

Artigo

Síntese de Trióxido de Molibdênio com Diferentes Estruturas e Microestruturas pelo Método Pechini Modificado: Uma Nova Proposta Metodológica

Medeiros, S. A. S. L.; Farias, A. F. F.; Santos, I. M. G.*

Rev. Virtual Quim., 2021, 13 (2), no prelo. Data de publicação na Web: 8 de Fevereiro de 2021

<http://rvq.sbq.org.br>

Synthesis of Molybdenum Trioxide with Different Structures and Microstructures by the Modified Pechini Method: A New Methodological Approach

Abstract: Molybdenum trioxide is an important transition metal oxide, which has different structural and morphological characteristics depending on factors such as synthesis method, temperature, atmosphere and calcination time. In the present work, the hexagonal ($h\text{-MoO}_3$) and the orthorhombic ($\alpha\text{-MoO}_3$) phases were synthesized by the modified *Pechini* method. $h\text{-MoO}_3$ was obtained at 300°C using an acidified solution and the hexagonal \rightarrow orthorhombic transition occurred at 400°C, which had not been previously reported in literature. Polycrystalline and oriented $\alpha\text{-MoO}_3$ was observed at temperatures 600 and 700°C, whatever the synthesis conditions. The increase in temperature promoted an increase in the intensity of the peaks related to the planes ($0\ k\ 0$), confirming the anisotropy of the trioxide. Hexagonal microrods and lamellar microplates were observed by scanning electron microscopy (SEM), reflecting the hexagons and lamellae of the hexagonal and orthorhombic phase crystalline structure, respectively.

Keywords: MoO_3 ; hexagonal; orthorhombic; polymeric precursor method.

Resumo

O trióxido de molibdênio é um importante óxido de metal de transição, o qual apresenta distintas características estruturais e morfológicas a depender de fatores como método de síntese, temperatura, atmosfera e tempo de calcinação. Neste trabalho, as fases hexagonal ($h\text{-MoO}_3$) e ortorrômbica ($\alpha\text{-MoO}_3$) foram sintetizadas pelo método *Pechini* modificado. $h\text{-MoO}_3$ foi obtida a 300°C usando uma solução acidificada e a transição hexagonal ortorrômbica ocorreu a 400°C, o que não tinha sido reportado anteriormente na literatura. $\alpha\text{-MoO}_3$ policristalino e orientado foi observado nas temperaturas 600 e 700°C, independentemente das condições de síntese. O aumento da temperatura promoveu o acréscimo da intensidade dos picos referentes aos planos ($0\ k\ 0$), confirmando a anisotropia do trióxido. Microbastões hexagonais e microplacas lamelares foram observadas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), refletindo os hexágonos e lamelas da estrutura cristalina da fase hexagonal e ortorrômbica, respectivamente.

Palavras-chave: MoO_3 ; hexagonal; ortorrômbica; método dos precursores poliméricos.

* Universidade Federal da Paraíba, Núcleo de Pesquisa e Extensão: Laboratório de Combustíveis e Materiais, Departamento de Química, Campus I – Cidade Universitária, CEP 58051-900, João Pessoa-PB, Brasil.

 meda@quimica.ufpb.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20200157](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200157)

Síntese de Trióxido de Molibdênio com Diferentes Estruturas e Microestruturas pelo Método Pechini Modificado: Uma Nova Proposta Metodológica

Suelen Alves Silva Lucena de Medeiros,^a Ana Flávia Félix Farias,^b Ieda Maria Garcia dos Santos^a 

^a Universidade Federal da Paraíba, Núcleo de Pesquisa e Extensão: Laboratório de Combustíveis e Materiais, Departamento de Química, Campus I – Cidade Universitária, CEP 58051-900, João Pessoa-PB, Brasil.

^b Universidade Federal de Campina Grande, Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC), Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Bodocongó, CEP 58109-970, Campina Grande-PB, Brasil.

*ieda@quimica.ufpb.br

Recebido em 10 de Agosto de 2020. Aceito para publicação em 27 de Novembro de 2020.

1. Introdução

2. Experimental

2.1. Método Pechini modificado

2.2. Caracterização das fases

3. Resultados e Discussão

3.1. Estrutura e morfologia do MoO₃ pelo método Pechini modificado

4. Conclusões

1. Introdução

O trióxido de molibdênio é um importante óxido de metal de transição com diversas particularidades a exemplo das organizações estruturais, morfológicas e dos múltiplos estados de valência que variam de +2 para +6.^{1,2} É comumente encontrado na fase estável ortorrômbica (α -MoO₃),³⁻⁵ na metaestável monoclinica (β -MoO₃)^{3,6} e na hexagonal (h -MoO₃).^{2,7,8} Além disso, também são observados sob a forma de hidratos cristalinos.^{9,10} Os sistemas di-hidratado (MoO₃·2H₂O) do tipo monoclinico (P2₁/n); monohidratado (MoO₃·H₂O) sendo triclinico (P-1) e monoclinico (P2₁/c); e semi-hidratado (MoO₃·0,5H₂O) tipo monoclinico (P2₁/m) ou ortorrômbico (C^{*}/ *). Estes hidratos

quando calcinados a temperaturas entre 350-400°C, se transformam na fase ortorrômbica.¹¹ Este comportamento é devido ao processo de desidratação, ou seja, saída da água intercalada, que promove a condensação das folhas vizinhas formando as folhas duplas encontradas nessa fase estável.¹⁰

A temperatura de calcinação não é o único fator que culmina em alterações das características deste trióxido. Estudos ainda descrevem a relação da influência estrutural e morfológica frente às variações de pH, uso de aditivos (HCl, HNO₃, H₂O₂, NaNO₃, KOH, álcool n-butílico)^{7,12-16} e/ou direcionadores como o hexametilenotetramina (HTMA),¹⁷ CTAB,¹⁸ tiourea,¹⁴ bem como o emprego de atmosferas oxidantes e redutoras,¹⁹ e o uso da pressão nas rotas de síntese.^{20,21} Logo,

não somente os tipos de fase, como também os defeitos e as morfologias são fortemente dependentes das condições dos métodos de obtenção, e vêm sendo utilizados com a finalidade de promover melhorias nas propriedades elétricas e ópticas destes materiais.¹⁸

A fase *h*-MoO₃ vem sendo preparada por diferentes rotas de síntese. A literatura reporta como os métodos mais empregados para o preparo de pós do tipo hexagonal, o hidrotermal,¹⁵ solvotermal¹⁴ e precipitação.^{7,8} Para os pós de fase α -MoO₃ a alternativa mais empregada é a hidrotermal,^{13,16,22} no entanto, sua obtenção também é possível pelo método solvotermal,²³ evaporação,³ precipitação,^{24,25} sais fundidos,² combustão,²⁶ decomposição metalo-orgânica,¹⁹ pelo método de moagem de alta energia,⁶ e pelo método *Pechini*,²⁷ também denominado método dos precursores poliméricos.^{28,29}

É importante ressaltar que não foram encontrados trabalhos que reportem o uso do *Pechini* modificado na síntese do *h*-MoO₃. Por outro lado, a síntese da fase α -MoO₃ foi reportada por El-Maghrabi *et al.*²⁷ e por Pereira *et al.*,^{28,29} porém com diferentes características estruturais, dependendo das condições de síntese utilizadas.

O método *Pechini* consiste na formação de um quelato entre o metal e um ácido α -hidroxicarboxílico, e ao adicionar um álcool polihidroxílico a essa mistura e aquecer, ocorre uma reação de poliesterificação, resultando em uma resina polimérica.³⁰ Originalmente, o método *Pechini* foi desenvolvido para as sínteses de titanatos, zirconatos e niobatos de alcalinos terrosos, em que se utilizava 1 mol do precursor do metal (óxidos hidratados, alcóxidos, hidróxidos e carbonatos) para 2-8 mols do ácido cítrico, e o etilenoglicol era utilizado em excesso.³⁰ Com o tempo, o método foi estendido para diversos outros materiais, utilizando outros precursores, a princípio descartados pela patente original, como nitratos e acetatos. Além disso, outras etapas de síntese vêm sendo utilizadas por diferentes autores, como ajuste de pH, moagem do precursor polimérico e calcinação em atmosfera oxidante para eliminação do excesso de carbono, e diminuição na formação de aglomerados.³¹⁻³⁴

O presente estudo propõe outra inovação para o método *Pechini*, que é o uso do ácido nítrico (HNO₃) como aditivo para formação e estabilização da fase hexagonal. Logo, tendo em vista a distinção estrutural e morfológica deste

material, o escopo do presente estudo foi propor a obtenção das fases hexagonal e ortorrômbica do MoO₃ pelo método *Pechini* modificado, avaliando fatores como: pH, temperatura e tempo de calcinação, que influenciam nas propriedades estruturais e morfológicas, expondo as principais particularidades encontradas na formação deste trióxido.

