

**Universidade Federal de Alfenas. UNIFAL - MG
Campus Poços de Caldas**

MARINA GOMES MURTA MORENO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS SILICATOS BINÁRIOS
SiO₂-MoO₃ OBTIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO SOL-GEL.**

Poços de Caldas/MG
2014

MARINA GOMES MURTA MORENO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS SILICATOS BINÁRIOS
SiO₂-MoO₃ OBTIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO SOL-GEL.**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

Área de concentração: Materiais amorfos e semicristalinos.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Bertholdo.

Co-orientador: Prof. Dr. Gael Y. Poirier.

Poços de Caldas/MG
2014

Moreno, Marina Gomes Murta.

Síntese e caracterização de vidros silicatos binários $\text{SiO}_2\text{-MoO}_3$ obtidos através do método sol-gel / Marina Gomes Murta Moreno. – Poços de Caldas, 2014.
56 f. -

Orientador: Roberto Bertholdo.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2014.
Bibliografia.

1. Vidros óticos. 2. Dióxido de Silício. 3. Molibdênio. I. Bertholdo, Roberto. II. Título.

CDD: 666.156

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS SILICATOS
BINÁRIOS $\text{SiO}_2\text{-MoO}_3$ OBTIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO SOL-
GEL.**

A Banca Examinadora abaixo assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

Área de concentração: Materiais amorfos e semicristalinos.

Aprovada em: 27/02/2014.

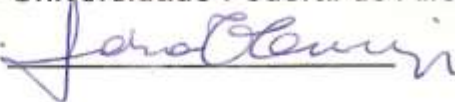
Prof. Dr. Roberto Bertholdo

Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL/MG

Assinatura: 

Prof^a. Dra. Fábيا Castro Cassanjes

Instituição: Universidade Federal de Alfenas- UNIFAL/MG

Assinatura: 

Prof. Dr. Sidney José Lima Riberio

Instituição: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”-UNESP.

Assinatura: 

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida!

À minha querida família: meu esposo Leandro, que sempre me estimulou a não desistir desse desafio e ao meu pequeno Gabriel, sempre curioso em saber de quais cores os vidros ficavam! Agradeço por terem conseguido compreender os períodos de ausência ao longo desses 24 meses de estudos!!

Aos meus queridos pais, José Geraldo e Maria Elizabeth, e irmãos, Arthur, Paula e Cintia, que sempre me deram força para continuar com os estudos.

Ao Professor Dr. Roberto Bertholdo, pela orientação, paciência e incentivo no período de desenvolvimento da pesquisa.

Ao Professor Dr. Gael Yves Poirier, pelas importantes colaborações no desenvolvimento da pesquisa.

Ao Professor Dr. Rômulo Augusto Ando, do IQ/USP-SP, pelas medidas de espectroscopia Raman.

Ao Professor Dr. Marcelo Trevisan, do IQ/UNIFAL-MG, pela ajuda com as medidas de ATR e pela disponibilidade deste equipamento.

Ao Professor Dr. Leonardo Damasceno, pelo uso do equipamento de absorção na região do UV-VIS.

Ao Sr. Deiverson Trindade, do Laboratório de Cristalografia da UNIFAL-MG, pelas medidas de DRX de pó.

À UNIFAL, pela disponibilidade de equipamentos e infraestrutura, em especial à equipe do Laboratório Multiusuário I do ICT.

Ao amigo Dr. Renato Mendonça, pelo incentivo e ajuda na realização das disciplinas.

À Direção do IFSULDEMINAS – Campus Poços de Caldas, pelas flexibilizações de horários concedidas.

Aos colegas de mestrado, que, por serem de diferentes áreas de formação, muito contribuíram para o enriquecimento de novos conhecimentos adquiridos.

A Todos, muito obrigada!

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o sistema vítreo binário $\text{SiO}_2\text{-MoO}_3$ preparado pelo método sol-gel. As vantagens da utilização do método sol-gel em relação ao método tradicional de fusão seguido de choque térmico deve-se ao fato de que a utilização dos precursores já no estado líquido pode levar à formação de vidros mais homogêneos à temperatura ambiente. Em adição, como não há exposição à temperatura, propriedades desejáveis dos componentes podem ser preservadas. Desta forma, foram preparadas amostras no sistema binário por rota química, variando-se a proporção molar do MoO_3 de 0,01% a 10,00%. O TEOS foi utilizado como precursor de SiO_2 e o MoOCl_4 foi o reagente de partida utilizado na obtenção do precursor de MoO_3 . O refluxo e o ultrassom foram as metodologias usadas para a preparação do precursor do MoO_3 . As amostras dos vidros foram preparadas sob a forma de monolitos e caracterizadas sob a forma de pó fino para as análises de DRX, análises térmicas (TGA e DSC), análises espectroscópicas por reflexão atenuada no infravermelho (ATR) e de espalhamento Raman. A solução precursora de MoO_3 foi estudada por espectroscopia de absorção na região do UV-VIS e o pó desse precursor foi também analisado por espalhamento Raman. Através dos resultados de DRX obtidos foi possível comprovar a natureza amorfa de todas as amostras preparadas, bem como a formação da fase cristalina MoO_3 após tratamento térmico à temperatura de 800°C . Mesmo apresentando picos cristalinos de MoO_3 pós tratamento térmico, os vidros mantiveram as características de materiais amorfos, o que é um indicativo interessante para a preparação de vitrocerâmicas. Também foi possível descrever alguns fenômenos físico-químicos através das análises térmicas realizadas: as curvas TGA apontaram grandes perdas iniciais de massa devido a solventes orgânicos adsorvidos no gel, evidenciando a importância da realização de tratamento térmico para a obtenção de resultados mais satisfatórios, ao passo que as curvas DSC apontaram as temperaturas características dos vidros, deduzindo-se que o metal está se incorporando à matriz vítrea já que houve aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) com o aumento da proporção molar de MoO_3 . Estudos estruturais dos sistemas vítreos buscaram identificar a forma como essa incorporação poderia estar ocorrendo. As análises de ATR na região do infravermelho identificaram ligações em rede do molibdênio com a sílica, corroborando para o fato de o molibdênio estar participando do sistema, modificando a matriz vítrea. Análises de espalhamento Raman identificaram espécies octaédricamente coordenadas de molibdênio, as quais podem ser responsáveis pelas propriedades fotocromáticas e ópticas não-lineares dos vidros. Dessa forma, os resultados alcançados sugerem a possibilidade de utilização dos vidros preparados por sol-gel para aplicação em fotônica ou outras aplicações que envolvam a óptica não-linear.

Palavras-chaves: Sol-Gel. Sílica. Óxido de Molibdênio. Propriedades Ópticas.

ABSTRACT

In this work, a binary system glassy $\text{SiO}_2\text{-MoO}_3$ was prepared by the sol-gel method. The advantage of using sol-gel method than the melt-quenching is the fact that it is possible to obtain more homogeneous glasses at room temperature. In addition the no temperature exposure leads to the preservation of desirable components properties. Thus samples were prepared in the binary system by sol gel varying the molecular MoO_3 ratio from 0.01% to 10.00%. The TEOS was used as SiO_2 precursor and MoOCl_4 was the starting material used to obtain the precursor of MoO_3 . The methods used for MoO_3 precursor preparation were the reflux and ultrasound. The samples were prepared as monoliths and characterized in the form of fine powder for the XRD analysis, thermal analysis (DSC and TGA), spectroscopic analysis by infrared attenuated reflection (ATR) and Raman scattering. The precursor solution of MoO_3 was studied by absorption spectroscopy in the UV-VIS region and this precursor as powder was analyzed by Raman scattering. Through the XRD results it was possible to demonstrate the amorphous nature of all the prepared samples as well as the formation of MoO_3 crystalline phase after heat treatment at 800°C . Even with the crystal peaks of MoO_3 after heat treatment, the glasses kept the characteristics of amorphous materials, which is interesting for glass ceramics synthesis. It was also possible to describe some physical-chemical phenomena through thermal analyzes: the TGA curves showed large initial mass losses due to adsorbed organic solvents in gel, demonstrating the importance of heat treatment perform in order to obtain better results while DSC curves showed the possibility of metal incorporation into glassy matrix due to changes in the glass transition temperature (T_g) as consequence of MoO_3 molar ratio increments. Infrared analyses identified connections between molybdenum and silica deducing that molybdenum probably is participating in the system by modifying the glass matrix. Raman scattering analysis identified octahedral coordinated molybdenum, most likely to be responsible for the photochromic and non-linear optical properties of glasses. The results suggest therefore the possibility of using the synthesized glasses for photonics or other optical non-linear applications.

Key Words: Sol-Gel. Silica. Molybdenum Oxide. Optical Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Diagrama Volume – Temperatura.....	14
Figura 2	– Unidade básica da rede de sílica.....	15
Figura 3	– Da esquerda para a direita: (a) estrutura octaédrica e tetraédrica do MoO ₃ ; (b) distância entre as ligações Mo-O para a estrutura octaédrica e tetraédrica.....	21
Figura 4	– Processo de formação de partículas pelo mecanismo sol-gel.....	23
Figura 5	– Preparação de materiais por sol-gel: rota geral.....	25
Figura 6	– Coloração imediatamente azul da mistura das soluções precursoras.....	28
Figura 7	– Mudanças de coloração da solução refluxada.....	33
Figura 8	– Mudanças de coloração por ultrassom.....	34
Figura 9	– UV-VIS do precursor do cloroalcóxido de molibdênio antes do procedimento de refluxo.....	35
Figura 10	– Efeito da variação de molibdênio nos vidros sintetizados por refluxo. Proporções de MoO ₃ : (a) 0,00%; (b) 0,01%; (c) 0,10%; (d) 0,4%; (e) 0,70%; (f) 1,00%; (g) 5,00%; (h)10,00%.....	37
Figura 11	– Efeito da variação de molibdênio nos vidros sintetizados por refluxo e mudança de coloração após decorridos 4 meses. Proporções de MoO ₃ : (a) 0,00%; (b) 0,01%; (c) 0,10%; (d) 0,4%; (e) 0,70%; (f) 1,00%; (g) 5,00%; (h) 10,00% ...	37
Figura 12	– Efeito da variação de molibdênio nos vidros sintetizados por ultrassom. Proporções de MoO ₃ : (a) 0,01%, (b) 0,20%, (c) 0,40%, (d) 0,70%, (e) 0,88% e (f) 10,00%.....	37
Figura 13	– Efeito da variação de molibdênio nos vidros sintetizados por ultrassom e mudança de coloração após decorridos 4 meses. Proporções de MoO ₃ : (a) 0,01%, (b) 0,20%, (c) 0,40%, (d) 0,70% e (e) 0,88%.....	37
Figura 14	– Resultados do DRX para as amostras inicialmente refluxadas.....	38
Figura 15	– Resultados do DRX para as amostras preparadas por ultrassom.....	39
Figura 16	– (a) amostras antes do tratamento térmico; (b) amostras depois do tratamento térmico.....	40
Figura 17	– Resultado DRX das amostras tratadas e comparação com o difratograma do MoO ₃ e da sílica.....	40
Figura 18	– Análise DSC/TGA do sistema vítreo 100% SiO ₂ 0% MoO ₃	42
Figura 19	– Análise DSC/TGA do sistema vítreo 90% SiO ₂ 10% MoO ₃	42
Figura 20	– Curvas DSC de amostras refluxadas dos sistemas vítreos: (a) 100% SiO ₂ 0% MoO ₃ , (b) 95% SiO ₂ 5% MoO ₃ e (c) 90% SiO ₂ 10% MoO ₃	43
Figura 21	– Espectros de IV obtidos por análise ATR para as amostras refluxadas.....	44
Figura 22	– Espectros de IV obtidos por análise ATR para as amostras obtidas por ultrassom.....	45
Figura 23	– Surgimento de bandas a 915 cm ⁻¹ para as amostras refluxadas com concentrações de MoO ₃ de 5,00% R e 10,00% R.....	46
Figura 24	– Espectros Raman de amostras e cloroalcóxido de molibdênio preparados por refluxo.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Amostras obtidas no sistema binário.....	36
Tabela 2 – Temperaturas de Transição vítrea (T_g), Início de Cristalização (T_x) e Cristalização (T_c) dos sistemas vítreos da Figura 20.....	44

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	DESENVOLVIMENTO	12
2.1	Revisão Bibliográfica.....	12
2.1.1	<i>Vidros: breve história e definição</i>	12
2.1.2	<i>Óxidos de metais de transição</i>	17
2.1.2.1	<u><i>Óxido de Molibdênio</i></u>	19
2.1.3	<i>Processo sol-gel</i>	22
2.2	Materiais e métodos	26
2.2.1	<i>Reagentes</i>	26
2.2.2	Metodologia experimental	27
2.2.2.1	<u><i>Preparação do precursor alcóxido</i></u>	27
2.2.2.2	<u><i>Preparação do sistema vítreo SiO₂-MO₃ pelo método sol-gel</i></u>	28
2.2.3	<i>Técnicas de Caracterização das amostras</i>	28
2.2.3.1	<u><i>Difratometria de Raios-X (DRX)</i></u>	29
2.2.3.2	<u><i>Análises Térmicas</i></u>	30
2.2.3.3	<u><i>Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível</i></u>	31
2.2.3.4	<u><i>Espectroscopia de infravermelho</i></u>	31
2.2.3.5	<u><i>Espectroscopia de espalhamento Raman</i></u>	31
2.3	Resultados e discussão	33
2.3.1	<i>Preparo das soluções precursoras</i>	33
3	CONCLUSÃO	48
4	PERSPECTIVAS	49
	REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

Os vidros são materiais que podem ser obtidos por uma grande variedade de métodos, porém, são ainda obtidos na sua grande maioria pelo processo tradicional de fusão e resfriamento. Esse procedimento envolve a seleção de matérias-primas, cálculo das proporções relativas de cada componente, pesagem e mistura para obtenção de um material de partida homogêneo, inserção em forno a altas temperaturas e posterior resfriamento [1].

Apesar de muitos estudos envolvendo vidros concentrarem-se no processo de fusão, novos processos de fabricação vêm sendo desenvolvidos, principalmente nas últimas décadas, com o intuito de aprimorar as características tecnológicas de obtenção dos mesmos [2]. A exposição a elevadas temperaturas, por exemplo, pode causar mudanças indesejáveis nas propriedades dos reagentes, além de ser um processo de alto gasto de energia.

Nesse sentido, estudos de vidros fosfatos contendo óxidos de metais de transição WO_3 (óxido de tungstênio) e MoO_3 (óxido de molibdênio) apontam que, quando preparados pelo processo tradicional de fusão e resfriamento, estes vidros podem apresentar propriedades ópticas interessantes como, por exemplo, propriedades ópticas não-lineares, propriedades fotocromicas, propriedades redox, dentre outras [3-6]. Entretanto, a preparação por esse processo requer altas temperaturas, as quais podem promover a redução do metal de transição e resultar em materiais escuros, com baixa qualidade óptica na região do visível [6].

Dessa forma, a possibilidade de preparação de vidros contendo metais de transição via solução e a baixas temperaturas é de grande interesse, uma vez que pode permitir a obtenção de materiais vítreos homogêneos e contendo metais na sua forma oxidada (não reduzida).

Um processo viável para se evitar esse inconveniente de redução do metal é o método sol-gel, o qual é um método químico em que não se usa a fusão. Nesse processo, o vidro é resultado final (estágio xerogel) de uma série de reações de hidrólise e de condensação, o qual possibilita o alcance de interessantes propriedades não conseguidas por processos tradicionais [7-9].

Particularmente, a preparação de vidros silicatos, família de vidros contendo sílica – dióxido de silício, SiO_2 – como formador vítreo pelo processo sol-gel é de grande importância, um vez que reduz o inconveniente de exposição a altas temperaturas. Sabe-se que, no caso da sílica, seu ponto de fusão elevado pode tornar a obtenção de vidros pelo processo tradicional dispendiosa, além de poder interferir nas propriedades de outros reagentes presentes que acabam sendo expostos a temperaturas elevadas.

Vidros silicatos são conhecidos por poderem incorporar quantidades apreciáveis de muitos óxidos inorgânicos [2], além de serem facilmente preparados pelo método sol-gel. Portanto, acredita-se que a preparação de materiais similares aos já estudados [3-6], agora em matriz de sílica, por esse método, leve à obtenção de materiais também inovadores e com importantes propriedades eletro-ópticas, daí a relevância da presente pesquisa.

Logo, tendo-se em vista os aspectos acima mencionados e buscando-se novos métodos e procedimentos para o aperfeiçoamento de certos processos físico-químicos e, desse modo, a possibilidade de obtenção de materiais com características promissoras, o presente trabalho teve como objetivo preparar e caracterizar, de forma inédita, o sistema vítreo binário $\text{SiO}_2\text{-MoO}_3$.

O sol-gel foi a metodologia escolhida para a síntese dos materiais vítreos, variando-se principalmente as razões molares $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$. Como precursor do SiO_2 foi utilizado o tetraetoxissilano - TEOS, e o oxiclreto de molibdênio - MoOCl_4 , foi o precursor do MoO_3 . Os vidros foram preparados sob a forma de corpos monolíticos e caracterizados, em sua maioria, na forma de pó fino, sendo as caracterizações térmicas e estruturais realizadas por diferentes técnicas visando-se explorar suas propriedades e assim, entrever possíveis aplicações tecnológicas.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Revisão Bibliográfica

2.1.1 Vidros: breve história e definição

O vidro, do latim “vitrum”, é uma das grandes descobertas da humanidade, possuindo diversas aplicações em variadas áreas. Sua utilização remonta a milhares de anos a. C., ainda não se podendo definir com certeza a data de sua origem. Com a descoberta de objetos de vidro nas necrópoles egípcias, pode se garantir que ele é conhecido há pelo menos cinco mil anos [10].

