

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
UNICENTRO-PR**

**EFEITO DOS PRECURSORES NA FORMAÇÃO DO GEL
DE PENTÓXIDO DE VANÁDIO E CARACTERIZAÇÃO
DE MATERIAIS MISTOS COM ARGILAS ESMECTITAS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

JOSÉ BATISTA DE CAMARGO JUNIOR

GUAPUAVA-PR

2012

JOSÉ BATISTA DE CAMARGO JUNIOR

**EFEITO DOS PRECURSORES NA FORMAÇÃO DO GEL DE
PENTÓXIDO DE VANÁDIO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
MISTOS COM ARGILAS ESMECTITAS**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em Química Aplicada, para a obtenção do título de Mestre.

Prof^o Dr. Fauze Jacó Anaissi

Orientador

Profa. Dra. Eryza Guimarães de Castro

Co-orientadora

GUARAPUAVA-PR

2012

Camargo Junior, José Batista de

C172e Efeito dos precursores na formação do gel de pentóxido de vanádio e caracterização de materiais mistos com argilas esmectitas / José Batista de Camargo Junior. -- Guarapuava, 2012
xix, 74 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, 2012

Orientador: Fauze Jacó Anaissi

Co-orientadora: Eryza Guimarães de Castro

Banca examinadora: Grégoire Jean-François Dements, Carlos Alberto Policiano de Almeida

Bibliografia

1. Química aplicada. 2. Pentóxido de vanádio. 3. Argilas esmectitas. 4. Materiais mistos - química aplicada. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada.

CDD 542

A vitória é metade conquistada quando se desenvolve o hábito de estabelecer metas e alcançá-las. Mesmo a mais entediante rotina torna-se suportável quando se marcha convencido que toda tarefa, não importando sua dimensão, lhe traz cada vez mais perto de conquistar seus sonhos.

*“Se eu vi mais longe, foi por estar de pé sobre ombros
de gigantes.”*

Isaac Newton

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento de uma dissertação de mestrado representa, acima de tudo, um exercício de esforços coletivo na busca de um objetivo. Com enorme satisfação, gostaria de prestar meus mais sinceros agradecimentos a todos àqueles que, de alguma forma, contribuíam para a concretização deste trabalho.

Primeiramente gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi, entusiasta deste trabalho desde seu início, pelos seus ensinamentos, rigor científico, disposição, estando sempre presente em todos os momentos, não medindo esforços para que este trabalho se concretizasse. Agradeço aos seus ensinamentos de valorização do trabalho, amizade e incentivo permanente.

Agradeço aos meus pais, José e Clotilde, que me ensinaram o valor de consciência, dignidade e pelo seu amor incondicional. Agradeço também as minhas irmãs, Nilcilene e Nilciléia, pelo incentivo e companheirismo e aos meus sobrinhos, Gabriel, Ênola e Lavínia, pelo carinho e amor colossal. Vocês família são o meu maior incentivo, AMO vocês.

Um agradecimento especial a minha Co-orientadora Prof.^a Dr.^a Eryza Guimarães de Castro por seus comentários, acessória e colaboração importantíssima na finalização deste trabalho. Pelo aprendizado e pela sua excelência acadêmica.

Aos meus amigos Amanda (GEBS), Maurício (xanxere), Luciele (Leka), Maísa (Ariana), Jô, Camila (Marida), Bagú, Giancarlo, Hélcio, Lígia, Manú, Aline, Felipi, Simone obrigado mesmo pela descontração e AMIZADE, obrigado por tudo. Aos meus colegas de mestrado e laboratório (LabMat) que sempre me lembrarei dos momentos que passamos.

Gostaria de agradecer, ainda, a CAPES pelo suporte financeiro durante a elaboração deste trabalho.

A Deus pela força e graça de realizar este trabalho

Muito Obrigado!

SUMÁRIO

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	v
Resumo	vi
Abstract	vii
CAPÍTULO I	1
I.1 INTRODUÇÃO	2
I.2 OBJETIVOS	4
I.3 REFERENCIAL TEÓRICO	5
I.3.1 Nanotecnologia	5
I.3.2 Óxidos de Vanádio	5
I.3.3 Pentóxido de Vanádio Hidratado ($V_2O_5.nH_2O$)	7
I.3.4 Métodos de Preparação do Gel de $V_2O_5.nH_2O$	8
I.3.5 Xerogel de Pentóxido de Vanádio	10
I.3.6 Materiais compósitos	12
I.3.7 Argilas	13
I.3.8 Argilas Esmectitas	15
I.3.9 Técnicas de Caracterização e Determinação de Composição	16
I.3.9.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersa (MEV/EDS)	16
I.3.9.2 Análise Térmica Simultânea (TGA/DTA)	17
I.3.9.3 Difração de Raios X (DRX)	18
I.3.9.4 Voltametria Cíclica (VC)	20
I.3.9.5 Espectroscopia Raman	21
CAPÍTULO II	23
PARTE EXPERIMENTAL	24
II.1 Materiais e Reagentes	24
II.2 Síntese	24
II.2.1 Síntese do gel de Pentóxido de Vanádio Hidratado ($V_2O_5.nH_2O$)	24
II.2.2 Preparação das suspensões das argilas	25
II.2.3 Preparação dos Materiais Mistos	25

II.3 Técnicas e Equipamentos Utilizados	26
II.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersa (MEV/EDS)	26
II.3.2 Análise Térmica Simultânea (TGA/DTA)	26
II.3.3 Difração de Raios X (DRX)	27
II.3.4 Voltametria Cíclica (VC)	27
II.3.5 Espectroscopia Raman	28
CAPÍTULO III	29
PENTÓXIDO DE VANÁDIO	30
III. 1 RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
III.1.1 Preparação dos géis $V_2O_5.nH_2O$	30
III.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersa (MEV/EDS)	32
III.1.3 Análise Térmica Simultânea (TGA/DTA)	35
III.1.4 Difração de Raios X (DRX)	40
III.1.5 Voltametria Cíclica (VC)	42
III.1.6 Espectroscopia Raman	46
III.2 CONCLUSÕES	49
CAPÍTULO IV	51
MATERIAIS MISTOS ARGILAS ESMECTITAS/VXG	52
IV.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
IV.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersa (MEV/EDS)	52
IV.1.2 Análise Térmica Simultânea (TGA/DTA)	56
IV.1.3 Difração de Raios X (DRX)	58
IV.1.4 Voltametria Cíclica (VC)	61
IV.2 CONCLUSÕES	64
CAPÍTULO V	65
V.1 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	66
V.II REFERÊNCIAS	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Monômero precursor do gel $V_2O_5.nH_2O$, onde estão indicados os eixos onde ocorrem as reações de olação e oxolação para a hidrólise e condensação	9
Figura 2: Formação do gel $V_2O_5.nH_2O$ a partir da solução aquosa do ácido H_3VO_4	10
Figura 3: Representação esquemática da matriz de xerogel de V_2O_5 de acordo com o modelo proposto por Livage.....	11
Figura 4: Esquema que ilustra a estrutura das lamelas duplas do gel de pentóxido de vanádio, segundo o modelo de Oka.....	12
Figura 5: Diagramas esquemáticos: (A) diagrama de uma folha tetraédrica de silício e de uma folha octaédrica de alumínio, (B) diagrama geral de argila do tipo esmectita.....	14
Figura 6: Microestrutura da Montmorilonita	16
Figura 7: Fenômenos envolvidos na difração de raios X: A) Espalhamento dos raios X pelos átomos de um cristal; B) espalhamento de raios X por cristalitos (método do pó); C) condições para que ocorra interferência construtiva entre os feixes espalhados e D) representação do ângulo 2θ	19
Figura 8: Voltamograma típico para um processo reversível $O + ne^- \rightleftharpoons R$	21
Figura 9: Eletrodo de carbono impresso da Pine Research	28
Figura 10: Polimerização dos ácidos vanádicos, formados a partir de diferentes precursores, com a formação do gel $V_2O_5.nH_2O$	31
Figura 11: Imagens de MEV e análise por EDS do VXG-VS50: (A) da superfície (aumento de 2000x), (B) das lamelas (aumento de 2000x), e sua correspondente análise elementar (C) superfície e (D) entre as lamelas	32
Figura 12: Imagens de MEV e análise por EDS dos VXGs: (A) VS50 (aumento 1000x), (B) VS100 (aumento 1000x), e sua respectiva análise elementar: (C) VS50 e (D) VS100	34
Figura 13: Imagens de MEV e análise por EDS dos VXGs: (A) VA50 (aumento 1000x), (B) VA100 (aumento 1000x), e sua respectiva análise elementar: (C) VA50 e (D) VA100	34
Figura 14: Curvas simultâneas TGA/DTA do precursor $NaVO_3.H_2O$, faixa de temperatura de 25 a 1200° C, rampa de aquecimento de 10 °C/min. em atmosfera de ar comprimido (150 ml.min ⁻¹)	36
Figura 15: Curvas simultâneas TGA/DTA do precursor NH_4VO_3 , faixa de temperatura	

