

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM COMPOSTO VOPO₄-DMA

Robson Fernandes de Farias*

Departamento de Química, Universidade Federal de Roraima, CP 167, 69301-970 Boa Vista - RR

Recebido em 24/7/02; aceito em 23/10/02

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A VOPO₄-DMA COMPOUND A layered matrix, α -VOPO₄.2H₂O was used as host species to produce a VOPO₄.dimethylacetamide intercalation compound. The oxovanadium matrix and the synthesized hybrid were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, thermogravimetry, X-ray diffractometry and SEM microscopy. The X-ray diffraction patterns show that the VOPO₄.dimethylacetamide compound is amorphous, but can be turned lamellar after a solubilization-crystallization process. The SEM micrographs obtained for the VOPO₄.dimethylacetamide hybrid matrix show that the microstructure of VOPO₄.2H₂O is changed after reaction, with a delamination of the oxovanadium matrix.

Keywords: oxovanadium phosphate; intercalation compounds; amides.

INTRODUÇÃO

O alfa fosfato de vanadila (α -VOPO₄.2H₂O) é utilizado como catalisador, ou como precursor para catalisadores^{1,2}, capaz de promover a oxidação do n-butano a anidrido maleico, por exemplo. Trata-se de um composto lamelar, no qual o átomo de vanádio encontra-se ligado a seis átomos de oxigênio, formando um octaedro quase regular. As fracas forças interlamelares fazem do VOPO₄.H₂O, e de seus compostos análogos, excelentes matrizes para a síntese de compostos de intercalação³⁻⁹.

Via de regra, a intercalação de moléculas neutras ocorre com a transferência de elétrons entre a matriz lamelar e as espécies intercaladas. No caso do fosfato de vanadila, tem-se o vanádio no estado de oxidação +5, o que o torna um forte agente oxidante, capaz, por exemplo, de promover a oxidação de álcoois a cetonas, verificando-se uma marcante influência da nano e microestruturas da matriz sobre suas propriedades catalíticas¹⁰.

O presente trabalho tem por finalidade estudar possíveis relações reatividade-estrutura para o fosfato de vanadila. Para tanto, estuda-se a síntese e caracterização do composto resultante da reação entre α -VOPO₄.2H₂O e dimetilacetamida (dma). A dimetilacetamida foi escolhida em função de sua elevada basicidade¹¹, o que a torna passível de se coordenar a uma série de cátions metálicos. Conforme ver-se-á na seção resultados e discussão, interessantes aspectos estruturais relacionados aos processos de solubilização-recristalização podem ser observados para o composto resultante de tal reação.

PARTE EXPERIMENTAL

O composto lamelar α -VOPO₄.2H₂O foi sintetizado conforme descrito na literatura⁹, refluxando-se V₂O₅ (25 g), H₃PO₄ (85%, 223 g) e H₂O (577 cm³) a 130 °C por 16 h. O produto obtido (amarelo) foi filtrado, lavado com acetona e, finalmente, seco à temperatura ambiente por 24 h.

O composto fosfato de vanadila-dimetilacetamida foi preparado refluxando-se 2 g de α -VOPO₄.2H₂O em 50 cm³ de dimetilacetamida (dma) durante 50 min. O composto obtido (verde escuro) foi filtra-

do, lavado com acetona e seco à temperatura ambiente por 24 h. O composto obtido será chamado aqui de VODMA.

A fim de se verificar a existência de possíveis influências das condições de síntese sobre a estrutura do composto formado, 0,5 g de VODMA foram dissolvidas em 25 cm³ de água deionizada. A solução assim obtida foi deixada em capela, à temperatura ambiente, durante 5 dias, até a completa evaporação do solvente. O composto resultante será chamado aqui de VODMAX.

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram efetuadas em microanalisador Perkin-Elmer (analyser 2400, CHNS/O seriesII). Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr, em equipamento Bomem MB series, modelo B 100. As pastilhas utilizadas continham 10% de amostra, sendo os espectros obtidos com uma resolução de 4 cm⁻¹, com um total de 45 acumulações.

