

5 Discussão de resultados

5.1. Variação dos parâmetros de rede com a composição (x)

As análises de difração de raios-X, a temperatura ambiente, para as soluções sólidas: $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (estrutura monoclinica, grupo espacial $P2_1/a$) mostraram que os parâmetros de rede “a”, “b”, e “c” aumentam linearmente, com pequenos desvios, com um aumento do tamanho do raio iônico de acordo com a lei de Vegard, Figuras 78 – 81. O ângulo “ β ” diminui conforme aumenta o tamanho do raio iônico, considerando que o raio iônico para o Al^{3+} é 0,535Å, Cr^{3+} é 0,615Å e Fe^{3+} é 0,645Å [94]. A lei de Vegard se aplica para soluções sólidas substitucionais formadas pela distribuição aleatória de íons, assumindo que a variação nos parâmetros de rede da célula unitária com a composição é governada somente pelos tamanhos dos íons. Esta lei estabelece que a variação do tamanho da célula unitária obedece a uma relação linear com o aumento do raio iônico.

No caso da solução sólida $\text{Er}_{2-x}\text{Sm}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Er}^{3+} = 0,88\text{Å}$ e $\text{Sm}^{3+} = 0,96\text{Å}$) foi reportado o mesmo comportamento linear, os parâmetros de rede e o volume aumentaram gradualmente conforme o conteúdo de Sm aumentou. Isto foi observado tanto na estrutura ortorrômbica ($0,0 \leq x \leq 0,5$) quanto na monoclinica ($0,6 \leq x \leq 2,0$) [59].

Para a substituição parcial de um ou mais elementos num composto existe um limite de solubilidade relacionada aos tamanhos dos átomos do soluto e do solvente. A diferença entre os átomos não deve ultrapassar a 15% para evitar instabilidade na estrutura. Este fato foi reportado para o $\text{Er}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, ($\text{Er}^{3+} = 0,88\text{Å}$ e $\text{Fe}^{3+} = 0,635\text{Å}$) que apresenta decomposição à 450°C para valores de $1,0 \leq x \leq 1,3$ [61].

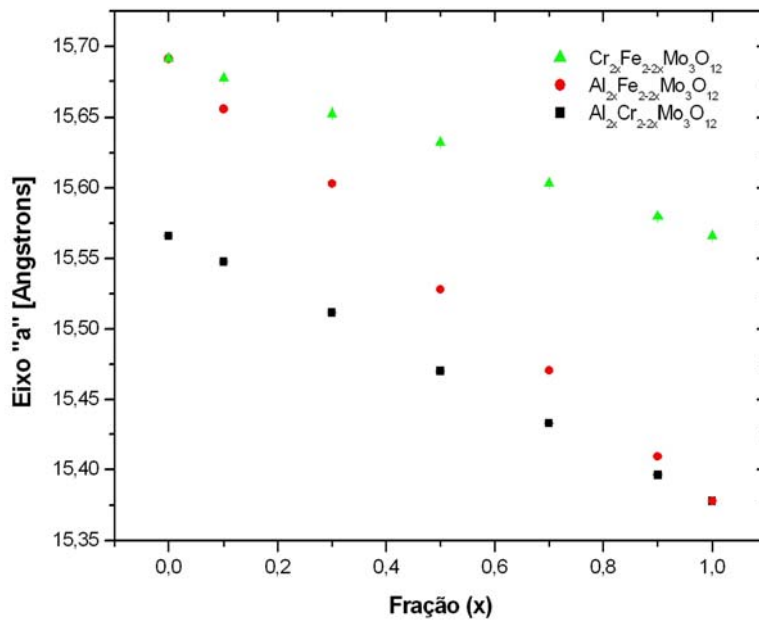


Figura 78 – Variação do eixo cristalográfico “a” das soluções sólidas $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (na estrutura monoclinica, grupo espacial $P2_1/a$)

