

## INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE NA CARACTERIZAÇÃO DO $Al_2(WO_4)_3$ PREPARADO PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO

E. S. G. Junior<sup>1</sup> e P. M. Jardim<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Eng. Metalúrgica e Materiais, COPPE/UFRJ, Bl.F sala F210  
Cidade Universitária, CEP 21941-972, Rio de Janeiro – RJ  
edil@metalmat.ufrj.br

### RESUMO

*Este trabalho consiste no estudo da síntese e caracterização do pó do Tungstato de alumínio  $Al_2(WO_4)_3$  por meio da técnica de co-precipitação, onde visa avaliar a influência dos parâmetros de síntese no tamanho de cristalito. Os precursores utilizados para a síntese foram o  $Na_2WO_4$ ,  $Al(NO_3)_3$  e o  $NH_4OH$  para ajuste do pH da solução, que após a precipitação deu origem a um precipitado que passou por um processo de secagem em uma estufa a  $100^\circ C$  e o material seco foi calcinado em diversas temperaturas. As temperaturas de cristalização e degradação do material sintetizado foi avaliado utilizando: Análise térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TG), Difração de Raios-X (DRX) foram realizadas nas amostras calcinadas à  $500^\circ C$ ,  $550^\circ C$ ,  $600^\circ C$ ,  $700^\circ C$  e  $800^\circ C$ , onde se pode observar que a partir de  $600^\circ C$  é obtida a fase cristalina do  $Al_2(WO_4)_3$ , confirmando o resultado obtido por meio da análise térmica. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) associada a difração de elétrons de área selecionada foram utilizados para confirmar se o material calcinado a  $600^\circ C$  estava cristalino.*

*Palavras-chave: tungstato de alumínio, síntese, co-precipitação, pós nanométricos*

### 1. INTRODUÇÃO

Materiais com propriedades de expansão térmica negativa (ETN) possuem diversas aplicações potenciais como cargas para adesivos e substratos absorvedores de calor na área de eletrônica. A maioria desses materiais possuem coeficientes de expansão térmica anisotrópicos resultando em microtrincamento durante o resfriamento dos corpos sinterizados. Essas microtrincas são eliminadas durante o aquecimento. Esse comportamento leva a uma discrepância entre os coeficientes de expansão térmica intrínseco, obtidos por DRX, e o extrínseco, obtidos por dilatométrica e influenciados pela geração de trincas. Esse microtrincamento ocorre apenas quando o tamanho de cristalito for superior a um

tamanho crítico [1]. Desta forma se torna necessário estudar técnicas de síntese desses materiais que permitam o controle de seu tamanho de cristalito, possibilitando a produção de corpos cerâmicos com microestrutura controlada [2 e 3].

O  $Al_2W_3O_{12}$  faz parte da família de tungstatos e molibidatos com fórmula química  $A_2(MO_4)_3$ , onde  $A=Al, Sc, Zr, Y, Cr, Fe, etc.$  e  $M= Mo e W$ , que possui ETN em todos ou alguns dos eixos cristalográficos [4, 5, 6, 7]. Ele possui estrutura cristalina ortorrômbica e coeficientes de expansão térmica negativa ao longo dos eixos  $a$  e  $c$  e positivo ao longo do eixo  $b$  [5, 8]. Um material baseado em  $Al_2W_3O_{12}$  foi recentemente reportado na literatura com potencial aplicação em janelas de transmissão de infravermelho com resistência ao choque térmico [9]; motivando um estudo detalhado da síntese deste material. O presente trabalho visa otimizar as variáveis de síntese do  $Al_2W_3O_{12}$  para a obtenção de um pó com alta cristalinidade e pequeno tamanho de cristalito.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

$Al_2(WO_4)_3$  foi preparada por meio da técnica de co-precipitação. Os materiais de partida utilizados foram Nitrato de alumínio nonohidratado e Tungstato de sódio dihidratado e Hidróxido de amônio, para ajuste do pH. Após agitação, centrifugação e lavagem, o precipitado foi seco numa estufa a  $80^\circ C$ , que após a secagem foi moído e calcinado em diversas temperaturas ( $500^\circ C$ ,  $550^\circ C$ ,  $600^\circ C$ ,  $700^\circ C$ ) por 5 horas e  $800^\circ C$  por 30 minutos.