As curvas termogravimétricas foram obtidas sob atmosfera de argônio, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ utilizando-se um aparelho Shimadzu TGA 50. Os difratogramas de raios-X foram obtidos num Shimadzu XD-3A, utilizando-se a radiação CuK α (35 kV, 25 mA), com velocidade de varredura de 2° min⁻¹, porta amostras de vidro e monocromador de grafite. As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas num microscópio JEOL, modelo JSM T-300, com aceleração de 15 kV.

A fim de se calcular o “comprimento” da molécula de dma em diferentes orientações, foi utilizado o pacote computacional¹² Spartan-Pro 1.0.3.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O difratograma de raios-X do α -VOPO₄.2H₂O é mostrado na Figura 1(a). O difratograma obtido está em total concordância com aqueles previamente reportados^{13,14}. O difratograma do α -VOPO₄.2H₂O exibe picos em 11,8°, 18,5° e 23,9° associados aos planos 001, 101 e 002, com valores de *d* iguais a 0,75, 0,48 e 0,37 nm, respectivamente¹¹.

Os difratogramas de raios-X de VODMA e VODMAX são mostrados nas Figuras 1(b) e 1(c), respectivamente. Conforme pode ser constatado, VODMA é amorfo, enquanto VODMAX é cristalino, exibindo picos de difração em 8,3°, 9,6°, 12,4° e 16,6°, com valores de *d* iguais a 1,06, 0,92, 0,71 e 0,53 nm, respectivamente. Admitindo-se que o processo de intercalação mantém a mesma estrutura da

*e-mail: robsonfarias@aol.com. Endereço atual: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas - SP