2. Experimental

2.1. Método *Pechini* modificado

O método *Pechini* é conhecido na literatura por ser utilizado para obtenção de óxidos.³⁰⁻³³ Os precursores utilizados para o preparo das duas fases por esta metodologia foram: o heptamolibdato de amônio tetra hidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) marca Synth, ácido cítrico (C₆H₈O₇·H₂O) do fornecedor Cargill, ácido nítrico (HNO₃) da Synth, e o etilenoglicol (C₂H₆O₂) da Moderna.

2.1.1. Obtenção das fases *h*-MoO₃ e α -MoO₃ pelo método *Pechini* modificado

A literatura cita que a fase hexagonal pode ser obtida quando condicionada a meios ácidos,^{7,35} logo, optou-se por utilizar uma solução aquosa de ácido nítrico 0,2 mol L⁻¹. O heptamolibdato de amônio foi adicionado a esta solução ácida permanecendo em agitação constante e em banho de gelo, a aproximadamente 10°C. Como o ácido nítrico é altamente oxidante, é necessário um controle preciso da concentração da solução e da temperatura do sistema, para evitar a formação de subprodutos.³¹ Após a completa dissolução do precursor de molibdênio, o sistema foi removido do banho de gelo e mantido à temperatura ambiente para adição do ácido cítrico. Em seguida, foi iniciado o aumento gradual da temperatura, até a completa homogeneização do ácido cítrico, concluindo com a incorporação do etilenoglicol e elevação da temperatura a 70°C, para redução do volume de água e aumento da viscosidade da resina polimérica. Por conseguinte, o meio reacional foi submetido a uma calcinação a 300°C/1 e 2 h para formação da resina expandida.

Para obtenção da fase ortorrômbica foi dissolvido o ácido cítrico em água destilada permanecendo sob agitação constante até sua

completa dissolução. Depois, adicionou-se o precursor de molibdênio, elevando a temperatura para aproximadamente 50°C, formando-se assim o quelato. Posteriormente, foi acrescentado o etilenoglicol, e elevou-se a temperatura para aproximadamente 70°C, promovendo a reação de polimerização, com a saída da água e, conseqüentemente, aumento da viscosidade da resina polimérica. Após a redução do volume da resina, esta foi calcinada a 300°C/ 2 h.

Em ambas as sínteses, após a desaglomeração, os materiais foram tratados em atmosfera oxidante (gás oxigênio, O₂) a 300°C/ 7 h, para eliminação da matéria orgânica advinda dos precursores orgânicos. Na sequência, foram submetidos a diferentes temperaturas (300 a 700°C) e tempos de calcinação (1 e 2 h) em atmosfera de ar estagnado.

2.2. Caracterização das fases

As estruturas cristalinas dos óxidos foram caracterizadas em um difratômetro da Shimadzu LabX XRD-6000, utilizando o K α de cobre (K α = 1,54056 Å) com um passo de 0,03°/s na faixa de 2 θ = 3 – 80°. As ligações metal-ligante foram avaliadas a partir dos espectros de infravermelho. Os pós foram prensados em KBr, e analisados por um espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige-21 na região de 400-2000 cm⁻¹. O comportamento

térmico dos precursores destes materiais foi verificado por um analisador térmico Stanton-Redcroft STA-780, onde aproximadamente 20 mg de amostra foram aquecidos a 10°C min⁻¹ entre a temperatura ambiente e 700°C sob atmosfera de oxigênio. Para uma avaliação morfológica dos óxidos, foi empregado um microscópio da marca ZEISS LEO 143.

3. Resultados e Discussão

3.1. Estrutura e morfologia do MoO₃ pelo método Pechini modificado

3.1.1. Síntese da estrutura h-MoO₃

Os padrões de DRX indicaram que a fase *h*-MoO₃ foi obtida na etapa da calcinação da resina expandida (300°C/ 1 e 2 h), indicando que não foi necessária a calcinação secundária para a cristalização desta fase (Figura 1). Os picos cristalográficos da *h*-MoO₃ foram indexados de acordo com a carta ICDD 00-021-0569, de grupo espacial *P6₃/m*.^{36,37} Este foi um ponto positivo no uso deste método, já que permitiu a eliminação de uma etapa de calcinação.

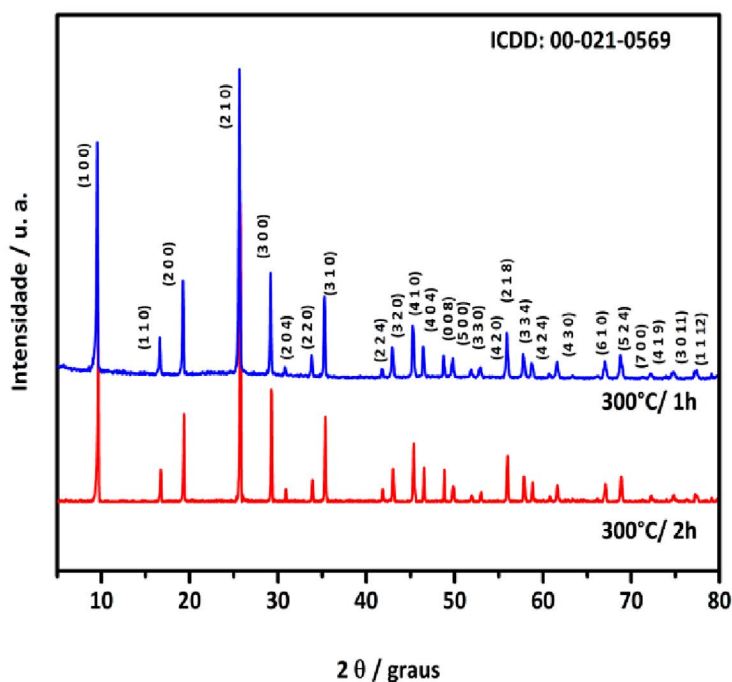


Figura 1. Padrões de DRX das resinas expandidas calcinadas em diferentes tempos

Com o aumento da temperatura, observou-se a transição da fase hexagonal para a ortorrômbica, conforme exibido na figura 2. Após calcinação a 400°C, ainda é possível observar a presença da fase hexagonal, no entanto, a fase ortorrômbica se torna majoritária.²¹

Esta transição ocorre devido à saída de íons amônio (NH_4^+) e moléculas de água (H_2O) da rede cristalina da $h\text{-MoO}_3$. A simetria hexagonal se assemelha aos polimorfos hidratados de MoO_3 .^{11,17} Além disso, as moléculas de H_2O encontradas no MoO_3 hidratado estão fracamente ligadas ao octaedro MoO_6 , e são estas moléculas responsáveis por acelerar a transição de fase mesmo em temperaturas moderadas, como a 350°C.^{11,17,38} Essas moléculas de H_2O não estão apenas ligadas ao octaedro MoO_6 , mas confinadas no local dos íons estabilizadores da estrutura, como os íons NH_4^+ , no centro do hexágono formado pela estrutura, e sua saída provoca

alterações na estabilidade estrutural da rede. Moura *et al.*²⁵ e Troitskaia *et al.*³⁹ reportam que além dos íons amônio, a fase hexagonal também pode ser estabilizada por metais monovalentes.

A transição de fase hexagonal \rightarrow ortorrômbica também foi caracterizada por difração de raios-X em câmara quente, sendo possível observar a presença das duas fases nas temperaturas entre 320-390°C. A partir da temperatura de 320°C, foi detectado um *splitting* do pico em torno de 25°, devido a uma sobreposição do pico (2 1 0) da fase hexagonal, em 25,7°, e do pico (0 4 0) da fase ortorrômbica, em 25,5°, indicando o início da transição de fase ocorrida no material. A partir de 370°C, observa-se também o surgimento de picos em 12,4°, 23,1° e 27,1°, referentes aos planos (0 2 0), (1 1 0) e (0 2 1), da $\alpha\text{-MoO}_3$ (ICDD 00-05-0508), respectivamente, associados à redução de intensidade dos picos localizados em 16,5° (1 1 0), 19,2° (2 0 0) da $h\text{-MoO}_3$ (ICDD 00-021-0569), o

