,535(16)	2030,3(3)	4,63	1,66	8,79	5,45	6,64
770 °C/1h	15,3846(24)	9,04360(23)	17,887(3)	90	125,384(4)	2029,02(12)	5,10	1,70	6,82	4,07	5,25
ICSD N° 202658	15,3803(9)	9,0443(1)	17,888(1)	90	125,382(2)	2028,73	-	-	-	-	-

Pode-se observar que há uma leve diminuição nos parâmetros de rede e, consequentemente uma leve contração do volume da célula unitária com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Por meio do refinamento, foi extraído informações referentes as coordenadas atômicas e posições de Wyckoff presente na estrutura cristalina do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ para as amostras de 700 e 770 °C/1h, ilustradas na Tabela 8. Foram observadas algumas variações nas posições atômicas. Estes resultados indicam distorções nas posições dos átomos dentro da rede cristalina. Assim, acredita-se que essas variações nas posições atômicas podem conduzir a formação de diferentes tipos de distâncias e ângulos entre os átomos presentes e consequentemente, produzir diferentes níveis de distorções nos poliedros octaédricos AlO_6 e/ou poliedros tetraédricos MoO_4 .

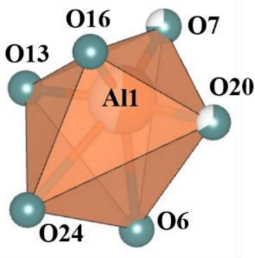
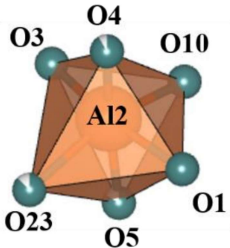
Tabela 8: Coordenadas atômicas do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ tratado termicamente a 700 e 770 °C/1h para estrutura monoclinica.

Átomos	Wyckoff	Coordenadas atômicas (x; y; z)	
		700 °C/1h	770 °C/1h
Al1	4e	0,384(7); 0,964(9); 0,324(6)	0,384(4); 0,961(5); 0,326(28)
Al2	4e	0,374(6); 0,476(9); 0,058(5)	0,374(31); 0,469(5); 0,0536(23)
Al3	4e	0,139(6); 0,443(6); 0,201(5)	0,122(4); 0,459(4); 0,1897(29)
Al4	4e	0,099(5); 0,967(8); 0,432(5)	0,108(31); 0,972(5); 0,420(23)
Mo1	4e	-0,0065(18); 0,241(3); 0,488(15)	-0,0005(11); 0,248(18); 0,491(8)
Mo2	4e	0,359(16); 0,116(31); 0,139(16)	0,362(9); 0,129(13); 0,136(7)
Mo3	4e	0,148(19); 0,118(30); 0,256(15)	0,144(9); 0,113(16); 0,256(7)
Mo4	4e	0,163(17); 0,618(3); 0,386(15)	0,156(9); 0,612(15); 0,384(7)
Mo5	4e	0,366(18); 0,613(30); 0,231(17)	0,357(9); 0,612(14); 0,222(8)
Mo6	4e	0,0092(21); 0,737(3); 0,022(15)	-0,0016(11); 0,744(17); 0,015(8)
O1	4e	0,611(8); 0,309(12); -0,038(6)	0,590(4); 0,402(6); -0,016(4)
O2	4e	0,966(11); 0,427(16); 0,143(9)	0,963(5); 0,461(7); 0,156(4)
O3	4e	0,850(9); 0,208(14); 0,120(7)	0,852(5); 0,158(6); 0,127(4)
O4	4e	0,807(9); 0,501(15); 0,062(8)	0,798(4); 0,525(6); 0,064(4)
O5	4e	0,509(10); 0,472(13); 0,161(8)	0,530(6); 0,437(7); 0,168(5)
O6	4e	0,753(10); 0,473(14); 0,294(8)	0,747(6); 0,494(8); 0,274(5)
O7	4e	0,443(10); 0,137(16); 0,428(7)	0,427(5); 0,128(7); 0,414(4)
O8	4e	0,178(8); 0,305(14); 0,262(8)	0,186(4); 0,282(7); 0,265(4)
O9	4e	0,552(9); 0,334(14); 0,453(8)	0,575(4); 0,345(7); 0,437(4)
O10	4e	0,423(9); 0,322(14); 0,979(7)	0,394(4); 0,290(5); 0,949(30)
O11	4e	0,067(10); 0,289(12); 0,020(7)	0,083(5); 0,354(8); 0,074(4)
O12	4e	0,418(8); 0,351(15); 0,503(7)	0,421(5); 0,334(7); 0,507(4)
O13	4e	0,870(11); 0,404(17); 0,227(9)	0,882(5); 0,401(7); 0,231(4)
O14	4e	0,262(13); 0,011(16); 0,543(11)	0,247(6); 0,019(7); 0,536(5)
O15	4e	0,111(9); 0,090(14); 0,366(9)	0,147(5); 0,047(6); 0,378(4)

O16	4e	0,578(9); 0,943(13); 0,369(9)	0,521(6); 0,956(7); 0,354(4)
O17	4e	0,746(11); 0,982(16); 0,212(10)	0,761(6); 0,983(7); 0,213(6)
O18	4e	0,662(9); 0,824(12); 0,324(8)	0,667(4); 0,918(7); 0,306(4)
O19	4e	0,956(10); 0,908(16); 0,315(9)	0,950(4); 0,885(5); 0,312(3)
O20	4e	0,050(8); 0,329(13); 0,580(8)	0,079(5); 0,350(8); 0,588(4)
O21	4e	0,163(9); 0,841(13); 0,372(7)	0,159(5); 0,818(7); 0,399(4)
O22	4e	0,079(9); 0,584(11); 0,112(8)	0,040(4); 0,645(7); 0,099(4)
O23	4e	0,346(9); 0,577(15); 0,127(8)	0,358(5); 0,627(6); 0,122(4)
O24	4e	0,347(11); 0,822(14); 0,261(9)	0,340(5); 0,788(8); 0,235(4)

Seguindo o estudo estrutural, ainda pelos cálculos do refinamento de Rietveld, foi possível calcular as distâncias e ângulos entre os átomos da estrutura do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ para as amostras de 700 e 770 °C/1h. As descrições das distâncias atômicas estão presente na Tabela 9, com as respectivas representações esquemáticas dos poliedros que os átomos de Al e Mo fazem com o átomo de O e, na Tabela 10, estão os ângulos atômicos. Pode-se verificar que ocorreram leve mudanças nos valores nas distâncias e nos ângulos entre as duas amostras, gerando poliedros levemente distorcidos.