A identificação das fases cristalinas presentes nos pós calcinados do material formado, se deu através do difratômetro de raios-X (DRX) Shimadzu 6000, com fonte de raios-X de cobre  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e monocromador de grafite.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET), onde se utilizou um equipamento JEOL 2010 operando a voltagem de aceleração de 200KV associado a difração de elétrons de área selecionada foram utilizados para confirmar se o material calcinado a  $600^\circ C$  estava cristalino. Análise térmica diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TG), foram realizadas para poder determinar em qual temperatura ocorre a cristalização do  $Al_2(WO_4)_3$  e qual a perda de massa em função da temperatura do material.

### 3. RESULTADO E DISCUSSÕES

Os difratogramas dos resultados das análises de difração de raios-X dos materiais oriundos das calcinações realizadas nas diferentes temperaturas (80°C, 500°C, 550°C, 600°C, 700°C) por 5 horas e 800°C por 30 minutos, do material sintetizado por co-precipitação pode ser visto por meio das figuras 1 e 2.

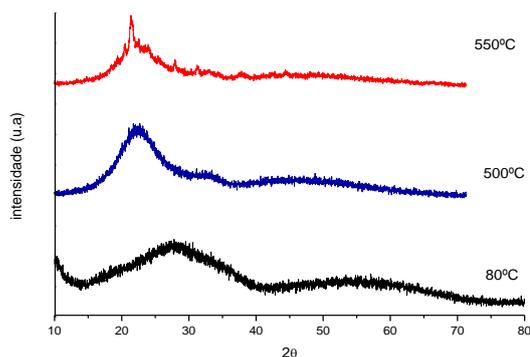


Figura 1 – Resultados das análises de difração de raios-X do material calcinado em 80°C, 500°C e 550°C.

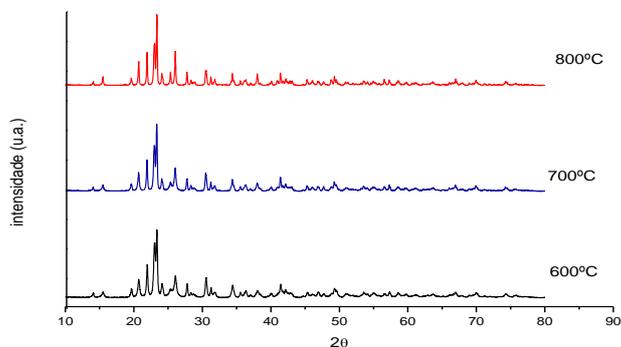


Figura 2 – Resultados das análises de difração de raios-X do material calcinado em 600°C, 700°C e 800°C.

Observa-se nas temperaturas inferiores a 550°C a presença de um material amorfo. A obtenção da fase do tungstato de alumínio começa a ser obtida a 600°C. Os difratogramas foram analisados por refinamento de Rietveld. Dentre os difratogramas analisados o que obteve o melhor ajuste foi o calcinado a 800°C por 30 minutos (figura 3). Indicando que a cristalização só é completa a partir de 800°C. O tamanho de cristalito obtido através dessa análise foi de 30nm.

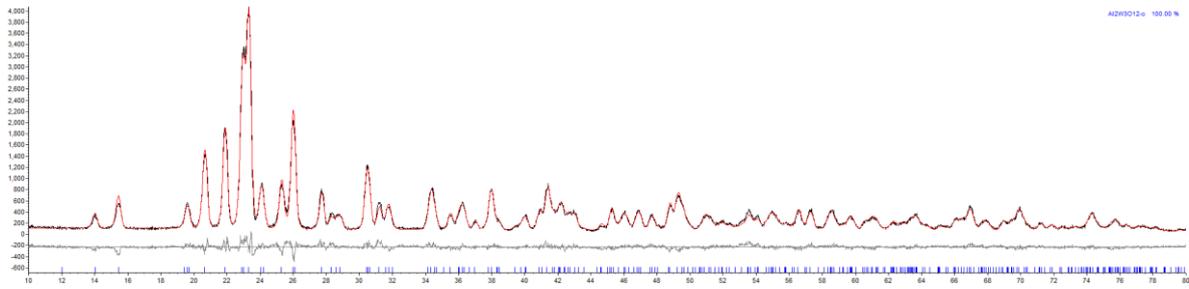


Figura 3 – Análise de Rietveld do pó calcinado a 800°C por 30 minutos

As figuras 4 e 5 apresentam os resultados da TG e do DTA respectivamente, do material precipitado seco em estufa (80°C) que gerou um material amorfo.