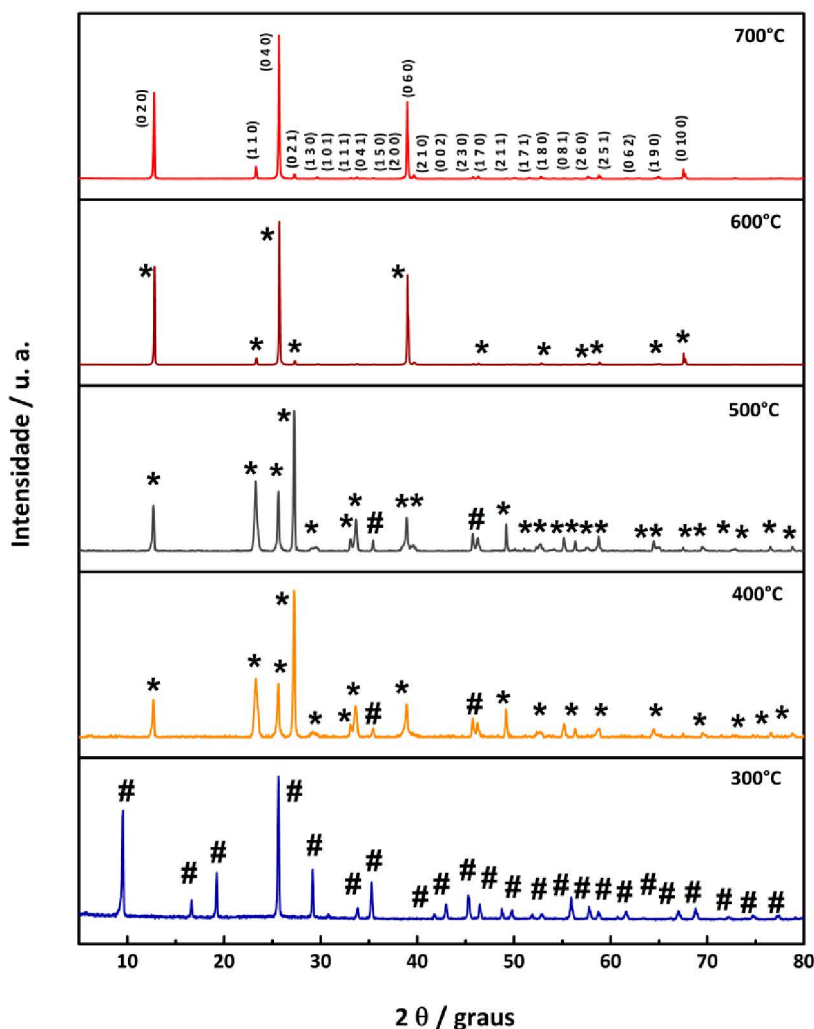


Figura 2. Difratoogramas da $h\text{-MoO}_3$ calcinadas entre 300 e 700°C/1 h. Legenda: #($h\text{-MoO}_3$); *($\alpha\text{-MoO}_3$)

que confirma a transição de fase hexagonal para ortorrômbica. Na temperatura de 400°C, a fase ortorrômbica torna-se majoritária (Figura 3).

A transição de fase hexagonal – ortorrômbica também foi analisada por análise térmica. Na figura 4, é possível observar a curva termogravimétrica (TG) da fase $h\text{-MoO}_3$, associada à curva de análise térmica diferencial (DTA, do inglês “differential thermal analysis”). O primeiro evento de perda de massa foi associado à dessorção de moléculas de água e

de gases fisicamente adsorvidas na superfície do material, localizadas entre 51-165°C. Entre 165-318°C ocorre a perda de massa atribuída à perda da amônia e da água presentes nos canais da estrutura hexagonal. A perda de massa acentuada localizada na região entre 318-412°C foi atribuída à eliminação da matéria orgânica residual, oriunda dos precursores orgânicos. Este comportamento foi confirmado pelo pico exotérmico na curva DTA em torno de 394°C, relacionado à reação de combustão da matéria orgânica. Entre 400 e

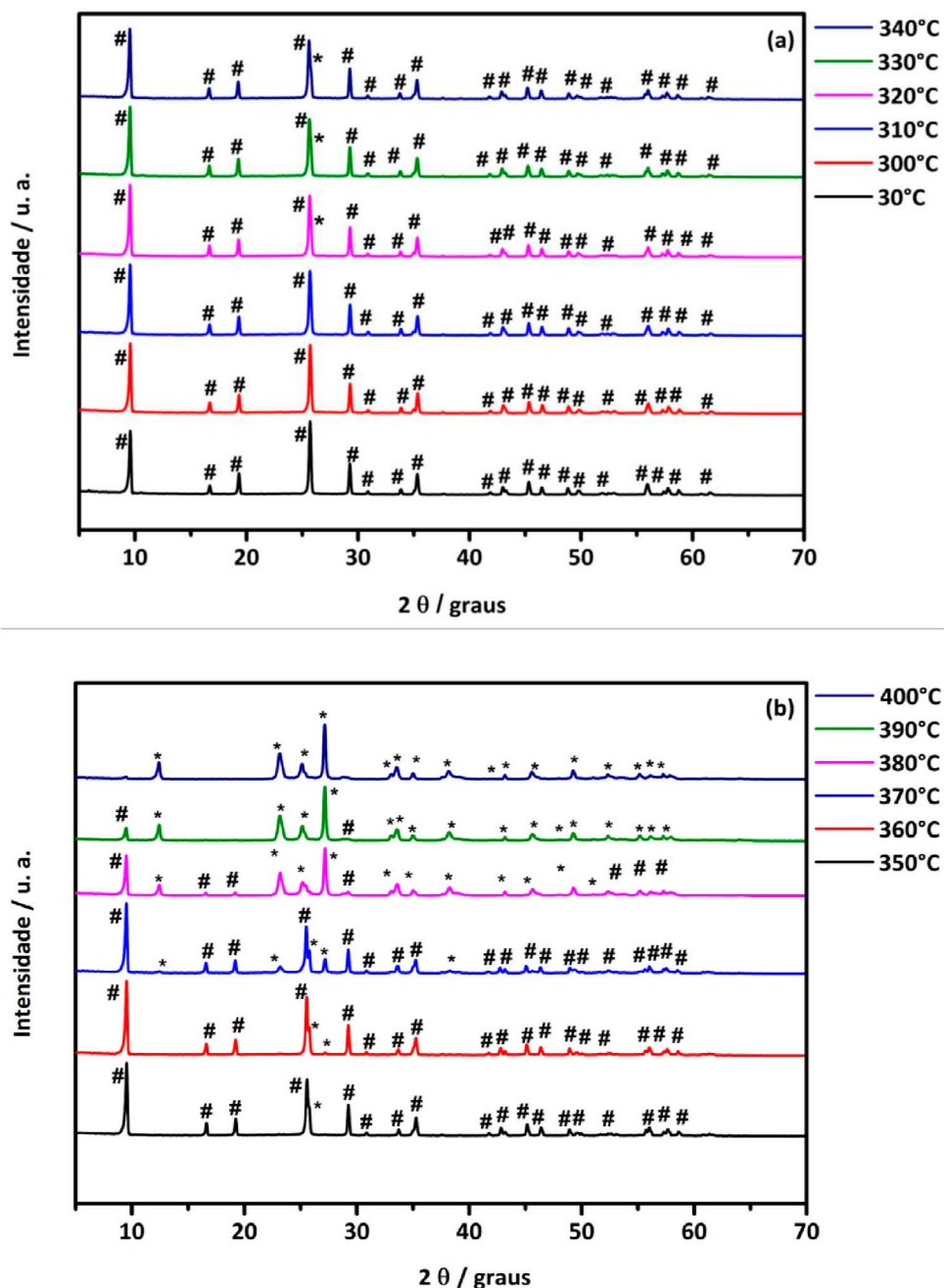


Figura 3. Evolução da transição de fase hexagonal → ortorrômbica (a) 30-340°C e (b) 350-400°C

500°C, ocorre um pico exotérmico largo, centrado em 453°C, que pode ser relacionado à transição de fase hexagonal – ortorrômbica, uma vez que não há perda de massa associada a esse processo. A diferença de temperatura observada em relação à difração de raios-X em alta temperatura ocorre porque na análise térmica, a curva é dinâmica, enquanto no DRX-AT, são feitos patamares em cada temperatura de obtenção do difratograma. Outro pico exotérmico também foi localizado em 577°C tendo sido atribuído à processos oxidativos.^{35,40}

Na tabela 1, adaptada de Paraguay-Delgado et al.,⁴⁰ é possível observar diferentes trabalhos da literatura os quais apresentam variação na temperatura de transição de fase $h \rightarrow \alpha$, obtida por DTA. Esta variação é dependente do método de síntese e do tamanho da partícula, fatores esses que interferem na localização do sinal exotérmico, conforme exibido na curva DTA, além do próprio

equipamento utilizado na análise. Além disso, é importante considerar que a temperatura, a quantidade de água e amônia são dependentes do processo de síntese empregado

A presença de água e amônia na estrutura foi confirmada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. A figura 5a exibe o espectro da $h\text{-MoO}_3$ em que é possível observar na região de 3528, 3222 e 3070 cm^{-1} bandas atribuídas a vibrações da molécula de água presentes na rede hexagonal. Particularmente, as absorções 1611 e 3528 cm^{-1} são relativas à H_2O adsorvida na superfície do óxido, enquanto que a banda em 3222 cm^{-1} foi atribuída à H_2O estrutural.^{11,17,39} Bandas em 1700, 1400 e 1300 cm^{-1} (ombro) são indicativas das vibrações do grupo amônia.^{25,39} Estas bandas juntamente com os dados de difração de raios-X anteriormente exibidos e discutidos, comprovam a existência da fase $h\text{-MoO}_3$ nos materiais tratados a 300°C,