Tabela 9: Distâncias atômicas do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ tratado termicamente a 700 e 770 °C/1h para estrutura monoclínica.

Tipo de Ligação	Distância (Å)		Poliedro
	700 °C/1h	770 °C/1h	
Al1–O6	1,85(19)	1,78(8)	
Al1–O7	2,19(15)	2,00(7)	
Al1–O13	2,02(15)	2,10(7)	
Al1–O16	2,61(19)	1,86(8)	
Al1–O20	1,85(14)	1,63(7)	
Al1–O24	1,59(13)	2,07(8)	
Al2–O1	2,01(13)	1,59(7)	
Al2–O3	2,15(13)	1,93(7)	
Al2–O4	2,34(12)	2,24(6)	
Al2–O5	1,81(14)	2,09(8)	
Al2–O10	2,40(19)	2,61(8)	
Al2–O23	1,78(16)	1,99(7)	
Al3–O2	2,23(15)	2,15(8)	

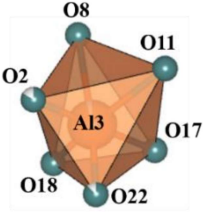
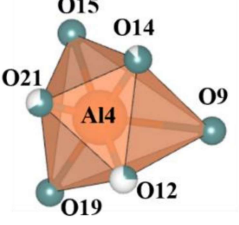
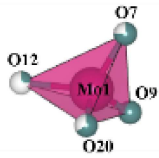
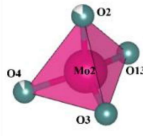
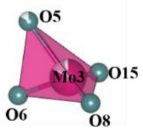
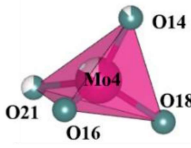
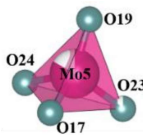
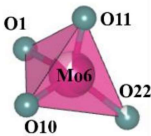
Al3–O8	1,53(14)	1,95(7)	
Al3–O11	–	2,03(7)	
Al3–O17	1,69(14)	2,00(8)	
Al3–O18	–	2,10(7)	
Al3–O22	1,82(12)	2,17(7)	
Al4–O9	2,05(16)	1,81(7)	
Al4–O12	1,69(11)	2,03(7)	
Al4–O14	2,14(17)	1,98(8)	
Al4–O15	1,72(14)	1,39(6)	
Al4–O19	2,04(14)	2,20(6)	
Al4–O21	2,15(14)	1,75(7)	
Mo1–O7	1,42(13)	1,62(6)	
Mo1–O9	1,53(13)	2,07(6)	
Mo1–O12	1,57(11)	1,58(6)	
Mo1–O20	1,56(12)	1,70(6)	
Mo2–O2	1,66(14)	1,60(6)	
Mo2–O3	1,62(13)	1,93(6)	
Mo2–O4	1,55(14)	1,76(6)	
Mo2–O13	1,48(12)	1,57(6)	
Mo3–O5	1,99(11)	1,61(7)	
Mo3–O6	1,57(12)	1,72(7)	
Mo3–O8	1,74(13)	1,62(6)	
Mo3–O15	2,40(2)	2,23(6)	
Mo4–O14	1,47(16)	1,58(7)	
Mo4–O16	1,28(11)	1,93(7)	
Mo4–O18	1,23(11)	1,53(6)	
Mo4–O21	2,03(12)	1,87(7)	
Mo5–O17	1,89(12)	1,64(7)	
Mo5–O19	1,34(12)	1,40(5)	
Mo5–O23	1,74(13)	1,80(5)	
Mo5–O24	2,02(12)	1,64(7)	
Mo6–O1	2,14(11)	1,98(5)	
Mo6–O10	1,31(12)	1,46(5)	
Mo6–O11	0,98(11)	1,61(6)	
Mo6–O22	1,92(10)	1,52(6)	

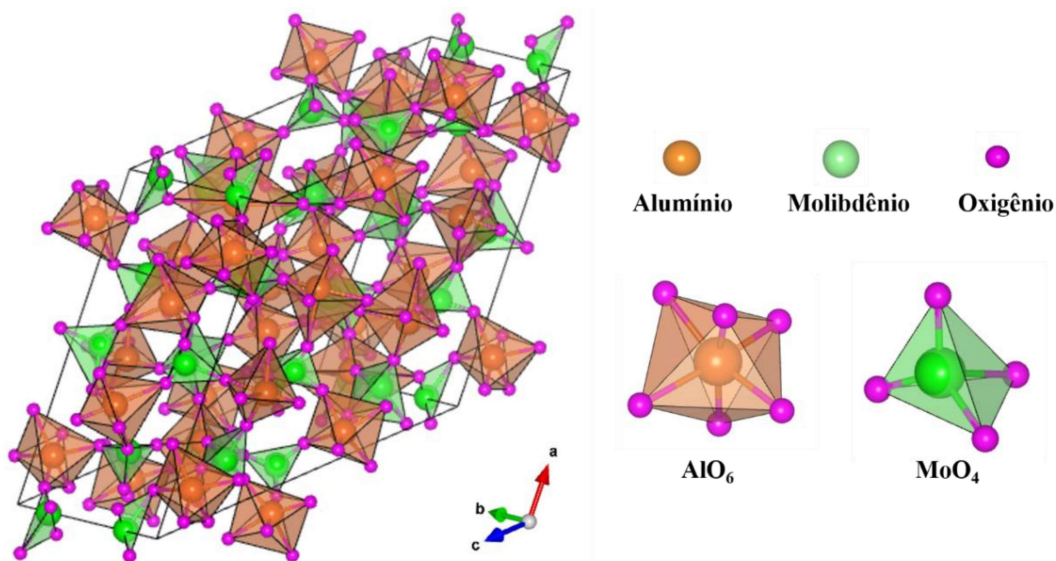
Tabela 10: Ângulos atômicos do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ tratado termicamente a 700 e 770 °C/1h para estrutura monoclinica.