de 25 a 1200° C, rampa de aquecimento de 10 °C/min. em atmosfera de ar comprimido (150 ml.min ⁻¹)	37
Figura 16: Curvas TGA/DTA dos VXGs; (A) VS50, (B) VS100, (C) VA50 e (D) VA100, faixa de temperatura de 25 a 1200° C, rampa de aquecimento de 10 °C/min. em atmosfera de ar comprimido (150 ml.min ⁻¹)	40
Figura 17: Padrão de DRX para os VXGs, A)VS50, B)VS100, D)VA50 e D)VA100 ...	41
Figura 18: VC para os VXGs em solução eletrolítica de LiClO ₄ (0,1 mol dm ⁻³) em acetonitrila, (v = 50 mV s ⁻¹): (A) VS50, (B) VS100, (C) VA50 e (D) VA100	44
Figura 19: Voltamograma cíclico dos VXGs em solução eletrolítica de LiClO ₄ (0,1 mol dm ⁻³) em acetonitrila (V = 50 mV s ⁻¹): (A) VS50, (B) VS100, (C) VA50 e (D) VA100	45
Figura 20: Espectros Raman dos VXGs. (A) VS50, (B) VS100, (C) VA50 e (D) VA100	47
Figura 21: Espectros Raman dos VxGs após a voltametria cíclica. (A) VS50, (B) VS100, (C) VA50 e (D) VA100	48
Figura 22: Imagens de MEV e análise elementar: (A) Argel (aumentado 1000x), (B) Volclay (aumentado 1000x),análise elementar (C) Argel e (D) Volclay	53
Figura 23: Imagens de MEV e análise elementar por EDS para os materiais mistos: A) Ar-V (50X), B) Vo-V (50X), C) Ar-V (200x), D) Vo-V (200x), E) Ar-V (1000x), F) Vo-V (1000x), G) Análise elementar Ar-V e H) Análise elementar Vo-V	55
Figura 24: Curvas TGA/DTA para as argilas; (A) Argel e (B) Volclay, faixa de temperatura de 25 a 1200 ° C, rampa de aquecimento 10 °C/min., em atmosfera de ar comprimido (150 ml.min ⁻¹)	56
Figura 25: Curvas simultâneas TGA/DTA para os MM, A) Ar-V e B) Vo-V, faixa de temperatura de 25 a 1200 ° C, rampa de aquecimento de 10° C/min, em atmosfera de ar comprimido (150 ml.min ⁻¹)	57
Figura 26: Padrão de difração de Raios X (DRX) para as argilas puras. (A) Argel e (B) Volclay	59
Figura 27: Padrão de difração de Raios X para os compósitos. (A) Ar-V e (B) Vo-V	60
Figura 28: VC dos materiais mistos em solução eletrolítica de LiClO ₄ (0,1 mol dm ⁻³) em acetonitrila (V = 50 mV s ⁻¹). (A) Ar-V e (B) Vo-V	62
Figura 29: VC dos materiais mistos em solução eletrolítica de LiClO ₄ (0,1 mol dm ⁻³) em acetonitrila (V = 50 mV s ⁻¹). (A) Ar-V e (B) Vo-V	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados experimentais das análises elementares dos VXGs	33
Tabela 2: Comportamento térmico do precursor $\text{NaVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com perda de massa em função da faixa de temperatura e respectivas atribuições	36
Tabela 3: Comportamento térmico do precursor $\text{NH}_4 \cdot \text{VO}_3$, com perda de massa em função da faixa de temperatura e respectivas atribuições	37
Tabela 4: Número de moléculas de água perdida durante os processos de aquecimento dos VXGs, valores calculado a partir da Equação 6	38
Tabela 5: Comportamento térmico dos VXGs (VS50, VS100, VA50 e VA100), com perda de massa em função da faixa de temperatura e respectivas atribuições	39
Tabela 6: Picos de difração de raios X atribuídos aos planos 001 a 008 VXGs	41
Tabela 7: Valores de potencial de pico catódico (E_{pc}) e potencial de pico anódico (E_{pa}).....	43
Tabela 8: Valores de potencial de pico catódico (E_{pc}) e potencial de pico anódico (E_{pa})	45
Tabela 9: Bandas de vibrações dos espectros Raman para os VXGs	46
Tabela 10: Bandas de vibrações dos espectros de Raman dos VXGs após a voltametria cíclica	48
Tabela 11: Dados experimentais da análise elementar das argilas puras Argel e Volclay	53
Tabela 12: Dados experimentais da análise elementar dos materiais mistos Ar-V e Vo-V	54
Tabela 13: Comportamento térmico das argilas puras e dos materiais mistos (Ar-V e Vo-V), com perda de massa em função da faixa de temperatura e respectivas atribuições	58
Tabela 14: Valores de 2θ e distância interlamelar, calculadas utilizando a Lei de Bragg para as argilas esmectitas e para seus respectivos compósitos	60
Tabela 15: Valores de potencial de pico catódico (E_{pc}) e potencial de pico anódico (E_{pa})	61
Tabela 16: Valores de potencial de pico catódico (E_{pc}) e potencial de pico anódico (E_{pa})	63

RESUMO

Esta dissertação focaliza a caracterização estrutural de géis de pentóxido de vanádio ($V_2O_5 \cdot nH_2O$) formados pela mesma rota sintética, utilizando diferentes precursores. Foram sintetizados quatro géis de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ pela percolação de soluções aquosas de sais de vanádio em colunas contendo resinas trocadoras iônicas na forma ácida. Verificou-se que utilizando diferentes sais de vanádio e resinas de troca iônica, formam géis de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ com diferenças estruturais e eletroquímicos. Também foi explorado o comportamento eletroquímico destes géis, sobre a superfície de eletrodos de platina em meio orgânico.

Em outro capítulo, foi dedicada especial atenção no desenvolvimento de materiais mistos formados pela intercalação de gel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ em argilas esmectitas. A interação desses materiais resultou em materiais mistos floculosos estáveis em solução aquosa, formados pela troca iônica dos íons presentes nos espaços interlaminares das argilas pelo V_2O_5 . Neste contexto, os estudos do comportamento estrutural e eletroquímico dos materiais mistos, indicam boa interação entre os materiais de partida e eletroquimicamente despontam como atraentes modificadores de eletrodos, combinando a boa condutividade do gel de pentóxido de vanádio com as propriedades de intercalação das argilas.

Nesse contexto são apresentadas, principalmente, as diferenças estruturais e de comportamento eletroquímico dos géis e dos materiais mistos, utilizando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersa (MEV/EDS), Análise Térmica Simultânea (TGA/DTA), Difractometria de Raios X (DRX), Voltametria Cíclica (VC) e Espectroscopia Vibracional (Raman).

Palavras chaves: Pentóxido de Vanádio, Argilas Esmectitas e Materiais Mistos.

ABSTRACT

This dissertation focuses on the structural characterization of vanadium pentoxide gels formed by the same synthetic route, using different precursors in the synthesis. Were synthesized four gels $V_2O_5 \cdot nH_2O$ by percolation of aqueous solutions of salts of vanadium on columns containing ion exchange resin in acid form. It was found that with different vanadium salts and ion exchange resins, formed vanadium pentoxide gels with different structural and electrochemical. Was also explored the electrochemical behavior of gels on the surface of electrodes in organic solvent.

Special attention has also been devoted in the development of mixed material formed by intercalation of gel vanadium in smectite clays. Interaction of these materials resulted in mixed materials stable in aqueous solution, formed by ion exchange of ions trapped between the interlayer spaces of clays by V_2O_5 . In this context, studies of the structural and electrochemical behavior of mixed materials formed, indicated good interaction between the starting materials. The mixed materials emerge as attractive modifiers electrodes combining the good conductivity of the vanadium pentoxide gel with the property intercalation of clays.

This context are presented mainly structural differences and the electrochemical behavior of the gels and mixed materials, using the techniques of scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy (SEM/EDS), simultaneous thermo analysis (TGA/DTA), x-ray diffractometry (XRD), cyclic voltammetry (CV) and vibrational spectroscopy (Raman).

Keyword: Vanadium Pentoxide, Smectite Clays and Mixed Materials.

CAPÍTULO I

Introdução e Objetivos

CAPÍTULO I

I.1 – INTRODUÇÃO

Os materiais estão totalmente em nossa volta. Materiais de uma forma mais específica são as substâncias sólidas cujas propriedades as tornam úteis em estruturas, máquinas, dispositivos ou produtos consumíveis. Os materiais estão engajados em nossa cultura e presentes em nossa mais ampla existência. Eles têm estado tão intimamente relacionados com a emergência e ascensão do homem, que acabaram por dar nome a idades de civilizações, como a idade da Pedra, a do Bronze e a do Ferro. Os materiais são, indubitavelmente, substâncias de trabalho de nossa sociedade; desempenham uma função crucial não somente em nosso desenvolvimento natural de vida, mas também, no bem estar e na segurança das nações [1].

A Química de materiais pode ser definida como um ramo da química que se dedica a síntese, caracterização, compreensão de propriedades e aplicações de compostos que possuem alguma função em potencial de aplicação tecnológica. As inovações que propiciaram o surgimento deste novo campo de pesquisa consistiram no envolvimento de todos os conhecimentos das áreas antes específicas e na busca de novos compostos, especialmente aqueles com elevado potencial de aplicação tecnológica [2]. Em se tratando de novos materiais destacam-se os (nano)compósitos e os materiais mistos.

Compósitos são formados pela combinação de dois ou mais materiais diferentes, produzindo um material com propriedades únicas e sinérgicas, diferentes daquelas de seus componentes individuais [3]. Muitos materiais compósitos são compostos por apenas duas fases; uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada frequentemente de fase dispersa [4].

Especificamente, neste trabalho, foram preparados quatro géis de pentóxido de vanádio ($V_2O_5.nH_2O$) pela mesma via sintética, a acidificação de soluções aquosas de sais de vanádio através de resinas de troca iônica [5]. Foram utilizados dois precursores, o metavanadato de sódio ($NaVO_3$) e o metavanadado de amônio (NH_4VO_3), e também foram utilizados dois tipos de resina de troca iônica, a resina DOWEX 50 W-X4 e DOWEX 100 W-X4, que apresentam granulometrias diferentes. Também foram preparados materiais mistos, onde foram utilizados dois tipos de argilas comerciais do grupo das esmectitas como matriz inorgânica (Argel e Volclay) e a fase dispersa é o $V_2O_5.nH_2O$.

O gel $V_2O_5.nH_2O$ foi utilizado neste trabalho, por ser facilmente sintetizado a partir dos seus precursores moleculares. Neste caso a partir do processo sol-gel, que permite sua formação

à temperatura ambiente, e por apresentar potencial aplicação como catalisador ativo em uma vasta gama de reações de oxidação tais como: oxidação seletiva de hidrocarbonetos e oxidação de alcoóis alifáticos para seus aldeídos correspondentes [6].

A utilização das argilas esmectitas como matriz hospedeira para a preparação dos materiais mistos, se deve a sua boa capacidade de troca iônica e ao fato de que ela possui estrutura lamelar, o que facilita a incorporação de outros materiais, como por exemplo, óxidos metálicos. E também pelo fato da argila esmectita apresentar em muitos aspectos propriedades físico-químicas similares ao do gel de pentóxido de vanádio [7]. Além disso, esse tipo de argila é encontrada em abundância na natureza e, portanto, apresenta baixo custo.

É de se esperar que os materiais resultantes da interação entre o gel de pentóxido de vanádio e argilas esmectitas reúnam as propriedades iônicas e eletrônicas do gel à estabilidade estrutural da matriz inorgânica, com potencial aplicação na reforma do metanol, sensores eletroquímicos e de gases.

I.2.- OBJETIVOS

Objetivo geral

O presente trabalho visa à preparação e caracterização de géis de pentóxido de vanádio ($V_2O_5.nH_2O$) e de materiais mistos formados pela interação de argilas do grupo das esmectitas com o gel de pentóxido de vanádio.