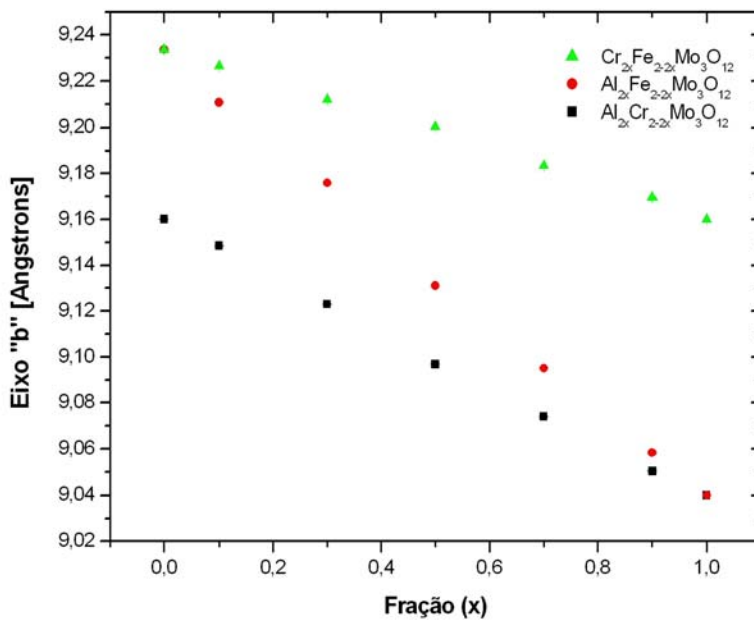


Figura 79 - Variação do eixo cristalográfico “b” das soluções sólidas $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (na estrutura monoclinica, grupo espacial $P2_1/a$).

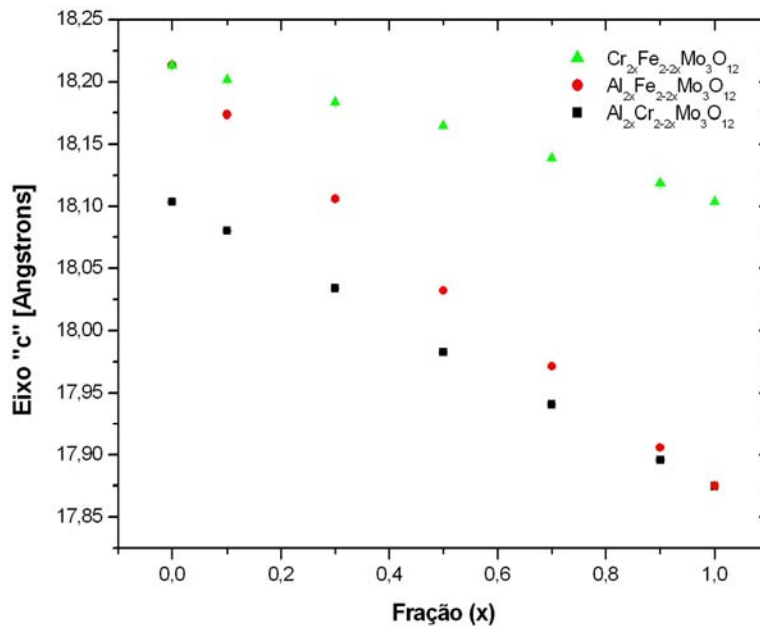


Figura 80 - Variação do eixo cristalográfico "c" das soluções sólidas $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (na estrutura monoclinica, grupo espacial $P2_1/a$).