Tipo Ângulo (°)			Tipo Ângulo (°)		
Al1	700 °C/1h	770 °C/1h	Al2	700 °C/1h	770 °C/1h
O6–Al1–O7	83(7)	90(5)	O1–Al2–O3	156(8)	166(4)
O6–Al1–O13	91(8)	89(4)	O1–Al2–O4	87(5)	96(3)
O6–Al1–O16	166(7)	162(4)	O1–Al2–O5	91(6)	92(4)
O6–Al1–O20	113(7)	108(4)	O1–Al2–O10	110(8)	87(4)
O6–Al1–O24	100(8)	91(4)	O1–Al2–O23	74(7)	86(4)
O7–Al1–O13	95(7)	92(4)	O3–Al2–O4	94(6)	94(4)
O7–Al1–O16	87(6)	90(4)	O3–Al2–O5	84(7)	79(4)
O7–Al1–O20	87(7)	87(4)	O3–Al2–O10	94(7)	105(4)
O7–Al1–O24	171(9)	180(4)	O3–Al2–O23	82(8)	83(4)
O13–Al1–O16	81(8)	73(4)	O4–Al2–O5	172(10)	172(4)
O13–Al1–O20	156(10)	164(5)	O4–Al2–O10	97(6)	85(3)
O13–Al1–O24	93(10)	88(4)	O4–Al2–O23	87(7)	93(4)
O16–Al1–O20	76(7)	90(4)	O5–Al2–O10	91(7)	94(4)
O16–Al1–O24	92(9)	90(4)	O5–Al2–O23	84(6)	89(4)
O20–Al1–24	84(8)	93(4)	O10–Al2–O23	174(7)	172(4)
Al3	700 °C/1h	770 °C/1h	Al4	700 °C/1h	770 °C/1h
O2–Al3–O8	98(8)	104(4)	O9–Al4–O12	102(9)	105(5)
O2–Al3–O11	–	96(4)	O9–Al4–O14	91(6)	82(3)
O2–Al3–O17	155(7)	164(4)	O9–Al4–O15	75(8)	85(3)
O2–Al3–O18	–	87(4)	O9–Al4–O19	98(6)	102(3)
O2–Al3–O22	77(7)	73(3)	O9–Al4–O21	150(8)	167(4)
O8–Al3–O11	–	93(4)	O12–Al4–O14	93(7)	88(4)
O8–Al3–O17	107(8)	91(4)	O12–Al4–O15	177(8)	168(5)
O8–Al3–O18	–	90(4)	O12–Al4–O19	92(7)	79(3)
O8–Al3–O22	170(8)	176(4)	O12–Al4–O21	108(7)	87(4)
O11–Al3–O17	–	89(5)	O14–Al4–O15	89(8)	85(5)
O11–Al3–O18	–	175(5)	O14–Al4–O19	169(10)	166(5)
O11–Al3–O22	–	84(4)	O14–Al4–O21	86(8)	93(4)
O17–Al3–O18	–	87(4)	O15–Al4–O19	87(7)	108(4)
O17–Al3–O22	77(6)	92(4)	O15–Al4–O21	75(8)	83(4)
O18–Al3–O22	–	93(3)	O19–Al4–O21	83(7)	86(3)

Mo1	700 °C/1h	770 °C/1h	Mo2	700 °C/1h	770 °C/1h
O7–Mo1–O9	103(5)	100(4)	O2–Mo2–O3	102(6)	123,6(31)
O7–Mo1–O12	114(6)	105(4)	O2–Mo2–O4	82(7)	79,5(27)
O7–Mo1–O20	97(7)	103(3)	O2–Mo2–O13	116(7)	96,4(28)
O9–Mo1–O12	121(8)	126(4)	O3–Mo2–O4	123(6)	138,1(25)
O9–Mo1–O20	124(6)	115(4)	O3–Mo2–O13	107(7)	102,5(29)
O12–Mo1–O20	96(5)	103,9(21)	O4–Mo2–O13	123(8)	109,4(28)
Mo3	700 °C/1h	770 °C/1h	Mo4	700 °C/1h	770 °C/1h
O5–Mo3–O6	119(6)	113(4)	O14–Mo4–O16	96(8)	112(4)
O5–Mo3–O8	125(5)	120(3)	O14–Mo4–O18	130(8)	101(3)
O5–Mo3–O15	90(6)	106(5)	O14–Mo4–O21	135(7)	118,0(31)
O6–Mo3–O8	109(5)	104,2(31)	O16–Mo4–O18	119(8)	111,0(30)
O6–Mo3–O15	106(7)	100(4)	O16–Mo4–O21	118(7)	107,1(30)
O8–Mo3–O15	104(7)	112(4)	O18–Mo4–O21	57(8)	107,4(30)
Mo5	700 °C/1h	770 °C/1h	Mo6	700 °C/1h	770 °C/1h
O17–Mo5–O19	114(8)	113(3)	O1–Mo6–O10	126(8)	114(3)
O17–Mo5–O23	100(6)	117(4)	O1–Mo6–O11	55(1)	105(4)
O17–Mo5–O24	100(8)	108(3)	O1–Mo6–O22	102(7)	109(4)
O19–Mo5–O23	127(8)	123,7(31)	O10–Mo6–O11	137(8)	128,6(24)
O19–Mo5–O24	93(8)	88,2(29)	O10–Mo6–O22	112(6)	90,9(26)
O23–Mo5–O24	120(7)	99,6(26)	O11–Mo6–O22	108(8)	107(3)

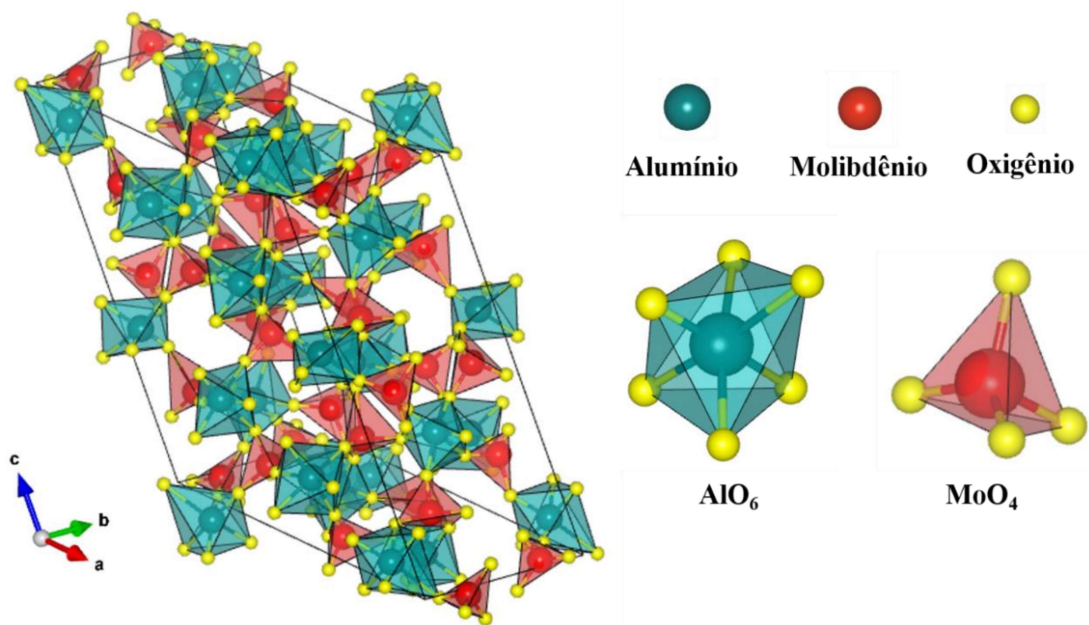
Através dessas duas tabelas, visualizou-se que o átomo Al3 não apresentou o valor da distância com os átomos O11 e O18 na célula unitária da amostra de 570 °C/1h, talvez isto tenha ocorrido devido a estrutura cristalina monoclinica do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ possuir 34 átomos, trazendo uma certa complexidade durante a realização do refinamento. Assim não houve a formação por completa do poliedro octaédrico Al3. A célula unitária desta amostra está presente na Figura 17, que foi modelada por intermédio do *software Visualization for Eletronic and Structural Analysis – VESTA* (versão 4.6 para Windows) [36] utilizando o CIF, que foi extraído ao final do refinamento.