Apesar de controversas sobre o tema, segundo relatos da enciclopédia “Naturalis” de Plínio, grande naturalista romano nascido no ano 23 d.C., atribui-se aos fenícios a descoberta acidental do vidro. Ao desembarcarem nas costas da Síria, há cerca de 7000 anos a.C., eles improvisaram fogões usando blocos de salitre sobre a areia. Observaram que, passado algum tempo de fogo vivo, escorria uma substância líquida e brilhante que se solidificava rapidamente. Admite-se ainda, que os fenícios dedicaram muito tempo à reprodução daquele fenômeno, chegando à obtenção de materiais utilizáveis [11].

Grandes avanços na fabricação do vidro vêm sendo observados desde então: no século I d.C. obteve-se o vidro como um cristal no ocidente, um material muito marcante na civilização romana. Nessa época, os europeus desenvolveram também a técnica de sopro, apesar de já usada pelos egípcios. Em 100 d.C. obteve-se o vidro incolor [10]. Alguns séculos mais tarde, a indústria vidreira experimenta grande expansão em Veneza, contando, a história, que os operários vidreiros foram tão importantes para Veneza que se proibiu sua saída para o estrangeiro e mais ainda, todas as oficinas e fábricas se concentravam numa ilha – Murano – próxima de Veneza para facilitar o controle da produção. É sabido, portanto, que esse cerco não foi mantido, observando-se prosperidade da indústria vidreira por toda a Europa por volta do século XVI, destacando-se a Alemanha, a Inglaterra e a França pela

contribuição para o aperfeiçoamento dos processos de produção e valorização do caráter estético e artístico das peças de vidro [12].

Com a Revolução Industrial, a partir de meados do século XVIII, novas tecnologias permitiram a produção em massa do vidro, destacando-se a produção de instrumentos de vidros científicos, garrafas, vasilhames para uso doméstico, dentre outros muitos itens [10]. Progressos importantes observados nos últimos tempos, particularmente vidros com propriedades ópticas em decorrência da evolução na área de telecomunicações, demonstram a concentração de estudos na busca por descoberta de novos materiais a partir de vidros modificados, procurando-se otimizar propriedades já estabelecidas [13].

Uma vez ser o estado da matéria definido pelas vibrações térmicas e atrações moleculares, no caso dos vidros, eles são materiais com características intermediárias entre os estados líquido e sólido: apresentam estrutura amorfa e isotropia, tais como no estado líquido, ao mesmo tempo em que apresentam aparência de estrutura sólida e propriedades, tais como térmicas e mecânicas, que os fazem aproximar-se mais às características do estado sólido. Entretanto, não apresentam pontos de fusão bem definidos e apresentam estrutura amorfa, ao contrário de muitos outros sólidos, que são cristalinos [1]. Portanto, o vidro é um material com características peculiares, sendo que defini-lo torna-se uma atividade complexa, principalmente se levarmos em consideração as diversas formas de sua obtenção bem como o grande número de substâncias que podem ser incorporadas à sua estrutura.

Michael Faraday, em 1830, definiu vidros como sendo materiais “mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si”. Em 1947, Zachariasen publicou um artigo intitulado “O Arranjo Atômico em Vidros”, afirmando que a base estrutural para a formação de vidros por fusão/resfriamento gera um arranjo atômico caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade [10].

Contudo, uma das definições mais aceitas e atuais é a dada por Shelby (1997, citado por ARKEMAN [2]):

“Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material não cristalino, inorgânico, orgânico ou metal,

formado por qualquer técnica, que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.”

Esse fenômeno de transição vítrea pode ser melhor compreendido pela análise do Diagrama Volume-Temperatura mostrado na Figura 1, a qual fornece informações qualitativas sobre as diferenças entre um sólido cristalino e um sólido não-cristalino, ou seja, o vidro. À queda contínua da temperatura corresponde um aumento crescente da viscosidade, sendo que o movimento das moléculas se torna cada vez mais difícil até que, na faixa da transição vítrea, ocorra uma mudança brusca no material e sejam impedidos os movimentos de translação e rotação das moléculas [14].

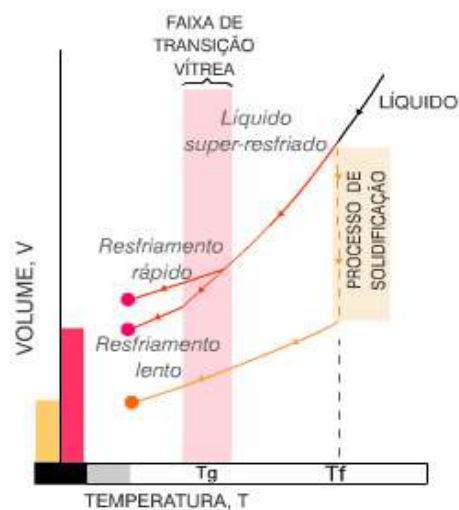


Figura 1 – Diagrama Volume-Temperatura.
Fonte: CETEC-MG [14].

Devido à sua rede estrutural, a tentativa de se expressar a composição química de um vidro em termos de uma única fórmula química não tem sentido prático. Porém a maneira usualmente adotada é a listagem das quantidades relativas de cada componente expressas em porcentagem em massa [2].

2.1.1.2 Vidros Silicatos

Vários tipos de vidros podem ser produzidos com características distintas, de acordo com as inúmeras possibilidades de composição química, bem como da história do processo utilizado. Dentre esses, destaca-se a família dos vidros óxidos; é considerada família formadora de vidros, uma vez que formam vidros “sozinhos” [1]. Os vidros óxidos silicatos são os vidros mais antigos, por isso, muito conhecidos, e são obtidos, em grande maioria, pelo método tradicional de fusão e resfriamento.

Esses vidros não são compostos por moléculas discretas, mas por redes conectadas tridimensionalmente. A unidade química básica dos vidros silicatos sobre a qual se baseia toda a sua estrutura é a molécula SiO_4 (figura 1), em que cada íon Si^{4+} se liga a quatro oxigênios (O^{2-}), situados no vértice de um tetraedro. A associação desses tetraedros deve-se ao fato de cada oxigênio ter o potencial de se ligar ao silício de outro tetraedro, dando-se a essa habilidade de compartilhamento de átomos de oxigênio o nome de polimerização [15].

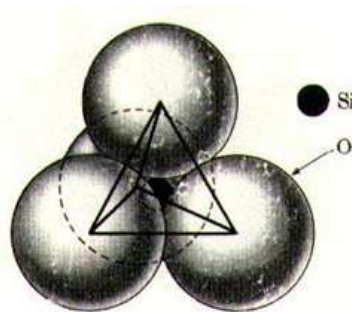


Figura 2 – Unidade básica da rede de sílica.
Fonte: AKERMAN [2].

Quantidades apreciáveis de muitos óxidos inorgânicos podem ser incorporadas aos vidros silicatos; nesse caso, para vidros de múltiplos componentes, os termos “formadores”, “intermediários” e “modificadores” são frequentemente utilizados para definir a função que um dado óxido individual exerce na estrutura química do vidro [1].

O óxido de silício, SiO_2 , conhecido como sílica, é uma substância abundante na natureza e encontra muitas aplicações, tanto na forma vítrea quanto cristalina,

na indústria de vidros, cerâmicas e refratários. Para cada aplicação, deve ter características específicas que dependem do processo e/ou do precursor a partir do qual ela é obtida [16].

No caso de materiais vítreos, a sílica age como óxido formador, compondo vidros de muito boa qualidade e com variadas aplicações industriais. Entretanto, se fosse utilizada sem aditivos tornaria a obtenção de vidros excessivamente dispendiosa devido ao seu elevado ponto de fusão necessário à obtenção da sílica vítrea. Logo, o acréscimo desses reagentes visam à diminuição do ponto de fusão, podendo haver ainda, a inserção de outros reagentes específicos para o alcance de propriedades específicas ao vidro.

Variados estudos de vidros silicatos são encontrados na literatura, grande parte envolvendo a obtenção desses vidros pelo processo tradicional de fusão e resfriamento. Devido às suas características químicas, físicas e ópticas favoráveis, esses vidros são usados em diversas aplicações: desde vidrarias de laboratório a aplicações ópticas, como lentes, telecomunicações (fibras ópticas), fibras de cristais fotônicos, dentre muitas outras aplicações [17].

A título de ilustração, a incorporação de resíduos com alta concentração de metais alcalinos e de metais de transição em vidros silicatos foi estudada em 2005 como opção tecnológica ao tratamento e inertização de rejeitos galvânicos pelo método tradicional [18]. Estudos mais recentes apontam para os efeitos de terras-raras sobre o comportamento de vidros silicatos de soda-cal, considerando-se as propriedades ópticas, elétricas e magnéticas especiais desses elementos, também preparados pelo processo de fusão e resfriamento [19].

No que diz respeito à obtenção de vidros silicatos pelo método sol-gel, muitas pesquisas referenciam o tema. Isso porque o óxido mais estudado por esse processo é o óxido de silício, o qual pode ser obtido a partir da reação do tetraetoxisilano - $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, conhecido como TEOS, em meio ácido ou básico, de uma forma relativamente simples. Sistemas coloidais monodispersos de dimensões nanométricas desse óxido possuem uma notável estabilidade e uma grande área superficial de carga negativa em condições neutras e básicas [15].

Nesse contexto, vidros silicatos modificados por óxido de titânio preparados por sol-gel são extensivamente estudados devido às aplicações ópticas, tais como revestimentos anti-refratários, guias de ondas planares, filtros ópticos e sensores.

Destaca-se ainda que o processo sol-gel é um método conveniente para a preparação de filmes finos de sílica-titânio devido à facilidade que o processo apresenta de incorporar variações na composição desse sistema vítreo bem como a habilidade de possibilitar o estudo da relação entre composição, estrutura e propriedades superficiais dos vidros de uma forma sistemática [20].

Outro exemplo de estudo atual sobre vidros preparados por rota química relata a obtenção de um vidro de sílica dopado com oxinitreto de fósforo por sol-gel para a investigação do fenômeno de luminescência visando-se aplicações ópticas. Nesse estudo, houve dispersão homogênea do fósforo de oxinitreto adicionado durante a reação de sol, sem degradação e concluiu-se ser a eficiência da luminescência, bem como a cor gerada por irradiação, dependentes da concentração de oxinitreto e da espessura do vidro [21].

Ainda em referência à incorporação de elementos metálicos à matriz de silicatos preparados por sol-gel, trabalhos anteriores estudaram a incorporação de diversos outros óxidos metálicos (CaO, SrO, Na₂O e Al₂O₃), partindo-se de seus respectivos sais dissolvidos em um solvente alcoólico. No entanto, o grau de solubilidade entre esses sais e os solventes empregados apontou ser o principal limitador nos processos [22,23].

2.1.2 Óxidos de metais de transição

Óxidos de metais de transição são materiais cataliticamente ativos, representando uma classe muito interessante de materiais para aplicações potenciais como catalisadores e sensores [24]. Estudos apontam que óxidos dopados com metais de transição apresentam aplicações tecnológicas avançadas no campo óptico eletrônico: propriedades ópticas não-lineares, propriedades electrocrômicas e fotocrômicas, dentre outras [3-6].

A incorporação de metais de transição em vidros fosfatos, como os óxidos de MoO₃ e WO₃, melhoram as propriedades físico-químicas desses vidros, como resistência mecânica, resistência química contra umidade atmosférica e estabilidade térmica contra devitrificação [3,5]. A incorporação de íons de tungstênio, por

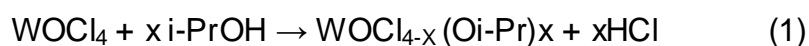
exemplo, modifica a rede de fosfato, aumentando a conectividade e aumentando as forças de ligação, proporcionando diversas propriedades [3-6] e ainda, exibe baixa energia de modos vibracionais comparado a outros vidros fosfatos [25]. Complementarmente, Bih et al (2001, citado por POIRIER et al [26]), relata que vidros fosfatos dopados com molibdênio também têm mostrado importantes características devido às suas propriedades de transporte eletrônico e iônico.

Vidros do sistema binário $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ também vêm sendo estudados com o mesmo intuito de se explorar as propriedades obtidas pela introdução de metais de transição. Nesse estudo, o vidro é preparado por um método alternativo, buscando-se a obtenção de um material mais homogêneo e transparente com a maior concentração de WO_3 possível. Os estudos demonstraram a possibilidade de obtenção de vidros transparentes contendo até 15% em mol de WO_3 [27].

O mecanismo de funcionamento dos óxidos de metais de transição no que diz respeito às suas propriedades eletrônicas baseia-se, em geral, na mudança da resistência elétrica do material causada por alterações na densidade dos elétrons livres como consequência de fisissorção, quimissorção e reações catalíticas [24].

Quanto à síntese de metais de transição por método químico, um dos sistemas mais estudado até agora tem sido o WO_3 . Na forma de filmes finos, têm demonstrado habilidade em controlar radiação infravermelha curta, além de sua aplicação como dispositivos eletrônicos e células eletrocromáticas [8, 23, 28, 29]. Na maioria dos casos, WO_3 é depositado num substrato sólido, sendo, os filmes, tratados termicamente a diferentes temperaturas.

A deposição de WO_3 por rota química, por exemplo, foi estudada em substratos flexíveis à base de PET/ITO. Revestimentos específicos foram formados usando-se cloroalcóxidos como precursores. O precursor foi preparado por dissolução do WOCl_4 em isopropanol (i-PrOH) à temperatura ambiente, conforme reação descrita pela Equação 1. A solução foi colocada sob agitação para posterior preparo dos filmes, apresentando bom desempenho eletrocromático para inserções de lítio [28].



Vale ressaltar que grande parte das aplicações de óxidos de metais de transição depende de propriedades superficiais, e, por essa razão, muitos esforços vêm sendo observados na síntese e caracterização de filmes finos de óxidos à base de metais de transição [30].

2.1.2.1 Óxido de Molibdênio

O molibdênio, do antigo “molybdos”, palavra grega que significa chumbo, é o elemento químico de símbolo Mo e número atômico 42. Faz parte do grupo VI b da tabela periódica e está entre os elementos de mais alto ponto de ebulição (4639 °C). Seu elemento livre é um metal prateado, entretanto, não ocorre como metal livre na natureza, mas sim em vários estados de oxidação em sais minerais [31]. Quimicamente, o molibdênio apresenta características marcantes:

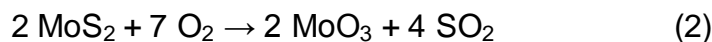
- estados de oxidação de II a VI, sendo que os seus estados de oxidação mais estáveis o V e o VI;
- comparando o molibdênio aos outros elementos de seu grupo na tabela periódica, o Mo VI não é oxidante, ao passo que o Mo III é fortemente redutor;
- apresenta números de coordenação entre 4 a 8;
- possui capacidade de formar compostos com ligantes orgânicos e inorgânicos, com preferência para oxigênio, enxofre, flúor e cloro.

Tanto a sua química como os seus compostos têm muitas semelhanças com os do tungstênio (símbolo W). Sobre os seus estados de oxidação, as variações podem ser percebidas em vários cloretos de molibdênio: o cloreto MoCl_2 (molibdênio II) é um sólido amarelo, o cloreto MoCl_3 (molibdênio III) é um sólido vermelho escuro, o cloreto MoCl_4 (molibdênio IV) é um sólido preto, o cloreto MoCl_5 (molibdênio IV) é um sólido verde escuro e o cloreto MoCl_6 (molibdênio VI) é um sólido marrom [32]. Já o oxicloreto de molibdênio (VI) MoOCl_4 , quando sólido, apresenta coloração verde escura. Em geral, a coloração dependerá do elemento ao qual o molibdênio estará ligado, bem como ao seu estado de oxidação.

O molibdênio foi identificado em 1778 pelo cientista sueco Carl Wilhelm Scheele, que decompôs a molibdenita, sua principal matéria-prima, por aquecimento em ar, obtendo um pó de óxido branco. Pouco tempo depois, em 1782, Peter Jacob Hjelm reduziu o óxido com carbono para obtenção de um pó metálico escuro que foi chamado de "molibdênio". A produção desse metal tornou-se viável a partir de 1891, com o aprimoramento de tecnologias para a sua extração e, desde então, novas aplicações vêm surgindo [31].

O principal minério para a obtenção do molibdênio é a molibdenita - MoS_2 . Ele pode também ser encontrado em outros minérios como a powellitita – $\text{Ca}(\text{MoW})\text{O}_4$ ou CaMoO_4 (o tungstênio pode ou não estar presente na composição) – e a wulfenita (PbMoO_4) [33].

Molibdenita queimada concentrada, submetida à sublimação, produz MoO_3 puro, conforme Equação 2. Por meio de processos químicos por via úmida obtem-se uma ampla gama de produtos químicos, principalmente óxidos e molibdatos.