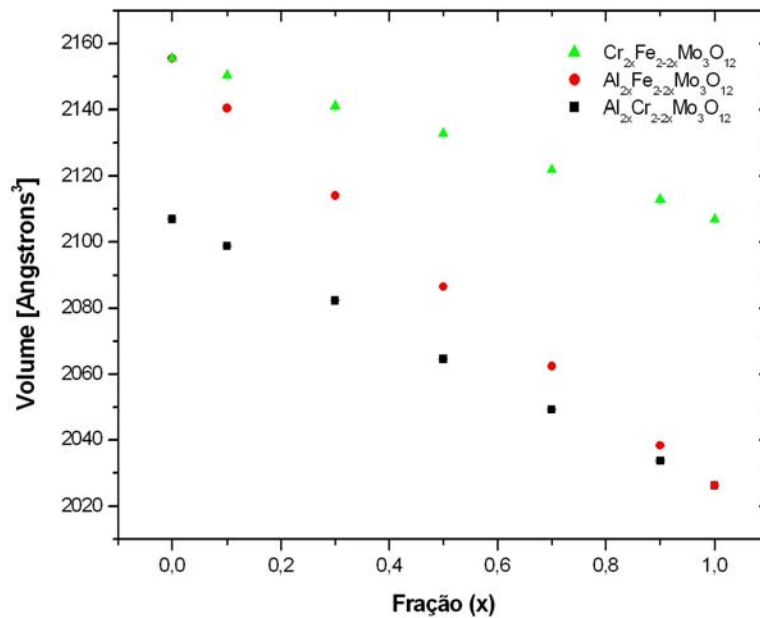


Figura 81 - Variação do volume "V" das soluções sólidas $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (na estrutura monoclinica, grupo espacial $P2_1/a$)

5.2. Influência da eletronegatividade na temperatura de transição de fase

Como reportado por Evans et al. [71], foi observado que a temperatura de transição de fase aumenta à medida que a eletronegatividade do cátion trivalente aumenta. Os resultados obtidos nos sistemas aqui estudados confirmaram esta observação. Na Figura 82, observa-se a variação da temperatura de transição de fase em função da eletronegatividade na escala de Pauling do Al (1,61), Cr (1,66) e Fe (1,83) [96].

Considera-se que durante uma transição de fase dislocativa, sem quebra nem criação de novas ligações, então, a interconexão dos átomos permanece sem mudanças. Mas, na transição de fase para a estrutura monoclínica há uma redução no volume provocando que esta fase apresente expansão térmica positiva. Uma provável causa desta transição de fase é a interação oxigênio-oxigênio. Considerando que a carga efetiva do oxigênio está diretamente relacionada à eletronegatividade do cátion trivalente: quando a eletronegatividade do cátion trivalente aumenta, a carga efetiva do oxigênio diminui, conduzindo a uma diminuição das repulsões oxigênio-oxigênio e permitindo que a transição de fase aconteça a temperaturas mais altas. Assim, à medida que a eletronegatividade do cátion trivalente aumenta, a temperatura de transição de fase aumenta.

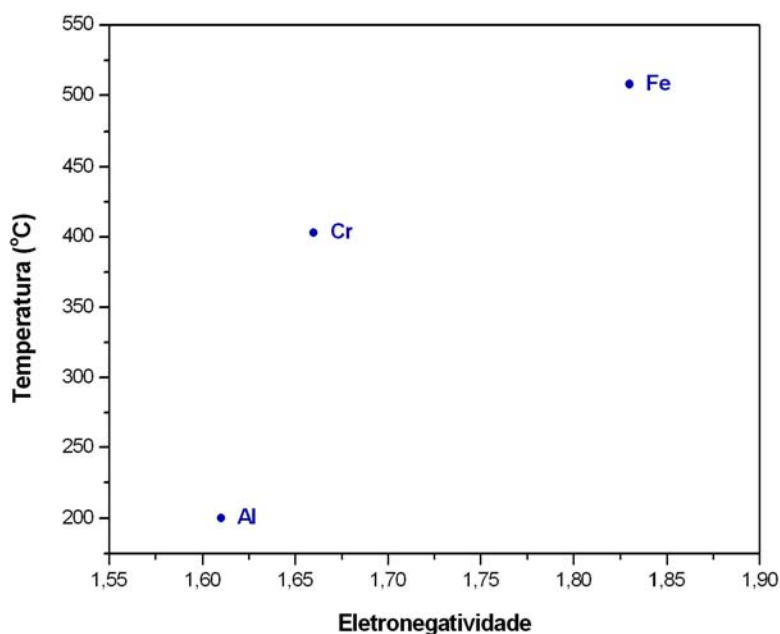


Figura 82 – Variação da temperatura de transição de fase em função da eletronegatividade do cátion A^{3+} (Al^{3+} , Cr^{3+} e Fe^{3+}).