Figura 17: Célula unitária do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ tratado termicamente a 700 °C/1h.



A célula unitária para a amostra de 770 °C/1h está ilustrada na Figura 18, que foi modelada por meio do *software* VESTA [36] utilizando o CIF ao final do refinamento. Esta apresentou os comprimentos de ligações e ângulos entre os átomos da célula unitária do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, possibilitando a formação dos poliedros octaedros e tetraedros.

Figura 18: Célula unitária do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ tratado termicamente a 770 °C/1h.



A partir dessas análises efetuadas através do refinamento pelo Método de Rietvel, confirmou-se que em 570 °C/1h o $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ está presente acompanhado da fase amorfa, enquanto a 700 e 770 °C/1h tem-se a fase pura com estrutura cristalina monoclinica. Apesar das distâncias e ângulos entre os átomos apresentarem uma pequena divergência entre as amostras obtidas a 700 e 770°C/1h, ocorreu semelhanças nos resultados referente

aos parâmetros de rede, volume da célula unitária, densidade e coordenadas atômicas. Com isso o estudo referente ao tamanho médio do cristalito será baseado nas amostras calcinadas a 700 e 770 °C/1h.

5.4 Cálculo do tamanho médio do cristalito do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$

Com o intuito de determinar o tamanho médio dos cristalitos do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ obtido a 700 e 770 °C/1h via o método de Scherrer conforme descrito na Seção 4.3.5, é necessário obter as FWHM e a posição 2θ dos cinco picos mais intensos dos difratogramas a partir dos dados extraídos do refinamento. Estes valores podem ser visualizados na Tabela 11:

Tabela 11: Dados da determinação do tamanho médio do cristalito através da metodologia de Scherrer do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ tratado termicamente a 700 e 770 °C/1h para estrutura monoclinica.

	2θ (°)	D (nm)	$D_{\text{médio}}$ (nm)
700	20,897	65,659	$63,028 \pm 1,065$
	22,185	64,661	
	23,511	63,601	
	26,265	61,352	
	28,065	59,867	
770	20,836	74,220	$73,374 \pm 0,373$
	22,129	73,829	
	23,414	73,446	
	26,225	72,659	
	28,011	72,189	

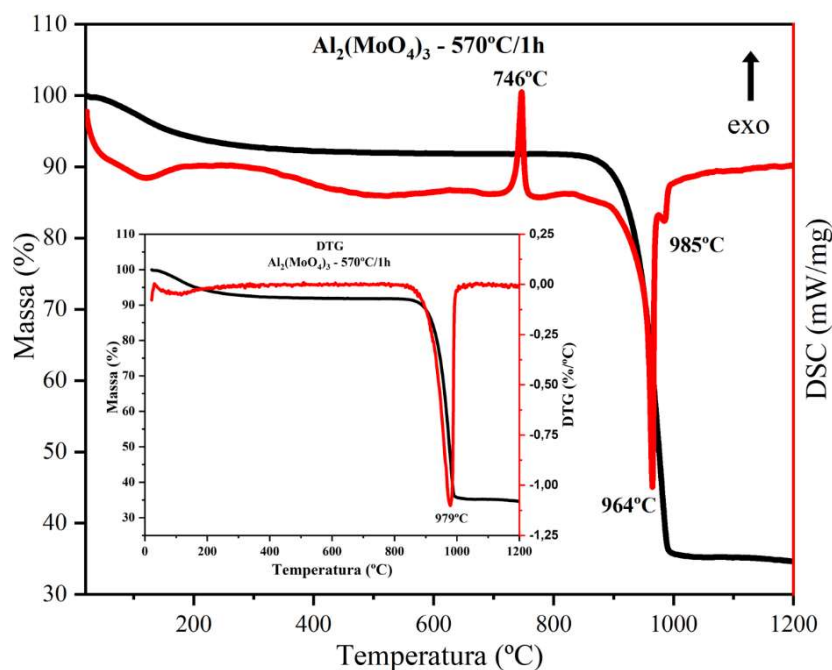
Observa-se que houve um aumento no tamanho médio de cristalito com o aumento da temperatura, no entanto, o tamanho médio de cristalito para os 5 picos mais intensos de cada amostra não variou significativamente, mostrando uma homogeneidade no tamanho de cristalito para os picos adotados no cálculo.

Para adquirir uma conclusão precisa, este método necessita ser mais aprofundado e também uma maior precisão em relação ao formato dos cristalitos.