Os molibdatos são resultado da dissolução inicial num meio alcalino (hidróxido de amônio ou de sódio) seguido por remoção das impurezas por precipitação e filtração, e/ou extração do solvente. A solução resultante é então convertida em outros produtos de molibdato por cristalização ou precipitação ácida [31].

Esses produtos podem ser adicionalmente processados por calcinação para chegar-se ao trióxido de molibdênio puro - MoO_3 . O di-hidrato perde água prontamente, tornando-se um mono-hidrato. Produtos químicos de molibdênio são extensivamente utilizados devido a características tais como: atividade catalítica em petróleo, dessulfuração catalisadores, pigmentos coloridos, inibidores de corrosão, micronutrientes em fertilizantes, chama e supressão de fumaça, lubrificação, dentre outros [31].

O MoO_3 é um óxido ácido, insolúvel em água e branco, devido ao Mo possuir configuração d_0 , ou seja, não possuir elétrons responsáveis por transições eletrônicas que resultam em cor. Nesse composto, o átomo metálico tem valência VI e o óxido torna-se amarelo quando aquecido por causa da formação de defeitos na

rede cristalina [33, 34]. Quando exposto à temperatura, esse óxido pode ainda variar de coloração amarela para verde e azul. Conforme De Souza e Dias [35], essa mudança de cor (amarelo para verde e, posteriormente para azul) deve-se à redução do Mo VI para o Mo V. Complementarmente, Vubrel [36] informa que alguns compostos de molibdênio (VI) (complexos como o MoOCl_4 e o MoO_3 apresentam essa espécie), podem sofrer foto-redução, gerando espécies polinucleares contendo centros de Mo (V) e Mo (VI), cuja cor azul é originária de transições de intervalência.

No estado sólido, o MoO_3 anidro é composto por camadas de octaedros MoO_6 , distorcidos num cristal ortorrômbico. As bordas do octaedro são compartilhadas, formando cadeias de átomos de oxigênio interligados [37]. Já Kihlberg (1963, citado por DIETERLE; WEINBERG; MESTL [34]), descreve a estrutura do MoO_3 como sendo formada por octaedros dispostos nas bordas, podendo ainda haver a presença de ambas as coordenações octaédricas (MoO_6) ou tetraédricas (MoO_4) distorcidas na rede, conforme mostrado na Figura 2 (a). Segundo o mesmo autor, existem diferentes distâncias entre as ligações Mo-O nesse óxido (FIGURA 2 (b)).

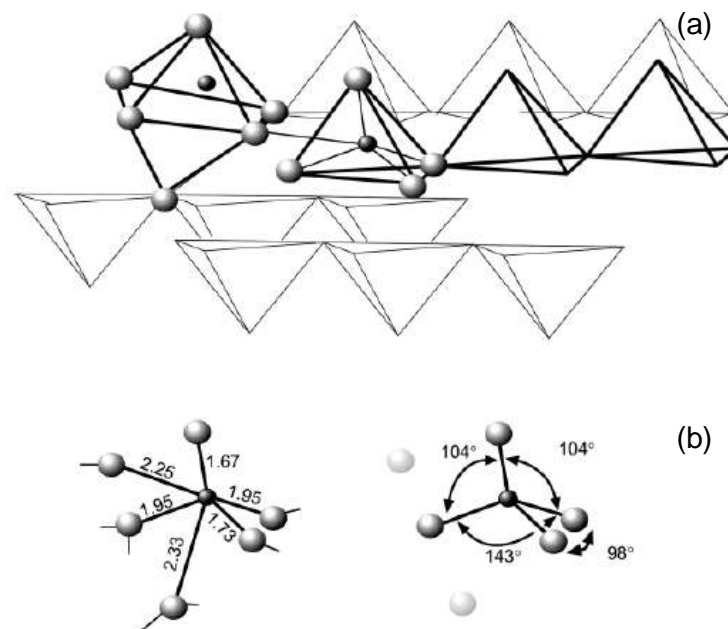


Figura 3 – Da esquerda para a direita - (a) estrutura octaédrica e tetraédrica do MoO_3 . (b) distância em as ligações Mo-O para a estrutura octaédrica e tetraédrica.
Fonte: DIETERLE; WEINBERG; MESTL [34].

Devido à sua estrutura lamelar, o MoO_3 oferece uma estrutura adequada para a inserção de cátions reduzidos, possibilitando a obtenção de interessantes propriedades eletrocromáticas, sendo utilizado em dispositivos eletroquímicos e

visores [38]. Por ser um material do tipo semicondutor, vem atraindo considerável interesse no desenvolvimento de estudos de dispositivos de armazenamento de energia com alta densidade de potência, excelentes propriedades de descarga e longo ciclo de vida, capacitores eletroquímicos, baterias e células de combustível, além de interessantes propriedades eletrocromáticas, conforme já mencionado [3, 8, 37].

Outra aplicação encontrada na literatura é o seu emprego como principal componente de catalisadores de oxidação alílica e de álcoois [24], sendo um potencial agente anti-microbiano em polímeros, por exemplo (em contato com a água, forma íons H^+ , que podem matar bactérias efetivamente) [39].

Sobre o emprego de rotas químicas para a síntese de MoO_3 , apesar de um grande número de pesquisas envolverem outros óxidos de metais de transição tais como TiO_2 , ZrO_2 , WO_3 , ainda existem poucos trabalhos relacionados à síntese de óxidos de molibdênio [8].

2.1.3 Processo sol-gel

Os óxidos inorgânicos podem ser preparados por uma gama de métodos químicos e físicos, dentre os quais se destaca o método químico conhecido como processo sol-gel [40].

Através do processo sol-gel é possível a obtenção, a baixas temperaturas, de cerâmicas e vidros com importantes propriedades elétricas e ópticas. Nesse processo, o vidro é obtido por uma série de reações que permitem alcançar propriedades morfológicas, químicas e físicas não conseguidas por processos tradicionais, tais como pureza e homogeneidade [8]. Dentre as desvantagens desse método pode-se citar a dificuldade de controle minucioso de condições experimentais de síntese, tais como pH, o número restrito de precursores disponíveis comercialmente e, em geral, tempos mais extensos para a obtenção de materiais.

No processo convencional, as reações envolvidas consistem na hidrólise do precursor e nas reações de condensação [40]. Em geral, o processo envolve a

transição de um sistema no estado líquido "sol" (solução coloidal) em uma fase de "gel" sólida.

Inicialmente, o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas "sol", com dimensões entre 1 a 100 nanômetros (nm), resultantes da polimerização do monômero. Essas partículas podem ligar-se formando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais e regiões de microgel, cujos índices de refração e densidade são muito próximos aos da suspensão inicial e, portanto não formam precipitados. Quando o crescimento dessas regiões estruturadas atinge aproximadamente a metade do volume total, o sistema passa a apresentar um comportamento elástico, isto é, a viscosidade tende ao infinito e o sol alcança o ponto de gel [41].

A partir do ponto de gel as cadeias estruturadas crescem conjuntamente, culminando na formação de uma rede contínua que ocupa todo o volume. Alterando-se determinados parâmetros (pH do meio, tipo de solvente, temperatura, entre outros), pode-se promover a gelatinização e projetar a figura morfológica do sistema [41].

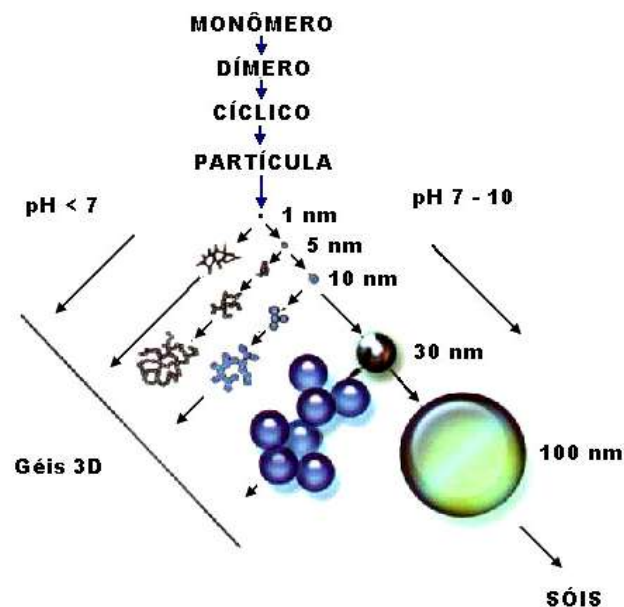
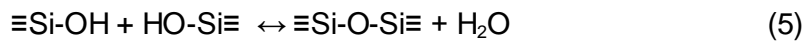
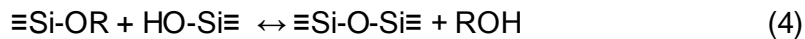
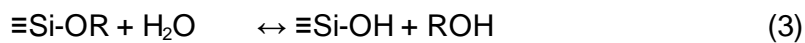


Figura 4 – Processo de formação de partículas pelo mecanismo sol-gel.
Fonte: ILER [42].

Dentre outras vantagens do método, o sol-gel é bastante interessante por permitir a preparação de materiais com estruturas distintas a partir do controle da cinética de transformação. E, como a cinética deste processo é lenta, é possível

analisar “in-situ” as reações de hidrólise e condensação, permitindo a obtenção de informações valiosas sobre mecanismos reacionais [41].

Os precursores mais utilizados na síntese de materiais via processo sol-gel são os alcóxidos, $M-(OR)_n$ onde M é um metal ou semi-metal e R é um grupo alquila, uma vez que estes compostos são muito reativos na presença de água. O óxido mais estudado pelo processo sol-gel é o óxido de silício, SiO_2 . Sua obtenção envolve a transformação do tetraetoxsilano em meio ácido ou básico (EQUAÇÕES (3-5)).



No processo sol-gel, a etapa de hidrólise descrita na Equação 3 é a principal reação que leva à conversão de precursores alcóxidos em óxidos pela substituição dos grupos alcóxidos (OR) por grupos hidroxilas (OH) [40]. A etapa seguinte consiste na reação de condensação, sendo que, sob determinadas condições, essa reação começa antes mesmo que a etapa de hidrólise esteja completa, podendo produzir moléculas do álcool (condensação alcoólica indicada pela Equação 4) ou moléculas de água (condensação aquosa representada pela Equação 5).

Em geral, a síntese de óxidos de metais de transição inicia-se com a obtenção do alcóxido $M(OR)_z$, em que z é o estado de oxidação do átomo metálico M, através da reação de um cloreto metálico com um grupo alquila R. No caso do $MoOCl_4$, quando em solução alcoólica, os átomos de cloro tendem a ser substituídos por grupos alquila provindos do álcool em questão, formando, por consequência, ácido clorídrico e complexos intermediários da forma $MoOCl_{4-x}(OR)$, similarmente ao mostrado na Equação 1.

O tratamento térmico é essencial para melhorar as propriedades físico-químicas do material preparado por rota sol-gel. Durante o tratamento térmico, as reações de condensação são completadas e a água (solvente) e/ou materiais orgânicos são removidos do material. Quando um metal com diferente estado de oxidação é usado como dopante no método sol-gel, é possível mudar o seu estado de oxidação durante o tratamento térmico, o que pode afetar as propriedades ópticas do material [7].

Em suma, as características físico-químicas dos materiais resultantes da metodologia sol-gel dependem de condições específicas. Considerando-se um mesmo composto, pode-se preparar pós monodispersos ou constituídos por agregados relativamente densos, em meio alcalino, ou ainda, sistemas formados por cadeias ramificadas com estrutura fractal, em meio ácido (FIGURA 3). Camadas finas (filmes finos), aerogéis com alta porosidade ou corpos monolíticos (xerogéis) podem ser preparados pelo controle das condições do tratamento térmico de secagem e de gelatinização, conforme demonstrado na Figura 4.

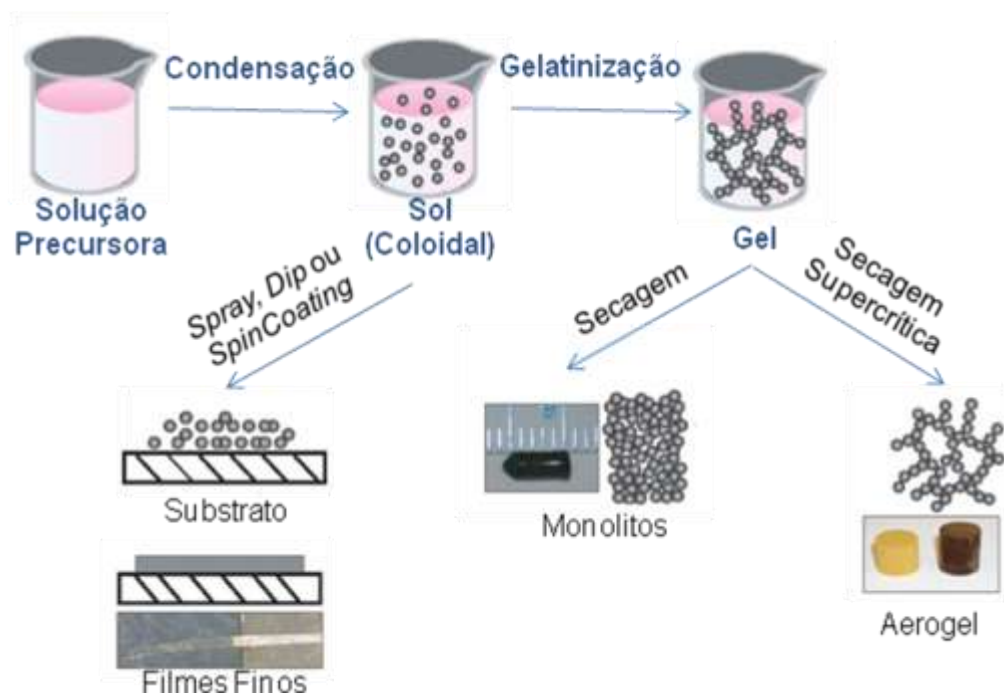


Figura 5 – Preparação de materiais por sol-gel: rota geral.
Fonte: Adaptado de LAWRENCE L. N. LAB. [43].

Corpos monolíticos são materiais que apresentam microestrutura homogênea, cujos componentes estruturais não são todos distinguíveis por microscopia óptica. Possuem aplicações já bastante difundidas, especialmente em cromatografia e catálise. Dentre as vantagens desses materiais estão a obtenção de extensas áreas superficiais e porosidades multimodais [44]. Destaca-se que, apesar de materiais à base de sílica serem os mais estudados pelo processo sol-gel, novos métodos de preparação de sol-gel utilizando separação de fases e outros processos vêm abrindo possibilidades de preparação de materiais de outros óxidos que não a sílica.

Em alusão aos filmes finos, esses podem ser entendidos como camadas de materiais variando desde frações nanométricas a micrômetros de espessura. Os

filmes finos representam a mais antiga aplicação comercial da tecnologia sol-gel e vêm sendo extensivamente utilizados atualmente em diversas aplicações como revestimentos ópticos, elementos de passivação, sensores, membranas inorgânicas, filmes eletro-ópticos e ópticos não-lineares, eletrocromismo, filmes semicondutores, dentre muitos outros [10].

Especialmente, o óxido de silício possui muitas propriedades físicas interessantes que o torna apropriado para aplicações em filmes finos. Devido à sua boa transmitância na região do visível e estabilidade química, filmes de SiO_2 têm sido muito utilizados como revestimentos protetores e anti-reflexos, além de suas propriedades dielétricas, tornando-os também interessantes como componentes de diferentes estruturas microeletrônicas [44].

Entre as várias técnicas disponíveis para a preparação de filmes finos, o método sol-gel demonstra ser um dos mais atraentes, uma vez que oferece a vantagem de preparação de materiais sobre grandes áreas a um custo relativamente baixo [45].

Recentemente, a metodologia sol-gel vem sendo utilizada na obtenção de filmes de $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$ visando-se sua utilização como catalisadores [46-48]. Nestes processos, o precursor de sílica é o TEOS, enquanto os precursores de óxidos de molibdênio são ou cloretos ou sais de amônio. Os filmes são geralmente depositados por *dip* ou *spin-coating* e subsequentemente tratados termicamente. Os compósitos obtidos apresentam-se homogêneos e a quantidade de sílica obtida controla o crescimento da partícula do óxido metálico, culminando em diferentes propriedades para estes materiais, sobretudo nas performances catalíticas.

2.2 Materiais e métodos

2.2.1 Reagentes

Na preparação das amostras, foram utilizados o tetraetoxisilano - TEOS (98%, Sigma-Aldrich) como precursor de sílica e o oxicloreto de molibdênio VI - MoOCl_4

(98%, Sigma-Aldrich), como precursor do óxido de molibdênio, todos como recebidos. O álcool isopropílico, i-PrOH (99%, J.T. Baker) foi purificado por destilação fracionada. Uma solução de ácido clorídrico, HCl (J.T. Baker)) 0,1 Mo/L foi utilizada como catalisador.