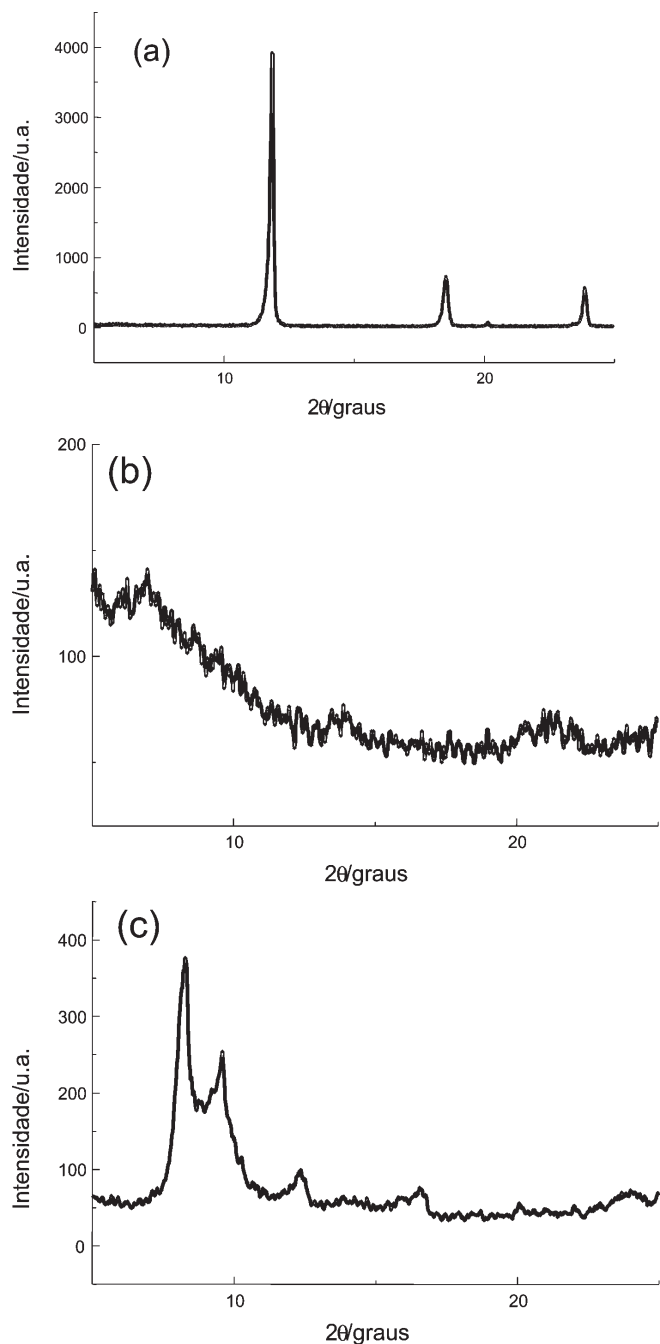


Figura 1. Difratoformas de raios-X para α -VOPO₄·2H₂O (a), VODMA (b) e VODMAX(c)

matriz hospedeira, a indexação pode ser proposta como: os picos em 8,3° e 16,6° podem ser atribuídos aos planos 001 e 002, o que sugere que a estrutura lamelar da matriz foi preservada, sendo observado um aumento de 0,31 nm na distância interplanar, em comparação com o α -VOPO₄·2H₂O. Este aumento da distância interplanar está em boa concordância com o “comprimento” médio de 0,30 nm obtido para a molécula de dma, através de cálculos mecânico-quânticos (considerando-se as distâncias entre o átomo de oxigênio e os átomos de carbono dos grupos metil ligados ao nitrogênio). Infere-se que, ao penetrar o interior das lamelas, as moléculas de dma adotaram a orientação espacial que permitisse a maximização da interpenetração dos orbitais do oxigênio (da dma) e do vanádio (do

fosfato de vanadila), uma vez que as espécies orgânicas intercaladas substituem a molécula de água coordenada covalentemente ao vanádio³⁻⁷, ao mesmo tempo minimizando o afastamento entre as lamelas, ou seja, minimizando a redução das forças de interação interlamelares, responsáveis pela coesão do composto.

As diferenças estruturais entre VODMA e VODMAX não podem ser atribuídas a quaisquer diferenças em suas composições químicas, conforme pode-se constatar com base nos resultados de análise elementar de CHN, virtualmente idênticas para as duas amostras (cada porcentagem é a média aritmética simples de três medidas distintas): VODMA; C= 5,88, H= 2,71 e N= 2,72; VODMAX: C= 5,64, H= 2,70 e N= 3,17. Assim, a solubilização em água, seguida de lenta evaporação do solvente, implicando na cristalização da matriz, é que pode ser apontada como causa de um maior ordenamento estrutural na matriz VODMAX em comparação com a matriz tal como sintetizada. Conclui-se, portanto, que no caso dos compostos de intercalação envolvendo o alfa fosfato de vanadila, um composto inicialmente amorfo pode ser convertido num composto cristalino, ou, mais precisamente, lamelar, mediante processos de dissolução-cristalização. A operação descrita para a obtenção do VODMAX foi repetida mais duas vezes, fornecendo idênticos resultados. Vale a pena lembrar que o processo de cristalização foi efetuado em água, portanto num solvente diferente daquele no qual a síntese foi efetuada (neste caso, a própria substância intercalada: dmf).

Vale ainda lembrar que o α -VOPO₄·2H₂O é amarelo, cor característica dos compostos de vanádio (V), enquanto que o composto formado após reação com dma é verde. Uma vez que os compostos de vanádio (IV) são azuis, pode-se afirmar que o composto formado pela reação entre VOPO₄·2H₂O e dma é constituído por uma mistura de vanádio(V) e vanádio(IV). Assim, parte dos átomos de vanádio presentes na matriz de α -VOPO₄·2H₂O sofreu redução, o que significa dizer que uma correspondente fração de moléculas de dma foi oxidada. Na dma, os percentuais de C, H e N são 55,2, 10,14 e 16,1, respectivamente, fornecendo razões C/N e C/H de 3,4 e 5,3, respectivamente. Já para o composto sintetizado, as razões C/N e C/H são de 2,2, fato que confirma a hipótese de que as moléculas de dma não apenas foram intercaladas na matriz de fosfato de vanadila, mas que com ela reagiram, formando novo(s) composto(s). Além disso, a razão C/H sugere fortemente a presença de moléculas de água nas matrizes com dma.