Considerando que seja possível ponderar a eletronegatividade com base na composição química das soluções sólidas substitucionais, de forma análoga à Lei de Vegard, foram relacionados os valores ponderados da eletronegatividade para os três sistemas: $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, e $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, com as temperaturas de transição de fase obtidas por DSC na Figura 83. Observa-se que para cada sistema há uma relação linear entre a “eletronegatividade” e a temperatura de transição de fase, mas, inter-relacionando os três sistemas, não existe uma relação estritamente linear, pois para uma temperatura de transição de fase igual a 375°C podem corresponder eletronegatividades iguais a 1,65 e 1,72. Isto sugere que existem outros fatores que afetam a temperatura de transição de fase além da eletronegatividade.

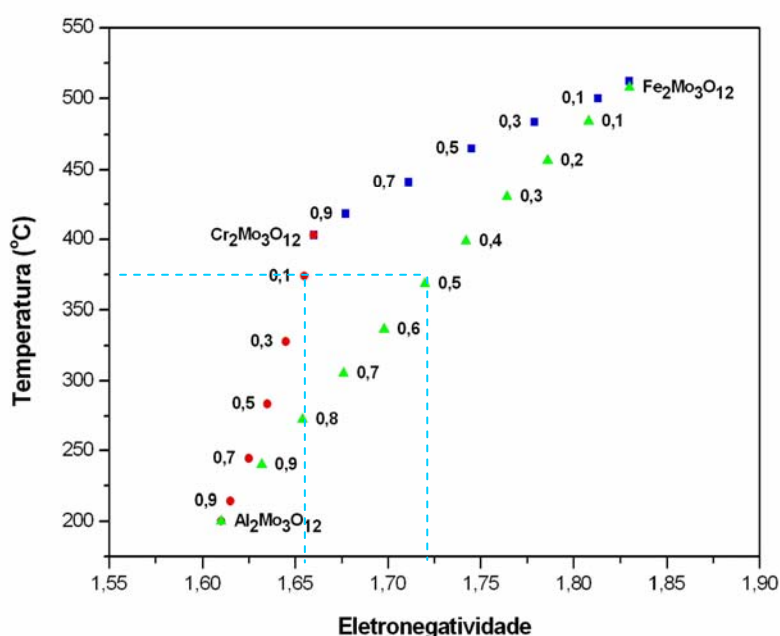


Figura 83 - Variação da temperatura de transição de fase em função da eletronegatividade do cátion A (ponderado), para as soluções sólidas $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, e $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

5.3. Expansão térmica intrínseca x extrínseca

Apesar de estudos por dilatometria terem reportado expansão térmica negativa extrínseca para o $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ($\alpha = -2,83 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ($\alpha = -9,39 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) e $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ($\alpha = -14,82 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) [1], no presente trabalho, estudos realizados por difração de raios-X utilizando luz síncrotron, com alta resolução,

revelaram que estes óxidos apresentam expansão térmica intrínseca positiva porém baixa. Assim, o $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\alpha = 2,32 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\alpha = 0,65 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ e para o $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\alpha = 1,72 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ (veja comparação na Tabela 34).

Recentemente foram reportaram medidas de coeficiente de expansão térmica através de difração de Raios-X para o $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [61]. O valor relatado ($\alpha = 1,14 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) foi semelhante ao obtido no presente trabalho, o que corrobora o fato de que a expansão térmica intrínseca do $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ser positiva e não negativa. Esta diferença nos coeficientes de expansão térmica obtidos por dilatométrica e difração de raios-X foi observada em outros compostos, como relatado na Tabela 1 do item 2.3.

Tabela 34 – Coeficiente de expansão térmica do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ reportados por raios-X e dilatométrica.