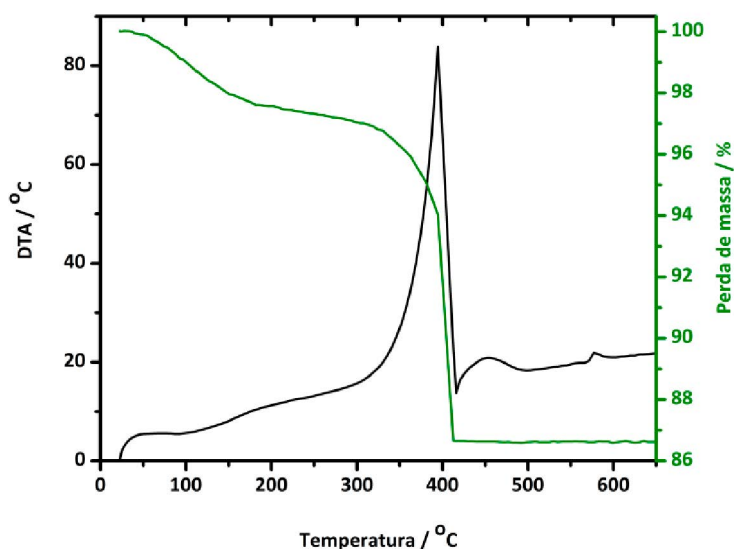


Figura 4. Análise térmica do precursor da fase hexagonal ($h\text{-MoO}_3$), com sobreposição das curvas da TG e DTA. O aquecimento foi realizado com uma taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, entre as temperaturas de 25 a 700°C, sob atmosfera de oxigênio

Tabela 1. Dados da literatura usando a análise de DTA para observação da transição $h \rightarrow \alpha\text{-MoO}_3$ (Adaptada de Paraguay-Delgado et al., 2020)

Referências	Método de Síntese	Temperatura de transição /°C
Ramana et al. ⁴¹	Precipitação	399
Lunk et al. ⁴²	Acidificação	424
Wu et al. ⁴³	Sonoquímica	417
Song et al. ³⁶	Precipitação	375
Chithambararaj et al. ³⁵	Hidrotermal	429
Este trabalho	Pechini modificado	453

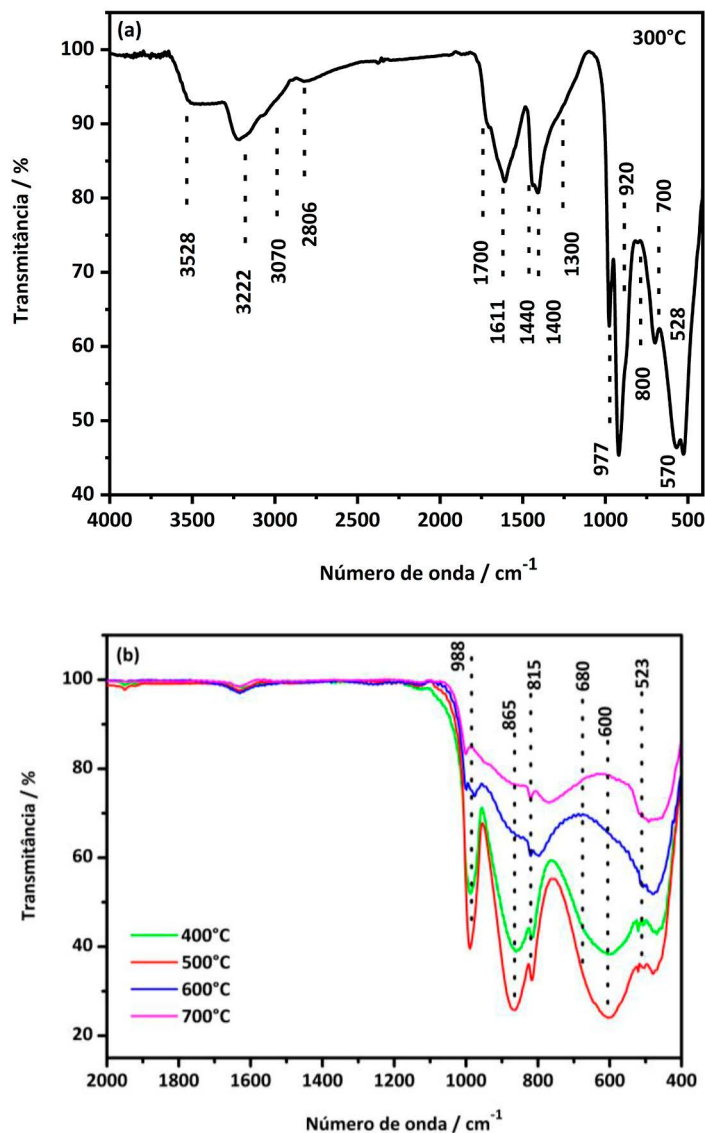


Figura 5. Espectros de absorção na região do infravermelho, utilizando pastilha de KBr, da *h-MoO₃* calcinadas (a) 300°C e (b) 400-700°C/1h

estabilizados pela presença de H₂O e NH₄⁺ nos canais hexagonais.

Segundo Chithambararaj *et al.*,³⁵ Troitskaia *et al.*,³⁹ Song *et al.*³⁶ e Shafi *et al.*,³⁷ as bandas vibracionais características da fase hexagonal são observadas em 976 e 917 cm⁻¹ referentes às vibrações de ν(Mo=O), sendo a primeira devido ao Mo=O terminal, originada pelas vibrações internas dos octaedros; em 700 cm⁻¹, ocorre uma banda referente ao modo de flexão da ligação Mo-O-Mo; em 601 cm⁻¹ corresponde ao estiramento simétrico (ν_s) da ligação simples (Mo-O); e em 527 cm⁻¹ são indicativos dos estiramentos simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_{ass}) da ligação O-Mo-O. De acordo com Shafi *et al.*,³⁷ estas vibrações são provocadas

pelos diferentes comprimentos de ligação Mo-O encontrados na rede cristalina do *h-MoO₃*. Todas essas absorções foram observadas na figura 5a, com pequenos deslocamentos para a maioria das bandas e um deslocamento maior para a banda ν_s (Mo-O), que foi observada em 570 cm⁻¹. Na região de 800 cm⁻¹ foi observada uma absorção relativa ao MoO₃ hidratado.

A fase α-MoO₃ é caracterizada por bandas vibracionais em torno de 993, 875 e 557 cm⁻¹.^{2,23,28,29,35} A absorção em 993 cm⁻¹ é atribuída à vibração da ligação molibdenila, ν_s(Mo=O) para o Mo⁶⁺, que também já foi observada em torno de 1070 cm⁻¹. As bandas em 875 e 557 cm⁻¹ correspondem às interações mútuas de um átomo de oxigênio com

dois e três átomos de Mo, $\nu(\text{O}-2\text{Mo})$ e $\nu(\text{O}-3\text{Mo})$, respectivamente. A região entre $850-950\text{ cm}^{-1}$ apresenta vibrações relativas às ligações simples Mo-O para Mo^{6+} , Mo^{5+} , e, em alguns casos, Mo^{4+} . Entre $500-371\text{ cm}^{-1}$ é possível detectar modos de deformação $\delta(\text{O}-\text{Mo}-\text{O})$.^{23,28,29,35}

Na figura 5b, foi possível observar fortes absorções referentes à ligação Mo=O em 988 cm^{-1} para os óxidos calcinados a 400 e 500°C .^{28,35} Vale ressaltar que na análise de DRX (Figura 2), as temperaturas de 400 e 500°C apresentaram as fases $h\text{-MoO}_3$ e $\alpha\text{-MoO}_3$, com predominância da fase ortorrômbica. Bandas em 815 e 865 cm^{-1} correspondente às ligações Mo-O-Mo²⁸ podem ser observadas nos óxidos calcinados a 400 e 500°C , e com o aumento da temperatura houve um deslocamento para 821 cm^{-1} e diminuição da intensidade. Bandas em 600 e 523 cm^{-1} foram atribuídas aos estiramentos O-Mo-O encontradas na $h\text{-MoO}_3$.³⁷ Com o aumento da temperatura (600 e 700°C) foram constatados deslocamentos e diminuição de intensidade na região de $988-815\text{ cm}^{-1}$. Não foram observadas as

bandas vibracionais em 600 e 680 cm^{-1} , tendo sido atribuído aos processos de redução do molibdênio, de Mo^{6+} a Mo^{5+} e/ou Mo^{4+} , com formação de vacâncias de oxigênio.^{19,28,44-46} Óxidos tratados a 600 e 700°C , apresentaram uma diminuição na intensidade da banda em 988 cm^{-1} , e deslocamento para maior número de onda, em torno de 1000 cm^{-1} .² A fase ortorrômbica foi a única presente nessas temperaturas, logo, os deslocamentos e diminuição da intensidade das bandas foram atribuídos à completa transição para fase ortorrômbica.³⁵

As morfologias observadas por microscopia eletrônica de varredura apresentaram forte correlação com as fases obtidas (Figura 6), corroborando a estrutura cristalina observada nos difratogramas e nos espectros de infravermelho.