Objetivos Específicos

- Preparar os géis de pentóxido de vanádio hidratado ($V_2O_5.nH_2O$) a partir de precursores e resinas trocadoras diferentes;
- Preparar dispersões de argilas esmectitas;
- Interatuar o óxido de vanádio com dispersões de argilas esmectitas para formar os materiais mistos;
- Caracterizar os pentóxidos de vanádios e os materiais mistos formados utilizando técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersa de raios X (EDS), análise térmica simultânea (TGA/DTA), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia Raman;
- Avaliar o comportamento Eletroquímico dos géis de pentóxido de vanádio e dos materiais mistos.

I.3 - REFERÊNCIAL TEÓRICO

I.3.1 - Nanotecnologia

A nanotecnologia é um dos ramos da ciência que mais se desenvolve atualmente. O estudo de materiais cujo tamanho das partículas que os constituem encontram-se na faixa dos nanômetros, escala que varia entre 1 a 100 nanômetros, ganhou importância significativa no final do século XX. Levando ao surgimento e consolidação de toda uma área do conhecimento, que hoje é reconhecida como Nanotecnologia e/ou Nanociência. Esta área que é a habilidade de manipular átomos e moléculas individualmente para produzir materiais nanoestruturados com diversas aplicações, tem beneficiado distintos segmentos, tais como, alimentício, eletrônico, farmacêutico, biotecnológico, cosmético, energia, médico-hospitalar, agrícola e de segurança nacional. Isso se deve ao fato de que as propriedades dos materiais são fortemente dependentes do tamanho das partículas que constituem este material [8, 9].

Espera-se que a Nanotecnologia tenha um profundo impacto na economia e na sociedade durante o século 21, talvez comparável à tecnologia da informação ou aos avanços na biologia celular e molecular. A opinião de alguns pesquisadores é que a nanotecnologia será o propulsor da próxima revolução industrial [1, 9].

Ciência e tecnologia continuam avançando na fabricação de nano dispositivos e sistemas com possibilidade de aplicação em várias áreas da indústria, comércio e biomedicina [9]. Dois grandes exemplos de nanomateriais na área industrial brasileira e mundial são os nanocosméticos, que tem como foco principal o desenvolvimento de nanocápsulas de vitamina E, para produtos destinados à aplicação na pele com ação antienvhecimento e de fotoproteção [10] e os nanomateriais baseados em carbono, como o negro de fumo (carbon Black) que tem sido empregado em larga escala na indústria de borracha e tintas [8].

I.3.2 – Óxidos de Vanádio

Durante os últimos anos os óxidos de vanádio têm despertado um grande interesse dos pesquisadores devido às peculiaridades de suas propriedades químicas e físicas. Chamam atenção, inicialmente, tanto a diversidade estequiométrica como a quantidade de diferentes estruturas cristalinas que estes compostos podem adotar. Apenas quatro dos óxidos de vanádio formam sólidos, onde todos os átomos de vanádio possuem a mesma valência, como o VO; V₂O₃; VO₂; V₂O₅, onde o átomo de vanádio assume as valências +2, +3, +4, +5, respectivamente

[11]. Os demais óxidos formam sólidos em que os átomos de vanádio apresentam valências mistas e surgem como séries de óxidos, ou fases, entre os óxidos de valência única. Como por exemplo, entre os óxidos V_2O_3 e o VO_2 , foram observados alguns óxidos da série homóloga V_nO_{2n-1} ($3 \leq n \leq 9$) [12].

Imprecisões nas informações sobre o óxido de vanádio (VO) surge da dificuldade de se produzir amostras sem muitos defeitos do ponto de vista estequiométrico, à temperatura ambiente este óxido apresenta a mesma estrutura do NaCl e é estável sobre um intervalo de composição entre o $VO_{0,80}$ e o $VO_{1,30}$ [13].

O interesse no trióxido de vanádio (V_2O_3), que a temperatura ambiente exibe uma estrutura com simetria romboédrica, concentra-se principalmente na transição de fase que ocorre abaixo de 150 K, resultando numa contração do volume e em uma alteração na estrutura cristalina que assume uma estrutura monoclinica [14].

O dióxido de vanádio (VO_2) pode assumir cinco diferentes fases ou polimorfos. Essas diferentes fases cristalinas são obtidas pela mudança na maneira de obtenção deste óxido, que pode ser pelo tratamento térmico do V_2O_5 , desidratação de um óxido hidratado de vanádio, como exemplo o $VO_2 \cdot 1,6H_2O$, ou até mesmo pela mudança de fase do VO_2 obtida sob condições particulares de pressão [15, 16]. Com esta transição cristalográfica, ocorre também uma drástica mudança na condutividade elétrica e óptica. Por este motivo este óxido está sendo utilizado em diversos equipamentos, entre estes, podemos citar como exemplos, janelas inteligentes para regulagem térmica da temperatura, espelhos com índice de reflexão variável e memórias ópticas [17, 18, 19].

O pentóxido de vanádio (V_2O_5) é o mais estável dos óxidos de vanádio e tem sido estudado principalmente devido a seu desempenho eletroquímico [20]. Este material apresenta condução iônica e eletrônica, que o torna um potencial material para baterias secundárias de íons de lítio de alta densidade de energia, devido a sua alta performance na inserção de íons lítio. Outra característica deste material é que as reações de redução e oxidação eletroquímicas podem levar a coloração/descoloração (eletrocromismo) do material devido à intercalação de pequenos íons em sítios do material [21]. Trabalhos recentes na literatura demonstraram que, o pentóxido de vanádio também se cristaliza em estruturas semelhantes à nanotubos de carbono, porém os nanotubos de vanádio são acessíveis a um custo reduzido e podem ser preparados em condições químicas brandas. Outras nanoestruturas derivadas do óxido de vanádio também estão sendo publicadas, como exemplo, nanofitas de pentóxido de vanádio estão sendo usadas para inserção eficiente de lítio. Nanobastões de pentóxido de vanádio foram gerados dentro de moldes de policarbono com a ajuda de um campo elétrico e outra aplicação interessante de nanoestruturas

derivadas de pentóxido de vanádio feita a partir de folhas com nanofibras enroladas de pentóxido de vanádio, indicou um comportamento de músculos artificial (atuadores) que se contraem reversivelmente quando é aplicado um sinal elétrico [22, 23, 24, 25].

Assim como outros óxidos de metais de transição, o pentóxido de vanádio tem como características o fato de exibir múltiplos estados de oxidação e sua estrutura ser sensível ao estado redox e ao pH em que se encontra [26]. Vários materiais compósitos, nanoestruturas de óxido de vanádio e filmes feitos com gel de pentóxido de vanádio têm surgido devido as suas interessantes propriedades físicas, tais como sua multivalência, amplo *band gap* óptico, boa estabilidade química e térmica, excelente propriedade termoelétrica, etc. O pentóxido de vanádio tem atraído nos últimos anos, considerável interesse em varias áreas, como sensores, catalisadores, baterias, dispositivos eletrocromicos e isolantes de alta tensão [27, 28].

De uma maneira geral, o pentóxido de vanádio pode ser encontrado como sólido cristalino, sólido amorfo, suspensão coloidal (gel), como aerogel e em nanoestruturas feitas a partir das demais formas.

I.3.3 - Pentóxido de Vanádio Hidratado ($V_2O_5 \cdot nH_2O$)

O gel de pentóxido de vanádio é conhecido a mais de um século. Desde 1940 sua estrutura lamelar já era conhecida, quando foi utilizado como modelo para estudar o comportamento hidrodinâmico de partículas coloidais em forma de bastão [26, 29].

Géis de pentóxido de vanádio podem ser facilmente sintetizados a partir da hidrólise e condensação dos seus precursores moleculares, como exemplo soluções aquosas de vanadatos e estes géis permanecem estáveis por anos [30].

O gel de pentóxido de vanádio é um material *tixotrópico*, fenômeno que certos líquidos apresentam cuja viscosidade diminui quando são agitados, e *reopéxico*, propriedade apresentada por substâncias em que o coeficiente de viscosidade cresce com a tensão de cisalhamento [31, 32]. Suspensões aquosas de pentóxido de vanádio são constituídas de partículas coloidais, que se comportam como se fossem sistemas monofásicos, devido às fortes interações na interface óxido/água. A matriz do gel de pentóxido de vanádio é constituída por um emaranhado de moléculas com dimensões que permitem descrevê-las como fitas alongadas, formando essencialmente uma estrutura bidimensional. Através de imagens de microscopia eletrônica foi demonstrado que essas fibras têm aproximadamente 1 nm de espessura, cerca de 25 nm de largura e até alguns micrômetros de comprimento [26].

Suspensões aquosas de pentóxido de vanádio podem ser preparadas de diversas formas, obtendo essencialmente o mesmo material. Uma solução aquosa amarelada, que num prazo de sete dias se torna vermelha escura, à medida que o monômero do material polimeriza-se, dando ao material a condição de gel.

I.3.4 - Métodos de Preparação do Gel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$

A primeira via sintética do pentóxido de vanádio foi descrita por Ditte em 1885 [33], que aqueceu vanadato de amônio e reagiu o material obtido com ácido nítrico a quente. Em seguida, despejou o material em água, formando uma solução avermelhada. Também foi publicada no começo do século a obtenção de suspensões coloidais de V_2O_5 via termo-hidrólise de soluções aquosa de vanádio oxitricloro ($VOCl_3$), e hidrólise e condensação de alcóxido de vanádio, $VO(OR)_3$ [34, 35].

O gel de pentóxido de vanádio pode ser preparado por diversas formas e os mecanismos desses procedimentos são diferentes levando essencialmente ao mesmo resultado. Em todos os casos, a reação inicia-se através da hidrólise do precursor a fim de obter grupos V-OH reativos, que leva a condensação das unidades e conduz a formação de ligações metal-oxigênio-metal (V-O-V) [36].

Dentre as diversas formas de se obter os géis de pentóxido de vanádio são consideradas as mais confiáveis aquelas que são baseadas na hidrólise e condensação dos precursores moleculares, síntese conhecida como processo sol-gel. O termo sol é geralmente empregado para definir uma suspensão estável de partículas coloidais (dimensões entre 1 a 100 nm) em um fluido, enquanto o termo gel é o resultado estrutural rígido dessas partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. A mais comum entre elas é a preparação pela acidificação de soluções aquosas de sais de vanádio, como exemplo o metavanadato de sódio ($NaVO_3$) e/ou metavanadato de amônio (NH_4VO_3), que é convertido a ácido vanádico (H_3VO_4) através de uma resina de troca iônica na forma ácida. Este ácido de coloração amarelo-clara polimeriza em concentrações acima de $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, gerando uma solução vermelho-escura e mais viscosa com o tempo, que é o gel de pentóxido de vanádio [36, 37].