Composto	$\alpha [^\circ\text{C}^{-1}] \times 10^{-6}$ Raios-X	$\alpha [^\circ\text{C}^{-1}] \times 10^{-6}$ Dilatométrica
$\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	1,72	-14,82
$\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	0,65	-9,39
$\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	2,32	-2,83

Esta diferença nos valores do coeficiente de expansão térmica foi explicada por Evans et al. [19], como devida à presença de microtrincas. Segundo este autor, quando os cristais no corpo cerâmico se expandem em algumas direções e se contraem em outras, surge tensões internas que formam microtrincas no resfriamento desde a temperatura na qual o corpo foi consolidado. Estas trincas crescem no resfriamento e tendem a desaparecer de novo no aquecimento. Isto resulta numa expansão térmica negativa do tipo extrínseco, o que pode explicar a aparente discrepância de comportamento para amostras ensaiadas usando as duas metodologias.

5.4. Tamanho do cátion A x expansão térmica

Foi proposto por Foster et al. [57] uma correlação entre o tamanho catiônico e a expansão térmica. Na Tabela 35 estão registrados os coeficientes de expansão térmica obtidos para o $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e seus respectivos raios iônicos.

Tabela 35 - Coeficientes de expansão térmica do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ correlacionado com o raio iônico.

Composto	Raio iônico (Å)	α [$^{\circ}\text{C}^{-1}$] $\times 10^{-6}$ Raios-X
$\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	0,65	1,72
$\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	0,62	0,65
$\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	0,54	2,32

Observa-se que o $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ apresenta menor expansão térmica que o $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$; este resultado é inesperado considerando que o raio iônico Fe^{3+} é maior que o Cr^{3+} . Para entender o fenômeno que possa estar acontecendo, foi realizado o refinamento de Rietveld [91] para os difratogramas do $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Esses difratogramas apresentavam alta qualidade permitindo um excelente ajuste do refinamento ($\text{gof} = 1,286$ e $\text{Rbrag} = 3,176$). Para o $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ a qualidade dos difratogramas não permitiu um bom ajuste para o refinamento de Rietveld. Desta forma os resultados de distância das ligações aqui obtidas para o $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ a 420°C foram comparados aos valores calculados utilizando a definição da estrutura cristalina do $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ relatada por Harrison (ICSD 80449) obtido a 550°C [86]. Os resultados revelam que na estrutura ortorrômbica, mesmo que a célula unitária do $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ seja menor que do $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, as distâncias médias das ligações Fe-O ($1,9837\text{Å}$) e Cr-O ($1,981\text{Å}$) são quase idênticas. Isto sugere que os octaedros são de tamanhos semelhantes, o que não estaria de acordo com o fato do raio iônico do Fe ser maior que do Cr. As distâncias médias da ligação Mo-O para o $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ é $1,72$ e para o $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ é $1,70$ sugerindo que neste último composto, os tetraedros MoO_4 são ligeiramente menores. Entretanto, deve ser levado em consideração que os dados utilizados para o cálculo das distâncias atômicas (Fe-O) no $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ foram obtidos através de difração de nêutrons, que poderia permitir uma localização dos átomos de oxigênio mais acurada e as distâncias (Cr-O) no $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ obtidas foram por difração de raios-X.

Os difratogramas do $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ a temperaturas 550°C , 650°C e 750°C também foram analisados pelo método de Rietveld permitindo uma avaliação da variação das distâncias interatômicas com a temperatura. Na Figura 84 observa-se que as distâncias médias das ligações Cr-O aumentam em função da temperatura, ou seja, há uma expansão dos octaedros. Na Figura 85, observa-se que as distâncias médias das ligações Mo-O aparentam uma diminuição em função da temperatura. Este resultado não significa que estas distâncias

realmente diminuem, mas são uma consequência de: 1) forte ligação Mo-O cujo coeficiente de expansão térmico é muito baixo e 2) vibrações transversais dos oxigênios [19]. Na Figura 86 observa-se que as distâncias médias entre o Cr-Mo diminuem de 450 a 550°C e aumentam depois em função da temperatura, este comportamento está diretamente relacionado aos ângulos médios das ligações Cr-O-Mo, Figura 87. Até o momento não temos uma explicação para esse fenômeno. Distância média da ligação (Å)