Com o uso do método *Pechini* modificado foram obtidos bastões hexagonais de $h\text{-MoO}_3$ com espessura menores que $2\text{ }\mu\text{m}$ (Figura 6 a, b). Pan *et al.*⁴⁷ relata a síntese de $h\text{-MoO}_3$ pelo método de fase líquida modificado utilizando HNO_3 e H_2SO_4 , apresentando morfologia do

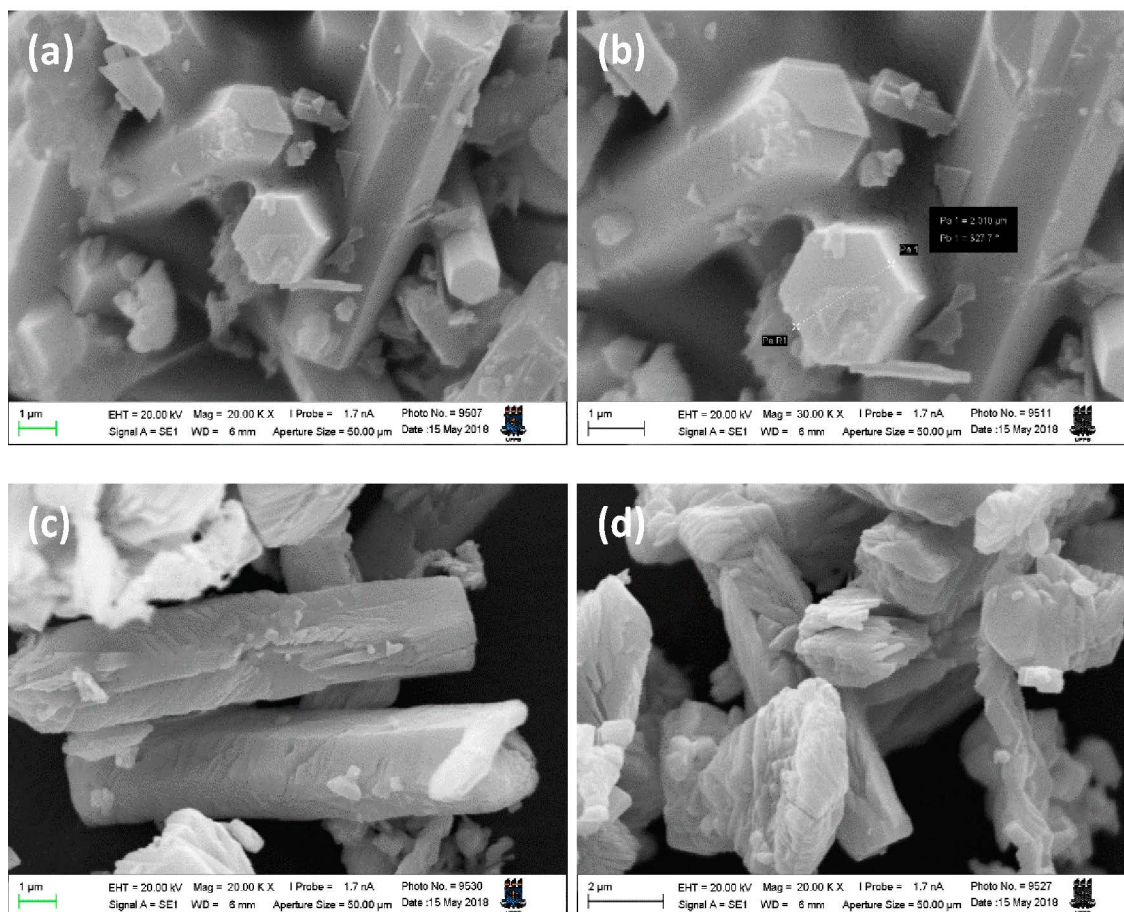


Figura 6. Micrografias da $h\text{-MoO}_3$ calcinadas em diferentes temperaturas: (a, b) 300°C e (c, d) $400^\circ\text{C}/1\text{ h}$

tipo nano-bastões com espessura de 2 μm . Moura *et al.*²⁵ empregando o método de precipitação sintetizaram bastões de $h\text{-MoO}_3$ com comprimento entre 2 - 12 μm . Com o aumento da temperatura de calcinação para 400°C (Figura 6 c, d), ocorre uma clivagem na diagonal dos bastões da fase $h\text{-MoO}_3$, devido à transição de fase hexagonal \rightarrow ortorrômbica, com a formação de microplacas lamelares de $\alpha\text{-MoO}_3$, embora ainda possua uma leve morfologia dos microtubos hexagonais. O aumento da temperatura provoca a saída das espécies intercaladas localizadas dentro da estrutura cristalina da fase hexagonal (água e amônia), principiando a transição de fase através da desocupação dos 'túneis' que acarretam o colapso dos tubos de $h\text{-MoO}_3$ e, por coalescência, a formação de microplacas de $\alpha\text{-MoO}_3$.^{25,35}

3.1.2. Síntese da estrutura $\alpha\text{-MoO}_3$

Na figura 7, é apresentado o resultado de análise térmica (TG/DTA) do precursor da fase $\alpha\text{-MoO}_3$. Foram observados três estágios de decomposição da amostra, apresentando uma perda de massa total de 76,9%, até a formação do $\alpha\text{-MoO}_3$ em sua forma anidra. Estes estágios foram subdivididos em duas etapas: (i) perda de água e gases adsorvidos na superfície, referente ao 1º evento (50-133°C); (ii) perda de amônia inerente ao uso do precursor, o heptamolibdato de amônio (133-329°C); e, por fim a combustão da matéria orgânica (329-400°C), associada a um

pico exotérmico em 376°C.^{2,50} O pico exotérmico observado na Figura 4 em 453°C, para o precursor da fase $h\text{-MoO}_3$, não é observado, uma vez que não ocorre a cristalização preliminar da estrutura hexagonal, indicando que a formação da fase ortorrômbica ocorre diretamente do precursor amorfo. Outros picos em 481, 531 e 575°C foram atribuídos a processos oxidativos, estando associados a um pequeno ganho de massa, observado na curva TG.

A fase $\alpha\text{-MoO}_3$ foi caracterizada pelos picos em 12,7°; 23,2°; 25,7°; 27,2°; 38,8°; 67,4° referentes aos planos (0 2 0); (1 1 0); (0 4 0); (0 2 1); (0 6 0) e (0 10 0), respectivamente, confirmada pela ICDD 00-05-0508, de grupo espacial $Pbmn$ (62).^{23,48} De acordo com os difratogramas exibidos na figura 8a, o aumento da temperatura de calcinação promove uma ampliação da cristalinidade, bem como, uma orientação preferencial dos planos (0 k 0) (Figura 8b), em que $k = 2, 4, 6, 10$, após calcinação a 600 e principalmente a 700°C.^{19,21,23,48,49} Essa mesma orientação é observada na figura 2, com intensidade considerável a partir de 600°C, indicando que é favorecida pelo meio ácido. Santos *et al.*¹⁹ relatam que a orientação preferencial dos planos (0 k 0) é favorecida pelo emprego de atmosfera oxidante. Devido à morfologia lamelar desses materiais, foi utilizado o estágio de rotação nas análises de DRX, para eliminar ou reduzir qualquer influência 'técnica' nos resultados desta anisotropia. A orientação pode ser confirmada pela análise da intensidade

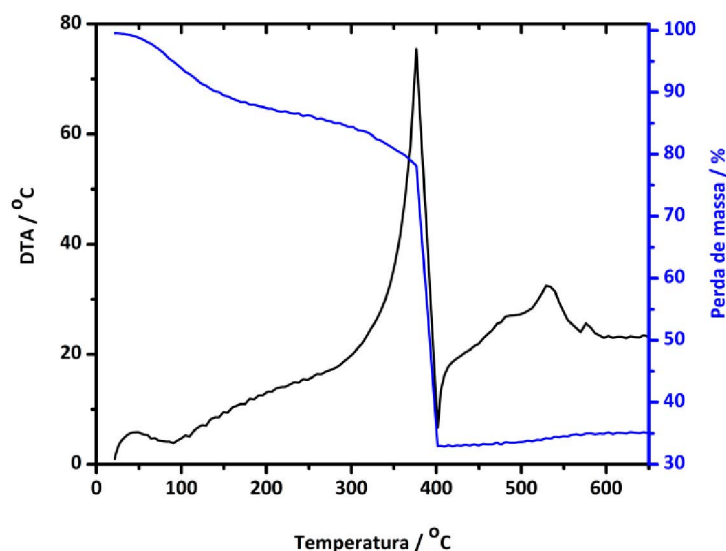


Figura 7. Curva termogravimétrica da fase ortorrômbica ($\alpha\text{-MoO}_3$). O aquecimento foi realizado com uma taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, entre as temperaturas de 25 a 700°C, sob atmosfera de oxigênio

dos picos dos planos $(0\ k\ 0)$ nas diferentes temperaturas, conforme exibido na figura 8b, em que observa-se um aumento da intensidade a partir de 500°C, sendo bastante significativo a 700°C, confirmando a característica estrutural do trióxido de molibdênio.^{19,21,23,48,49} Esse processo de orientação também foi indicado pela análise morfológica do material, como demonstrado pelas imagens de MEV, apresentadas na Figura 10.