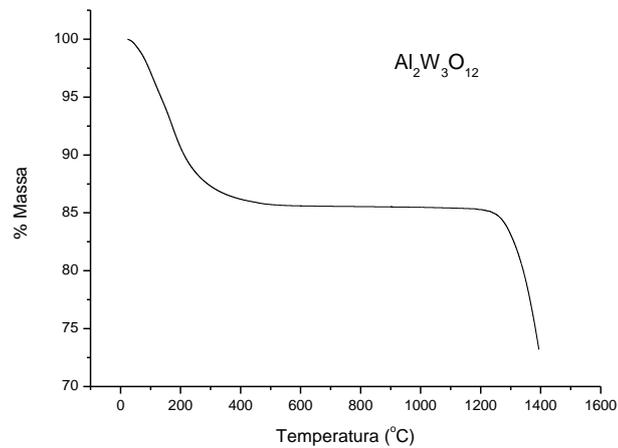


Figura 4 – Análise termogravimétrica do material precipitado amorfo.

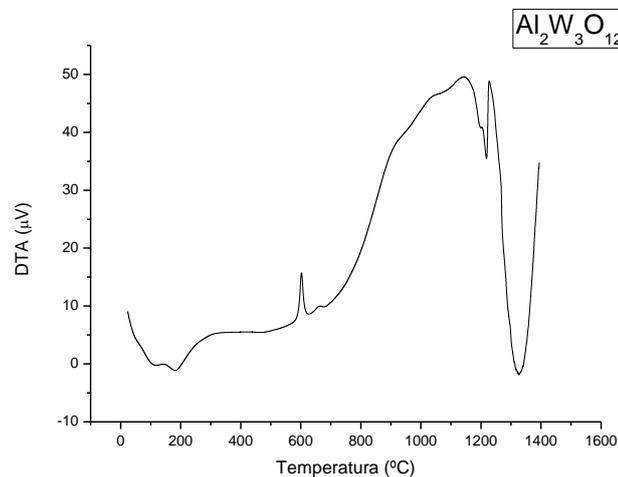


Figura 5– Análise térmica diferencial do material precipitado amorfo gerado após secagem da mistura de  $Na_2WO_4$  e  $Al(NO_3)_3$ .

O gráfico de análise termogravimétrica (TG), Figura 1, mostra que a perda de peso de cerca de 15% ocorre até 450°C devido a remoção subsequente de  $H_2O$  e do grupo  $OH^-$  [5]. No intervalo de 450°C até 1200°C, nenhuma perda de massa é

observada e de 1200°C a 1400°C começa a ter uma perda de massa devido a decomposição do material. O gráfico de DTA, figura 2, mostra um pico endotérmico a 116°C e outro a 184°C referente a remoção de H<sub>2</sub>O e do grupo OH<sup>-</sup> respectivamente, outro pico exotérmico a 595°C referente a cristalização do Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, como já havia sido constatado pelo DRX e mais dois picos endotérmicos um começando em 1220°C e outro em 1330°C que são picos relacionados a decomposição do material. Essa decomposição está associada a sublimação do óxido de tungstênio, o que foi confirmado pelo DRX do material calcinado a 1400°C que apresentou majoritariamente Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em sua composição.

A figura 6 mostra a imagem obtida a partir do MET associada a difração de elétrons de área selecionada onde se pode confirmar a presença de um material com algumas partes amorfas e outras cristalinas do pó do tungstato de alumínio calcinado a 600°C.

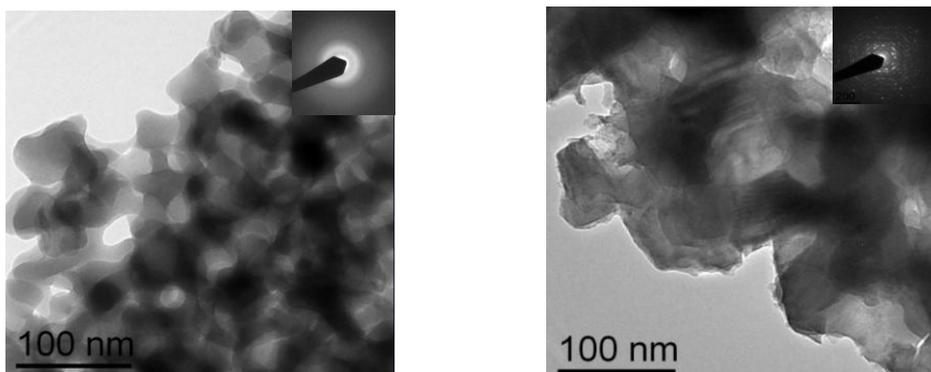


Figura 6 – Imagem obtida a partir do MET do pó do tungstato de alumínio.

