

Otimização da síntese de MoV_2O_8 por via mecanoquímica

Kauê M. Cupola¹, Leandro Martins¹, Leticia F. Rasteiro*¹

¹Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho” – UNESP, Araraquara, SP14800-060

*leticia.rasteiro@unesp.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Neste trabalho, óxidos mistos de Mo e V foram sintetizados por rota mecanoquímica a partir de MoO_3 e V_2O_5 . A formação da fase MoV_2O_8 foi monitorada por DRX e refinamento de Rietveld, atingindo até 90,11% após 10 h. A otimização quimiométrica mostrou que maiores tempos e frequências favorecem sua formação, sendo a frequência o parâmetro mais influente. Contudo, mesmo sob condições otimizadas (25 Hz, 12 h), não se obteve 100% da fase, indicando limitação associada à redução dos precursores e formação de Mo_5O_{14} e VO_2 , sugerindo a necessidade de uma etapa adicional de reoxidação.

Palavras-chave: MoV_2O_8 , quimiometria, síntese, mecanoquímica

ABSTRACT - In this work, mixed Mo-V oxides were synthesized via a mechanochemical route using MoO_3 and V_2O_5 . Phase formation of MoV_2O_8 was monitored by XRD and Rietveld refinement, reaching up to 90.11% after 10 h. Chemometric optimization showed that higher milling times and frequencies favor MoV_2O_8 formation, with frequency being the most influential factor. However, under optimized conditions (25 Hz, 12 h), 100% conversion was not achieved, likely due to partial reduction of precursors and formation of Mo_5O_{14} and VO_2 . These results suggest that an additional reoxidation step may be necessary to complete MoV_2O_8 synthesis.

Keywords: MoV_2O_8 , chemometrics, synthesis, mechanochemistry

Introdução

Os óxidos mistos de vanádio e molibdênio são materiais de grande interesse para aplicação em catálise, principalmente em reações de oxidação devido a sua capacidade de gerar espécies reativas de oxigênio.(1) A combinação desses metais melhora a dinâmica dos estados de oxidação do vanádio facilitando os mecanismos redox e gera uma sinergia entre os metais que o torna superior a seus óxidos individuais.(2) A estrutura cristalina desses óxidos mistos depende do método de síntese, sendo os processos hidrotérmico e solvotérmico os mais comuns.(3-6) Uma fase que tem se mostrado bastante ativa em reações de oxirredução catalíticas é a MoV_2O_8 , que até hoje só foi sintetizada de maneira única, ou seja, sem outras fases presentes, por métodos solvotérmicos utilizando solventes como ácido acético e etilenoglicol com altas temperaturas (200°C) e longos tempos de síntese (24-36h).(4,5) Como alternativa, a síntese através da mecanoquímica surge como alternativa sustentável, utilizando energia mecânica para promover reações sem solventes ou altas temperatura e reduzindo o tempo de síntese. Por isso, nesse trabalho estudou-se a síntese da fase mista MoV_2O_8 através do método mecanoquímico e usou-se a quimiometria a fim de otimizar a síntese dessa fase cristalina.

Experimental

As amostras foram preparadas com a razão molar de Mo/V de 1:1 utilizando o trióxido de molibdênio (MoO_3) (≥99,5 % - Sigma Aldrich) e pentóxido de vanádio (V_2O_5) (≥98 % - Sigma Aldrich). A síntese foi realizada por mecanoquímica utilizando de um moinho de bolas

vibratório Retsch MM200 e jarros de aço inoxidável com volumes internos de 10 mL; as condições das sínteses foram variadas em relação a frequência de vibração do moinho, de 13 a 27 Hz, e o tempo de síntese, de 60 a 720 min.

As amostras foram analisadas por DRX, com refinamento de Rietveld para quantificação das fases cristalinas e cálculo dos tamanhos de cristalitos

A partir das análises realizadas por DRX e utilizando a porcentagem da fase cristalina como resposta da otimização da síntese de MoV_2O_8 , foi realizado o estudo quimiométrico, por meio do software Chemoface versão 1.6.1, variando os parâmetros de frequência e tempo no moinho de bolas, a fim de otimizar a síntese.

Resultados e Discussão

Foram realizados a princípio experimentos variando o tempo e mantendo-se a frequência constante em 25Hz. A porcentagem da fase cristalina MoV_2O_8 de acordo com o tempo de moagem e os tamanhos de cristalitos estão apresentados na Figura 1A e B, respectivamente. A análise quantitativa por refinamento de Rietveld revelou uma correlação entre o tempo de moagem e a formação da fase MoV_2O_8 , chegando a um valor máximo em 8 h (88,3%), no qual seguiu semelhante após 10h de moagem (90,11%). Notou-se que a partir de 6 h, a fase precursora MoO_3 passou a se apresentar na forma Mo_5O_{14} , uma fase no qual o molibdênio está presente em um estado de oxidação de 5,6. Isso indica que a moagem teve influência reduzindo o precursor MoO_3 , comportamento no qual já foi observado por Yu e colaboradores (7). Na Figura 1B tem-se os tamanhos de cristalitos das fases presentes em cada amostra,

no qual nota-se que para os óxidos precursores (MoO_3 e V_2O_5) houve uma drástica diminuição após 1 h de moagem e manteve-se constante durante tempos mais longos. O tamanho de cristalito encontrado para a fase MoV_2O_8 foi de 10,859 nm ($\pm 0,595$) após 1 h e foi aumentando com o tempo de moagem, chegando a 19,615 nm ($\pm 0,279$) após 10 h. Esses resultados indicam que a formação da fase cristalina MoV_2O_8 está associada ao crescimento do cristalito ao longo do tempo de síntese. No entanto, esse crescimento se torna menos acentuado após 6 h, com um aumento de apenas 1,389 nm, sugerindo uma possível estabilização da estrutura cristalina.