As curvas termogravimétricas e suas derivadas derivativas, obtidas para o α -VOPO₄·2H₂O e para a matriz VODMA são mostradas na Figura 2. O composto VODMAX exibe uma curva termogravimétrica idêntica à exibida pelo VODMA.

Existem duas diferentes formas de interação das moléculas de água com o o fosfato de vanadila, no composto hidratado. Uma das moléculas de água está coordenada ao vanádio (ligação covalente), numa posição trans¹⁴ ao grupo V=O. Já a outra molécula de água está situada entre as lamelas, sendo que ambas as moléculas de água contribuem para a estabilidade da matriz lamelar, mediante a formação de ligações de hidrogênio com o substrato inorgânico¹⁴. Conforme pode ser observado na Figura 2(a), o alfa fosfato de vanadila exibe duas etapas de perda de massa na faixa de 60-110 °C. A primeira delas está associada à desidratação do fosfato di-hidratado, formando o mono-hidratado, de acordo com a equação: VOPO₄·2H₂O → VOPO₄·H₂O + H₂O. A segunda associa-se à formação do fosfato anidro: VOPO₄·H₂O → VOPO₄ + H₂O. Assim, a primeira etapa de perda de massa associa-se à saída da molécula de água interlamelar, mais fracamente ligada, enquanto que a segunda etapa associa-se à saída da molécula de água coordenada ao vanádio. O perfil da curva termogravimétrica obtida para o α -VOPO₄·2H₂O no presente trabalho encontra-se em total concordância com uma curva TG previamente obtida para o mesmo composto¹³. Contudo, os valores de temperatura observados para as duas etapas de perda de massa, mostra-

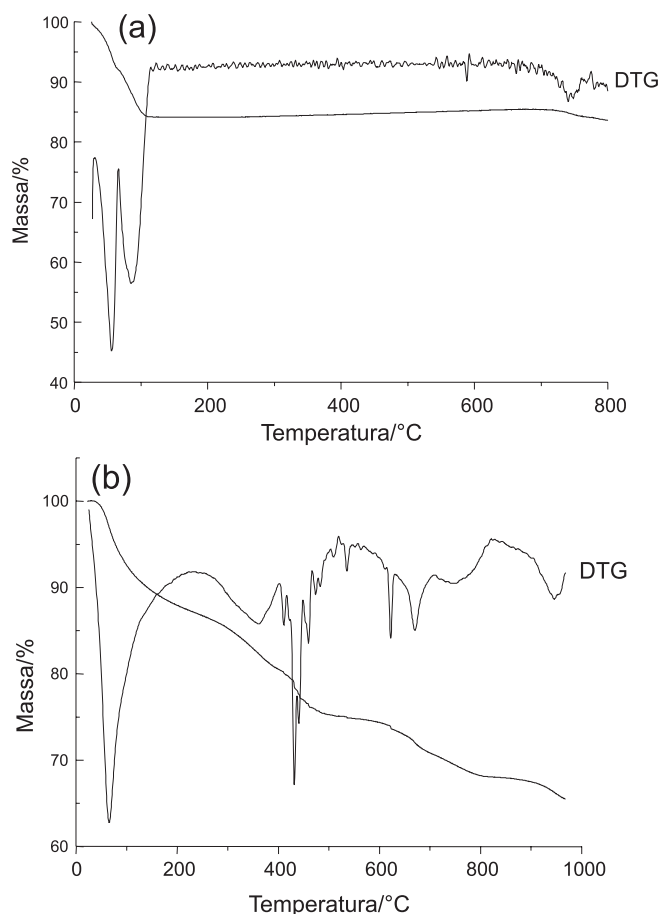


Figura 2. Curvas termogravimétricas e suas derivadas para $\alpha\text{-VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) e VODMA (b)