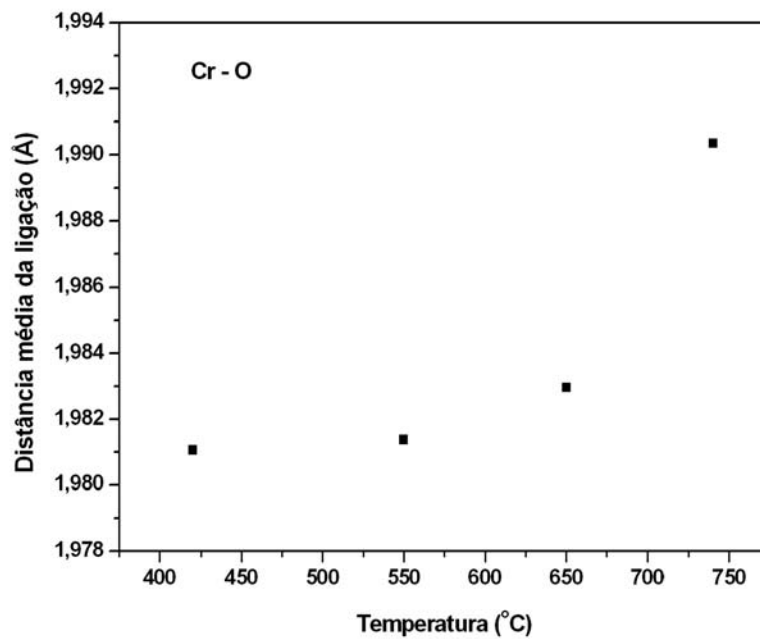


Figura 84 – Variação das distâncias médias da ligação Cr-O em função da temperatura para o $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

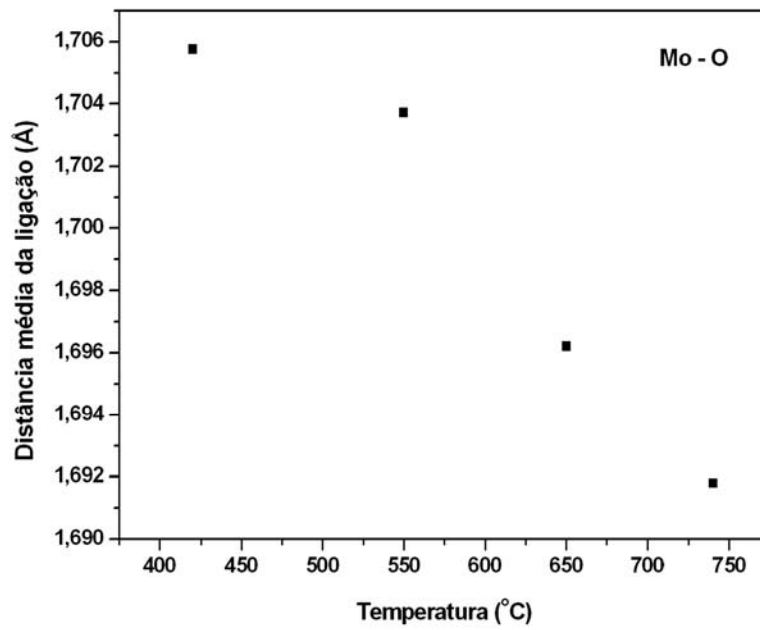


Figura 85 – Variação das distâncias médias da ligação Mo-O em função da temperatura para o $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