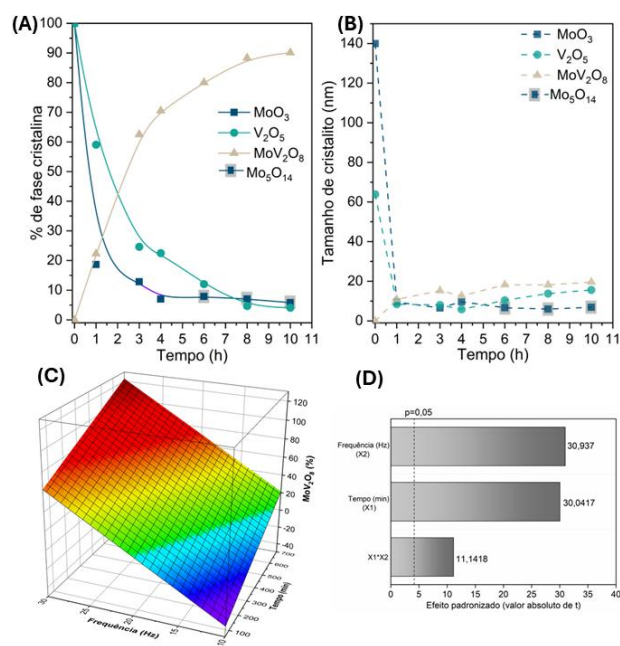


Figura 1. A) % de fase cristalina obtida versus tempo de moagem. B) Tamanho de cristalito calculado para as amostras em diferentes tempos de moagem. C) Superfície de resposta e D) gráfico de Pareto obtidos por otimização quimiométrica.

A fim de otimizar os parâmetros de síntese e buscar as condições para se alcançar o máximo da fase cristalina MoV_2O_8 , foi realizada a otimização quimiométrica variando-se o tempo e a frequência de moagem. A partir dos resultados obtidos na matriz experimental e utilizando a porcentagem da fase cristalina MoV_2O_8 como resposta para as otimizações, os efeitos principais e de interação para frequência e tempo de síntese foram calculados e sua significância foi analisada. A superfície de resposta gerada está apresentada na Figura 1C. Através dela pode-se notar que maiores frequências e maiores tempos levam a maiores quantidades de MoV_2O_8 . O diagrama de Pareto gerado é mostrado na Fig. 1D. A análise do diagrama de Pareto mostra que a frequência da reação foi a variável mais

influyente sobre a porcentagem de MoV_2O_8 formada, com um efeito positivo, estabelecendo que frequências maiores são benéficas para a formação de MoV_2O_8 . O tempo também gera um grande efeito positivo sobre a formação do óxido misto, com apenas uma pequena diferença no impacto em relação a frequência (30,0417 para o tempo e 30,937 para a frequência), como pode ser visto na Figura 1D. Utilizando a equação gerada a partir da superfície de resposta da Figura 1C, chegamos que a 25 Hz, seria necessário em torno de 12 h para chegar a 100% de MoV_2O_8 . Ao testar experimentalmente essa condição, chegamos a um valor de 88,61 % de MoV_2O_8 , confirmando que se atingiu um limite na formação dessa fase já que não conseguimos alcançar os 100% esperados. Ao analisar experimentalmente a moagem dos óxidos MoO_3 e V_2O_5 separadamente a 25 Hz durante 1, 3 e 6 h notou-se que ambos apresentaram certa redução das fases iniciais. Assim, acredita-se que a moagem de alta energia, apesar de promover a reação entre MoO_3 e V_2O_5 , também induz redução parcial com perda de oxigênio, gerando VO_2 e Mo_5O_{14} , que não reagem para formar MoV_2O_8 sem reoxidação. Assim, acredita-se que essa redução dos óxidos MoO_3 e V_2O_5 é o que limita a formação de 100% da fase MoV_2O_8 .

Conclusões

A síntese mecanoquímica se mostrou uma rota eficiente para a formação do óxido misto MoV_2O_8 , com a otimização quimiométrica revelando que maiores tempos e frequências de moagem favorecem sua formação. No entanto, observou-se um limite na conversão total da fase, mesmo sob condições otimizadas, possivelmente devido à redução parcial dos precursores e à formação de fases secundárias como Mo_5O_{14} e VO_2 , que impedem a obtenção de 100% de MoV_2O_8 sem etapas adicionais de reoxidação.

Agradecimentos

FAPESP (Processo nº 2025/06040-1) e ao GFQM-IQ pelas medidas de difração de raios X.

Referências

- Gambo, Y.; Adamu, S.; Abdulrasheed, A. A.; Lucky, R. A.; Ba-Shammakh, M. S.; Hossain, M. M. Appl. Catal. A Gen. 2021, 609 (July 2020), 117914.
- Chieragato, A.; López Nieto, J. M.; Cavani, F. Coord. Chem. Rev. 2015, 301–302, 3–23
- Katou, T.; Vitry, D.; Ueda, W. Catal. Today 2004, 91–92
- H. Zheng et al. Energy Storage Materials 22 (2019) 128–137
- Yin, Z.; Xiao, Y.; Wang, X.; Wang, W.; Zhao, D.; Cao, M. Nanoscale, 2016, 8, 508–516
- Rasteiro, L. F.; Vieira, L. H.; Possato, L. G.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; Martins, L. Catal. Today 2017, 296, 10–18.
- Yu, N.K.; Rasteiro, L.F.; Nguyen, V. S., Gołabek, K. M., Sievers, C., Medford, A.J. JACS Au 2025, 5, 82–90