5.5 Estudo da estabilidade térmica do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$

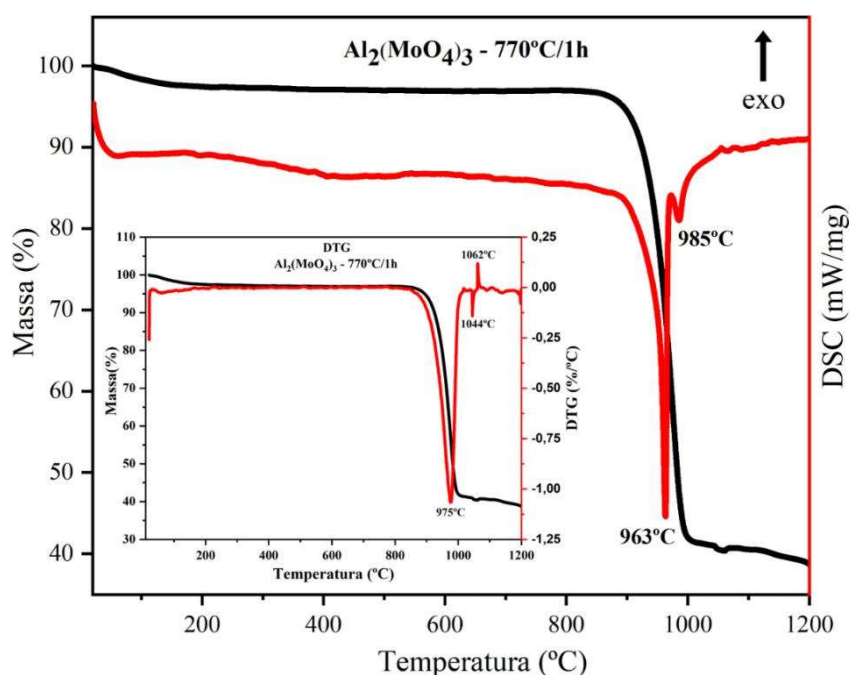
Para compreender a estabilidade térmica do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, realizou-se as análises térmicas simultâneas de TG/DTG/DSC das amostras de 570 e 770 °C/1h como pode ser visualizado nas Figuras 19 e 20, respectivamente.

Figura 19: Curva TG/DSC do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ tratado termicamente a $570^\circ\text{C}/1\text{h}$ e no gráfico inserido o TG/DTG.



Para a amostra do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ - $570^\circ\text{C}/1\text{h}$ é possível observar um pico exotérmico do DSC em 746°C , indicando que o material já cristalizado também passa por esse evento, assim como visto para o precipitado amorfo. No entanto para o $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ - $770^\circ\text{C}/1\text{h}$, este pico exotérmico do DSC já não é mais visualizado, isto quer dizer que, este evento não é reversível. No entanto, para definir a que este evento térmico está relacionado será necessário um estudo mais aprofundado.

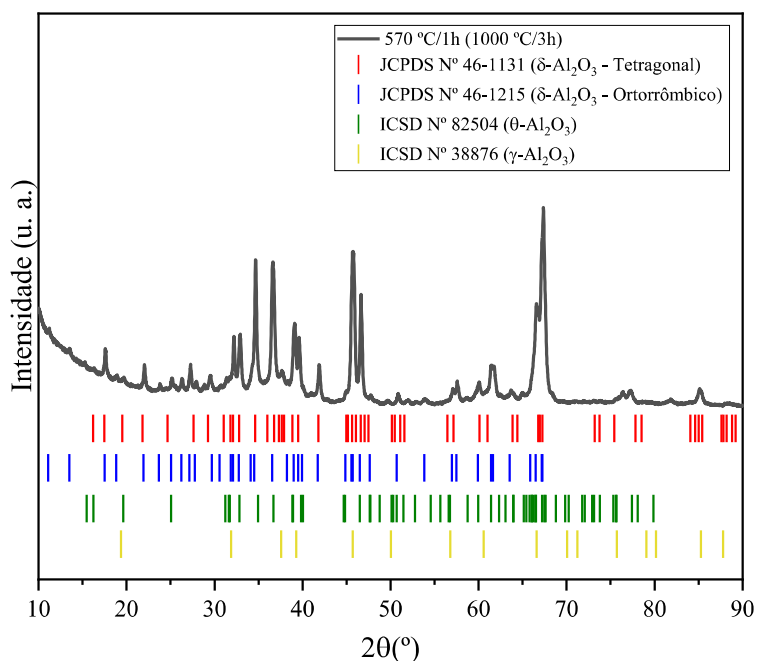
Figura 20: Curva TG/DSC do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ tratado termicamente a $770^\circ\text{C}/1\text{h}$ e no gráfico inserido o TG/DTG.



A análise do evento térmico em 963 °C e 985 °C será realizada pela amostra $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3 - 570^\circ\text{C}/1\text{h}$. A partir da inserção do TG/DTG na Figura 20, pode-se observar 1 pico bem definido de perda de massa, que se inicia em 850 °C e termina em 1005 °C, correspondendo a 56%. A curva DSC ilustrada na mesma Figura mostra dois picos endotérmicos. Pode-se observar que os picos relatados na análise DSC correspondem bem ao relatado na análise DTG, ou seja, está no intervalo em que ocorre perda de massa. Assim, pode-se atribuir que os picos endotérmicos observados no DSC acima de 830 °C estão associados a perda de massa.

Um tratamento térmico em forno convencional foi realizado a 1000 °C/3h na amostra já tratada a 570 °C para investigar o material resultante. Foi observado pelo difratograma da Figura 21 novamente apenas fases equivalentes ao Al_2O_3 . Isto indica que o pico endotérmico está relacionado a decomposição do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ acompanhado da sublimação do MoO_3 .

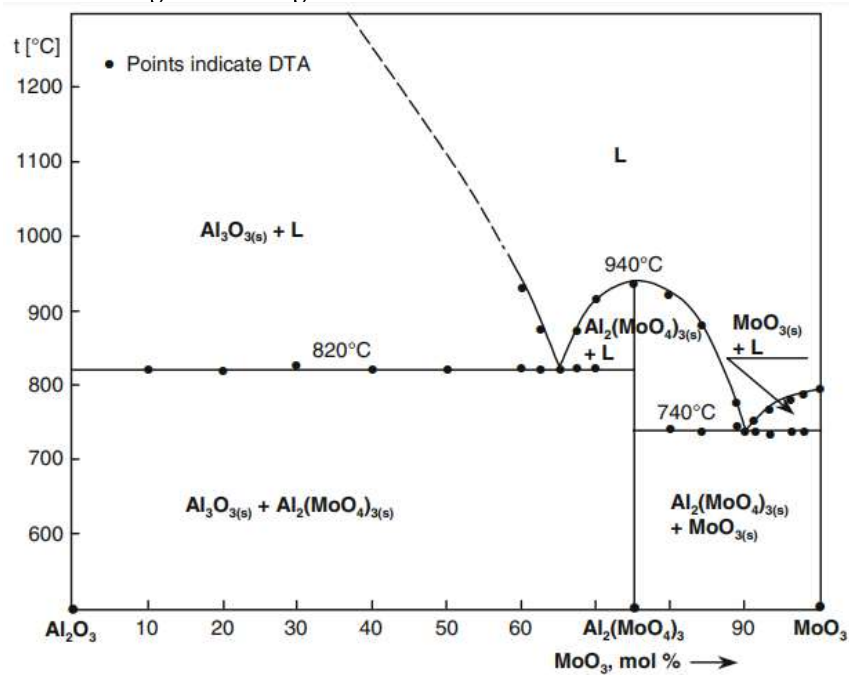
Figura 21: Identificação de fase do precipitado tratado termicamente a 570 °C/1h retratado a 1000 °C/3h.