No início do processo de acidificação a resina está sendo condicionada. Depois há um aumento de troca e por fim uma nova perda de eficiência [38]. A eficiência das resinas de troca iônica pode alterar o processo de gelificação devido a alteração no pH da solução de ácido vanádico obtido ao longo do processo. No início, são gerados poucos sítios de V^{4+} que agem

como iniciadores da polimerização. Como consequência poucas lamelas se formam a partir desse material. Um número excessivo desse iniciador não permite a formação de cadeias muito longas. Já no fim do processo, ocorre o contrário, formando cadeias poliméricas mais longas e com isso, ocorre o aumento da viscosidade do gel de pentóxido de vanádio [39].

O mecanismo de formação destes géis é bastante complexo e foi elucidada por Livage e colaboradores [36, 37]. Inicialmente, uma solução amarela-clara de ácido vanádico (H_3VO_4) dá origem a uma espécie intermediária, instável, neutra e tetra-coordenada $[\text{VO}(\text{OH})_3]^0$, que passa por uma expansão na esfera de coordenação via adição nucleofílica de duas moléculas de água, uma molécula ao longo do eixo z, oposta a ligação $\text{V}=\text{O}$, e outra no plano equatorial, o que aumenta o número de coordenação de quatro para seis, levando assim ao monômero precursor, Equação 1:



O segundo estágio do processo é a condensação espontânea dos monômeros, levando a formação da ligação V-O-V (Figura 1). Este estágio ocorre rapidamente em pH próximo de 2 [36, 37].

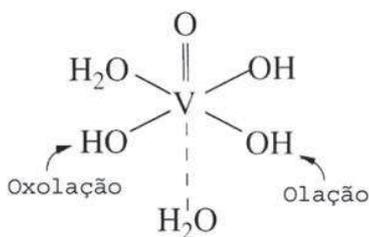


Figura 1: Monômero precursor do gel $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde estão indicados os eixos onde ocorrem as reações de olação e oxolação para a hidrólise e condensação. Adaptado da referência 26.

As ligações vanádio-oxigênio não são equivalentes ao longo dos eixos x e y, e por isso a condensação irá ocorrer mais rapidamente através da reação chamada olação, que ocorre ao longo da direção $\text{H}_2\text{O}-\text{V}-\text{OH}$, na qual há um grupo nucleofílico ($-\text{OH}$) e uma molécula de H_2O que é muito lábil, devido ao fato do V^{+5} ser um cátion d^0 (Equação 2). Isso faz com que a reação de olação seja mais rápida que a reação que ocorre em paralelo, chamada oxolação, e por este motivo formam-se cadeias de polímeros em vez de placas do material [26].



A reação de oxolação que ocorre mais lentamente envolve os dois outros grupos OH equatoriais (Equação 3). Essa reação vai ligar duas dessas cadeias poliméricas para formar lamelas.



O processo de gelificação ocorre a partir dessa nucleação e o crescimento das lamelas é autocatalisada. A suspensão adquire progressivamente a condição de gel com coloração vermelho-escuro, e após aproximadamente sete dias o processo de polimerização já terá atingido a maior parte dos monômeros de ácido vanádico, entretanto o processo não terá estabilizado. É conhecido da literatura que este processo continua por pelo menos um ano, progressivamente, aumentando as cadeias e tornando o gel mais viscoso [31]. O mecanismo de formação das lamelas do $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ esta ilustrada na Figura 2.

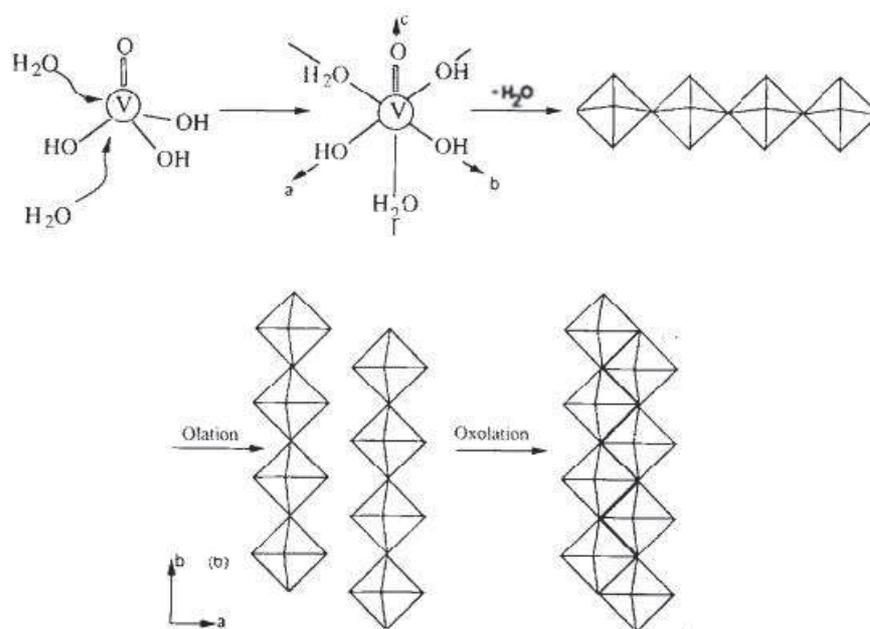


Figura 2: Formação do gel $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a partir da solução aquosa do ácido H_3VO_4 . Adaptado da referência 31.

I.3.5 - Xerogel de Pentóxido de Vanádio

Dois modelos estruturais foram propostos para os xerogéis de pentóxido de vanádio. Xerogel (*xeros* = seco) é o material proveniente da evaporação ou secagem do solvente do gel em temperatura ambiente. O primeiro modelo foi proposto por Livage e colaboradores [36, 37].

Eles admitiam que o xerogel seria composto por um empilhamento de lamelas simples e onduladas de VO_5 , com espaçamento basal de $2,9 \text{ \AA}$ e distância interlamelar de $11,5 \text{ \AA}$ entre as camadas [37, 40], estrutura idêntica ao do V_2O_5 cristalino (Figura 3).

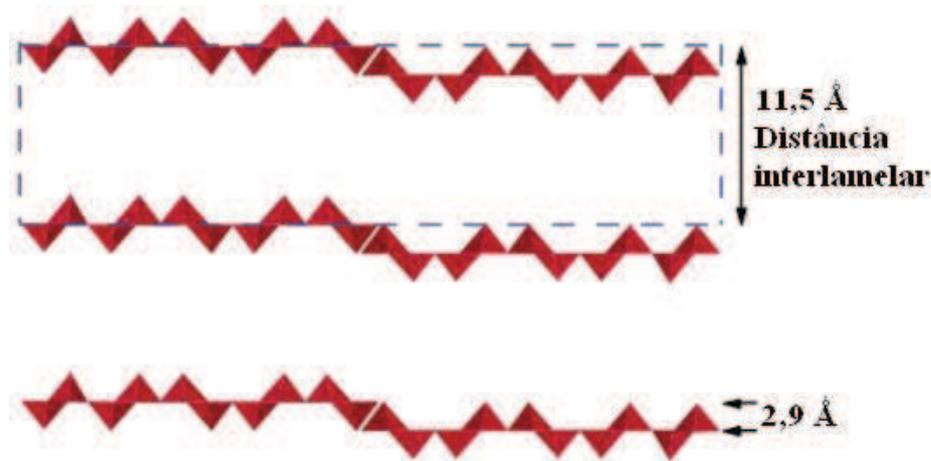


Figura 3: Representação esquemática da matriz de xerogel de V_2O_5 de acordo com o modelo proposto por Livage. Adaptado da referência 40.

O segundo modelo, que é o mais aceito pela maioria dos grupos que trabalha com $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, foi proposto por Oka e seus colaboradores [40], que fizeram uma análise mais detalhada da estrutura cristalina por difração de Raios X pelo método de Patterson bidimensional. O modelo Patterson é similar ao utilizado em difração de Raios-X de monocristais, e permitiu a Oka concluir que as camadas consistem, na verdade, de lamelas duplas, as quais têm como unidades básicas pirâmides quadradas de VO_5 unidas face a face pelos oxigênios axiais com uma distância de $2,9 \text{ \AA}$ entre elas e que apontam para as regiões interlamelares com distância de $11,5 \text{ \AA}$, onde moléculas de água estão intercaladas, como mostra a Figura 4 [40, 41].

Ambos os modelos indicam a mesma distância basal ($\sim 2,9 \text{ \AA}$), e ambos são adotados na literatura, contudo nenhum dos dois modelos consegue explicar completamente os padrões de difração de Raios-X e nem fornecem uma descrição da estrutura atômica em termos de parâmetros como célula unitária e coordenada atômicas. Resultados de absorção de Raios X e cálculos pela transformada diferencial de Fourier (DFT – Discrete Fourier Transform) apoiam o modelo de Oka, e atualmente, o próprio Livage utiliza o modelo de camadas duplas em suas publicações sobre o assunto [40].

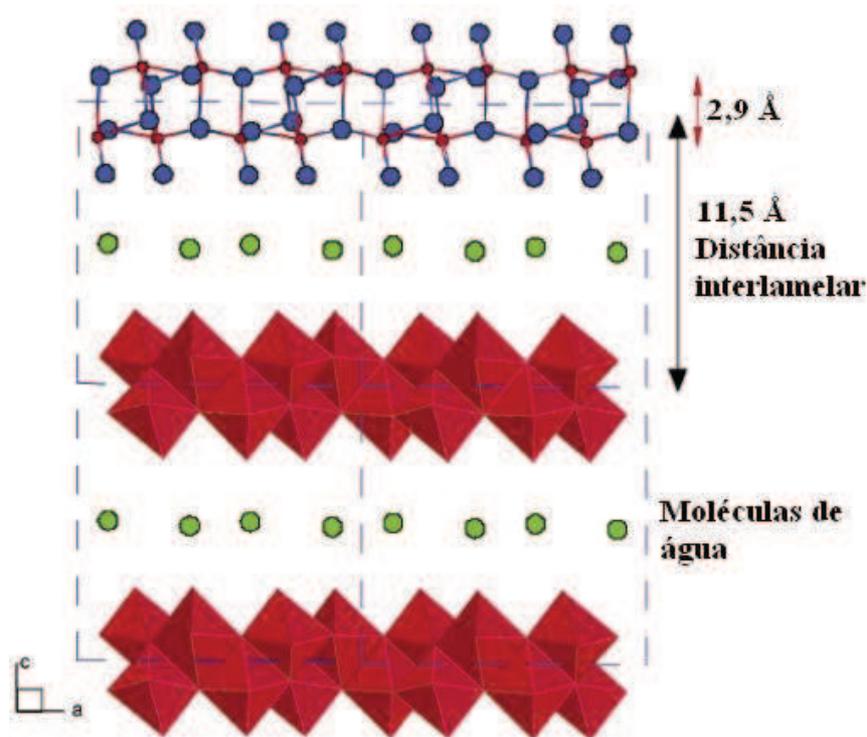


Figura 4: Esquema que ilustra a estrutura das lamelas duplas do gel de pentóxido de vanádio, segundo o modelo de Oka. Adaptado da referência 40.