das na Figura 2(a), são distintos dos anteriormente reportados¹³. Tal fato pode ser atribuído às diferentes taxas de aquecimento e atmosferas utilizadas em cada caso. A matriz VODMA, Figura 2(b), exibe etapas de perda de massa que podem ser atribuídas à perda de moléculas de água, bem como de espécies orgânicas. A primeira etapa de perda de massa pode ser atribuída à saída de moléculas de água. Contudo, no tocante à liberação das moléculas de dma intercaladas, não se pode atribuir, de forma inequívoca, perdas específicas para cada etapa da curva termogravimétrica, podendo-se apenas afirmar que, entre 300-800 °C, a maior parte das moléculas de dma é liberada.

Diferentemente do que se poderia pensar, o fato de não haver uma única etapa de perda de massa associada à saída das moléculas de dma não é evidência de que o híbrido sintetizado não se constitui num verdadeiro composto de intercalação. É preciso levar em consideração a dinâmica do processo: logo após a saída das primeiras moléculas de dma do interior da matriz, o total de moléculas intercaladas evidentemente diminuiu, além do que a temperatura será mais alta do que a inicial, ou do que a existente no momento da saída das primeiras moléculas intercaladas. Assim, as moléculas de dma remanescentes provavelmente adotarão uma nova orientação no interior do espaço interlamelar, a fim de se produzir o composto termodinamicamente mais estável no novo valor de temperatura, e para o novo número de moles de moléculas intercaladas. Tal processo prosseguirá, com uma nova orientação das moléculas intercaladas (o que significa dizer diferentes interpenetrações dos orbitais oxigênio-vanádio, i.e., diferentes entalpias de ligação), para cada novo valor de temperatura.

Os espectros na região do infravermelho obtidos para as matrizes $\alpha\text{-VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e VODMA são mostrados na Figura 3. O espectro na região do infravermelho para o composto VODMAX é idêntico ao da Figura 3(b). Para o $\alpha\text{-VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Figura 3(a), as principais bandas são aquelas situadas em 3583, 1606, 1093, 946 e 683 cm^{-1} associadas aos modos vibracionais $\nu(\text{OH})$, $\delta(\text{HOH})$, $\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$, $\nu(\text{V-OH})$ e $\delta(\text{V-OH})$ ou (P-OH), respectivamente¹⁰. Para o composto resultante da reação entre $\alpha\text{-VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e dma, Figura 3(b), as principais bandas estão situadas em 1614, 1129 e 950 cm^{-1} , que podem ser associadas às bandas em 1606, 1093 e 946 cm^{-1} do fosfato de vanadila. Assim, estas três bandas exibem deslocamentos para maiores valores de frequência, como consequência da inserção de moléculas de dma no interior da matriz lamelar. A ausência de bandas que possam ser inequivocamente atribuídas à dma pode ser consequência de dois fatores principais: a pequena quantidade de dma presente no composto e a largura das bandas da matriz inorgânica, que terminam por sobrepor-se às bandas da dma. O fato da estrutura das bandas em torno de 1000 cm^{-1} , devida às vibrações do retículo do VOPO₄, manter-se após a reação do fosfato com a dma é uma evidência de que um verdadeiro composto de intercalação, e não apenas um sal contendo espécies do tipo V-P-O, foi formado⁹. Assim, os dados de DRX e IV reforçam-se mutuamente, no que diz respeito à confirmação positiva para a formação de um composto de intercalação. Contudo, os dados de espectroscopia na região do infravermelho não são definitivos na sua confirmação sobre a natureza lamelar do composto híbrido obtido, uma vez que uma simples mistura fosfato-dma poderia exibir um espectro similar ao