2.2.2 Metodologia experimental

2.2.2.1 Preparação do precursor alcóxido

Considerando-se a pouca informação existente em literatura na preparação de alcóxidos de metais de transição e ainda, ponderando-se que precursores tais como Mo(OR)_6 , MoO(OR)_4 são escassos comercialmente [8], utilizou-se o MoOCl_4 para obtenção do precursor cloroalcóxido de molibdênio, $\text{MoOCl}_{4-x}(\text{Oi-Pr})_x$. A escolha baseou-se no rendimento e na aplicabilidade demonstrados em experimentos anteriores onde se utilizou o oxiclreto de tungstênio VI - WOCl_4 [27]. O solvente utilizado foi o i-PrOH destilado, devido a sua afinidade com o MoOCl_4 em testes preliminares de solubilidade.

Em um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados 0,5 g de MoOCl_4 e 10,0 mL de i-PrOH, sendo obtida uma solução esverdeada. Para obtenção do cloroalcóxido de molibdênio a partir dessa solução, foram realizadas duas metodologias distintas: um método envolvendo refluxo e outro, envolvendo ultrassom. No primeiro método, a solução foi refluxada a aproximadamente 88°C, por um período de 90 minutos.

Após resfriada, a solução obtida foi posteriormente misturada ao precursor TEOS, conforme descrição da próxima seção. Paralelamente, parte dessa solução foi transferida para um frasco plástico, devido à sua alta reatividade e mantida em dessecador por algumas semanas até a secagem completa.

No método de ultrassom, a solução esverdeada inicial foi introduzida numa lavadora ultrassônica (Altsonic Clean 31A, 50/60 Hz) onde permaneceu por 60 minutos. A solução foi misturada à solução precursora de TEOS.

2.2.2.2 Preparação do sistema vítreo $\text{SiO}_2\text{-MoO}_3$ pelo método sol-gel

Foram preparadas soluções alcoólicas para obtenção do sistema vítreo binário $\text{SiO}_2 - \text{MoO}_3$, variando-se a proporção molar dos reagentes TEOS e MoOCl_4 (TABELA 1).

Para o preparo do gel, realizou-se inicialmente a pré-hidrólise do TEOS. Num béquer de vidro de 50 mL, adicionou-se 3,000 mL de i-PrOH, 3,730 mL de TEOS, 2,700 mL de água destilada e 0,330 mL de HCl 0,1 Mol/L (J.T. Baker), resultando em uma mistura líquida bifásica devido à baixa afinidade química entre o TEOS e a água. Após cerca de 60 minutos sob agitação constante de 300 rotações por minutos (rpm), essa mistura converteu-se em uma solução transparente incolor e homogênea.

Os sóis (solução precursora do cloroalcóxido de molibdênio e solução de TEOS hidrolisado) foram misturados, mudando instantaneamente para a cor azul, tal como apresentado na Figura 5. A mistura foi mantida sob agitação constante por cerca de 30 minutos, sendo que o sol azul obtido foi vertido em molde plástico e mantido em repouso, secando a temperatura ambiente por aproximadamente 15 (quinze) dias dentro de um dessecador.



Figura 6 – Coloração azul da mistura das soluções precursoras.
Fonte: Da autora.

2.2.3 Técnicas de Caracterização das amostras

As técnicas utilizadas para caracterizar as soluções e amostras preparadas foram a difratometria de raios-X (DRX), análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura (TGA e DSC, respectivamente), espectroscopia de absorção nas regiões do ultravioleta e visível (UV-VIS), espectroscopia por reflectância total atenuada (ATR) e espectroscopia de espalhamento Raman.

2.2.3.1 Difratometria de Raios-X (DRX)

A técnica de difratometria de raios-X (DRX) é usada para se obter características importantes sobre a estrutura de um composto qualquer. As informações são geradas pelo fenômeno físico da difração, ou seja, quando os raios incidem sobre um cristal, ocorre a penetração do raio na rede cristalina e a partir daí, verificam-se vários fenômenos de difrações e interferências construtivas e/ou destrutivas. Essas difrações são caracterizadas por picos nas análises. Materiais não cristalinos (como os sistemas vítreos), não apresentam picos característicos de difração e sim os chamados “halos amorfos”.

Os difratogramas das amostras foram obtidos com as amostras em forma de pó, em um difratômetro Rigaku modelo Ultima IV, alocado no Laboratório de Cristalografia da UNIFAL-MG em Alfenas. A radiação utilizada foi a Cu K α ($\lambda=1,54$ Å), com os difratogramas obtidos em uma velocidade de varredura de 1 °.min⁻¹ em 2 θ para as amostras na forma de pó fino.

2.2.3.2 Análises Térmicas

A análise termogravimétrica (TGA) é uma análise térmica na qual há o monitoramento da variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas. Logo, o seu princípio de funcionamento é analisar a perda ou a agregação de massa à amostra em temperaturas variadas [49].

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica de análise térmica que registra o fluxo de energia calorífica associado a transições nas amostras, em função da temperatura. Esse método baseia-se na variação entálpica, no qual a diferença no fornecimento de energia calorífica entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto ambas são submetidas a um mesmo programa de aquecimento rigorosamente controlado. Nesse sistema, a diferença de energia elétrica fornecida entre a referência e a amostra para manter suas temperaturas iguais permite uma medida quantitativa precisa dos fluxos de calor associados às transformações ocorridas no material, podendo-se obter, dentre outras informações, temperaturas características de fusão (T_f), de início de cristalização (T_x), de cristalização (T_c) e de transição vítrea (T_g) de materiais vítreos [49].

As medidas de TGA e DSC foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia e Cromatografia Ambiental (LECA) no ICT-UNIFAL, Campus Poços de Caldas, usando-se um analisador simultâneo DSC/TG - STA 449 F3 JUPITER da Netzsch, na faixa de 30°C a 1500°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em cadinho de alumina e fluxo de nitrogênio de 100 mL .min⁻¹.

Para as análises de DSC/TG simultâneas foram usadas 20 mg de amostras na forma de pó fino. Os valores da T_f , T_x e T_g foram obtidos por intersecção das tangentes antes e após o ponto de inflexão, resultando em erro de $\pm 1^\circ\text{C}$. Os valores de T_c foram obtidos no máximo de pico de cristalização, resultando em erro de $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

2.2.3.3 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível

A espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-VIS) envolve a espectroscopia de fótons, também conhecida como espectrofotometria. Ela utiliza luz na faixa do visível, do ultravioleta (UV) próximo e infravermelho (IV) próximo. Nessas faixas de energia, as moléculas sofrem transições eletrônicas moleculares.

Os espectros UV-VIS são usualmente obtidos com um espectrofotômetro e consistem num gráfico de absorbância versus comprimentos de onda. As principais informações que devem ser consideradas quando da análise de bandas de absorbância são sua posição e intensidade, uma vez que a posição de absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação com energia necessária para a ocorrência da transição eletrônica, enquanto a intensidade de absorção depende da probabilidade de transição e da energia dos orbitais moleculares [50-51].

Os espectros de absorção na região do UV-VIS foram obtidos entre 300nm e 1100 nm, com intervalo de 1nm por segundo, usando-se um espectrofotômetro DR3900 Hach no ICT-UNIFAL, Campus Poços de Caldas.

2.2.3.4 Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção que usa a região do infravermelho (IV) do espectro eletromagnético. Baseia-se no fato de ligações químicas apresentarem frequências específicas as quais vibram a níveis de energia bem definidos [51]. Após interação da molécula com a radiação de uma fonte na região de IV, torna-se possível a obtenção de informações sobre as ligações químicas, estrutura molecular e composição de uma amostra.

ATR é uma técnica de contato para obtenção de espectros no infravermelho de amostras tais como pastas, adesivos e pó. Quando um feixe de radiação passa de um índice de refração menor (da amostra) para um maior, ou seja, do cristal do ATR, ocorre o fenômeno de reflexão. No ponto de reflexão, o feixe atua como se penetrasse a uma pequena distância dentro da amostra (onda evanescente), sendo

que a atenuação desse feixe penetrado a comprimentos de onda correspondentes às bandas de absorção no infravermelho originam o espectro [52].

As medidas foram realizadas no Laboratório de Química do IQ-UNIFAL, Campus de Alfenas, num espectrômetro NICOLET IS50 FT-IR, da Thermo Scientific, com cristal de diamante na faixa de 525 a 4000 cm^{-1} , 32 acumulações com resolução de 4 cm^{-1} .

2.2.3.5 Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz a qual, ao incidir sobre a amostra, é por ela espalhada, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico e não é de interesse, mas por meio do segundo, o espalhamento inelástico, é possível obter muitas informações importantes sobre a composição química da amostra analisada pela diferença de energia [52].

Através da análise de sistemas vítreos por essa técnica é possível identificar, além do tipo de estrutura presente, outras informações importantes tais como ocorrência do aumento ou diminuição da conectividade da rede vítrea com a variação da composição, quantificação de cada tipo de fragmento por deconvolução das bandas (nesse caso, a integração da área é igual à quantidade de cada fragmento) [53].

As análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ/USP-SP em um espectrofotômetro Renishaw InVia acoplado a um microscópio óptico Leica. Os espectros foram obtidos utilizando um laser de He-Ne (Renishaw) e uma lente objetiva de 50x, com potência da ordem de 0,5 mW. Foram feitas 10 acumulações de 10 segundos cada.

2.3 Resultados e discussão

2.3.1 Preparo das soluções precursoras

Para que se obtivesse o maior número de grupos cloroalcóxidos ($\text{MoOCl}_{4-x}(\text{O}i\text{-Pr})_x$) formados, partiu-se para a utilização de técnicas que aumentassem o estado de agitação dos átomos do oxiclreto de molibdênio VI (MoOCl_4), conforme procedimentos descritos no item 2.2.2.1, aumentando-se, dessa forma, a cinética da reação.

Durante o primeiro procedimento, o refluxo, foi possível a observação de mudanças de coloração mais evidentes: após aproximadamente 15 minutos, a solução apresentava coloração verde claro, como observado na Figura 6 (a), e, em torno de 30 minutos do início do refluxo, a Figura 6 (b) mostra que a coloração era verde escura. A solução final resultava numa coloração escura, intermediária entre o verde e o amarelo, conforme demonstrado na Figura 6 (c). Segundo De Souza e Dias [35], a coloração verde corresponde à mistura dos estados de oxidação VI e V do molibdênio.

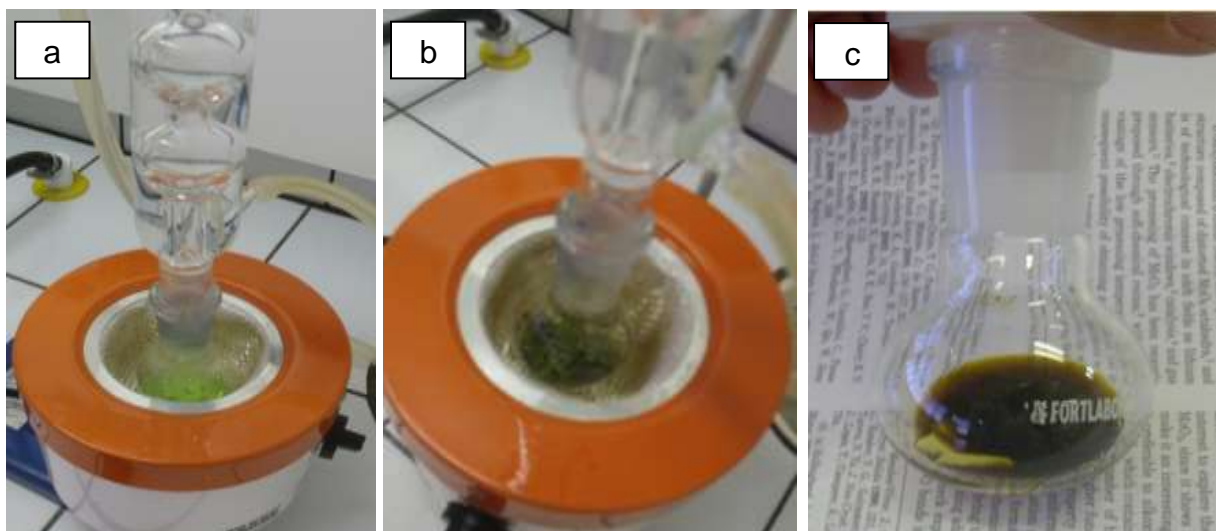


Figura 7 – Mudanças de coloração da solução refluxada: (a) verde claro em 15 minutos; (b) verde escuro em 30 minutos; (c) verde/amarelo escuro em 90 minutos.

Fonte: Da autora.

A utilização do ultrassom resultava numa solução de coloração esverdeada muito próxima à coloração da solução inicial. Durante o procedimento de ultrassom, a coloração da solução final pouco evoluiu, permanecendo verde clara conforme demonstrado na Figura 7.

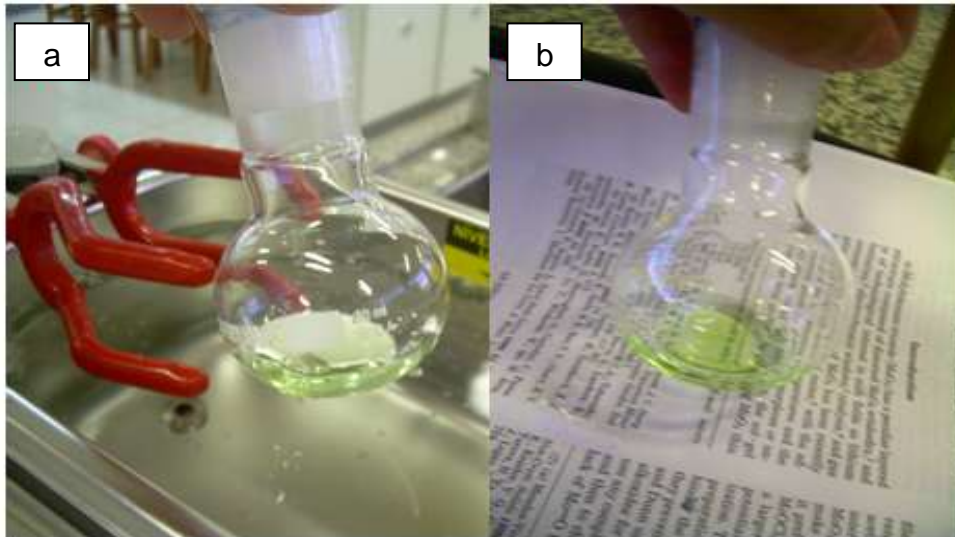


Figura 8 – Mudanças de coloração por ultrassom (a) antes do procedimento; (b) após 60 minutos.

Fonte: Da autora.

Após seco, o sólido obtido a partir da solução final da metodologia de refluxo apresentou coloração azul escura, conforme também verificado em experimentos similares realizados por Vivar et al [8], sendo feita análise de espalhamento Raman desse sólido (FIGURA 23).

Os sistemas vítreos obtidos a partir da mistura de soluções do precursor cloroalcóxido com o TEOS também apresentaram aspectos semelhantes, mesmo sendo preparadas pelos diferentes métodos. Todavia, apesar das similaridades encontradas, infere-se que o processo de refluxo possa ter levado à obtenção de mais grupos cloroalcóxidos, por aumentar a cinética de reação pela aplicação de duas variáveis: temperatura e agitação (movimento), enquanto a vibração por frequência (ultrassom) demonstrou provocar pouca alteração na solução precursora. Por isso, a metodologia do refluxo foi escolhida para o preparo da maioria das amostras.

Muitos metais de transição são coloridos devido à configuração de elétrons nos orbitais d. Em geral, são átomos que possuem um subnível d incompleto ou que podem vir a formar cátions com um subnível d incompleto, e por isso absorvem luz

[54]. Segundo Reddy et al [55], as regiões espectrais nas quais ocorrem essas transições eletrônicas chamadas d-d, ou espectros de campos ligantes, abrangem as regiões entre 200 nm a 380 nm (Ultravioleta - UV), 380 nm a 780 nm (Visível - VIS) e 780 nm a 2000 nm (Infravermelho Próximo - IV).

Diante disso, a análise UV-VIS realizada visou identificar as configurações eletrônicas da solução precursora do cloroalcóxido de molibdênio. A Figura 8 mostra o espectro de UV-VIS obtido para a solução inicial, antes do procedimento de refluxo. As bandas identificadas — região com bandas entre 370nm a 399nm, banda a 447nm e banda a 730nm —, puderam ser atribuídas ao molibdênio azul, o qual diz respeito a complexos reduzidos de molibdatos contendo Mo (V) e Mo (VI) [56,57].

Bugayev et al (2000, citado por HORNEBECQ, V. et al [56]), atribui algumas bandas da região entre 370nm a 399 nm a transições de transferência de carga de intervalência de espécies Mo (VI) e Mo (V), através de uma ponte de oxigênio. A banda a 447nm é característica da redução de Mo VI para centros de Mo V [56], enquanto a banda a 730nm também indica a mistura de valências VI e V característica de complexos do molibdênio azul [57,58]. Logo, a análise indica a presença das duas espécies de molibdênio (VI e V) presentes na solução resultante da mistura do MoOCl_4 (VI) com o solvente (i-PrOH).