Os espectros de infravermelho foram analisados em consonância com as atribuições da fase $\alpha\text{-MoO}_3$, reportadas anteriormente. A partir da figura 9, são observadas absorções em 993 cm^{-1} (Mo=O); 861 e 608 cm^{-1} referentes às vibrações dos átomos de oxigênio presentes na ligação Mo-O-Mo,^{35,51}

e em 510 e 484 cm^{-1} atribuídos à $\delta(\text{O-Mo-O})$.²⁸ A 600°C observa-se absorções em 990, 859, 817, 513 e 490 cm^{-1} , com destaque para as absorções 817, 802 e 550 cm^{-1} , pois foram vibrações diferenciadas. Acredita-se que estas vibrações sejam relacionadas à orientação dos planos $(0\ k\ 0)$. Na temperatura de 700°C, há vibrações nas regiões de 1001, 979, 858, 818, 802, 515 e 492 cm^{-1} , apresentando deslocamentos e diminuição da intensidade em comparação a 600°C. O aparecimento de novas vibrações foi atribuído ao crescimento orientado dos planos $(0\ k\ 0)$ constatados de forma definitiva nessas temperaturas. O desaparecimento das bandas em 600 e 680 cm^{-1} com o aumento da temperatura (600 e 700°C), também foi observado na fase ortorrômbica,

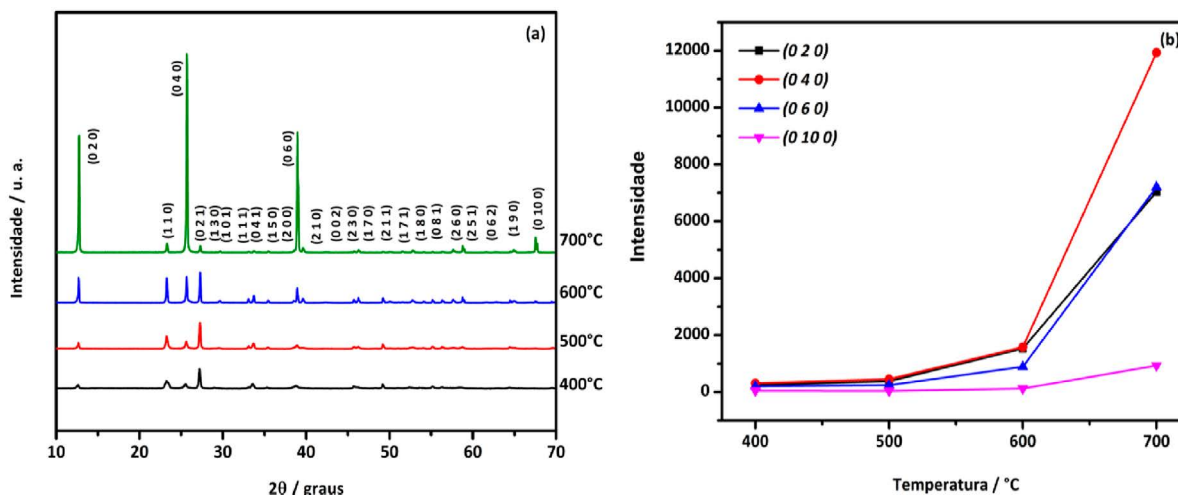


Figura 8. Difratogramas da $\alpha\text{-MoO}_3$ calcinadas (a) 400-700°C/2 h; (b) Intensidade dos picos $(0\ k\ 0)$ da $\alpha\text{-MoO}_3$

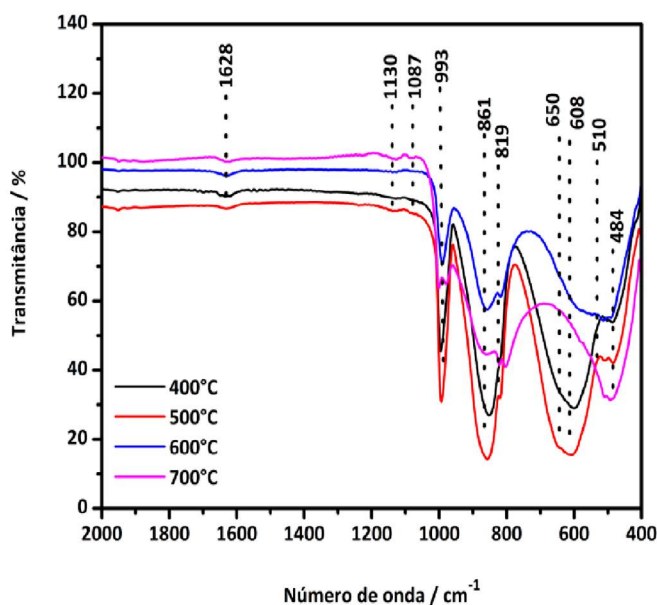


Figura 9. Espectros de absorção na região do infravermelho da $\alpha\text{-MoO}_3$ calcinadas a 400-700°C/2h

novamente acredita-se que esteja relacionado com os processos de redução do molibdênio.^{19,28,44-46}

A partir da figura 10, é possível observar a morfologia da fase α - MoO_3 quando tratada a 500 e 700°C/ 2 h. Estes materiais apresentaram uma morfologia diferenciada com a formação de placas a 500°C e fitas a 700°C, favorecidas pela estrutura lamelar da fase ortorrômbica, porém, sem semelhança com os bastões hexagonais, observados na síntese em meio ácido. A formação das fitas a 700°C confirma os dados de difração de raios-X em que a orientação dos planos $(0\ k\ 0)$ foi observada, refletindo na morfologia dos materiais.

É importante ressaltar que as camadas adjacentes que constituem as fitas lamelares são mantidas juntas por forças de van der Waals fracas na direção $(0\ 1\ 0)$ formando uma estrutura tridimensional.³ Santos *et al.*¹⁹ prepararam nanofitas de α - MoO_3 pelo método metalo-orgânico e avaliaram a influência da atmosfera oxidante no crescimento preferencial desta fase. Os autores observaram que o uso do oxigênio favoreceu a morfologia de fitas de MoO_3 com orientação

preferencial dos planos $(0\ k\ 0)$.

O processo de orientação de determinados planos pode influenciar significativamente nas propriedades dos materiais, por expor sítios ativos ou alterar a migração de cargas, por exemplo. No caso do α - MoO_3 , foi observado o aumento da capacitância em materiais filmes mesoporosos iso-orientados na direção $(0\ k\ 0)$.⁵² Além disso, nanofitas de α - MoO_3 , com orientação $(0\ k\ 0)$ apresentaram um bom desempenho na detecção de NH_3 , entre 400 e 450°C.⁵²

4. Conclusões

A nova proposta metodológica do *Pechini* modificado é uma interessante alternativa para a síntese de pós de h - MoO_3 e α - MoO_3 . Os padrões de DRX indicaram a formação da fase hexagonal a 300°C, tendo sido atribuída à obtenção desta fase o meio ácido empregado. O aumento da temperatura (400°C) contribuiu para a saída das espécies intercaladas (íons amônio e água)