I.3.6 – Materiais compósitos

Genericamente, considera-se compósito todo material multifásico, artificialmente construído. Um compósito consiste na combinação física de dois ou mais materiais com características individuais distintas. De maneira geral, pode-se considerar um compósito como sendo um material multifásico, que exibe uma proporção significativa das propriedades das fases que o constituem de tal forma que é obtida uma melhor combinação de propriedades. As propriedades dos compósitos são muitas vezes uma combinação sinérgica ou totalmente nova em relação a seus componentes individuais, ou seja, esses materiais que, de acordo com a ação combinada, apresentam propriedades únicas que seriam impossíveis de serem obtidas a partir de seus componentes individuais. Uma das fases do compósito é chamada de matriz, que é a fase contínua e envolve a outra, que é chamada frequentemente de fase dispersa. Quando uma das fases apresenta-se em escala nanométrica, este passa a ser denominado nanocompósito [42].

As propriedades dos compósitos são controladas pelas propriedades de seus materiais constituintes, teores, distribuições e geometrias. Além disto, as propriedades finais dos compósitos dependem, fundamentalmente, da forma como os componentes individuais interagem entre si, ou seja, dependem da interface entre as fases dispersa e contínua [43].

A grande vantagem dos materiais compósitos é que eles são capazes de aliar as melhores qualidades de seus constituintes. Os compósitos podem ser classificados de acordo com a composição química dos constituintes e com a geometria ou a forma das fases presentes. Os materiais compósitos têm sido convencionalmente classificados de acordo com a sua natureza química e física: cerâmicos, metálicos e poliméricos. Os materiais cerâmicos são inorgânicos e têm como características principais a elevada resistência ao calor e sua extrema fragilidade. Os materiais metálicos apresentam como características gerais a ductilidade e excelente condutividade elétrica e térmica. Os materiais poliméricos, por sua vez destacam-se pela sua baixa densidade, fácil conformação e elevada resistividade elétrica.

I.3.7 - Argilas

A utilização da argila remonta ao princípio da civilização, colaborando para satisfazer as necessidades de habitação, alimentação, vestuário e estética. Argilas fazem parte de quase todos os solos e também podem ser encontradas no estado puro em depósitos minerais [44, 45].

Argilas são comumente definidas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina que, quando umedecidas com água, apresentam plasticidade. As argilas pertencem à classe de minerais chamados de argilominerais, que se originam das rochas, ou de sedimentos rochosos, como resultado do intemperismo [46]. Os argilominerais são constituídos por partículas muito pequenas de silicatos de alumínio hidratado, podendo conter outros elementos como ferro, sódio, potássio, lítio, etc. Devido à estrutura peculiar das argilas, estas são chamadas mais precisamente de filossilicatos hidratados, uma vez que sua estrutura é formada pelo empilhamento de folhas cristalinas, com estruturas octaédricas, que são compostas por cátions de metais ligados a ânions O^{2-} e OH^- , ou tetraédricas, formadas por tetraédros de Si-O com cantos compartilhados, como mostra a Figura 5. O empilhamento dessas folhas tetraédricas com octaédricas forma as camadas. O empilhamento dessas camadas por sua vez, dá origem ao que hoje denominamos de lamelas [47].

A classificação das argilas é feita em função das suas propriedades estruturais, tais como distância interlamelar, grau de substituição na camada octaédrica, expansibilidade pela introdução de moléculas polares entre as camadas e o tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos, que definem as espécies de um mesmo grupo mineralógico. Nesse grupo têm-se os seguintes subgrupos: A) Caulinitas; B) Esmectitas; C) Vermiculitas; D) Micas Hidratadas; E) Cloritas; F) Argilas de cadeias mistas ou interestratificadas; G) Outros minerais de camadas 2:1. De acordo com o arranjo das lamelas da argila, estas são divididas em dois grandes grupos: os

tipos bilamelares (1:1), na qual apenas uma folha octaédrica está ligada a uma folha tetraédrica, e os trilamelares (2:1), na qual uma folha octaédrica está entre duas folhas tetraédricas, onde se encontram as argilas do grupo das esmectitas [47, 48]. A representação esquemática em perspectiva da estrutura da esmectita, esta representada na Figura 5.

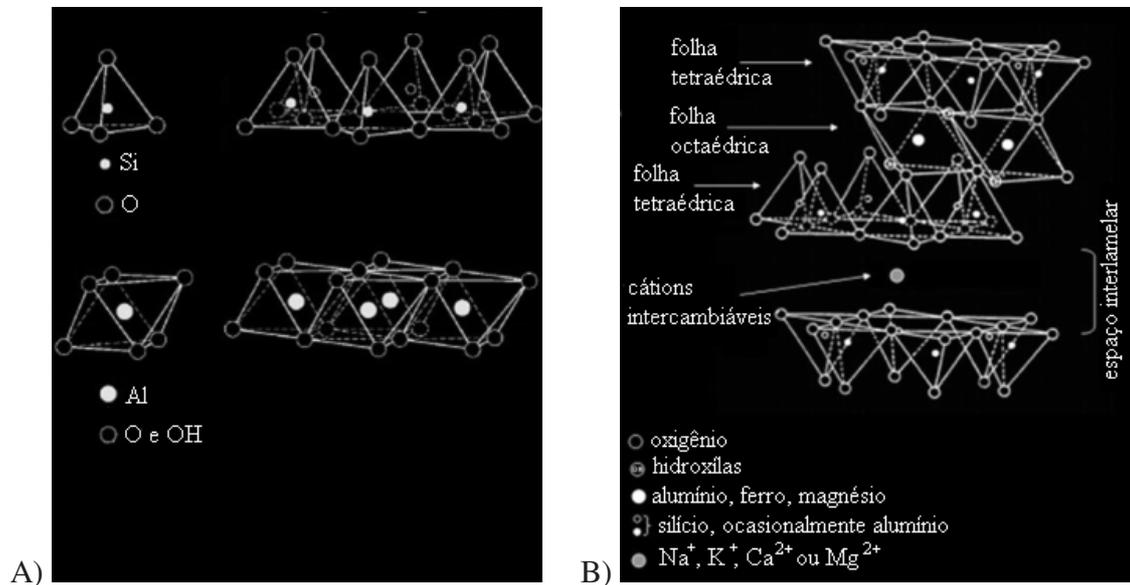


Figura 5: Diagramas esquemáticos: (A) diagrama de uma folha tetraédrica de silício e de uma folha octaédrica de alumínio, (B) diagrama geral de argila do tipo esmectita. Adaptado da referência [49].

Um argilomineral natural possui distância interplanar basal $d(001)$ e a espessura determinada para o espaçamento interlamelar da ordem de 9 a 15 Å [45]. As interações entre as lamelas dos argilominerais cristalinos ocorrem por forças coulômbicas e de Van der Waals [46].

Um ponto importante para o estudo de argilominerais é que as forças de Van der Waals variam com a distância que separam as lamelas que interagem entre si. Isso significa que as forças aumentam muito com a diminuição da distância de separação entre as lamelas e vice-versa. Assim, os sítios, cujos átomos estão ligados por forças de Van der Waals num cristal, tendem a se orientar em folhas paralelas de modo a se obter o maior número possível de átomos que estejam mais próximos entre si, levando ao máximo a força atrativa e a energia de ligação para formar o cristal. Além disso, os cátions estão organizados de forma a manter as folhas empilhadas [46].

Muitas e diversificadas são as aplicações industriais das argilas, entre elas destacam-se o fato destas apresentarem composição química diferente devido aos cátions trocáveis entre suas lamelas, o que pode ajudar na aplicação em indústrias de inseticida, uma vez que moléculas que provocam odores desagradáveis podem ser aprisionadas em sítios específicos.

Pela capacidade das argilas realizarem troca iônica, estas também podem ser utilizadas na eliminação de resíduos radioativos. Possuem baixa granulometria, dispensando a moagem, desta forma elas podem ser utilizadas na indústria de borrachas como cargas inorgânicas, reforçadores ou ainda, como pigmentos inertes que proporcionam à borracha características superiores. Devido às características plásticas das argilas, estas podem ser facilmente moldadas, e na forma de suspensões estáveis podem ser aplicadas nas indústrias de tintas como aditivos anti-sedimentantes [46, 50].

I.3.8 - Argilas Esmectitas

Neste trabalho as argilas utilizadas pertencem ao grupo das argilas esmectitas, compostas essencialmente por minerais do grupo das montmorilonitas, cuja fórmula geral é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$. Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 μm a tamanhos bastante pequenos como 0,1 μm em diâmetro, com tamanho médio de aproximadamente 0,5 μm em formato de placas ou lâminas [51].

As argilas esmectitas pertencem ao grupo dos filossilicatos do tipo 2:1, com espaços interlamelares onde se alojam moléculas de água com os respectivos cátions hidratados. As camadas apresentam continuidade nas direções dos eixos x e y e geralmente possuem orientação aproximadamente paralela nos planos (001) dos cristais, o que confere a estrutura laminada [51].

Com relação à microestrutura, cada partícula lamelar pode ser vista como uma estrutura de 100 a 200 nm de comprimento por 1 nm de largura, sendo assim considerada um material nanoparticulado. Na natureza esta estrutura está agregada em uma partícula primária formada por 5 a 10 lamelas que se mantêm unidas por cátions interlamelares. Estas partículas primárias formam grandes agregados estratificados visíveis de 0,1 a 10 μm [51, 52] (Figura 6).