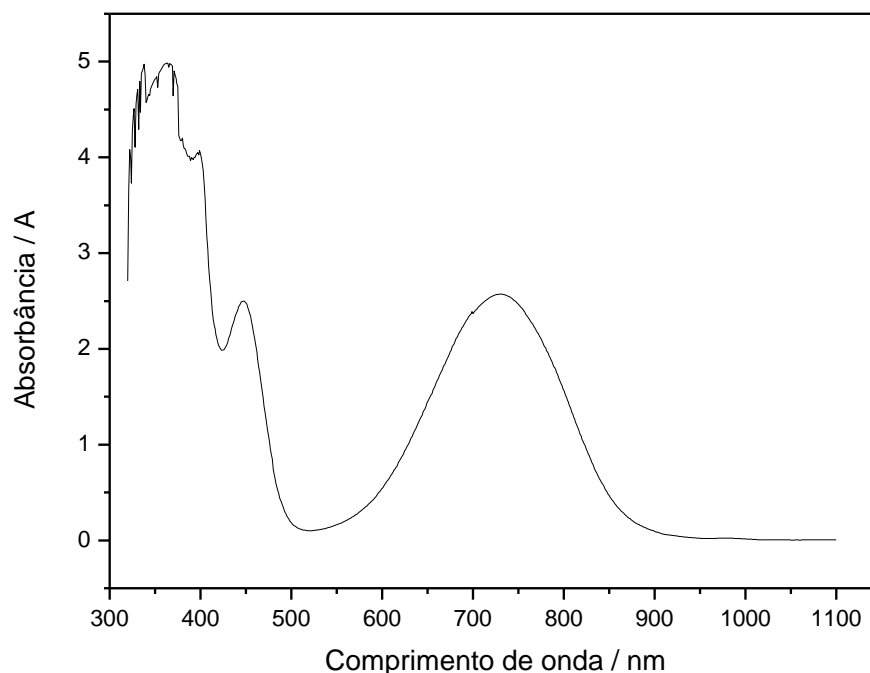


Figura 9 – UV-VIS do precursor do cloroalcóxido de molibdênio antes do procedimento de refluxo.
Fonte: Da autora.

De acordo com as quantidades de cada reagente utilizadas, foram produzidas amostras vítreas do sistema binário, conforme pode ser observado nas Figuras 9 a 13, variando-se a proporção molar de oxicloreto de molibdênio (MoOCl_4), entre porcentagens de 0,00% a 10,00% (TABELA 1).

Tabela 1 – Amostras obtidas no sistema binário.

Metodologia	Amostra	TEOS % (em mol)	MoOCl_4 % (em mol)	$100-x\%\text{SiO}_2 \quad x\%\text{MoO}_3$
Refluxo	0,00% R	100,00	0,00	$100,0\%\text{SiO}_2 \quad 0,00\%\text{MoO}_3$
	0,01% R	99,99	0,01	$99,99\%\text{SiO}_2 \quad 0,01\%\text{MoO}_3$
	0,10% R	99,90	0,10	$99,90\%\text{SiO}_2 \quad 0,10\%\text{MoO}_3$
	0,40% R	99,60	0,40	$99,60\%\text{SiO}_2 \quad 0,40\%\text{MoO}_3$
	0,70% R	99,30	0,70	$99,30\%\text{SiO}_2 \quad 0,70\%\text{MoO}_3$
	1,00% R	99,00	1,00	$99,00\%\text{SiO}_2 \quad 1,00\%\text{MoO}_3$
	5,00% R	95,00	5,00	$95,00\%\text{SiO}_2 \quad 5,00\%\text{MoO}_3$
	10,00% R	90,00	10,00	$90,00\%\text{SiO}_2 \quad 10,00\%\text{MoO}_3$
Ultrassom	0,01% U	99,99	0,01	$99,99\%\text{SiO}_2 \quad 0,01\%\text{MoO}_3$
	0,20% U	99,80	0,20	$99,80\%\text{SiO}_2 \quad 0,20\%\text{MoO}_3$
	0,40% U	99,60	0,40	$99,60\%\text{SiO}_2 \quad 0,40\%\text{MoO}_3$
	0,70% U	99,30	0,70	$99,30\%\text{SiO}_2 \quad 0,70\%\text{MoO}_3$
	0,88% U	99,12	0,88	$99,12\%\text{SiO}_2 \quad 0,88\%\text{MoO}_3$
	10,00% U	90,00	10,00	$90,00\%\text{SiO}_2 \quad 10,00\%\text{MoO}_3$

Fonte: Da autora.

Durante a realização da pesquisa foi possível notar que, a princípio, proporções de MoO_3 acima de 0,70% na matriz vítrea tornavam os vidros escuros pelos dois métodos (refluxo e ultrassom), enquanto vidros com menores proporções molares mantinham-se transparentes (FIGURAS 10 e 12). Foi considerado como critério de transparência a possibilidade de visualização das letras do papel de fundo das figuras.

As Figuras 10 e 11 mostram os vidros preparados por refluxo. Na figura 10 (c), por exemplo, é possível observar o azul característico da presença do metal bem como a boa transparência do vidro produzido. Analogamente, as Figuras 12 e 13 representam os vidros preparados por ultrassom. A amostra com proporção molar de 10% de MoO_3 preparada por essa metodologia foi sintetizada posteriormente ao primeiro lote de amostras, por isso está separada das demais, não havendo, para essa amostra, comparativo de mudança de coloração com o passar do tempo.

Percebeu-se que as amostras clareavam com o tempo, sendo possível a obtenção de vidros transparentes até a proporção de 1,00% de MoO_3 , como mostrado nas Figuras 11 e 13.

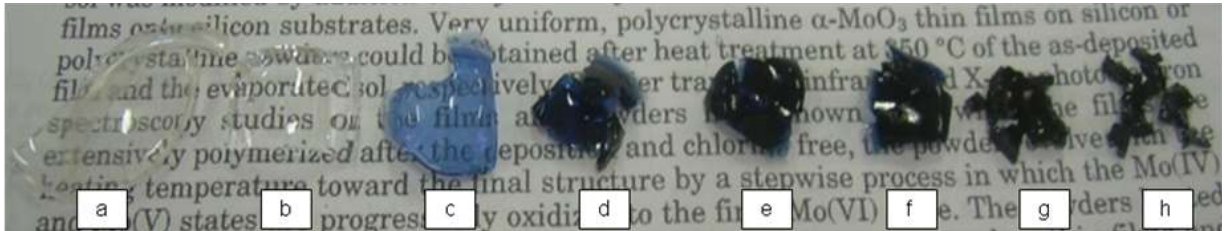


Figura 10 – Efeito da variação de molibdênio nos vidros sintetizados por refluxo. Proporções de MoO_3 : (a) 0,00%; (b) 0,01%; (c) 0,10%; (d) 0,4%; (e) 0,70%; (f) 1,00%; (g) 5,00%; (h) 10,00%.

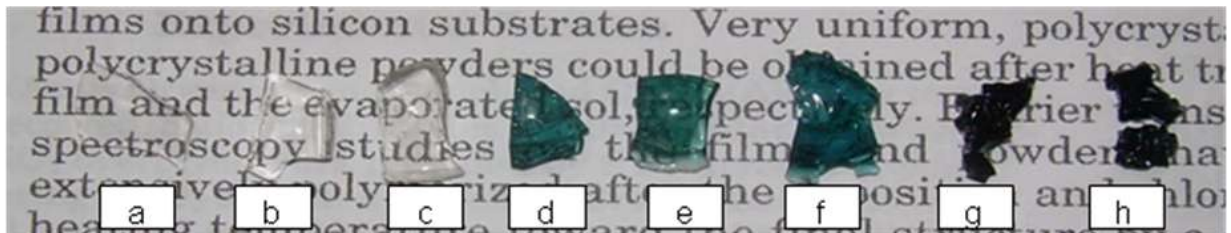


Figura 11 – Efeito da variação de molibdênio nos vidros sintetizados por refluxo e mudança de coloração após decorridos 4 meses. Proporções de MoO_3 : (a) 0,00%; (b) 0,01%; (c) 0,10%; (d) 0,4%; (e) 0,70%; (f) 1,00%; (g) 5,00%; (h) 10,00%.

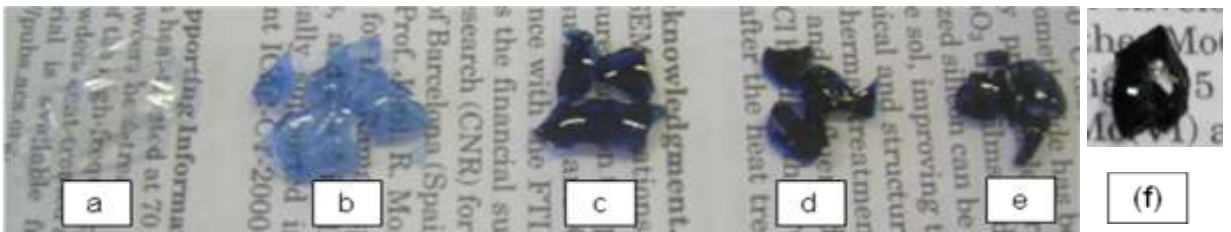


Figura 12 – Efeito da variação de molibdênio nos vidros sintetizados por ultrassom. Proporções de MoO_3 : (a) 0,01%, (b) 0,20%, (c) 0,40%, (d) 0,70%, (e) 0,88% e (f) 10,00%.

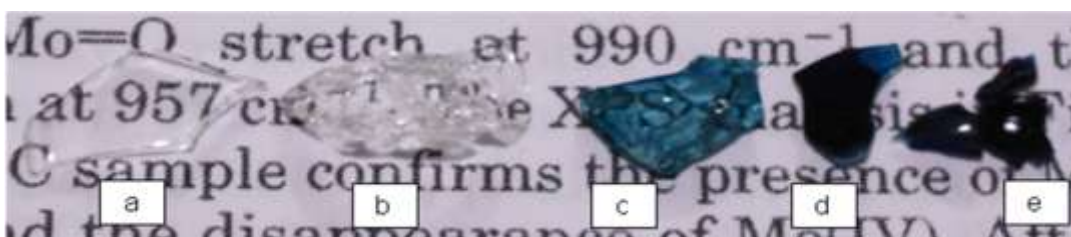


Figura 13 – Efeito da variação de molibdênio nos vidros sintetizados por ultrassom e mudança de coloração após decorridos 4 meses. Proporções de MoO_3 : (a) 0,01%, (b) 0,20%, (c) 0,40%, (d) 0,70% e (e) 0,88%.

Fonte: Da autora.

Nos casos de mudança de coloração com o passar do tempo (FIGURAS 11 e 13), com exceção dos vidros com proporções de 0,10% (FIGURA 11 (C)) e 0,20% (FIGURA 13 (B)), que se tornaram transparentes, foi possível verificar alterações nas

colorações típicas do Mo: vidros inicialmente azuis, coloração predominante do Mo V, espécie responsável pela baixa transparência na região do visível e infravermelho próximo [26], alteraram para uma coloração mais esverdeada, característica de transições entre o Mo V e o Mo VI, inferindo-se que os vidros poderiam estar oxidando, formando mais espécies Mo VI.

As análises de DRX comprovaram a natureza amorfa das amostras vítreas, conforme mostrado nos difratogramas das Figuras 13 e 14. É possível observar o halo amorfo característico da matriz de sílica em todas as amostras. O aparecimento de discreto pico entre o intervalo 10 a 20 graus nos difratogramas das amostras com proporção molar de 10% de MoO_3 pode ser um indicativo de tendência à cristalização de fase.

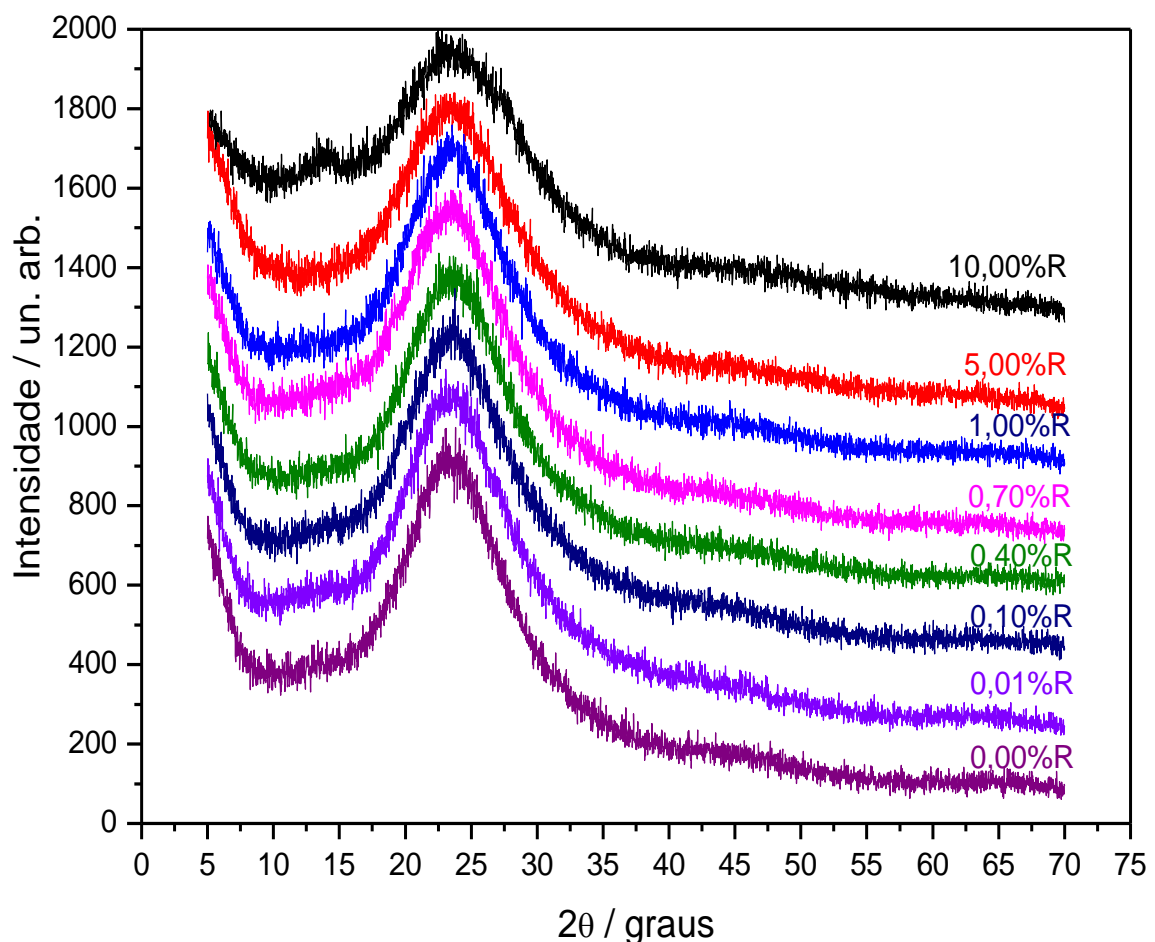


Figura 14 – Resultados do DRX para as amostras inicialmente refluxadas.
Fonte: Da autora.

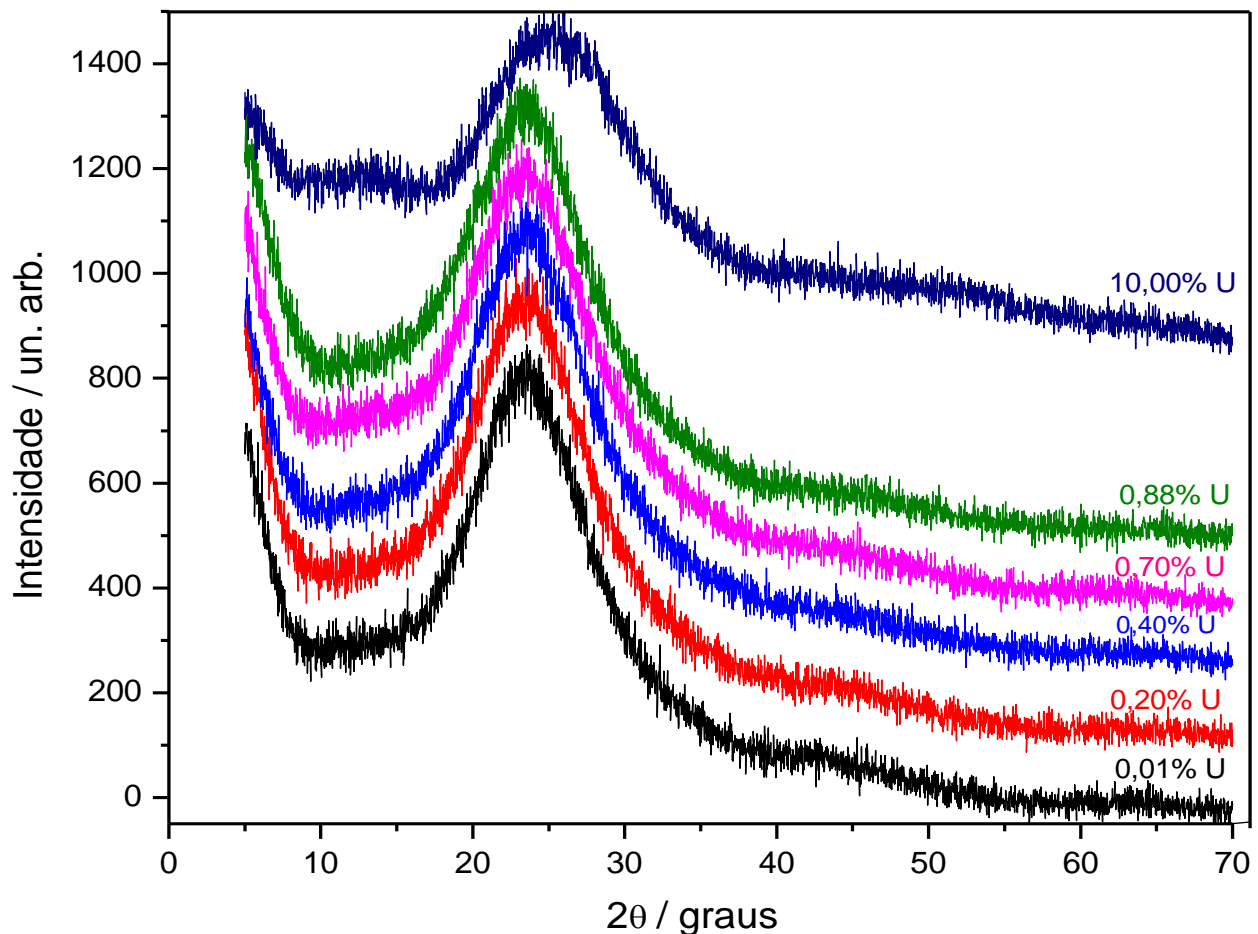


Figura 15 – Resultados do DRX para as amostras preparadas por ultrassom.
Fonte: Da autora.