De acordo com o diagrama de fases dos óxidos, Al_2O_3 e MoO_3 , ilustrado na Figura 22, ocorre uma fusão congruente do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ em 940 °C [69]. Pelo DSC do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ obtido neste trabalho, o pico endotérmico em 963 °C é acompanhado de perda de massa, logo não está relacionado a fusão do material. No entanto, sabe-se da análise de DRX que apenas é observado fases cristalinas do Al_2O_3 , indicando que o pico endotérmico está relacionado a decomposição do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ em Al_2O_3 e sublimação do

MoO_3 . Este resultado sugere fortemente a sublimação incongruente do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ o que não está de acordo com o diagrama de fases desse sistema.

Figura 22: Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - MoO_3 .



6 CONCLUSÃO

O molibdato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, foi sintetizado pelo método de coprecipitação em meio aquoso com sucesso. O precipitado apresentou-se na fase amorfa, no entanto em 570 °C/1h já foi formada a fase cristalina de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ com estrutura monoclinica, grupo espacial P121/a1 (Nº 16).

O refinamento pelo Método de Rietveld (MR) foi bastante importante para obter e identificar com precisão o tipo de estrutura cristalina e grupo espacial. Também foram definidos os parâmetros de rede, volume da célula unitária, coordenadas atômicas, ligações e ângulos entre os átomos de Al, Mo e O na célula unitária do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ e tamanho médio dos cristalitos. Foi observado que a célula unitária diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Foi verificado também variações nas posições atômicas indicando distorções nas posições dos átomos dentro da rede cristalina. Assim, acredita-se que essas variações nas posições atômicas podem conduzir a formação de diferentes tipos de distorções nas ligações e ângulos entre os átomos presentes e consequentemente, produzir diferentes níveis de distorções nos poliedros octaédricos AlO_6 e/ou poliedros tetraédricos MoO_4 .

O tamanho médio de cristalito calculado pelo método de Scherrer, indicou um aumento de aproximadamente 63 nm para 73 nm com o aumento da temperatura de tratamento térmico de 700 para 770 °C.

O estudo de estabilidade térmica do $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (analisados por TG-DSC e difração de raios-X em amostras tratadas a 1000 °C/3h) revela a existência de uma sublimação incongruente, dando origem a diferentes fases intermediárias do Al_2O_3 , com a $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ de estrutura ortorrômbica, a fase mais predominante. Não foi observado a presença de nenhuma fase referente ao molibdênio, levando à hipótese que houve uma sublimação do óxido de molibdênio. Esta reação não é prevista pelo diagrama de fase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ e ainda não foi reportado na literatura.

7 TRABALHOS FUTUROS

Investigar o evento exotérmico em 746 °C observado por DSC por técnicas de Espectroscopia Raman e Difração de Raios-X in-situ.

Estudar em detalhes a reação de sublimação incongruente usando técnica de Difração de Raios-X in-situ e Espectroscopia Raman.

Estudar propriedades de expansão térmica negativa por Dilatometria e Difração de Raios-X in-situ.

8 REFERÊNCIAS

- [1] LIU, H. F.; YANG, L.; ZHANG, Z.; PAN, K.; ZAHNG, F.; CHENG, H.; ZENG, X. CHEN, X. Preparation and optical, nanomechanical, negative thermal expansion properties of $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ thin film grown by pulsed laser deposition. **Ceramics International**. v. 42, p. 8809–8814, 2016.
- [2] LIU, H.; SUN, W.; ZHANG, Z.; XIUYUN, Z.; YUXUE, Z.; ZHU, J.; ZENG, X. Tailored phase transition temperature and negative thermal expansion of Sc-substituted $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ synthesized by the co-precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 794, p. 1–7, 2019.
- [3] PONTÓN, P. I.; PRISCO, L. P.; DOSEN, A.; FARO, G. S.; DE ABREU, A. S.; MARINKOVIC, B. A. Co-precipitation synthesis of $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ submicronic powder. **Ceramics International**. v. 43, i. 5, n. 1, p. 4222–4228, 2017.
- [4] ZHANG, Z. et al. Sc- and W-substitution and tuning of phase transition in the $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. **Ceramics International**, v. 47, p. 21236 – 21247, 2021.
- [5] EVANS, J. S. O.; MARY, T. A.; SLEIGHT, A. W. Negative Thermal Expansion Materials. *Physica B: Condensed Matter*, v. 241–243, p. 311–316, 1998.
- [6] DAS, S.; DAS, K.; DAS, K. Synthesis and thermal behavior of $\text{Cu/Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ composite. **Ceramics International**. v. 40, p. 6465–6472, 2014.
- [7] WU, M.Y.; JIA, Y.; SUN, Q. Effects of A^{3+} cations on hydration in $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ family materials: A first-principles study. **Computational Materials Science**, v. 111, p. 28–33, 2016.
- [8] LIU H.; SUN, W.; ZHANG, Z.; LOVINGS, L.; LIND, C. Thermal Expansion Behavior in the $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ Family of Materials. **Solids**, v. 2, p. 87–107, 2021.
- [9] RASHAD, M. M.; IBRAHIM, A. A.; RAYAN, D. A.; SANAD, M. M. S.; HELMY, I. M. Photo-Fenton-like degradation of Rhodamine B dye from waste water using iron molybdate catalyst under visible light irradiation. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 8, p. 175–186, 2017.
- [10] MIRSADEGHI, S.; ZANDEVAR, H.; RAHIMI, M.; TOOSKI, H. F.; RAJABI, H. R.; RAHIMI–NASRABADI, M.; SOHOULO, E.; LARIJANI, B.; POURMORTAZAVI, S. M. Photocatalytic reduction of imatinib mesylate and imipenem on electrochemical

synthesized $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ nanoparticle: Optimization, investigation of electrocatalytic and antimicrobial activity. **Colloids and Surfaces A**, v. 586, n. 124254, 2020.

[11] HAN, L.; GUO, C.; NING, Y.; ZHAO, L.; CI, Z. Structure and multicolor tunable luminescence based on $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ doped $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ phosphors for White LEDs. **Journal of Luminescence**, v. 237, n. 118184, 2021.