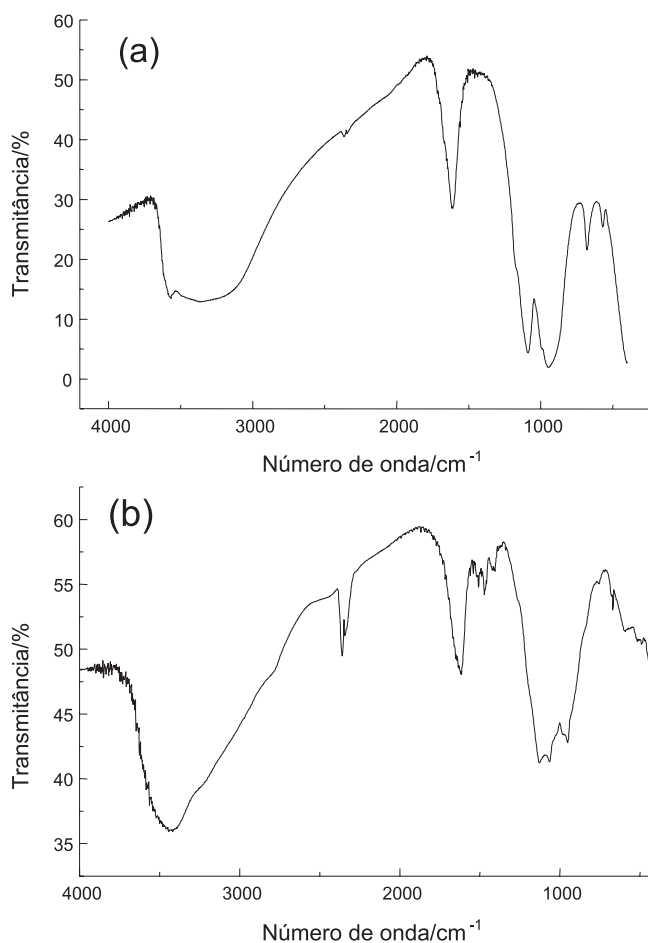


Figura 3. Espectros na região do infravermelho para VOPO₄·2H₂O (a) e VODMA (b)

obtido. Porém, ao analisarmos mais uma vez a curva TG mostrada na Figura 2(b), podemos constatar que a saída da fração orgânica se dá acima de 300 °C (a primeira etapa de perda de massa pode ser atribuída à saída de moléculas de água). Caso se encontrassem “livres”, isto é, não intercaladas, as moléculas de dma seriam liberadas num valor mais baixo de temperatura, e numa faixa de temperatura mais estreita do que a observada.

As micrografias eletrônicas de varredura obtidas para as matrizes α -VOPO₄·2H₂O e VODMA são mostradas na Figura 4. Os compostos VODMA e VODMAX exibem idênticas microestruturas, conforme constatado comparando-se as micrografias. O alfa fosfato de vanadila, Figura 4(a), exibe uma microestrutura característica, com grãos em forma de placas. Por outro lado, verifica-se, analisando a micrografia obtida para o VODMA, que a reação efetuada implicou