Buscando-se estudar preliminarmente o comportamento dos vidros frente à cristalização, foi realizado tratamento térmico das amostras com maiores composições de MoO_3 preparadas por refluxo, à temperatura de 800°C , durante 4 horas. Essa temperatura foi escolhida devido à curva DSC obtida para o sistema vítreo $90\%\text{SiO}_2$ $10\%\text{MoO}_3$, a qual apresentou um evento exotérmico próximo à essa faixa alusivo de um processo de mudança de fase, conforme será descrito nos resultados de análises térmicas mais à frente.

As amostras obtidas mudaram para uma coloração branca opaca, cor característica do MoO_3 [33]. A amostra 5,00% manteve ainda certa transparência visível nas discretas mesclas amarelas e azuis presentes no material branco. A amostra 10,00% era branca opaca com algumas partículas amarelas. As mudanças de coloração podem ser vistas na Figura 16.

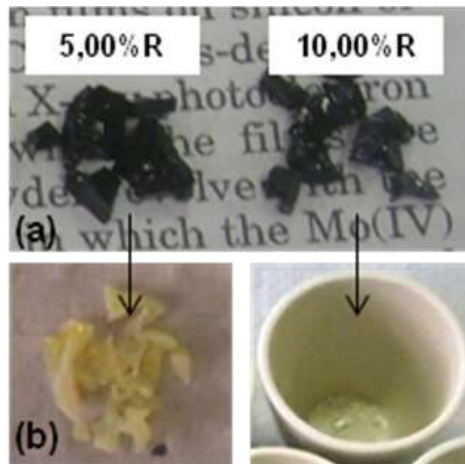


Figura 16 – (a) amostras antes do tratamento térmico; (b) amostras depois do tratamento térmico.
Fonte: Da autora.

As análises de DRX apresentaram alguns picos cristalinos característicos da fase MoO_3 conforme pode ser observado através da Figura 16. Porém, é possível observar a conservação do halo amorfo característico da sílica. Logo, pelas características resultantes, conclui-se que foi possível induzir-se a cristalização do MoO_3 , o que cria condições para estudos mais detalhados sobre o processo de cristalização para obtenção de materiais tais como vitrocerâmicas.

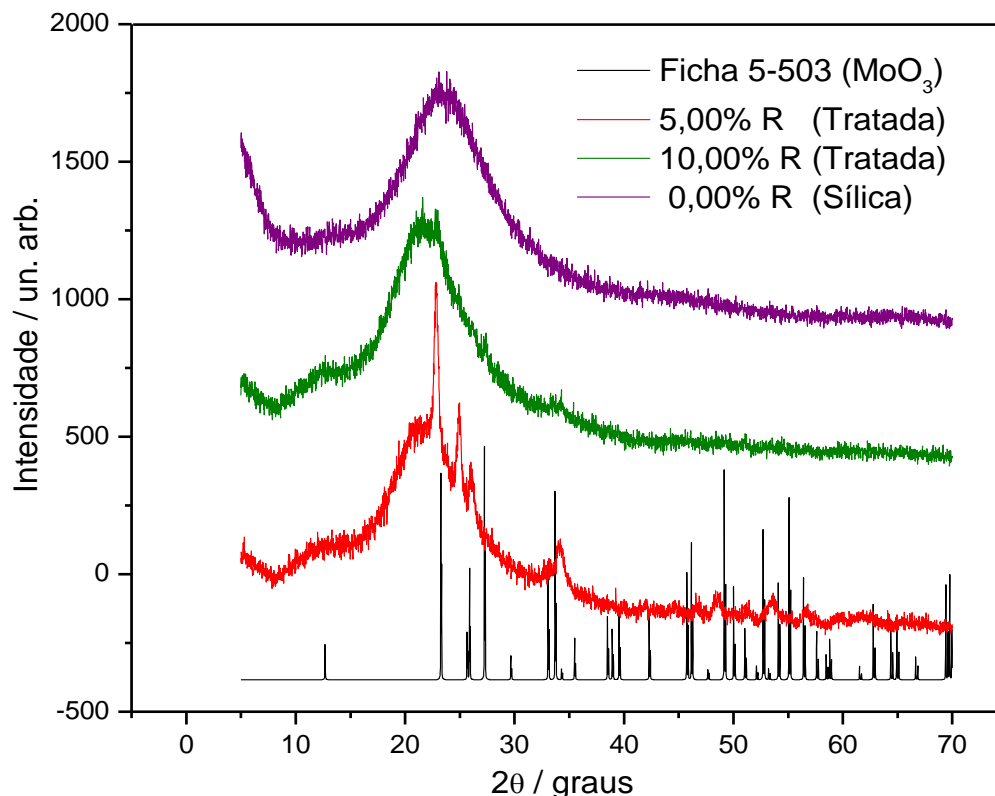


Figura 17 – Resultado DRX das amostras tratadas e comparação com o difratograma do MoO_3 e da sílica.
Fonte: Da autora.

Foram realizadas análises térmicas DSC/TG simultâneas para os sistemas vítreos $100\%SiO_2$ $0\%MoO_3$, ou seja, sílica pura, e $90\%SiO_2$ $10\%MoO_3$, cujos resultados são mostrados nas Figuras 18 e 19. Comparando-se as curvas das análises termogravimétricas (TG), em ambas é possível observar uma perda inicial de massa considerável entre as faixas de temperatura de $25^\circ C$ a aproximadamente $170^\circ C$.

A perda inicial correspondeu a aproximadamente 19,00% do total de massa perdida para o sistema de sílica gel pura, enquanto que, para o sistema $90\%SiO_2$ $10\%MoO_3$, a perda foi de aproximadamente 26,00%. Considerando a faixa de temperatura associada a essas perdas, devem estar relacionadas ao início da perda de água e de outros resíduos orgânicos retidos no interior da matriz vítrea (gel), tais como álcool e outros resíduos do precursor cloroalcóxido para o sistema $90\%SiO_2$ $10\%MoO_3$.

A análise termogravimétrica apontou ainda que, para o sistema de sílica gel pura, houve uma perda de massa aproximadamente linear de 4,00% entre as faixas de temperatura de $170^\circ C$ a $1500^\circ C$: 3,00% de perda ocorreu entre as faixas de temperatura de $170^\circ C$ a $800^\circ C$ e 1,00% de perda entre $800^\circ C$ a $1500^\circ C$. Essas perdas devem estar relacionadas à continuação de eliminação de resíduos orgânicos, como a evaporação de resíduos orgânicos produtos da condensação alcoólica e/ou e remoção de água resultante das reações de policondensação ou ainda, eliminação de álcool residual não hidrolisado antes da gelatinização [59].

Já para o sistema $90\%SiO_2$ $10\%MoO_3$ houve uma perda de massa de aproximadamente 3,00% entre as faixas de temperatura $170^\circ C$ a $800^\circ C$, tal como ocorrido para o sistema de sílica gel pura, podendo estar relacionada aos mesmos eventos descritos para o sistema vítreo anterior. Aproximadamente $804^\circ C$, foi observada uma perda acentuada de aproximadamente 4,00%, relacionada a um pico exotérmico intenso.

Como o evento só acontece para a amostra com concentração molar de molibdênio, infere-se que o mesmo esteja relacionado a reações provindas desse grupo e por isso foi a temperatura inicialmente escolhida para a realização dos tratamentos térmicos. Depois desse evento, percebeu-se uma perda de massa aproximadamente linear.

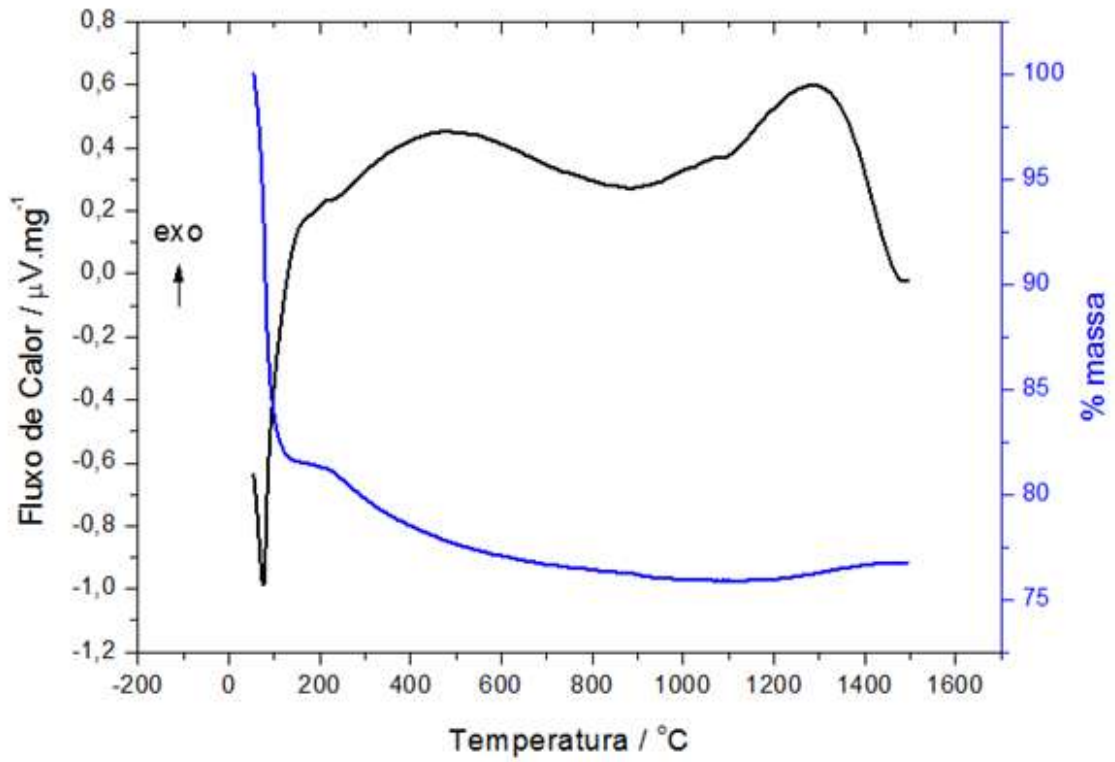


Figura 18 – Análise DSC/TGA do sistema vítreo SiO_2 100% MoO_3 0%.
Fonte: Da autora.

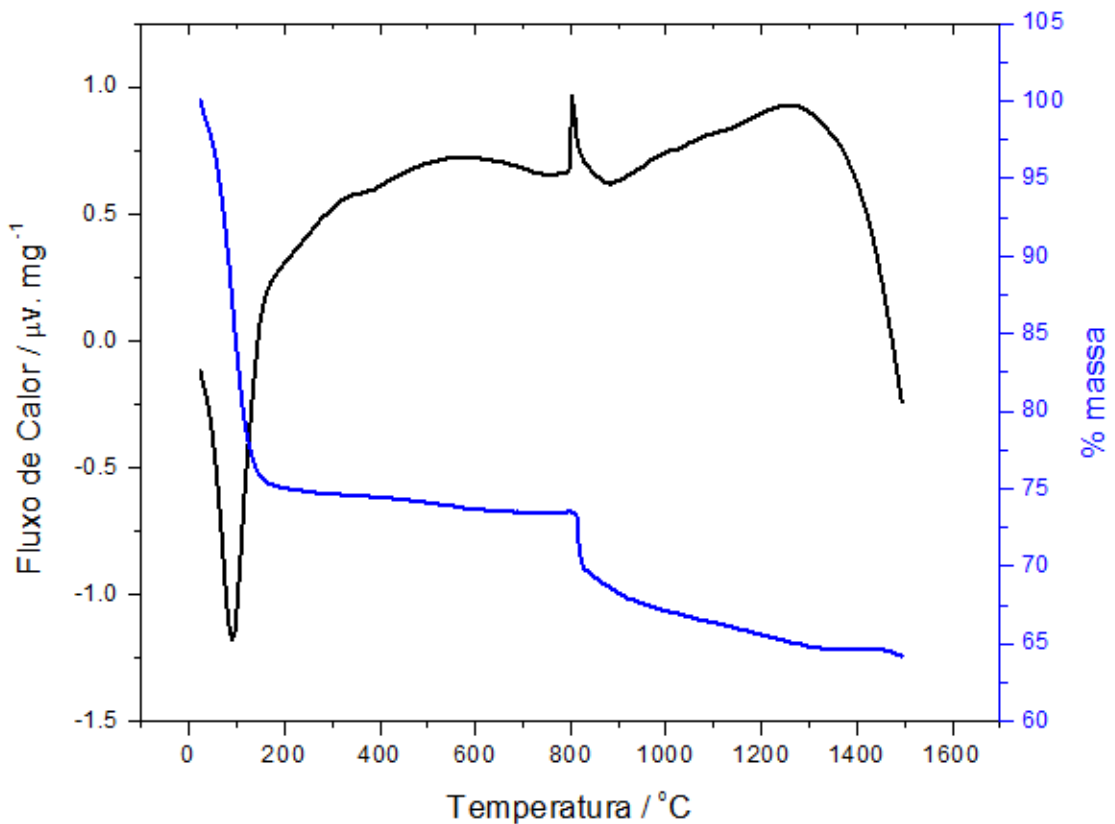


Figura 19 – Análise DSC/TGA do sistema vítreo SiO_2 90% MoO_3 10%.
Fonte: Da autora.

As análises DSC, indicadas na Figura 20, representam curvas com as temperaturas características dos sistemas vítreos $100\% \text{SiO}_2$ $0\% \text{MoO}_3$ (a), $95\% \text{SiO}_2$ $5\% \text{MoO}_3$ (b) e $90\% \text{SiO}_2$ $10\% \text{MoO}_3$ (c). Em relação ao evento exotérmico observado na curva (c), em aproximadamente 803°C , é possível que o mesmo esteja relacionado à perda de 2 moléculas de água (H_2O) do grupo $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, tal como ocorrido em estudo sobre o sistema vítreo $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ produzido por rota química [27]. Este evento não foi observado nas demais amostras apresentadas.

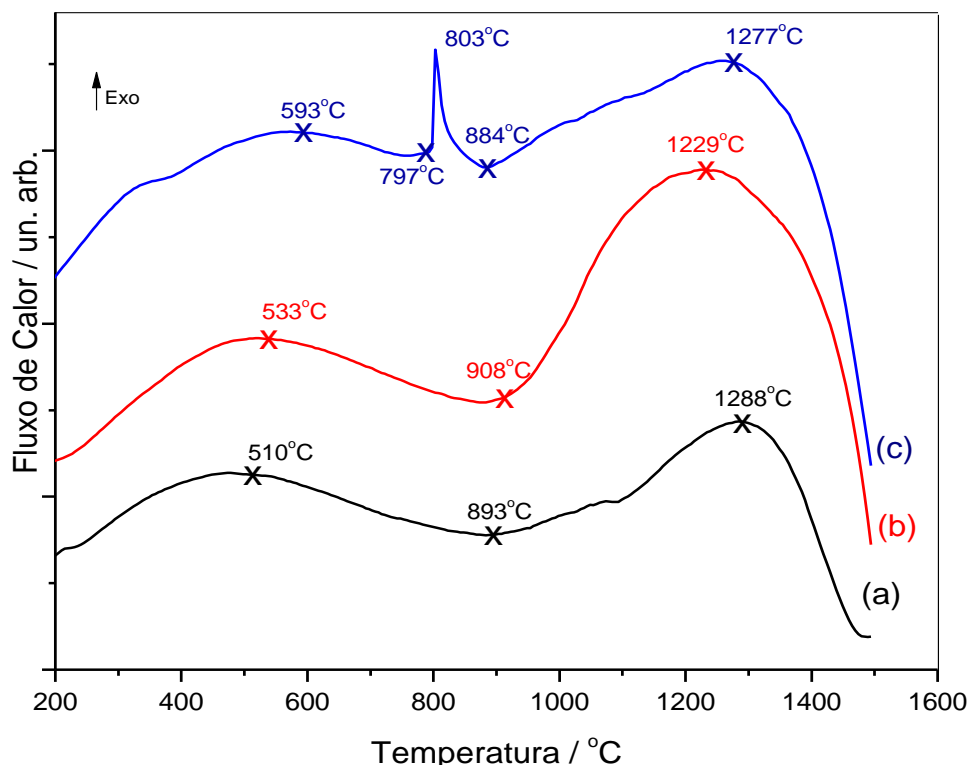


Figura 20 – Curvas DSC de amostras refluxadas dos sistemas vítreos: (a) $100\% \text{SiO}_2$ $0\% \text{MoO}_3$, (b) $95\% \text{SiO}_2$ $5\% \text{MoO}_3$ e (c) $90\% \text{SiO}_2$ $10\% \text{MoO}_3$. Fonte: Da autora.