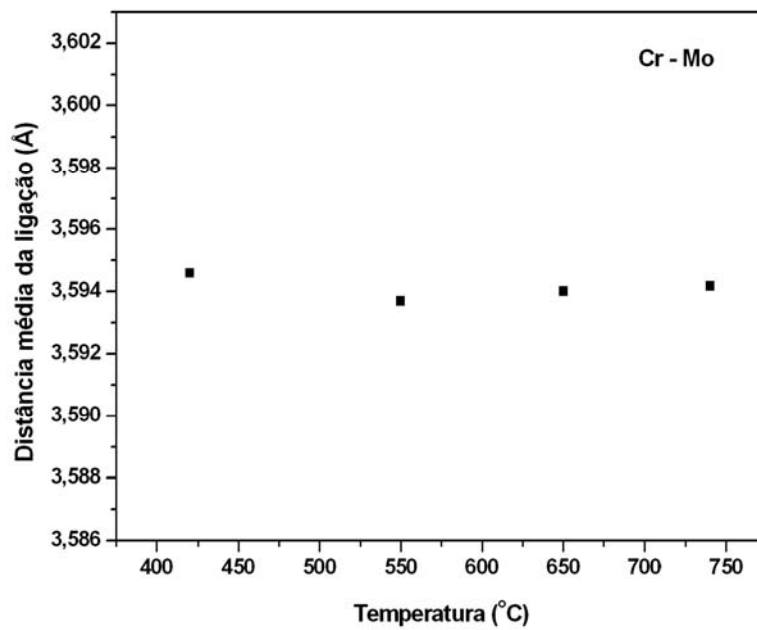


Figura 86 - Variação das distâncias médias do Cr-Mo em função da temperatura para o $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

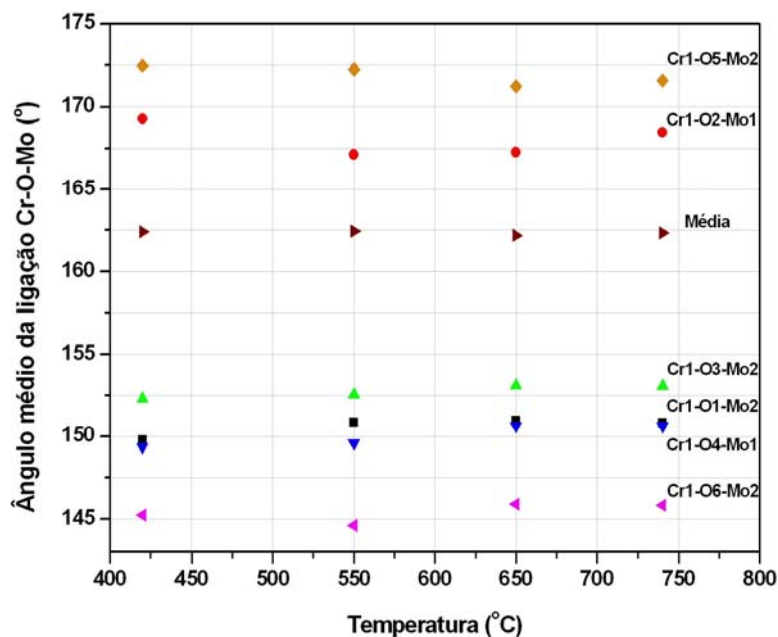


Figura 87 - Variação dos ângulos médios da ligação Cr-O-Mo em função da temperatura para o $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

5.5. Estrutura do $\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$

O $\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$ é um novo material pertencente à família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ composto de um cátion tetravalente e um divalente na posição do cátion A^{3+} . Apesar de que a maioria dos molibdatos formados por cátions trivalentes desta família apresenta estrutura ortorrômbica, grupo espacial Pbcn, este composto possui grupo espacial Pnma que foi determinado conforme descrito no item 3.3.2. Este grupo espacial é comparável ao do $\text{HfMgW}_3\text{O}_{12}$ [63].

A densidade do $\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$ foi calculada utilizando a relação: $\rho = (\sum A/N)/V$, onde $\sum A$: massa molecular do $\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$ (682,92g/mol), V: volume da célula unitária a temperatura ambiente ($1194,1 \times 10^{-24}\text{cm}^3$) e N: número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$). Assumiu-se que a célula unitária está formada por quatro unidades químicas, resultando o valor da densidade igual a $3,8\text{g/cm}^3$, valor comparável com o do $\text{HfMgW}_3\text{O}_{12}$ ($4,2\text{g/cm}^3$) [63].

A análise por TG revela uma perda de massa igual a 1,2% sugerindo que além de água superficial possa existir água cristalina na estrutura, mas isto não é mensurável neste momento devido à presença da fase HfMo_2O_8 .

O $\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$ apresenta expansão térmica baixa, $\alpha_1 = \alpha_V/3 = 1,0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ enquanto que o $\text{HfMgW}_3\text{O}_{12}$, expansão térmica negativa, $\alpha_1 = -2,2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$.