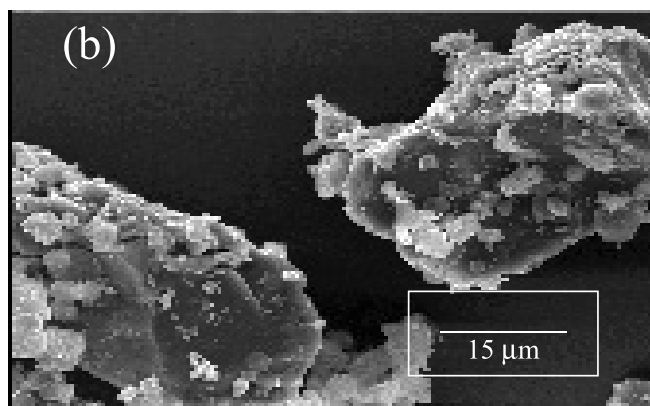
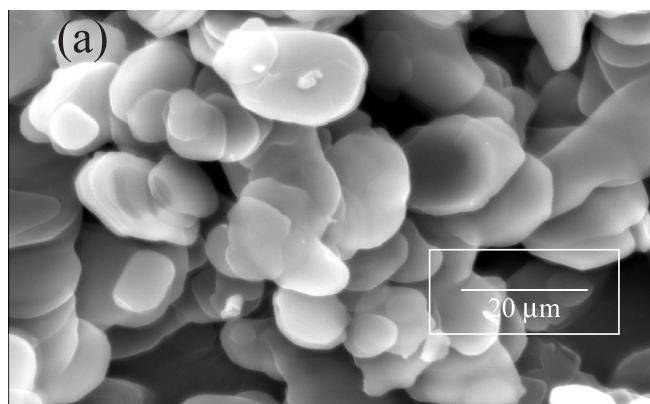


Figura 4. Micrografias eletrônicas de varredura para VOPO₄·2H₂O, 750x (a) e VODMA, 1000 x (b)

na delaminação da matriz de vanádio, ou seja, implicou numa alteração significativa de sua microestrutura. Tal fenômeno foi também observado para o primeiro composto de intercalação do fosfato de vanadila obtido através de reação no estado sólido¹⁵, evidenciando que a delaminação da matriz é determinada pela reação do fosfato lamelar com a espécie intercalada, e não por interações com o solvente.

CONCLUSÃO

Com base nos dados experimentais obtidos, conclui-se que um composto inicialmente amorfo pode ser convertido num composto cristalino, ou mais precisamente lamelar, mediante processos de dissolução-cristalização. Tal fenômeno, verificado para o composto VOPO₄-dma, possivelmente possa ser observado para outros compostos envolvendo o fosfato de vanadila. Além disso, o processo de solubilização-cristalização, embora capaz de alterar a nanoestrutura (DRX) do composto formado, não exerce qualquer influência sobre sua microestrutura (microscopia de varredura). Por outro lado, comparando o alfa fosfato de vanadila com o composto resultante de sua reação com dma, constata-se a delaminação da matriz inorgânica.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao CNPq pela concessão de bolsa de pesquisador visitante, e ao Prof. C. Airoidi, do Instituto de Química da Unicamp, pelas facilidades experimentais oferecidas.

REFERÊNCIAS

- Gulians, V. V.; Benziger, J. B.; Sundaresan, S.; *J. Catal.* **1995**, *156*, 298.
- Bordes, E.; Courtine, P.; *J. Catal.* **1979**, *57*, 236.
- Benes, L.; Melánová, K.; Zima, V.; Kalousová, J.; Votinský, J.; *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2850.
- De Stefanis, A.; Foglia, S.; Tomlinson, A. G.; *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 475.
- Nakajima, H.; Matsubayashi, G.-e.; *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 105.
- De Stefanis, A.; Tomlinson, A. G.; *J. Mater. Chem.* **1994**, *5*, 319.
- Johnson, J. W.; Jacobson, A. J.; Brody, J. F.; Rich, S. M.; *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3820.
- Yatabe, Y.; Matsubayashi, G.-E.; *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1849.
- Nakato, T.; Furumi, Y.; Terao, N.; Okuhara, T.; *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 737.
- Ellison, I. J.; Hutchings, G. J.; Sananes, M. T.; Volta, J.-C.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1093.
- de Farias, R. F.; Airoidi, C.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, *67*, 579.
- Wavefunction Inc.; Irvine, CA, USA.
- Bordes, E.; Courtine, P.; Pannetier, G.; *Ann. Chim.* **1973**, *8*, 105.
- R'kha, C.; Vandenboore, M. T.; Livage, L.; Prost, R.; Huard, E.; *J. Solid State Chem.* **1986**, *63*, 202.
- de Farias, R. F.; Airoidi, C.; *J. Solid State Chem.*, no prelo.