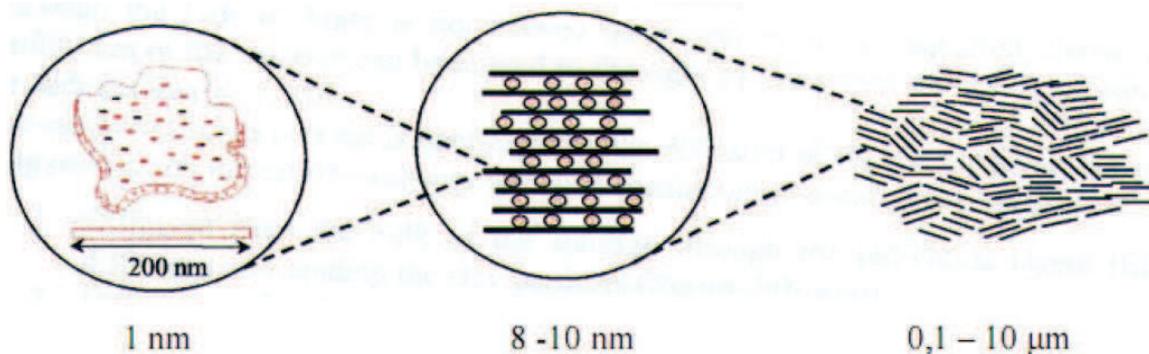


Figura 6: Microestrutura da Montmorilonita, adaptado da [52].

A natureza dos cátions presentes pode determinar o comportamento da argila, como por exemplo; se na estrutura estiverem presentes cátions Na^+ a argila pode se expandir e absorver água, enquanto que, se o cátion for Ca^{+2} , a quantidade de água que penetra entre as lamelas é limitada de modo que estas não se expandem e continuam unidas umas as outras por interações eletrostáticas. Propriedades importantes como plasticidade, resistência mecânica e tixotropia, entre outras, podem ser modificadas quando em presença de água. Devido às suas pequenas dimensões e à existência de carga elétrica em suas partículas, as argilas entram facilmente em suspensão quando em contato com água, formando uma dispersão coloidal [50, 52].

As esmectitas possuem como características principais o alto poder de entumescimento, ou seja, até 20 vezes do seu volume inicial, atingindo espaços interlamelares de até 100 Å, também possuem uma alta área superficial (até $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100g [50].

A utilização das argilas como matriz hospedeira para a preparação dos materiais mistos deste trabalho deve-se principalmente ao fato de que ela possui estrutura lamelar, o que facilita a incorporação de outros materiais, e pela sua capacidade de troca iônica, que pode ser definida como uma reação química reversível onde um íon de uma solução é trocado por uma carga similar do íon ligado a uma partícula sólida. No caso das esmectitas isto ocorre com mais intensidade devido ao tamanho típico de suas partículas que, quando colocadas em contato com um líquido, se comportam como colóides, podendo atrair moléculas ou íons do meio [46]. Além disso, este tipo de argila é comercializada e encontrada em abundância na natureza, sendo assim, de fácil obtenção e de baixo custo.

I.3.9 - Técnicas de Caracterização e Determinação de Composição

I.3.9.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise por Espectroscopia de Energia Dispersa (MEV/EDS)

O desenvolvimento da microscopia eletrônica de varredura teve como principal desafio conseguir ultrapassar a barreira de resolução imposta pela luz visível. O primeiro protótipo de microscópio eletrônico foi construído por Ernst Ruska e Max Knoll, em 1931. Entretanto, só em 1942 o primeiro microscópio eletrônico, foi desenvolvido por Zworykin e colaboradores, quando imagens com contraste topográfico foram geradas a partir da detecção de elétrons secundários [53, 54].

Os microscópios eletrônicos possuem a função básica de observar os aspectos morfológicos dos minerais e materiais, com grande aumento e boa resolução espacial utilizando um feixe de elétrons como iluminação. A Microscopia eletrônica de varredura é a técnica de caracterização microestrutural mais versátil hoje disponível. A interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou micro volume a ser analisado gera uma espécie de sinais capaz de produzir imagens de alta ampliação (300.000x), com relativa facilidade de interpretação, que podem ser utilizados para caracterizar propriedades da amostra, tais como composição, superfície topográfica, cristalografia, etc. A elevada profundidade de foco (imagens com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar as análises microestruturais com as microanálises químicas são fatores que, em muito, contribuem para o amplo uso desta técnica [55].

A espectroscopia de energia dispersa de raios X (EDS - *energy dispersive x ray*), é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um material, os elétrons mais internos dos átomos e são excitados, mudando de níveis energéticos ao retornarem para a sua posição inicial liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de UV-Vis. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes qual material está sendo observado [56]. A técnica apresenta alta resolução espacial, permitindo a determinação (qualitativa, semi-quantitativa e quantitativa) da composição química elementar de partículas com diâmetro da ordem de poucos micrômetros (pontos de até 2 μm de diâmetro), permitindo uma análise quase pontual. O material pode ser visualizado durante a análise, propiciando assim a correlação entre a composição química e a morfologia da amostra [54].

I.3.9.2 - Análise Térmica Simultânea (TGA/DTA)

O estudo e utilização das análises termoanalíticas se destacaram no início do século XX. Os trabalhos iniciais foram resultados do esforço isolados de alguns grupos de pesquisadores que empregavam a instrumentação rudimentar idealizada e construída em seus próprios laboratórios. Esta técnica foi utilizada pela primeira vez por P. Tuschot, em 1907, no levantamento das curvas de decomposição térmica de piritas [57].

Segundo o Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTAC), o termo “análises térmicas” abrange um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação é monitorada em função do tempo ou da temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada.

Dentre as técnicas termoanalíticas mais utilizadas destacam-se a Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Mecânica Térmica (TMA) e Análise Mecânica Dinâmica (DMA). Estas técnicas permitem obter informações com respeito à variação de massa, estabilidade térmica, água livre e água ligada, pureza, ponto de fusão, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, diagramas de fase, cinética da reação, estudos de catalisadores, transições vítreas, etc.

Análise termogravimétrica (TG) é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma variação de temperatura controlada. O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é, basicamente, constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás [56].

A análise térmica diferencial (DTA) é a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida enquanto estes são submetidos a uma variação controlada de temperatura. O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e, qualitativamente, caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, entre outros [57, 58].

I.3.9.3 - Difração de Raios X (DRX)

Esta técnica utiliza o espalhamento coerente da radiação X, por estruturas organizadas (cristais), permitindo realizar estudos morfológico em materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração (percentual) cristalina [59].

Os raios X são suficientemente energéticos para penetrarem nos sólidos, logo são apropriados para investigarem sua estrutura interna. Uma fonte convencional desta radiação consiste de um alvo metálico bombardeado por um feixe de elétrons de alta energia. Ao incidir sobre o alvo, estes elétrons provocam a emissão de fótons de radiação X, com características (intensidade e comprimento de onda) dependentes do alvo que está sendo bombardeado. Neste

processo, cada elétron que colide com um átomo do alvo é desacelerado e um fóton de energia na região dos raios X é produzido [59].

A linha K_{α} do cobre de energia 8,04 eV e comprimento de onda de 1,5418 Å é constantemente usada para produção de raios X. Tal fenômeno ocorre pela criação de um “buraco” na camada K que, ao ser preenchido por um elétron da camada L, emitem um quantum de raios-X. A radiação K_{β} é emitida quando este buraco é preenchido por um elétron da camada M.

O processo de difração de raios X consiste do espalhamento elástico dos fótons desta radiação pelos átomos do material analisado que estão dispostos numa rede cristalina [60]. Quando um feixe de raios X atinge a superfície de um sólido, num determinado ângulo θ , uma porção da radiação é espalhada pela camada de átomos da superfície. A porção não espalhada do feixe penetra na segunda camada de átomos, onde outra fração é espalhada, e o restante passa para a terceira camada [60], como representado na Figura 7(A).

A maioria dos sólidos cristalinos possuem uma “impressão digital”, chamada de difratograma, que relaciona seus planos de difração (n) com seus respectivos espaçamentos interplanares (d_{hkl}), bem como densidade eletrônica ao longo do campo cristalino, características que são específicas e únicas [61].

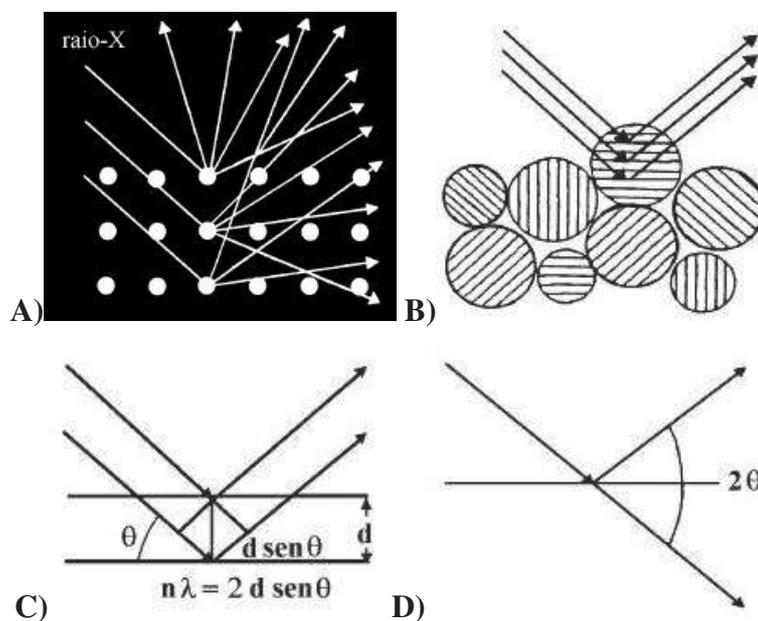


Figura 7: Fenômenos envolvidos na difração de raios X: A) Espalhamento pelos átomos de um cristal; B) espalhamento por cristalinidade (método do pó); C) condições para que ocorra interferência construtiva entre os feixes espalhados e D) representação do ângulo 2θ . Adaptado da ref. 60.

As condições para que ocorra interferência construtiva dos feixes espalhados pelos planos do cristal é dada pela Lei de Bragg (Figura 7(C)):

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad \text{Equação 4}$$

onde λ é o comprimento de onda, d é a distância entre dois planos, θ é o ângulo entre o raio X incidente e o plano da rede e n é um número inteiro ($n = 1, 2, 3, \dots$), chamado de ordem de reflexão.

I.3.9.4 – Voltametria Cíclica (VC)

A voltametria cíclica mostra-se particularmente eficiente quando se deseja conhecer a eletroatividade de compostos, investigar reações químicas acopladas e estudar a superfície de eletrodos. A técnica também fornece informações a respeito da reversibilidade de um sistema. A reversibilidade eletroquímica está associada à troca rápida de elétrons entre as espécies redoxes e o eletrodo [65].