#### 4. CONCLUSÕES

O método de síntese desenvolvido na presente pesquisa é uma opção para a obtenção do tungstato de alumínio num tempo menor, com menores gastos de energia e temperatura bem abaixo (600°C) daquela referida pelo método de mistura de pós (1000°C). O resultado da análise térmica diferencial não deixa dúvida que a cristalização do tungstato de alumínio começa numa faixa de 600°C, como ficou comprovado pelo DRX. E por meio da análise térmica diferencial ficou provado que a decomposição do material (óxido de tungstênio) ocorre numa faixa de 1300°C a 1400°C não podendo realizar síntese do Al<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>12</sub> pelo método de co-precipitação acima desta faixa de temperatura. Por meio dos difratogramas analisados o que teve

o melhor ajuste através da análise de Rietveld foi o pó calcinado a 800°C por 30 minutos onde se obteve um tamanho de cristalito de 30nm.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPERJ pelo suporte financeiro, em termos de Bolsas de Estudos e Auxílio à Pesquisa.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SRIKANTH, V. *et al.* "Thermal expansion anisotropy, microcracking and acoustic emission of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics", **Ceramics International** v. 18, pp. 251-261, 1992.
- [2] SUMITHRA, S., UMARJI, A., M., "Negative thermal expansion in rare earth molybdates", **Solid State Sciences**, v. 6, pp. 1313-1319, 2004.
- [3] SLEIGHT, A., "Nature", v. 425, pp. 674, 2003.
- [4] MACZKA, M., NIKOLOV, V., HERMANOWICZ, K., et al. "Optical and phonon properties of nanocrystalline Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> doped with chromium(III) prepared by co-precipitation method", **Optical Materials** v. 34, pp. 1048-1053, 2012.
- [5] ZHECHEVA, E. et al. "On the preparation of nanosized Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> by a precipitation method", **Solid State Sciences**, v. 12, pp. 2010-2014, 2010.
- [6] PARAGUASSU, W., MACZKA, M., et al. "A comparative study of negative thermal expansion materials Sc(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Al(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> crystals", **Vibrational Spectroscopy**, v. 44, pp. 69-67, 2007.
- [7] KOSEVA, I., NIKOLOV, V., YORDANOVA, A., et al. "Preparation of nanosized sodium-aluminum tungstate, NaAl(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, pp. 7022-7026, 2011.
- [8] EVANS, J. S. O., MARY, T. A., et al, "Negative thermal expansion in a large molybdates and tungstate family", **journal of solid state chemistry**, v. 133, pp. 580-583, 1997.
- [9] DASGUPTA, N., et al, "Synthesis and characterization of Al<sub>2-x</sub>Sc<sub>x</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ceramics for low-expansion infrared-transmitting windows", **journal materials science**, v. 47, pp. 6286-6296, 2012.

## INFLUENCE OF THE PARAMETERS IN SYNTHESIS CHARACTERIZATION OF THE $Al_2(WO_4)_3$ PREPARED BY CO-PRECIPIATION METHOD

### ABSTRACT

*This work is a study of the synthesis and characterization of the aluminum powder tungstate  $Al_2(WO_4)_3$  by the technique of co-precipitation, where aims to evaluate the influence of the synthesis parameters on the crystallite size. The precursors used in the synthesis were  $Na_2WO_4$ ,  $Al(NO_3)_3$  and  $NH_4OH$  to adjust pH of the solution, after precipitation gave a precipitate which passed through a drying process in an oven at  $100^\circ C$  and the dried material was calcined at several temperatures. The crystallization temperatures and degradation of the synthesized material was evaluated using: Thermal analysis Differential (DTA) and Thermogravimetric Analysis (TG), X-ray diffraction (XRD) were performed on samples calcined at  $500^\circ C$ ,  $550^\circ C$ ,  $600^\circ C$ ,  $700^\circ C$  and  $800^\circ C$ , where one can observe that from  $600^\circ C$  is obtained crystalline phase of  $Al_2(WO_4)_3$ . confirming the results obtained by thermal analysis Transmission electron microscopy (TEM) associate with selected electron diffraction was used to confirm that the material calcined at  $600^\circ C$  was crystalline.*

Keywords: aluminum tungstate, synthesis, co-precipitation, nanosized powders