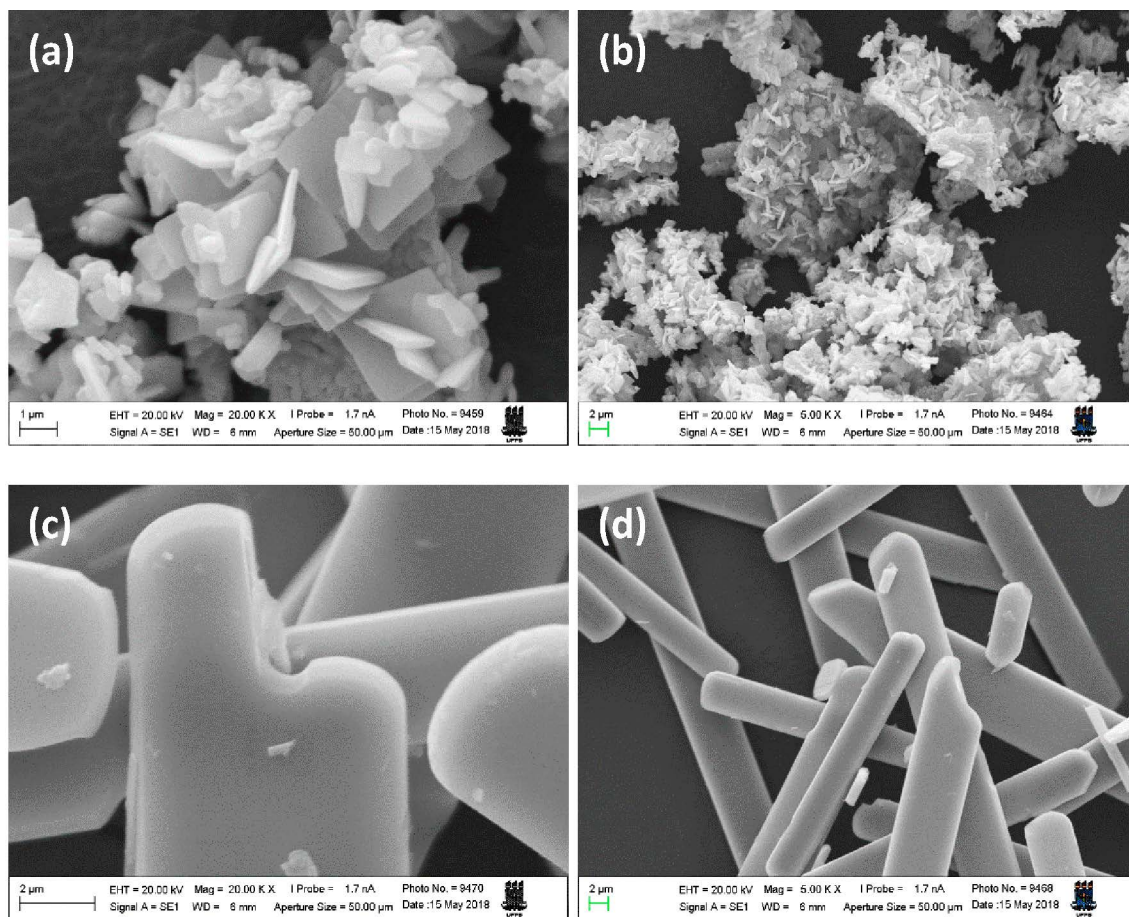


Figura 10. Micrografias da α - MoO_3 calcinadas (a, b) 500 e (c, d) 700°C/2h

da rede cristalina da $h\text{-MoO}_3$, promovendo a transição de fase. Este comportamento transitório foi comprovado pela clivagem diagonal dos microbastões hexagonais, e, consequente formação de microfitas e microplacas lamelares de fase ortorrômbica.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pela Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba (Proc. 0012/2019 - FAPESQ/PB), CT-INFRA/FINEP/MCTIC e CAPES/MEC (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior). Os autores agradecem à Universidade Federal da Paraíba (UFPB), e a Donald Macphee da Universidade de Aberdeen/Reino Unido, pelas medidas de análise térmica.

Referências Bibliográficas

- ¹ Novoselova, L. Y. Mo and MoO_3 powders: Structure and resistance to CO. *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, *615*, 784. [CrossRef]
- ² Alizadeh, S.; Hassanzadeh-Tabrizi, S. A. MoO_3 fibers and belts: Molten salt synthesis, characterization and optical properties. *Ceramics International* **2015**, *41*, 10839. [CrossRef]
- ³ Munasinghe Arachchige, H. M. M.; Zappa, D.; Poli, N.; Gunawardhana, N.; Cominia, E. Gold functionalized MoO_3 nanoflakes for gas sensing applications. *Sensors and Actuators B* **2018**, *269*, 331. [CrossRef]
- ⁴ Yin, Q.; Tan, L.; Lang, Q.; Ke, X.; Bai, L.; Guo, K.; Qiao, R.; Bai, S. Plasmonic molybdenum oxide nanosheets supported silver nanocubes for enhanced near-infrared antibacterial activity: Synergism of photothermal effect, silver release and photocatalytic reactions. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, *224*, 671. [CrossRef]
- ⁵ Xi, Q.; Liu, J.; Wu, Z.; Bi, H.; Li, Z.; Zhu, K.; Zhuang, J.; Chen, J.; Lu, S.; Huang, Y.; Qian, G. In-situ fabrication of MoO_3 nanobelts decorated with MoO_2 nanoparticles and their enhanced photocatalytic performance. *Applied Surface Science* **2019**, *480*, 427. [CrossRef]
- ⁶ Santos-Beltrán, M.; Paraguay-Delgado, F.; Santos-Beltrán, A.; Fuentes, L. Getting nanometric MoO_3 through chemical synthesis and high energy milling. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *648*, 445. [CrossRef]
- ⁷ Jittiarporn, P.; Sikong, L.; Kooptarnond, K.; Taweepreda, W. Effects of precipitation temperature on the photochromic properties of $h\text{-MoO}_3$. *Ceramics International* **2014**, *40*, 13487. [CrossRef]
- ⁸ Almodóvar, P.; Díaz-Guerra, C.; Ramírez-Castellanos, J.; González-Calbet, J. M.; Peres, M.; Lorenz, K. Spatially resolved optical activation of Eu ions by laser irradiation in implanted hexagonal MoO_3 microrods. *Applied Physics Letters* **2018**, *113*, 031902. [CrossRef]
- ⁹ Whittingham, M. S. The Role of Ternary Phases in Cathode Reactions. *Journal of The Electrochemical Society* **1976**, *123*, 3. [CrossRef]
- ¹⁰ Chernova, N. A.; Roppolo, M.; Dillon, A. C.; Whittingham, M. S. Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 2526. [CrossRef]
- ¹¹ Kumar, V.; Lee, P. S. Redox Active Polyaniline- $h\text{-MoO}_3$ Hollow Nanorods for Improved Pseudocapacitive Performance. *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 9041. [CrossRef]
- ¹² Pham, T. T. P.; Nguyen, P. H. D.; Vo, T. T.; Nguyen, H. H. P.; Luu, C. L. Facile method for synthesis of nanosized $\beta\text{-MoO}_3$ and their catalytic behavior for selective oxidation of methanol to formaldehyde. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* **2015**, *6*, 45010. [CrossRef]
- ¹³ Ahmed, B.; Muhammad Shahid; D. H. Nagaraju, D. H.; Anjum, D. H.; Hedhili, M. N. Alshareef, H. N. Surface Passivation of MoO_3 Nanorods by Atomic Layer Deposition toward High Rate Durable Li Ion Battery Anodes. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 13154. [CrossRef]
- ¹⁴ Kumar, V.; Wang, X.; Lee, P. S. Synthesis of pyramidal and prismatic hexagonal MoO_3 nanorods using thiourea. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 7663. [CrossRef]
- ¹⁵ Li, Z.; Ma, J.; Zhang, B.; Song, C.; Wang, D. Crystal phase- and morphology-controlled synthesis of MoO_3 materials. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 1479. [CrossRef]
- ¹⁶ Sui, L.; Xu, Y.; Zhang, X.; Cheng, X.; Gao, S.; Zhao, H.; Cai, Z.; Huo, L. Construction of three-dimensional flower-like $\alpha\text{-MoO}_3$ with hierarchical structure for highly selective triethylamine sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2015**, *208*, 406. [CrossRef]
- ¹⁷ Kumar, V.; Wang, X.; Lee, P. S. Formation of hexagonal-molybdenum trioxide ($h\text{-MoO}_3$) nanostructures and their pseudocapacitive behavior. *Nanoscale* **2015**, *7*, 11777. [CrossRef]