Normalmente, utiliza-se uma célula convencional, compostas por um sistema de três eletrodos: um de trabalho (ET), um de referência (ER) e um auxiliar (EA), imersos em solução eletrolítica sem agitação, ou seja, em condição estacionária. O eletrodo mais importante, onde ocorre a reação de interesse, é o de trabalho, e pode ser composto de diferentes materiais, tais como carbono, ouro, prata, cobre, platina, níquel, paládio, etc. O eletrodo de trabalho pode atuar como um doador (para a redução) ou receptor (para a oxidação) de elétrons transferidos para ou de espécies em solução:



onde O é a espécie oxidada, R a espécie reduzida e n o número de elétrons.

Esta técnica consiste em aplicar ao eletrodo de trabalho um potencial que varia continuamente com o tempo até um determinado potencial limite, E_{final} . Em seguida a direção é invertida para o potencial inicial, E_{inicial} , levando à ocorrência de reações de oxidação e/ou de redução de espécies eletroativas na solução [65, 66]. A forma característica de um voltamograma cíclico está representada na Figura 8.

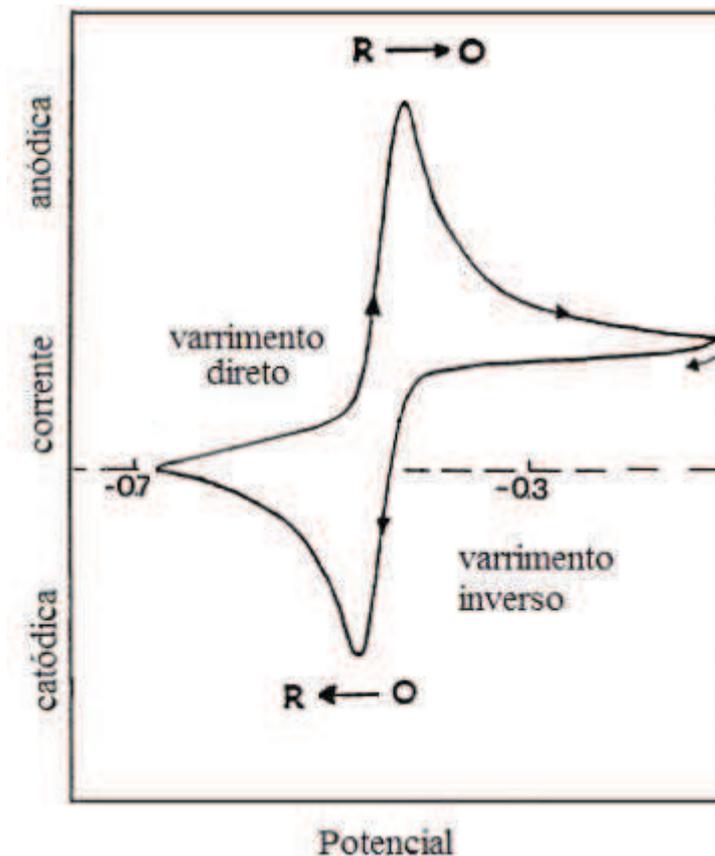


Figura 8: Voltamograma típico para um processo reversível $O + ne^- \rightleftharpoons R$. Adaptado da Referência [65].

I.3.9.5 - Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman, bem como a espectroscopia no Infravermelho, fornece informações importantes sobre os modos rotacionais de uma molécula. A regra de seleção, para a observação do sinal produzido, é distinta para as duas técnicas. Deste modo, alguns modos (rotacionais e vibracionais) podem ser apenas detectados por Raman (Raman ativo) e outros somente por infravermelho (infravermelho ativo). Por exemplo, os modos vibracionais da água não são detectados na espectroscopia Raman (Raman inativo) [62]. Já na espectroscopia no Infravermelho estes modos são ativos e dificultam as análises. Por esse motivo a espectroscopia Raman foi utilizada, uma vez que o pentóxido de vanádio apresenta moléculas de água em sua composição [63].

As vibrações e rotações em moléculas ou redes sólidas são excitadas tanto pela absorção de fótons, no caso da espectroscopia no infravermelho ou através do espalhamento de fótons, como na espectroscopia Raman. Este espalhamento é inelástico devido à perda de energia de fótons com a excitação de modos vibracionais na amostra [64].

Os fótons com frequência ν de uma radiação eletromagnética podem ser absorvidos por uma molécula, caso apresente energia $E_0 = h\nu$ correspondente à diferença entre o estado fundamental e um nível excitado da molécula. Após a absorção, a molécula volta para o estado fundamental e os fótons são reemitidos em todas as direções, sem ocorrer mudança de frequência. Este processo é um espalhamento elástico chamado de efeito Rayleigh. Entretanto, em muitos casos, o espalhamento ocorre com o deslocamento de frequência, originando uma colisão inelástica entre a molécula e o fóton através da perda de energia com a excitação de modos vibracionais na molécula, sendo este fenômeno chamado de Efeito Raman. O Efeito Raman foi predito teoricamente pela primeira vez por A. Smekal. No entanto, a observação e interpretação correta foi feita pela primeira vez pelo físico indiano Chandrasekhara V. Raman em 1917 [62, 64].

Capítulo II

Parte Experimental

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1 Materiais e Reagentes

Todos os solventes e reagentes comerciais utilizados neste trabalho são de grau analítico e foram utilizados na sua forma original. A água utilizada foi destilada e deionizada.

- ❖ Argila Argel (Buntech);
- ❖ Argila Volclay (Buntech);
- ❖ Metavanadato de sódio mono hidratado 98% (VETEC);
- ❖ Metavanadato de amônio P.A. (Biotec);
- ❖ Resina de troca iônica DOWEX 50 W-X4, *mesh* entre 20-50 (SIGMA-ALDRICH);
- ❖ Resina de troca iônica DOWEX 100 W-X4, *mesh* entre 50-100 (SIGMA-ALDRICH);
- ❖ Ácido clorídrico 37% (Quimex);
- ❖ Perclorato de Lítio 95 % (VETEC);
- ❖ Acetonitrila 99,9 % (Fluka).

II.2 Síntese

II.2.1 - Síntese do gel de Pentóxido de Vanádio Hidratado ($V_2O_5 \cdot nH_2O$)

Na preparação do gel $V_2O_5 \cdot nH_2O$, realizado de acordo com o descrito na literatura [35]. Duas soluções ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) do sal de vanádio, metavanadato de sódio ($NaVO_3$) (solução incolor), e o metavanadato de amônio (NH_4VO_3) (solução amarela), foram percoladas em colunas com resinas de troca iônica na forma ácida, resina DOWEX 50 W-X4 e 100 W-X4, catiônicas forte. As resinas foram condicionadas na forma ácida passando-se uma solução de ácido clorídrico ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). O excesso de ácido foi eliminado lavando-se a coluna com água deionizada.

As soluções de ácidos vanádicos (alaranjadas), quando recém preparadas, polimerizam-se por um processo auto-catalítico gerando suspensões (vermelho escura) do gel $V_2O_5 \cdot nH_2O$, após uma semana de repouso à temperatura ambiente. Os géis formados a partir do precursor $NaVO_3$ percolados em coluna contendo a resina DOWEX 50 W-X4 e em DOWEX 100 W-X4 foram

nomeados como *Vanádio Sódio 50* (VS50) e *Vanádio Sódio 100* (VS100), respectivamente, e os géis formados a partir do precursor NH_4VO_3 . foram nomeados de *Vanádio Amônio 50* (VA50) e *Vanádio Amônio 100* (VA100). Para a caracterização destes géis de pentóxido de vanádio, estes foram secos à temperatura ambiente sobre vidro relógio.

Trabalhos anteriores demonstraram que a quantidade de água na matriz de vanádio pode variar de acordo com a temperatura ambiente, umidade relativa e velocidade de evaporação do solvente no processo de formação do filme lamelar. Assim a melhor maneira de expressar a formulação das matrizes de pentóxido de vanádio hidratado é $\text{V}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$, onde n pode variar entre 1,5 a 3,0 moléculas de água.

II.2.2 - Preparação das suspensões das argilas

Na preparação das suspensões coloidais (0,5 %, m/v), foram utilizados dois tipos de argilas esmectitas (Argel e Volclay). Primeiramente as argilas foram trituradas em almofariz cerâmico e passadas por uma peneira com *mesh* de 60 μm . Estas foram dispersas em água deionizada e mantidas sob agitação por 24 horas para que ocorresse a total dispersão das partículas. No preparo dos materiais mistos, as suspensões foram deixadas em repouso por uma hora para que ocorresse a decantação das partículas maiores, trabalhando assim com frações com partículas menores. As frações com partículas menores foram usados posteriormente na preparação dos materiais mistos.

II.2.3 - Preparação dos Materiais Mistos

Para a preparação dos materiais mistos, foram utilizados 1000 mL das suspensões de argilas em repouso, às quais foram adicionadas 20 mL do gel VS50, lentamente e sob agitação constante, até a formação de um precipitado floculoso de coloração avermelhada. As misturas foram cuidadosamente decantadas e lavadas várias vezes com água deionizada para remover as partículas de argilas coloidais e excesso de ácido polivanádico. Este processo foi realizado até a obtenção de um sobrenadante limpo e incolor.

Os materiais mistos obtidos foram mantidos em suspensão aquosa por 24 horas, o suficiente para não exibirem qualquer evidência de decomposição. Os materiais mistos obtidos a partir das suspensões coloidais das argilas Argel e Volclay 0,5%, foram denominados AV05 e VV05, respectivamente.

II.3 - Técnicas e Equipamentos Utilizados

Os géis $V_2O_5.nH_2O$ e os materiais mistos foram caracterizados utilizando as seguintes técnicas:

II.3.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersa (MEV/EDS):

As imagens de microscopia eletrônica de varredura e a análise química quantitativa dos elementos (MEV/EDS) foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura de bancada da Hitach, modelo TM3000, equipado com um analisador de elementos (EDS), da marca Swift, modelo ED3000. As amostras foram secas sobre um suporte de alumínio do tipo stubes.

Também foram feitas microscopias eletrônicas de varredura e análises químicas quantitativa por EDS de todas as amostras, no Centro Nacional de Nanociência e Nanotecnologia Cesar Lattes (C2Nano), junto às instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS). Sendo as amostras suspensas em álcool isopropílico e gotejadas sobre uma superfície de silício para ser utilizado no MEV/EDS. As medidas foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura de baixo vácuo, da marca Jeol, modelo JSM 5900-LV, com filamento termo-iônico de Tungstênio (W) e voltagem de aceleração de 1 a 30 kV para elétrons secundários. O EDS (Noram Voyager) é equipado com detector de Si(Li) de 10 mm^2 , e tem resolução em energia de 126 eV. O álcool foi utilizado porque permite uma suspensão rápida e eficiente, seguindo da evaporação do solvente e desidratação da amostra. No MEV utilizaram-se fitas de carbono, com deposição de ouro.