[12] SHRUTHI, D. L.; SHANKER, O.; GOWDA, L.; KUDIGE, P.; REDDY, A. J.; KUMAR, G. N. A. Synthesis, structural and spectroscopic investigation of Eu^{3+} activated $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ red phosphors. **Materials Today: Proceedings**, v. 49, p. 824–829, 2022.

[13] WANG, J.; CHEN, Q.; CHEN, L.; JI, Y.; LIU, Y. LIANG, E. Low thermal expansion, phase transition and luminescence properties of $\text{Zr}_x\text{Al}_{2-x}\text{Mo}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{12}$. **Ceramics International**, v. 47, p. 2607–2614, 2021.

[14] MATSUMOTO, Y.; SHIMANOUCI, R. Synthesis of $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ by Two Distinct Processes, Hydrothermal Reaction and Solid-State Reaction. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 158 – 162, 2016.

[15] HARRISON, W. T. A. Crystal Structures of praelastic aluminium molybdate and ferric molybdate, $\beta\text{-Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\beta\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. **Materials Research Bulletin**, v. 30, n. 11, p. 1325 – 1331, 1995.

[16] CHENG, C.; LAI, G. Supercapacitor behavior of nano- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. **Materials Letters**, v. 301, n. 130246, 2021.

[17] JIANG, C.; LIU, T.; PENG, N.; ZHENG, R.; ZHANG, J.; CHENG, X.; YU, H.; LONG, N.; SHU, J. Facile synthesis of $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ nanowires as anode materials towards enhanced lithium storage performance. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 841, p. 111–118, 2019.

[18] GROSSMAN, V. G.; BAZAROVA, J. G.; MOLOKEEV, M. S.; BAZAROV, B. G. New triple molybdate $\text{K}_5\text{ScHf}(\text{MoO}_4)_6$: Synthesis, Properties, structure and phase equilibria in the $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{-Sc}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Li, K}$) systems. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 283, i. 121143, 2020.

[19] LI, F. LIU, X.; SONG, W.; YUAN, B.; CHENG, Y.; YUAN, H.; CHENG, F.; CHAO, M.; LIANG, E. Phase transition, crystal water and low thermal expansion behavior of $\text{Al}_{2-2x}(\text{ZrMg})_x\text{W}_3\text{O}_{12} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 218, p. 15–22, 2014.

- [20] NASSAU, K.; LEVINSTEIN, H. J.; LOIACONO, G. M. A. Comprehensive Study of Trivalent Tungstates and Molybdates of the Type $L_2(MO_4)_3$. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 26, p. 1805–1816, 1965.
- [21] SLEIGHT, A. W. BRIXNER, L. H. A New Ferroelastic Transition in Some $A_2(MO_4)_3$ Molybdates and Tungstates. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 7, p. 172–174, 1973.
- [22] HARRISON, W. T. A.; CHEETAM, A. K. The crystal structure of aluminum molybdate, $Al_2(MoO_4)_3$, determined by time-of-flight powder neutron diffraction. **Journal of Solid State**, v. 76, p. 328 – 333, 1988.
- [23] KHALIULLIN, S. M; KHALIULLINA, A. S. NEIMAN, A. Y. High-Temperature Conductivity and Structure of $Y_2(WO_4)_3$. **Ceramics. Russian Journal of Physical Chemistry B**, v. 10, n. 1, p. 62–68, 2016.
- [24] ARI, M.; JARDIM, P. M.; MARINKOVIC, B. A.; RIZZO, F.; FERREIRA, F. F. Thermal expansion of $Cr_{2x}Fe_{2-2x}Mo_3O_{12}$, $Al_{2x}Fe_{2-2x}Mo_3O_{12}$ and $Al_{2x}Cr_{2-2x}Mo_3O_{12}$ solid solutions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p. 1472– 1479, 2008.
- [25] SUMITHRA, S.; TYAGI, A. K.; UMARJI, A. M. Negative thermal expansion in $Er_2W_3O_{12}$ and $Yb_2W_3O_{12}$ by high temperature X-ray diffraction. **Materials Science and Engineering B**, v. 116, p. 14–18, 2005.
- [26] ROY, R.; AGRAWAL, D. K.; MCKINSTRY, H. A. Very low thermal expansion coefficient materials. **Annual Review of Materials Science**, v. 19, p. 59–81, 1989.
- [27] REN, J.; BI, K.; FU, X.; PENG, Z. Novel Bi_2O_3 -added $Al_2Mo_3O_{12}$ composite microwave dielectric ceramics for ULTCC applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 823, p. 153867, 2020.
- [28] GIL-DE-COS, G.; TORRES, E.; GONZALEZ-SILGO, C.; SOLER-CARRACEDO, K.; MARTÍN, I. R.; RIVERA-LOPEZ, F.; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, S. Unexpected wide tuning of ferroelectric properties by varying the Er concentration in $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$ ($x = 0.75, 1, 1.25$) solid solutions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 315, n. 123462, 2022.
- [29] NASAB, A. S.; NADERI, H. RAHIMI-NASRABADI, M./ GANJALI, M. R. Evaluation of supercapacitive behavior of samarium tungstate nanoparticles synthesized

via sonochemical method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, p. 8588–8595, 2017.

[30] YIN, X.; WANG, S.; LI, L.; UM, G.; DUAN, W.; YI, L. Relationship between Ga^{3+} concentration and luminescence properties of $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ films at low annealing temperature. **Physica B**, v. 483, p. 4–7, 2016.

[31] BATISTA, F. M. C.; LA PORTA, F. A.; GRACIA, L.; CEDEIRAS, E.; MESTRES, L. SIU LI, M.; BATISTA, N. C.; ANDRÉS, J.; LONGO, E.; CAVALCANTE, L. S. A joint experimental and theoretical study on the electronic structure and photoluminescence properties of $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ powders. **Journal of Molecular Structure**, v. 1081, p. 381 – 388, 2015.

[32] KUMARESAN, M.; SARAVANAN, V.; SWAMINATHAN, M. Visible active clay based $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ nanocomposite for drug removal in pharmaceutical effluents. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 142, n. 109706, 2022.

[33] MARINKOVIC, B.; JARDIM, P. M.; DE AVILLEZ, R.; RIZZO, F. Negative Thermal Expansion in $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. **Solid State Sciences**. v. 7, p. 1377–1383, 2005.