- ¹⁸Li, Y.; Liu, T.; Li, T.; Peng, X. Hydrothermal fabrication of controlled morphologies of MoO₃ with CTAB: Structure and growth. *Materials Letters* **2015**, *140*, 48. [CrossRef]
- ¹⁹Santos, E. D. B.; De Souza e Silva, J. M.; Mazali, I. O. Morphology and phase modifications of MoO₃ obtained by metallo-organic decomposition processes. *Materials Research Bulletin* **2010**, *45*, 1707. [CrossRef]
- ²⁰McCarron, E. M.; Calabrese, J. C. The growth and single crystal structure of a high pressure phase of molybdenum trioxide: MoO₃-II. *Journal of Solid State Chemistry* **1991**, *91*, 121. [CrossRef]
- ²¹Kumar, V.; Sumboja, A.; Wang, J.; Bhavanasi, V.; Nguyen, V. C.; Lee, P. S. Topotactic Phase Transformation of Hexagonal MoO₃ to Layered MoO₃-II and Its Two-Dimensional (2D) Nanosheets. *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 5533. [CrossRef]
- ²²Li, T.; Zeng, W.; Zhang, Y.; Hussain, S. Nanobelt-assembled nest-like MoO₃ hierarchical structure: Hydrothermal synthesis and gas-sensing properties. *Materials Letters* **2015**, *160*, 476. [CrossRef]
- ²³Fernandes, C. I.; Capelli, S. C.; Vaz, P. D.; Nunes, C. D. Highly selective and recyclable MoO₃ nanoparticles in epoxidation catalysis. *Applied Catalysis: General* **2015**, *504*, 344. [CrossRef]
- ²⁴Sakaushi, K.; Thomas, J.; Kaskel, S.; Eckert, J. Aqueous solution process for the synthesis and assembly of nanostructured one-dimensional α-MoO₃ electrode materials. *Chemistry Materials* **2013**, *25*, 2557. [CrossRef]
- ²⁵Moura, J. V. B.; Silveira, J. V.; da Silva Filho, J. B.; Souza Filho, A. G.; Luz-Lima, C.; Freire, P. T. C. Temperature-induced phase transition in h-MoO₃: Stability loss mechanism uncovered by Raman spectroscopy and DFT calculations. *Vibrational Spectroscopy* **2018**, *98*, 98. [CrossRef]
- ²⁶Vidya, S.; Solomon, S.; Thomas, J. K. Synthesis and characterisation of MoO₃ and WO₃ nanorods for low temperature co-fired ceramic and optical applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2015**, *26*, 3243. [CrossRef]
- ²⁷El-Maghrabi, H. H.; Ali, H. R.; Younis, S. A. Construction of a new ternary α-MoO₃-WO₃/CdS solar nanophotocatalyst towards clean water and hydrogen production from artificial wastewater using optimal design methodology. *RSC Advances* **2017**, *7*, 4409. [CrossRef]
- ²⁸Pereira, L. G.; Soledade, L. E. B.; Ferreira, J. M.; Lima, S. J. G.; Fernandes, V. J.; Araújo, A. S.; Paskocimas, C. A.; Longo, E.; Santos, M. R. C.; Souza, A. G. Influence of doping on the preferential grown of α-MoO₃. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *459*, 377. [CrossRef]
- ²⁹Pereira, L. G.; Araujo, A. S.; Souza, M. J. B.; Pedrosa, A. M. G.; Santos, M. R. C.; Santos, I. M. G.; Soledade, L. E. B.; Souza, A. G. MoO₃-based HDS catalyst obtained by the polymeric precursor method. *Materials Letters* **2006**, *60*, 2638. [CrossRef]
- ³⁰Pechini, M. P. *United States Patent* **1967**. (US3330697A).
- ³¹Lucena, G. L.; Souza, J. J. N.; Maia, A. S.; Soledade, L. E. B.; Longo, E.; Souza, A. G.; Santos, I. M. G. New methodology for a faster synthesis of SrSnO₃ by the modified Pechini method. *Cerâmica* **2013**, *59*, 249. [CrossRef]
- ³²Neris, A. M.; Schreiner, W. H.; Salvador, C.; Silva, U. C.; Chesman, C.; Longo, E.; Santos, I. M. G. Photocatalytic evaluation of the magnetic core@ shell system (Co,Mn)Fe₂O₄@TiO₂ obtained by the modified Pechini method. *Materials Science & Engineering B* **2018**, *229*, 218. [CrossRef]
- ³³Costa, J. M.; Lima, L. C.; Li, M. S.; Santos, I.M.G.; Silva, M. R. S.; Maia, A. S. Structural and photocatalytic properties of Mg₂SnO₄ spinel obtained by modified Pechini method. *Materials Letters* **2019**, *236*, 320. [CrossRef]
- ³⁴Teixeira, A. R. F. A.; Neris, A. M.; Longo, E.; Carvalho Filho, J. R.; Hakki, A.; Macphee, D.; Santos, I. M. G. SrSnO₃ perovskite obtained by the modified Pechini method—Insights about its photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry* **2019**, *369*, 181. [CrossRef]
- ³⁵Chithambararaj, A.; Yogamalar, N. R.; Chandra Bose, A. Hydrothermally Synthesized h-MoO₃ and α-MoO₃ Nanocrystals: New Findings on Crystal-Structure-Dependent Charge Transport. *Crystal Growth Design* **2016**, *16*, 1984. [CrossRef]
- ³⁶Song, Y.; Zhao, Y.; Huang, Z.; Zhao, J. Aqueous synthesis of molybdenum trioxide (h-MoO₃, α-MoO₃·H₂O and h-/α-MoO₃ composites) and their photochromic properties study. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, *693*, 1290. [CrossRef]
- ³⁷Shafi, P. M.; Dhanabal, R.; Chithambararaj, A.; Velmathi, S.; Bose, A. C. α-MnO₂/h-MoO₃ Hybrid Material for High Performance Supercapacitor Electrode and Photocatalyst. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *5*, 4757. [CrossRef]

- ³⁸Murugan, R.; Ghule, A.; Bhongale, C.; Chang, H. Thermo-Raman Investigations on Structural Transformations in Hydrated MoO₃. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 2157. [CrossRef]
- ³⁹Troitskaia, I. B.; Gavrilova, T. A.; Zubareva, A. P.; Troitskii, D. Y.; Gromilov, S. A. Thermal transformations of the composition and structure of hexagonal molybdenum oxide. *Journal of Structural Chemistry* **2015**, *56*, 289. [CrossRef]
- ⁴⁰Paraguay-Delgado, F.; Duarte, M. E. M.; Kalu, O.; Moreno, I. A. E.; Alonso-Lemus, I.; Lardizábal-G, D. h-MoO₃ phase transformation by four thermal analysis techniques. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2020**, *140*, 735. [CrossRef]
- ⁴¹Ramana C. V.; Atuchin, V. V.; Troitskaia, I. B.; Gromilov, S. A.; Kostrovsky, V. G.; Saupe, G. B. Low-temperature synthesis of morphology controlled metastable hexagonal molybdenum trioxide (MoO₃). *Solid State Communications*. **2009**, *149*, 6. [CrossRef]
- ⁴²Lunk, H-J; Hartl, H.; Hartl, M. A.; Fait, M. J. G.; Shenderovich, I. G.; Feist, M.; Frisk, T. A.; Daemen, L. L.; Mauder, D.; Eckelt, R.; Gurinov, A. A. "Hexagonal molybdenum trioxide" known for 100 years and still a fount of new discoveries. *Inorganic Chemistry*. **2010**, *49*, 9400. [CrossRef]
- ⁴³Wu, Z.; Wang, D; Liang, X.; Sun, A. Ultrasonic-assisted preparation of metastable hexagonal MoO₃ nanorods and their transformation to microbelts. *Ultrasonics Sonochemistry*. **2011**, *18*, 288. [CrossRef]
- ⁴⁴Kuzmin, A.; Purans, J.; Parent, P.; Dexpert, H. Low and High-Temperature In Situ X-Ray Absorption Study of the Local Order in Orthorhombic α-MoO₃ Upon Hydrogen Reduction. *Journal de Physique. IV* **1997**, *7*, 891. [CrossRef]
- ⁴⁵Magnéli, A. The crystal structure of Mo₄O₁₁ (γ-Molybdenum oxide). *Acta Chemica Scandinavica* **1948**, *2*, 501. [CrossRef]
- ⁴⁶Dieterle, M.; Weinberg, G.; Mestl, G. Raman spectroscopy of molybdenum oxides. Part I. Structural characterization of oxygen defects in MoO_{3-x} by DR UV/VIS, Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, *4*, 812. [CrossRef]
- ⁴⁷Pan, W.; Tian, R.; Jin, H.; Guo, Y.; Zhang, L.; Wu, X.; Zhang, L.; Han, Z.; Liu, G.; Li, J.; Rao, G.; Wang, H.; Chu. Structure, Optical, and Catalytic Properties of Novel Hexagonal Metastable h-MoO₃ Nano- and Microrods Synthesized with Modified Liquid-Phase Processes. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 6202. [CrossRef]
- ⁴⁸Ma, Y.; Jia, Y.; Jiao, Z.; Wang, L.; Yang, M.; Bi, Y.; Qi, Y. Facile synthesise α-MoO₃ nanobelts with high adsorption property. *Materials Letters* **2015**, *157*, 53. [CrossRef]
- ⁴⁹Song, J.; Li, Y.; Zhu, X.; Zhao, S.; Hu, Y.; Hu, G. Preparation and optical properties of hexagonal and orthorhombic molybdenum trioxide thin films. *Materials Letters* **2013**, *95*, 190. [CrossRef]
- ⁵⁰Hashem, A. M.; Abbas, S. M.; Abdel-Ghany, A. E. et al. Blend formed by oxygen deficient MoO_{3-δ} oxides as lithium-insertion Compounds. *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *686*, 744. [CrossRef]
- ⁵¹Ding, Q. P.; Huang, H. B.; Duan, J. H.; Gong, J. F.; Yang, S. G.; Zhao, X. N.; Du, Y. W. Molybdenum trioxide nanostructures prepared by thermal oxidization of molybdenum. *Journal of Crystal Growth* **2006**, *294*, 304. [CrossRef]
- ⁵²Ren, H.; Sun, S.; Cui, J.; Li, X. Synthesis, Functional Modifications, and Diversified Applications of Molybdenum Oxides Micro-/Nanocrystals: A Review. *Crystal Growth Design* **2018**, *18*, 6326. [CrossRef]