

Estudo da influência da temperatura e tempo de síntese na morfologia de $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

João Paulo Ligabó Ferreira¹ (PG)* e Herenilton Paulino Oliveira¹ (PQ).

¹Faculdade 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: oxofosfato de vanádio dihidratado, morfologia e fase VPO.

Introdução

O pirofosfato de vanádio $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ é utilizado comercialmente como catalisador na síntese de anidrido maléico tendo como matéria prima o n-butano. Dentre as rotas sintéticas utilizadas para sua obtenção, a mais utilizada e que produz um catalisador com elevada seletividade, tem como precursora a fase $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A seletividade é influenciada pela cristalinidade e morfologia do catalisador dentre outras características. No caso específico do oxofosfato de vanádio, nos deparamos com diferentes morfologias reportadas na literatura no qual foram utilizadas as mesmas condições experimentais.

Neste trabalho constatamos que a morfologia da fase $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é sensível à alterações nas condições de síntese como: tempo e temperatura. O oxofosfato de vanádio foi sintetizado conforme descrito na literatura [1] e alterações foram efetuadas variando um destes parâmetros, e nomeadas de modo a destacar a alteração efetuada. A caracterização foi realizada através de: DRX, IV-TF, MEV, EDX e TG-DTA.

Resultados e Discussão

O perfil do difratograma na figura 1 apresenta em todas as amostras a presença do plano de difração 001 e seu harmônico 002, características essas de sólidos lamelares. Deste modo, a variação tanto na temperatura de síntese quanto o tempo de reação fornece sólidos lamelares. Os compostos $\text{VOPO}_4/80^\circ\text{C}$, $\text{VOPO}_4/160^\circ\text{C}$, $\text{VOPO}_4/8\text{h}$ e $\text{VOPO}_4/24\text{h}$ apresentam um aumento na intensidade do pico de difração referente ao plano de reflexão 200, tal pico de reflexão é apresentado tanto na molécula α - $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ quanto em α_{II} - VOPO_4 [2], porém a maior intensidade deste pico em relação ao do plano de reflexão 002, sugere a existência destas duas fases nestes compostos.

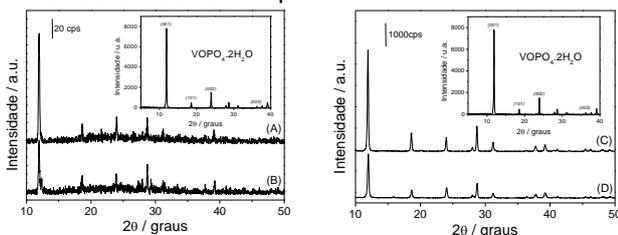


Figura 1. Difração de Raios-X de (A) $\text{VOPO}_4/80^\circ\text{C}$, (B) $\text{VOPO}_4/160^\circ\text{C}$, (C) $\text{VOPO}_4/8\text{h}$, (D) $\text{VOPO}_4/24\text{h}$ e em destaque $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Os espectros na região do infravermelho das amostras apresentaram bandas atribuídas aos

modos vibracionais da molécula de $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em 1085 e 948 cm^{-1} correspondendo à vibração do tetraedro de PO_4 e o estiramento V-O do grupo vanadila (V=O), respectivamente. As bandas 670 e 572 cm^{-1} podem ser atribuídos às deformações do retículo V-O-P e O-P-O, respectivamente.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura estão apresentadas na figura 2. Em (A), a morfologia encontrada é quadrada e com um tamanho uniforme de 10 μm com uma espessura muito fina. Já em (B) na amostra $\text{VOPO}_4/160^\circ\text{C}$, observamos placas com as extremidades irregulares e no centro uma forma rosácea. Essa morfologia é comum na fase $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, porém não foi comprovada a existência da mesma pela difração de raios-X.

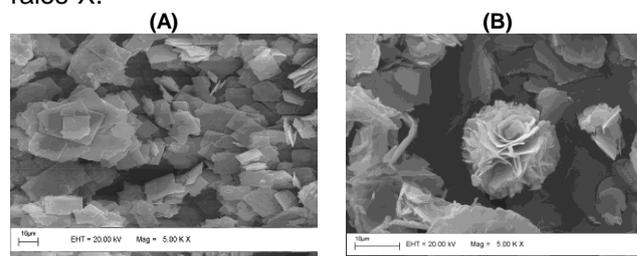


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de (A) $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e (B) $\text{VOPO}_4/160^\circ\text{C}$.

Através da análise de EDX foi possível constatar uma divergência entre o valor teórico e experimental da quantidade de vanádio e fósforo nas substâncias. As amostras que foram submetidas a alterações na síntese apresentaram um excesso de fósforo em relação ao vanádio.

Conclusões

O oxofosfato de vanádio dihidratado apresentou-se sensível a alterações na temperatura e tempo de síntese acarretando em sólidos lamelares de baixa cristalinidade, devido a presença da fase α_{II} - VOPO_4 . Essa fase possui baixa seletividade na síntese de anidrido maléico. Comprovou-se também a influência das condições de síntese na morfologia do sólido formado, em destaque para amostra $\text{VOPO}_4/160^\circ\text{C}$ que apresentou uma morfologia semelhante a $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ de grande importância por ser precursora da fase $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ que atua com um catalisador seletivo na reação de oxidação do n-butano à anidrido maléico.

Agradecimentos

CAPES, CNPq

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

[2] Benes, L. and V. Zima, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 20 (1994), p. 381.