As temperaturas características mostradas na Tabela 2 foram obtidas pelo método da intersecção das tangentes. As possíveis temperaturas de transições vítreas (T_g) identificadas indicam que o aumento da concentração molar de molibdênio leva ao aumento da T_g , o que é um indicativo de incorporação do MoO_3 na matriz vítrea. As temperaturas de início de cristalização (T_x) e de cristalização (T_c) foram atribuídas a reorientações espaciais das ligações químicas das unidades da rede de sílica, podendo estar assinalando, considerando as faixas de temperatura

correspondentes, a cristalização da fase trimidita da sílica com simetrias hexagonais (β) [60].

Tabela 2 – Temperaturas de Transição vítrea (T_g), Início de Cristalização (T_x) e Cristalização (T_c) para os sistemas vítreos da Figura 20.

Sistema Vítreo	T_g (°C)	T_x (°C)	T_c (°C)
100% SiO ₂ 0% MoO ₃ (a)	510	893	1288
95% SiO ₂ 5% MoO ₃ (b)	533	908	1229
90% SiO ₂ 10% MoO ₃ (c)	598	884	1277

Fonte: Da autora.

As análises ATR realizadas visaram estudar a estrutura dos sistemas vítreos. Foram realizadas análises para todos os vidros sintetizados e os resultados podem ser verificados nas Figuras 21 a 23.

É possível observar que, independente da metodologia de preparo do precursor cloroalcóxido de molibdênio utilizada, as estruturas apresentaram, em sua maioria, características da sílica gel pura.

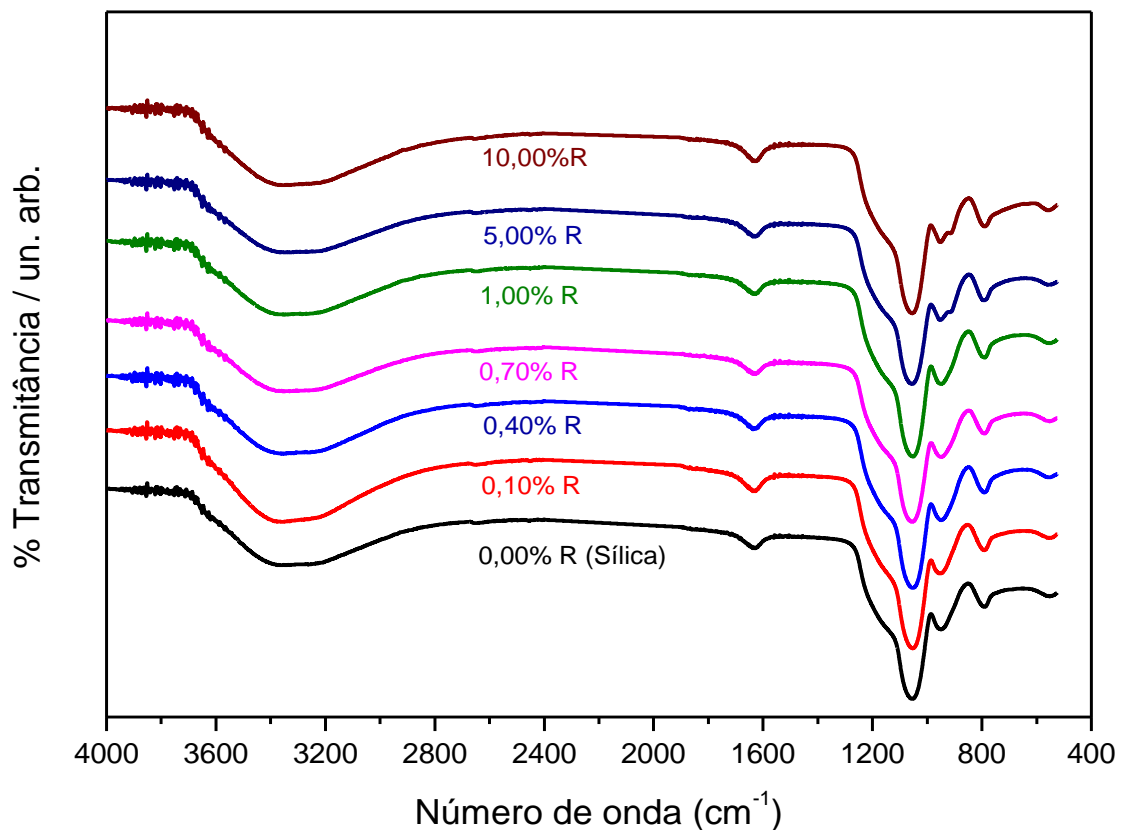


Figura 21 – Espectros de IV obtidos por análise ATR para as amostras refluxadas.
Fonte: Da autora.

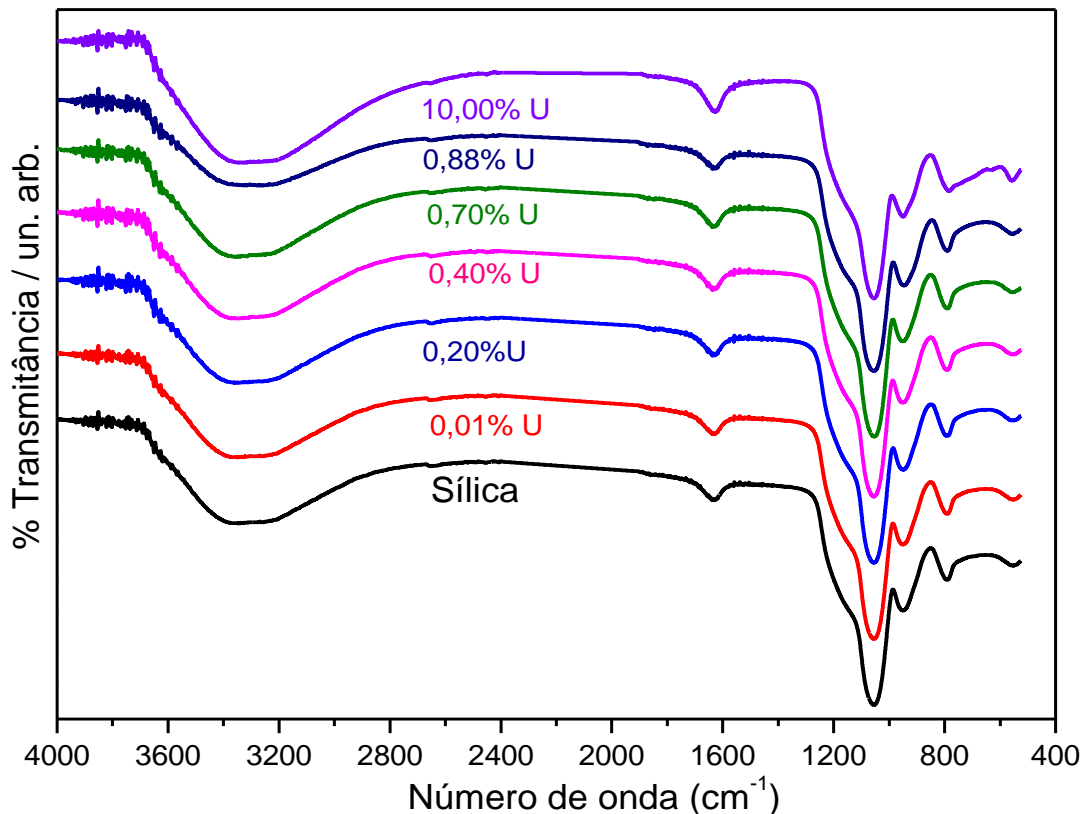


Figura 22 – Espectros de IV obtidos por análise ATR para as amostras obtidas por ultrassom.
Fonte: Da autora.

Entre os intervalos 3340 a 3380 cm^{-1} podem ser observadas bandas relativas a estiramentos O-H [59]. Acredita-se que as bandas possam pertencer a moléculas de água resultantes da condensação aquosa, as quais apresentam ligações de hidrogênio e podem estar adsorvidas na superfície do gel. Podem ainda referirem-se a O-H alcoólicos não condensados e/ou resultantes do processo de condensação alcoólica. As bandas a aproximadamente 1630 cm^{-1} são características de vibrações de deformações de moléculas de água adsorvidas [61] e também são observadas em todos os espectros, com a mesma intensidade.

As bandas com forte absorção em torno de 1050 cm^{-1} são atribuídas a estiramentos de ligações do tipo Si-O e mantêm a mesma intensidade em todos os espectros [61]. Os picos de absorção próximos a 940 cm^{-1} podem estar relacionados a estiramentos das espécies silanóis (Si-OH) para os espectros com baixas concentrações molares de MoO_3 [61]. É possível verificar para os vidros preparados por refluxo com proporções molares de 5,00% e 10,00% de MoO_3 , o surgimento de outra banda a 915 cm^{-1} , em detalhe na Figura 23, atribuída a vibrações de ligações Mo-O-Si [62], deduzindo-se que o molibdênio está sendo incorporado à rede vítrea.

Essa banda não foi observada nos espectros das amostras preparadas por ultrassom. Os modos vibracionais responsáveis pelas absorções em torno de 800 cm^{-1} são devidos a deformações angulares das ligações Si–O–Si [59].

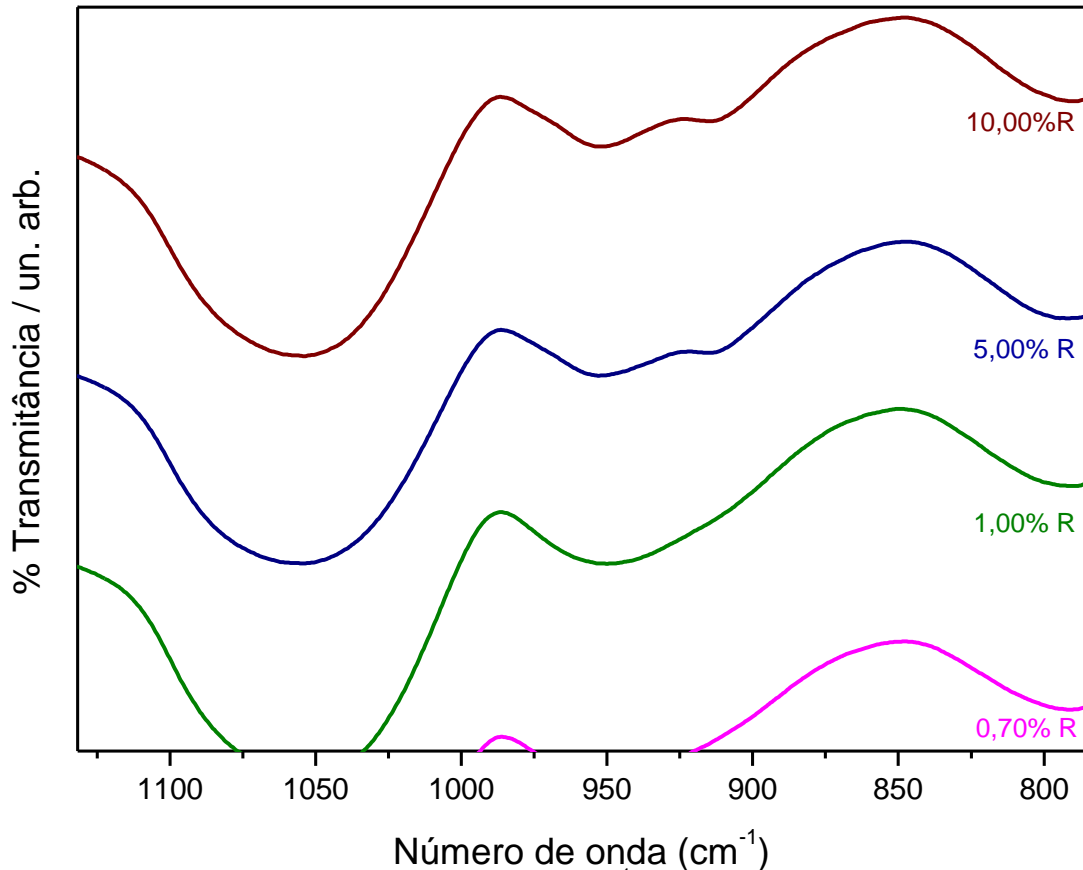


Figura 23 – Surgimento de banda a 915 cm^{-1} para as amostras refluxadas com concentrações de MoO_3 de 5,00% R e 10,00% R.
Fonte: Da autora.

As análises de espalhamento Raman puderam contribuir com informações adicionais sobre a estrutura do molibdênio presente nos sistemas vítreos. As análises foram realizadas para amostras preparadas por refluxo e as bandas obtidas estão indicadas na Figura 23, sendo visíveis para amostras com proporções acima de 5,00% de molibdênio e para o precursor cloroalcoxido de molibdênio.

Os modos vibracionais entre 324 cm^{-1} a 356 cm^{-1} podem ser atribuídos a espécies M-O [63]. Os modos vibracionais entre os intervalos 450 a 650 cm^{-1} e 700 a 900 cm^{-1} podem indicar estiramentos simétricos e assimétricos, respectivamente, de ligações Mo-O-Mo [64]. Complementarmente, as bandas bem definidas entre 820 a 830 cm^{-1} podem ser atribuídas a energias de modos vibracionais de ligações Mo-O-Mo presente no MoO_3 cristalino [65]. Bandas bem definidas e intensas entre 970 a 980 cm^{-1} podem indicar estiramentos Mo=O terminais [26, 61,65]. É provável ainda

que esses estiramentos terminais estejam associados a espécies octaédricas com variados números de coordenações para o molibdênio [26,62], insinuando a não presença de espécies tetraédricas. Tal como ocorrido em vidros fosfatos dopados com óxido de tungstênio, essas espécies octaédricas podem formar *clusters* altamente polarizáveis, possíveis responsáveis pelas propriedades fotocromáticas e não-lineares dos vidros [26], o que, reciprocamente, pode ser aplicado aos vidros sintetizados nessa pesquisa.

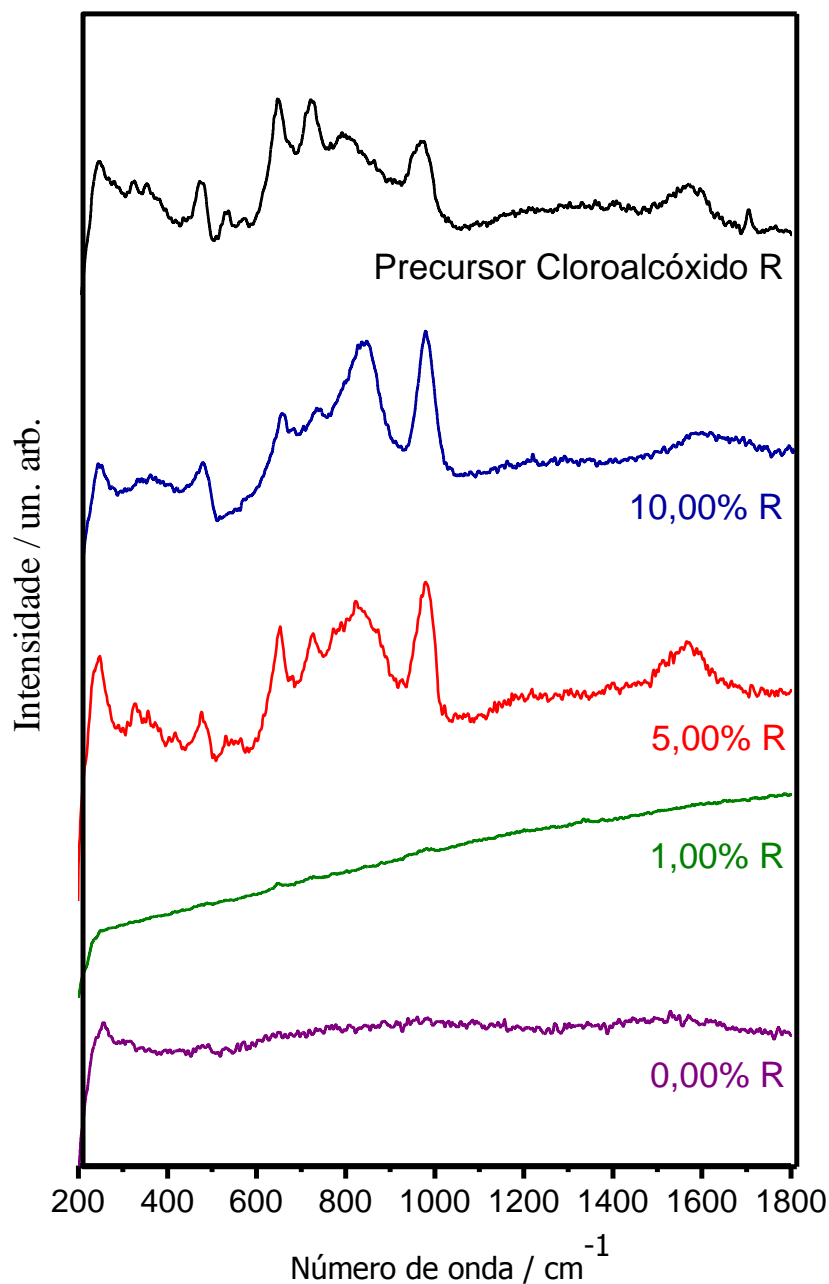


Figura 24 - Espectros Raman de amostras e precursor cloroalcóxido de molibdênio preparados por refluxo.