[34] ARI, M.; MILLER, K. J.; MARINKOVIC, B. A.; JARDIM, P. M.; DE AVILLEZ, R.; RIZZO, F.; WHITE, M. A. Rapid synthesis of the low thermal expansion phase of $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ via a sol–gel method using polyvinyl alcohol. **Journal of Sol-Gel Science Technology**, v. 58, p. 121–125, 2011.

[35] NIHTIANOVA, D.; VELICHKOVA, N.; NIKOLOVA, R. KOSEVA, I.; YORDANOVA, A.; NIKOLOV, V. Characterization of nanosized $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$. **Materials Research Bulletin**, v. 46, p. 2125–2130, 2011.

[36] MOMMA, K.; IZUMI, F. Visualization for Electronic and Structural Analysis. Version 4.6. **Commission on Crystallographic Computing IUCr**. Newsletter, n. 7, 2006.

[37] TYAGI, A. K.; ACHARY, S. N.; MATHEWS, M. D. Phase transition and negative thermal expansion in $\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ system ($\text{A} = \text{Fe}^{3+}$, Cr^{3+} and Al^{3+}). **Journal of Alloys and Compounds**, 339, v. 207–210, 2007.

[38] GUO, Y. B.; DU, K.; ZOU, Z. Y.; FAN, J.; SONG, X. Q.; WANG, F.; LU, W. Z.; LE, WEN. Phase compositions and microwave dielectric properties of nominal Al_2 -

$_{2x}Y_xMo_3O_{12}$ ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, p. 10855–10865, 2021.

[39] DABROWSKA, G.; TABERO, P.; KURZAWA, M. Phase Relations in the Al_2O_3 - V_2O_5 - MoO_3 System in the Solid State. The Crystal Structure of $AlVO_4$. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 30, p. 220 – 229, 2009.

[40] JIANG, X.; ZHAO, X.; DUAN, L.; SHEN, H.; LIU, H.; HOU, T.; WANG, F. Enhanced photoluminescence and photocatalytic activity of ZnO - $ZnWO_4$ nanocomposites synthesized by a precipitation method. **Ceramics International**, v. 2, n. 14, p. 15160–15165, 2016.

[41] PRISCO, L. P.; ROMAO, C. P.; RIZZO, F.; WHITE, M. A.; MARINKOVIC, B. A. The effect of microstructure on thermal expansion coefficients in powder-processed $Al_2Mo_3O_{12}$. **Journal of Materials Science**, v. 48, p. 2986–2996, 2013.

[42] TABESH, S.; DAVAR, F.; LOGHMAN-ESTARKI, M. R. Preparation of γ - Al_2O_3 nanoparticles using modified sol-gel method and its use for the adsorption of lead and cadmium ions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 730, p. 441–449, 2018.

[43] FARAJUMOTLAGH, M.; POURSALEHI, R.; ALIOFKHAZRAEI, M. Synthesis mechanisms, optical and structural properties of η - Al_2O_3 based nanoparticles prepared by DC arc discharge in environmentally friendly liquids. **Ceramics International**, v. 43, p. 7717–7723, 2017.

[44] HAO, Z.; WU, B.; WU, T. Preparation of alumina ceramic by κ - Al_2O_3 . **Ceramics International**, v. 44, p. 7963 – 7966, 2018.

[45] CHAITREE, W.; JIEMSIRILERS, S.; MEKASUWANDUMRONG, O.; JONGSOMJIT, B.; SHOTIPRUK, A.; J. PANPRANOT. Effect of nanocrystalline χ - Al_2O_3 structure on the catalytic behavior of Co/Al_2O_3 in CO hydrogenation. **Catalysis Today**, v. 164, p. 302 – 307, 2011.

[46] TAMURA, S.; KIM, Y-W.; MASUI, T.; IMANAKA, N. Electrochemical growth of nanometer-sized δ - Al_2O_3 single crystals by use of Al^{3+} conducting solid electrolyte. **Solid State Ionics**, v. 173, p. 131 – 134, 2004.

[47] KOVARIK, L.; BOWDEN, M.; GENC, A. SAZNYI, J. PEDEN, C. H. F.; KWAK, J. H. Structure of δ -Alumina: Toward the Atomic Level Understanding of Transition

Alumina Phases. **The Journal of Physical and Chemical C**, v. 118, p. 18051–18058, 2014.

[48] JBARA, A. S.; OTHAMAN, Z.; SAEED, M. A. Structural, morphological and optical investigations of θ - Al_2O_3 ultrafine powder. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 718, p. 1–6, 2017.

[49] SUCHANEK, W. L.; GARCESB, J. M. Hydrothermal synthesis of novel alpha alumina nano-materials with controlled morphologies and high thermal stabilities. **CrystEngComm**, v. 12, p. 2996 – 3002, 2010.

[50] RUDOLPH, M.; MONTYLENKO, M.; RAFAJA, D. Structure model of γ - Al_2O_3 based on planar defects. **International Union of Crystallography Journal**, v. 6, p. 116–127, 2019.

[51] SHIRASUKA, K.; YANAGIDA, H.; YAMAGUCHI, G. The Preparation of eta Alumina and its Structure. **Yogyo Kyokaishi**, v. 84, p. 610–613, 1976.

[52] OLLIVIER, B.; RETOUX, R.; LACORRE, P. MASSIOT, D.; FÉREY, G. Crystal structure of kappa-alumina: an X-ray powder diffraction, TEM and NMR. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, p. 1049–1056, 1997.

[53] HUSSON, E.; REPELIN, Y. Structural studies of transition aluminas. Theta alumina. **European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry**, v. 33, p. 1223–1231, 1996.

[54] BAGWELL, R. B.; MESSING, G. L. Critical factors in the production of solgel derived porous alumina. **Key Engineering Materials**, v. 115, p. 45–63, 1996.

[55] DENG, Z.-Y.; FUKUSAWA, T.; ANDO, M. High-surface-area alumina ceramics fabricated by the decomposition of $\text{Al}(\text{OH})_3$. **Journal American Ceramic Society**, v. 84, n. 3, p. 485–491, 2001.

[56] GONÇALVES, N. S.; CARVALHO, J. A.; LIMA, Z. M.; SASAKI, J. M. Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening. **Materials Letters**, v. 72, p. 36 – 38, 2012.

[57] FARGET, D.; MERCURIO, D.; DAUGER, A. Structural characterization of alumina metastable phase in plasma sprayed deposits. **Materials Chemistry and Physics**, v. 24, p. 299–314, 1990.

[58] REPELIN, T.; HUSSON, E. Etudes structurales d'alumines de transition. I–alumines gamma et delta. **Materials Research Bulletin**, v. 25, p. 611–621, 1990.