

# Síntese e caracterização do composto hidrogenofosfato de vanadila dopado com molibdênio

João Paulo Ligabó Ferreira<sup>1</sup> (PG)\* e Herenilton Paulino Oliveira<sup>1</sup> (PQ).

<sup>1</sup>Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo.

Avenida Bandeirantes-3900, Departamento de Química, CEP: 14040-901.

\*billbrujah@yahoo.com.br

Palavras Chave: hidrogenofosfato de vanadila, molibdênio e fase VPO.

## Introdução

O sistema contendo de fosfato de vanádio é interessante tanto do ponto de vista acadêmico quanto tecnológico, devido as suas diversas fases cristalinas: especialmente o pirofosfato de vanádio ((VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) e seu precursor fosfato de vanadila hemihidratado (VOHPO<sub>4</sub>.0,5H<sub>2</sub>O) que possuem atividade catalítica na oxidação seletiva de hidrocarbonetos. Cabe salientar que as fases VPO são utilizadas comercialmente para oxidação do n-butano a anidrido maleico.

Atualmente, vários estudos estão sendo realizados com as fases VPO visando um aumento da atividade catalítica, através das propriedades de redução/oxidação do catalisador. Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização do composto Mo<sub>x</sub>.VOHPO<sub>4</sub>.0,5H<sub>2</sub>O, tendo íons de molibdênio inseridos na estrutura para atuação como promotor catalítico na oxidação parcial de alcanos leves.

## Resultados e Discussão

A inserção de molibdênio no composto VOHPO<sub>4</sub>.0,5H<sub>2</sub>O foi realizada através da redução/exfoliação em 2-butanol de oxofosfato de vanádio dihidratado [1], o qual fora previamente preparado pelo refluxo de pentóxido de vanádio e ácido fosfórico 85% mantendo uma proporção molar do átomo de molibdênio (1%, 3% e 7%) em relação ao átomo de vanádio da matriz VOPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O [2].

O padrão do difratograma de Raios X confirma a estrutura ortorrômbica do VOHPO<sub>4</sub>.0,5H<sub>2</sub>O a partir do VOPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O tetragonal. Os picos de difração em 2θ = 15,5°, 19,8°, 24,3°, 27,1° e 30,5° referentes aos planos de reflexão 001, 101, 021, 121 e 130 [2], foram observados. Há uma manutenção do perfil difração após inserção de molibdênio, indicando uma conservação estrutural. Todavia, a intensidade relativa dos picos (001) teve sua razão (001)/(hkl) decrescida, tal fato esta relacionado a uma menor organização na orientação dos planos (001).

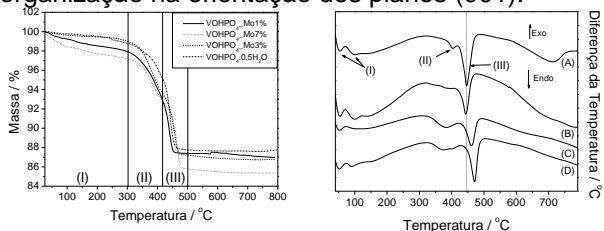


Figura 1. Análise termogravimétrica acoplada com análise térmica diferencial (TG-DTA) de (A) VOHPO<sub>4</sub>.0,5H<sub>2</sub>O, (B) VOHPO<sub>4</sub>-Mo1%, (C) VOHPO<sub>4</sub>-Mo3% e (D) VOHPO<sub>4</sub>-Mo7%.

Na figura 1 verificam-se três etapas de perda de massa, relacionadas à (I) perda de 2-butanol e água adsorvida na amostra, (II) perda de água coordenada diretamente a átomo de vanádio e (III) perda de água referente à mudança de fase VOHPO<sub>4</sub>.0,5H<sub>2</sub>O à (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Analisando o DTA observa-se que com a adição de molibdênio na síntese, há um aumento na temperatura referente a retirada da molécula de água, relacionada com a mudança de fase citada anteriormente. O que acarreta numa maior estabilidade térmica para o composto Mo<sub>x</sub>.VOHPO<sub>4</sub>.0,5H<sub>2</sub>O.

O espectro na região do infravermelho para o composto VOHPO<sub>4</sub>.0,5H<sub>2</sub>O possui bandas de absorção em: 3372, 1643, 1195, 1136, 1107, 1050, 974, 928, 686, 642, 549, 532, 485 e 413 cm<sup>-1</sup>; referentes aos modos vibracionais ν<sub>s</sub>(OH<sub>2</sub>), σ(OH<sub>2</sub>), ν<sub>as</sub>(PO<sub>3</sub>), ν<sub>as</sub>(PO<sub>3</sub>), ν<sub>as</sub>(PO<sub>3</sub>), ν<sub>as</sub>(PO<sub>3</sub>), ν(V=O), ν<sub>as</sub>(P-OH), π(OH<sub>2</sub>), σ(P-OH), σ(OPO), σ(OPO), σ(OPO) e σ(OPO), respectivamente.

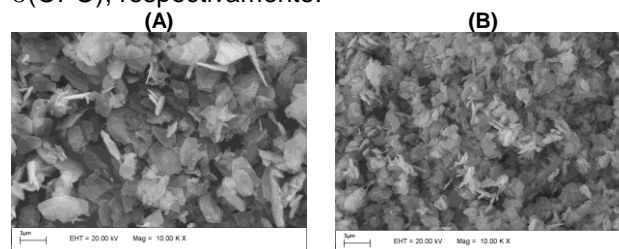


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de (A) VOHPO<sub>4</sub>.0,5H<sub>2</sub>O 10kx e (B) VOHPO<sub>4</sub>-Mo7% 10kx.

Através das imagens (Figura 2) observa-se uma diminuição no tamanho dos cristais com o aumento da quantidade de molibdênio, em concordância com os resultados de difratometria de Raios X. Essa diminuição leva a um aumento da área superficial específica, melhorando assim a atividade catalítica específica do composto.

## Conclusões

A adição de sítios molibdênio na estrutura do VOHPO<sub>4</sub>.0,5H<sub>2</sub>O gerou uma diminuição dos cristais, aumentando a área superficial, tal fato acarreta numa maior quantidade de sítios catalíticos, favorecendo assim atividade catalítica. O composto Mo<sub>x</sub>.VOHPO<sub>4</sub>.0,5H<sub>2</sub>O apresentou um aumento na estabilidade térmica.

## Agradecimentos

CAPES, CNPq

[1] J. W. Johnson, A. J. Jacobson, J. F. Brody and S. M. Rich, *Inorganic Chemistry* 21 (1982), p. 3820.

[2] Bordes, E.; Courtine, P.; Johnson, J. W. *J. Solid State Chem.*, 55 (1984), p. 270.