Fonte: Da autora.

3 CONCLUSÃO

Foi possível preparar amostras vítreas pelo método sol-gel no sistema binário $\text{SiO}_2\text{-MoO}_3$ variando-se a proporção de MoO_3 de 0,01% a 10,00%. Para a obtenção das amostras vítreas, foi necessário preparar o cloroalcóxido de molibdênio, precursor do MoO_3 , por meio de duas metodologias distintas: refluxo e ultrassom. Inferiu-se ser o processo de refluxo mais efetivo, podendo ter levado à obtenção de mais grupos cloroalcóxidos, uma vez que aumentava a cinética de reação pela aplicação de duas variáveis: temperatura e agitação. A coloração final dos precursores nos dois métodos bem como os resultados da espectroscopia por espalhamento Raman corroboram esta observação.

A análise UV-VIS realizada contribuiu com informações sobre a configuração eletrônica do molibdênio na solução inicial preparada por refluxo, indicando a presença de espécies VI e V de molibdênio.

Os vidros sintetizados apresentaram grau de transparência satisfatório para concentrações de MoO_3 abaixo de 1,00%. Puderam-se observar, para tais vidros, mudanças de coloração com o passar do tempo, sugerindo-se que o molibdênio poderia estar oxidando para espécies Mo VI.

As análises de DRX comprovaram a natureza amorfa das amostras preparadas, conforme esperado. Análises DRX das amostras tratadas termicamente indicaram a formação de fase cristalina MoO_3 na matriz amorfa de sílica, demonstrando ser possível a obtenção de materiais, tais como vitrocerâmicas, para aplicações tecnológicas.

Pelas análises térmicas realizadas foi possível descrever alguns fenômenos físico-químicos: as curvas TGA apontaram grandes perdas iniciais de massa devido a solventes orgânicos adsorvidos no gel, evidenciando a importância da realização de tratamento térmico para a obtenção de resultados mais satisfatórios, ao passo que as curvas DSC apontaram as temperaturas características dos vidros, deduzindo-se que o metal está sendo incorporado à matriz vítrea já que houve aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) com o aumento da proporção molar de MoO_3 .

As análises estruturais identificaram características interessantes, sobretudo relacionadas aos compostos de molibdênio. Nas análises de IV, foram identificadas ligações em rede do molibdênio com a sílica, deduzindo-se que o molibdênio esteja participando do sistema, modificando a matriz vítrea. Análises Raman identificaram espécies octaédricamente coordenadas, possíveis responsáveis pelas propriedades fotocromicas e não-lineares dos vidros.

Em suma, todas as caracterizações realizadas colaboraram para a identificação de informações importantes sobre os vidros obtidos, como a natureza amorfa, implicações da variação da concentração de MoO_3 na rede vítrea, eventos térmicos característicos, propriedades estruturais do sistema binário. Esses resultados sugerem pois, a viabilidade de síntese de tais vidros e a possibilidade de utilização dos mesmos em aplicações tecnológicas, como por exemplo, aplicações que envolvam a óptica não-linear e/ou fotônica.

4 PERSPECTIVAS

A partir do conjunto de resultados obtidos, as perspectivas de continuidade desse trabalho consistem em:

- I. Definição das limitações de concentrações molares do MoO_3 na matriz de sílica;
- II. Consolidação das caracterizações dos vidros preparados como complementação às informações obtidas, sobretudo informações estruturais;
- III. Realização de tratamentos térmicos com o controle de parâmetros para a obtenção de vidros transparentes;
- IV. Estudo do comportamento térmico dos vidros binários frente à cristalização visando a preparação de vitrocerâmicas transparentes;
- V. Preparação e caracterização de filmes finos no sistema binário estudado a partir do sol contendo os precursores;
- VI. Controle de parâmetros de síntese dos vidros para a obtenção de materiais porosos para aplicação em reações catalíticas;

- VII. Aprofundamento dos estudos sobre o estado de oxidação do Mo na matriz de sílica através de testes tais como dopagem com espécies oxidantes ou redutoras.

REFERÊNCIAS

- [1] POIRIER, G. Y. **Vidros e vitrocerâmicas**. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2012. Disponível em: <<https://sites.google.com/site/ppgcemunifa/home/disciplinas>>. Acesso em 15jul.2012.
- [2] AKERMAN, M. **Natureza, estrutura e propriedades do vidro**. São Paulo: CETEV - Centro técnico de Elaboração do Vidro, 2000.
- [3] POIRIER, G. Y. et al. Tungstate fluorophosphate glasses as optical limiters. **J. Appl. Phys.**, v. 91, p. 10221, 2002.
- [4] POIRIER, G. Y. et al. Structural and electronic characterization of molybdenum-phosphate glasses by x-ray absorption at the molybdenum L3-absorption edge. **LNLS Activity Report**, v.1, p. 1-2, 2007.
- [5] POIRIER, G. Y. et al. Local order around tungsten atoms in tungstate fluorophosphate glasses by X-ray absorption spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 46-48, 2005.
- [6] POIRIER, G. Y. et al. Redox behavior of molybdenum and tungsten in phosphate glasses. **J. Phys. Chem. B**, v. 112, p. 4481-4487, 2008.
- [7] HESHMATPUOR, F.; ADELKHANI, H.; JANGHOLI, M. Studying of optical and morphological properties of $\text{SiO}_2\text{-MO}_x$ (M: Co/Cu) glasses prepared by the sol-gel method. **J. Non-Crystalline Solids**, v. 357, p. 1409-1413, 2011.
- [8] VIVAR, J. M. et al. The sol-gel route to molybdenum oxides. **J. Non-Crystalline Solids**, v.121, p. 26-30, 1990.
- [9] HUANG, Y.; ZHENG, H.; BALL, I. Advances em sol-gel technology. **Ceramic Industry**, v. 1, p. 17-19, 2001.
- [10] MACFARLANE, A.; MARTIN, G. A world of glass. **Science**, v. 305, p. 1407-1408, 2004.

[11] GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O.; ALVES, O. L. Vidros. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. 1, n. 2, 2001.

[12] MARIA, R. **História do vidro**. Illustratus, Rio Grande do Sul, 25 de fevereiro de 2010. Disponível em: <<http://blogillustratus.blogspot.com.br/2010/02/historia-do-vidro.html>>. Acesso em: 15jun.12.

[13] IDALGO JUNIOR, E. **Estudo da cinética de cristalização de vidros teluretos**. 2005. 75f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.

[14] FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS – CETEC/MG. **Sólidos não-cristalinos**. Disponível em: <<http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=11>>. Acesso em 13mar.2014.

[15] VAN OLPEHEN, H. **An introduction to clay colloid chemistry**. 2.ed. New York: Wiley Interscience, 1997.

[16] BERGAMIN, B.; DOS REIS, F.V.; PULCINELLI, S.H. **Estudo da cinética de formação de nanoesferas de sílica por espalhamento quase elástico da luz**. Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 06 de dezembro de 2011. Disponível em: <<http://prope.unesp.br/xxii>>. Acesso em: 07ago.12.

[17] KITAMURA, R.; PILON, L.; JONASZ, W. Optical constants of silica glass from extreme ultraviolet to far infrared at near room temperature. **Applied Optics**, v. 46, p. 8118-8133, 2007.

[18] DA SILVA, A. C. **Incorporação de resíduo galvânico em vidro silicato obtido a partir de finos de sílica**. 2004. 103f. Dissertação (Mestrado em Ciências), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2004.

[19] WANG, M.; CHENG, J.; LI, M. Structure and properties of soda lime silicate glass doped with rare earth. **Physica B**, v. 406, p. 187–191, 2011.

[20] ÄÄRITALO, V.; PIISPANEN, M.; ROSLING, A. Silicon releasing sol-gel TiO₂-SiO₂ films. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 7845–7849, 2011.

[21] SEGAWA, H.; YOSHIMIZU, H.; HIROSAKI, N. Fabrication of silica glass containing yellow oxynitride phosphor by the sol-gel process. **Sci. Technol. Adv. Mater.**, v. 12, p. 1-5, 2011.

[22] BANSAL, N. P. Sol-gel synthesis of MgO-SiO₂ glass compositions having stable liquid-liquid immiscibility. **NASA**. Cleveland, p. 22. 1987. (TM-89905).

[23] JUDEINSTEIN, P.; LIVAGE, J. Sol-Gel synthesis of WO₃ thin films. **Journal of Materials Chemistry**, v. 1, p. 621-627, 1991.

[24] GALATZIS, K.; WLODARSKI, W; LI, Y. MoO₃, WO₃ single and binary oxide prepared by sol-gel method for gas sensing applications. **J. Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, p. 1097–1101, 2006.

[25] ROTHERMEL, J.J.; SAN, K. H. J. Phosphate glass: PbO-WO₃-P₂O₅ system. **Am. Ceram. Soc.**, v. 32, p. 153, 1949.

[26] POIRIER, G. Y. et al. Structural studies of NaPO₃-MoO₃ glasses by solid-state nuclear magnetic resonance and Raman spectroscopy. **J. Phys. Chem. B.**, v. 111, p. 10109-10117, 2007.

[27] BERTHOLDO, R.; MOISES, R.; MORENO, G. M.; POIRIER, G.Y. **Síntese de vidros e vitrocerâmicas no sistema binário SiO₂-WO₃ pelo método sol-gel**. XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, novembro/2012.

[28] BESSIERE, A. et al. Sol-gel deposition of electrochromic WO₃ thin film on flexible ITO: PET substrate. **J. Electr. Acta**, v. 46, p. 2251–2256, 2001.

[29] LIVAGE, J.; GANGULI, D. Sol-gel electrochromic coatings and devices: a review. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 68, p. 365-381, 2001.

[30] KNOLL, W.; ADVINCULA, R.. **Functional polymer films**. Wiley, 2011. ISBN: 978-3527321902, 2011.

[31] INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION – IMO. **Molybdenum**. London: BSC Print Ltd, 2008.

[32] HOLLEMAN, A. F.; WIBERG, E.; WIBERG, N. **Lehrbuch der anorganischen chemie**, ISBN: 3-11-007511-3, 1985.

[33] BURSTEN, B. E.; LEMAY, H. E.; BROWN, T. L.. **Química: a ciência central**. 9 ed. São Paulo: Prentice-Hall, 2005.

[34] DIETERLE, M.; WEINBERG, G.; MESTL, G. Raman spectroscopy of molybdenum oxides. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 4, p. 812–821, 2002.

[35] DE SOUZA, M. P.; DIAS, J. A. **Síntese e caracterização dos polioxometalatos $M_3PMo_{12}O_{40}$ ($m=nh_4^+$ e h^+) para aplicação em catálise.** Disponível em: <<http://www.s bq.org.br/ranteriores/23/resumos/0833-1>>. Acesso em: 18/08/13.

[36] VUBREL, HERON. **Desenvolvimento da química fundamental do molibdênio na modelagem biomimética funcional de molibdoenzimas.** 2007. 115f. Dissertação (Mestrado em Química), Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

[37] WELLS, A.F. **Structural inorganic chemistry**, Oxford: Clarendon Press, 1984. ISBN 0-19-855370-6.

[38] FERREIRA, F. F. et al. Lithium insertion and electrochromism in polycrystalline molybdenum oxide films. **Solid State Ionics**, v. 357, p. 136-137, 2000.

[39] ZOLLFRANK, C. et al. Antimicrobial activity of transition metal acid MoO_3 prevents microbial growth on material surfaces. **Materials Science and Engineering C**, p. 32-47, 2012.

[40] BRINKER, C. J.; SCHERER, W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing.** New York: Academic Press, 1990.

[41] HIRATSUKA, R.S. **Preparação e caracterização estrutural de sóis e géis a base de oxidróxido de estanho.** 1992. 85f. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 1992.

[42] ILER, R. K. **The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica.** New York: John Wiley and Sons, 1979. 896p.

[43] LAWRENCE LIVERMORE NATIONAL LABORATORY, Universidade da Califórnia, USA, 2005. **Science and technology.** Disponível em: <<https://www.llnl.gov/str/May05/Satcher.html>>. Acesso em 10 jul. 12.

[44] GAWEŁ, B.; GAWEŁ, K.; ØYES, G. Sol-gel synthesis of non-silica monolithic materials. **J. Materials**, v. 3, p. 2815-2833, 2010.

[45] GÜNDÜZ, B.; CAVAŞ, M.; YAKUPHANOĞLU, F. **Quality Controlling of SiO₂ Thin Films by Sol Gel Method**. International Advanced Technologies Symposium, 6, 2011, 16-18 May 2011, Elazığ, Turkey.

[46] MIAO, Y.; LU, G.; LIU, X. Effects of preparation procedure in sol-gel method on performance of MoO₃/SiO₂ catalyst for liquid phase epoxidation of propylene with cumene hydroperoxide. **J. Molec. Catal. A**, v. 306, p. 17-22, 2009.

[47] AMRUTE, A. P.; BORDOLOI, N.; LUCAS, N.; PALRAJ, K. Sol-gel synthesis of MoO₃/SiO₂ composite for catalytic application in condensation of anisole with paraformaldehyde. **Catal. Lett**, v.126, p. 286-292, 2008.

[48] HINCZEWSKI, M.; HINCZEWSKI, I.; SORAR, F. Modeling the optical properties of Wo₃ and Wo₃-SiO₂ thins films. **Energy Mat. Sol. Cells**, v. 92, p. 821-829, 2008.

[49] PERKINELMER. **Thermogravimetric analysis (TGA): a beginner's guide**. Disponível em: < <http://www.perkinelmer.com> >. Acesso em 25fev.2013.

[50] SKOOG, D. A. et al. **Princípios de análise instrumental**. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

[51] WALKER, S.; STRAW, H. **Spectroscopy**. London: Chapman and Hall, 1962.

[52] COSTA, V. **Espectroscopia no infravermelho-Puc-Rio**, 2003. Disponível em: <http://www.4shared.com/office/2rPTq0Yo/PUC-RIO_espectroscopia_no_infr.html >. Acesso em 01/01/2014.

[53] LINO, J. V. **Preparação e caracterização de vidros de fosfato de tungstênio contendo nanopartículas metálicas de prata, ouro e platina**. 2013. 59f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2013.

[54] União Internacional de Química Pura e Aplicada - IUPAC. **Metais de transição**. Disponível em: <<http://www.tabelaperiodicacompleta.com/metais-de-transicao>>. Acesso em 02/02/2014.

[55] REDDY, L. S. et al. Electronic (absorption) spectra of transition metal complexes. In _____ **Advanced aspects of spectroscopy**. Rijeka: Intech, 2012. Cap.1, p.4. Disponível em <<http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/38537.pdf>>. Acesso em 20mar.14.

[56] HORNEBECQ, V et al. Redox behavior of nanostructured molybdenum oxide-mesoporous silica hybrid materials. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 3586-3593, 2003.

[57] SHUKOR, M.Y. et al. **Kinetics of molybdenum reduction to molybdenum blue by bacillus sp. strain a.rzi**, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2013/371058>>. Acesso em 30mar.2014.

[58] HE, Z.,; HONEYCUTT , C. W. A modified molybdenum blue method for orthophosphate determination suitable for investigating enzymatic hydrolysis of organic phosphates. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 36, p. 1373–1383, 2005.

[59] PEDROSA, G. G. **Estudo dos efeitos da radiação gama nas propriedades ópticas dos íons eu³⁺ em géis de sílica**. 2002. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2002.

[60] VLACH, S. R. F. **A classe dos tectossilicatos: guia geral da teoria e exercício**. Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.revistas.usp.br/guspsd/article/download/45426/49038>>. Acesso em 18out.2013.

[61] VILLEGAS, M.A.; NAVARRO, F.J.M. Characterization of B₂O₃-SiO₂ glasses prepared via sol-gel. **Journal of Materials Science**, v. 23, p. 2464-2478, 1988.

[62] SHEN, K. et al. Lewis acid property and catalytic performance of MoO₃/SiO₂ for propylene epoxidation by CHP: effects of precipitant pH value and rare earth additive. **J. Molec. Catalysis**, v. 373, p. 78-84, 2013.

[63] THIELEMANN, J. P. et al. Structure of molybdenum oxide supported on silica SBA-15 studied by Raman, UV-Vis and X-ray absorption spectroscopy. **Applied Catalysis A.**, v 399, p. 28-34, 2011.

[64] TAKENAKA, S. et al. Structures of molybdenum species in silica-supported molybdenum oxide and alkali-ion-modified silica-supported molybdenum oxide. **J. Phys. Chem. B.**, v. 102, p. 2960-2969, 2008.

[65] SONG, Z. et al. Gas-phase epoxidation of propylene through radicals generated by silica-supported molybdenum oxide. **Applied Catalysis A.**, v. 316, p. 142–151, 2007.