II.3.2 – Análise Térmica Simultânea (TGA/DTA):

Análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Seiko, modelo 6300, de análise simultânea TGA/DTA, com rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$, na faixa de temperatura entre $25\text{-}1200\text{ }^\circ\text{C}$, atmosfera oxidante (ar comprimido) com fluxo de $150\text{ mL}/\text{min.}$. Em todos os casos utilizou-se, aproximadamente, 10 mg de amostra em cadinho de platina.

II.3.3 – Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro de Raios X da Bruker modelo D2 Phaser, que utiliza cátodo de cobre com emissão $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). O potencial na fonte foi de 30 kv e a corrente de 10 mA. Os resultados da difração de raios X foram obtidos na faixa compreendida entre 2° e 90° (2θ) num passo de $0,2^\circ$ por segundo.

De todas as amostras também foram obtidos difratogramas utilizando a linha de luz Síncrotron XDR1, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), com uma energia selecionada de 7,00021 keV e comprimento de onda na borda do ferro ($\lambda = 1.77115 \text{ \AA}$). O monocromador utilizado foi o de cristal de Si com cortes especiais para as faces Si (111) com picos em 16,4163 e FWHM 0,0038 graus e Si (333) com pico em 57,9353 e FWHM 0,0260 graus, num passo de $0,5^\circ$ a cada segundo.

II.3.4 – Voltametria cíclica (VC)

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em um potenciostato/galvanostato da BAS modelo EPSILON. A célula eletroquímica utilizada da BAS modelo Cell Stand C3, na configuração convencional de três eletrodos: Ag/AgNO₃ (saturado em acetonitrila) como referência; um fio de platina como eletrodo auxiliar e um disco de platina (com uma área de aproximadamente 28 mm^2) modificado com os materiais mistos como eletrodo de trabalho e como eletrólito suporte foi empregado uma solução de perclorato de lítio ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em acetonitrila. Os VCs foram feitos no sentido catódico, utilizando uma janela de potencial de 0,8 a -1,5 V. Os filmes de V₂O₅ e dos materiais mistos foram formados mediante evaporação do solvente de uma amostra de 2 \mu L da suspensão depositada sobre o eletrodo de platina a temperatura ambiente.

Também foram formados filmes mediante evaporação do solvente de uma amostra de 5 \mu L da suspensão do material depositada sobre um eletrodo de carbono impresso da marca Pine Research (Fig. 9), constituído por três eletrodos: eletrodo de Ag/AgCl como referência (linha fina cinza), eletrodo de carbono como eletrodo auxiliar (linha preta) e um retângulo de carbono (com área de $5 \times 4 \text{ mm}$) modificado com os materiais como eletrodo de trabalho. As dimensões do cartão do eletrodo impresso são $15 \times 61 \times 0,36 \text{ mm}$. O eletrólito suporte empregado foi uma solução de perclorato de lítio ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em acetonitrila. Neste estudo eletroquímico os VCs também foram feitos no sentido catódico utilizando uma janela de potencial de 0,6 a -0,6 V.

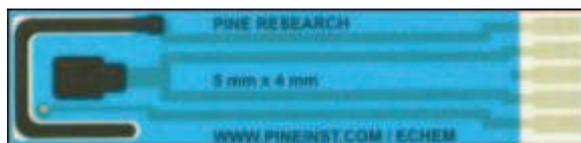


Figura 9: Eletrodo de carbono impresso da Pine Research.

II.3.5 - Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um Espectrofotômetro Renishaw, acoplado a um microscópio ótico com resolução espacial de 1 μm , usando laser de 514 nm com potência de 0,2 mW. Os espectros foram obtidos com 10 acumulações de 10 segundos cada.

Capítulo III

Pentóxido de Vanádio

CAPÍTULO III

PENTÓXIDO DE VANÁDIO

III. 1 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

III.1.1 – Preparação dos géis $V_2O_5.nH_2O$

Os géis $V_2O_5.nH_2O$ foram sintetizados via método sol-gel, que consiste na hidrólise e condensação dos precursores moleculares, procedimento experimental discutido no Capítulo II, sessão 2.1. Foi possível observar durante a realização deste trabalho que a síntese do gel $V_2O_5.nH_2O$ pelo processo sol-gel é relativamente simples e rápida, uma vez que obtêm-se o gel em até sete dias, a síntese pode ser realizada utilizando vidrarias simples a temperatura ambiente.

As polimerizações dos ácidos vanádicos foram acompanhadas e registradas durante sete dias (Fig. 10), a fim de verificar se alguns dos ácidos, formados por diferentes precursores e diferentes resinas, teriam algum comportamento cinético diferente relacionado ao tempo de polimerização. Foi observado que a polimerização do ácido vanádico, formado a partir do metavanadato de sódio, ocorre mais rapidamente. Em relação às resinas, os ácidos formados pela percolação na DOWEX 100W-X4, foram os que formaram em menor tempo ou mais rapidamente. Também foi observado que esta resina teve um maior tempo de condicionamento e uma perda de eficiência mais rápida no processo de troca iônica, o que pode ser explicado pela maior granulometria desta resina comparada com a resina DOWEX 50W-X4, que apresenta menor granulometria e, conseqüentemente, maior superfície de contato, aumentando assim sua eficiência na troca iônica.

Entretanto, para um melhor monitoramento da formação do gel $V_2O_5.nH_2O$, seria importante realizar medidas de espalhamento de luz, que proporcionaria acompanhar a distribuição de tamanho através de um histograma, resultado do crescimento das lamelas de V_2O_5 .

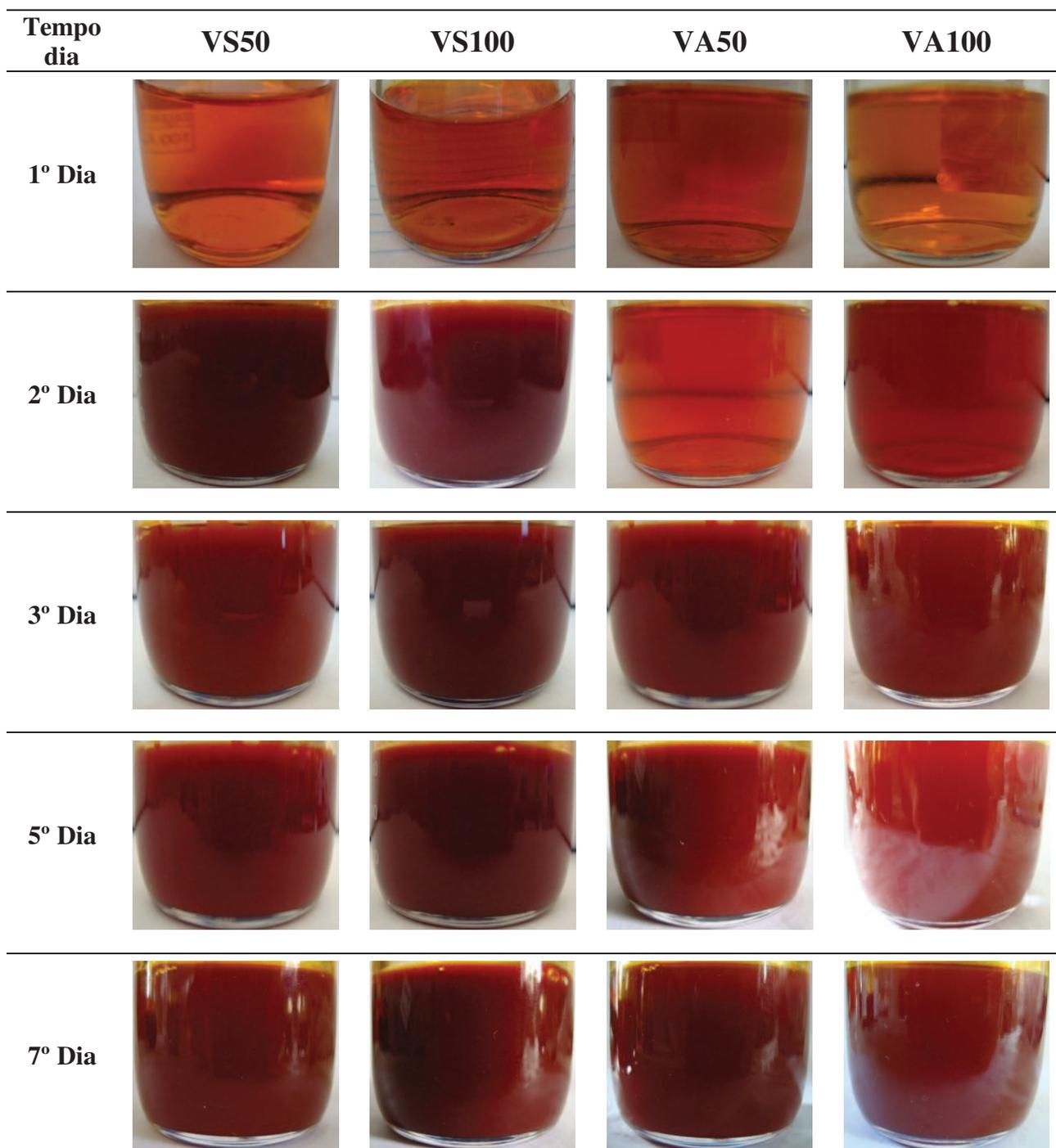


Figura 10: Polimerização dos ácidos vanádicos, formados a partir de diferentes precursores, com a formação do gel $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

III.1.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Elementar (MEV/EDS)

Para observar e compreender melhor as estruturas dos VXGs e estimar suas composições químicas foi obtida imagens de MEV e análises por EDS. Na Fig. 11 estão mostradas as imagens eletrônicas e os espectros de EDS da superfície e entre as lamelas do VXG-VS50. Os espectros de EDS foram obtidos em diferentes regiões e os valores médios dos espectros estão apresentados na Fig. 11 (C e D). Nas imagens de MEV para VXG-S50, é possível observar uma superfície rugosa e o empilhamento de varias lamelas de V_2O_5 , Fig. 11 (A e B). Características típicas deste tipo de material [67, 68]. As análises elemental quantitativa indicam a presença de 75,95 % de vanádio e 24,05 % de oxigênio sobre a superfície e 84,10% de vanádio e 15,90% de oxigênio entre as lamelas do xerogel (VXG).

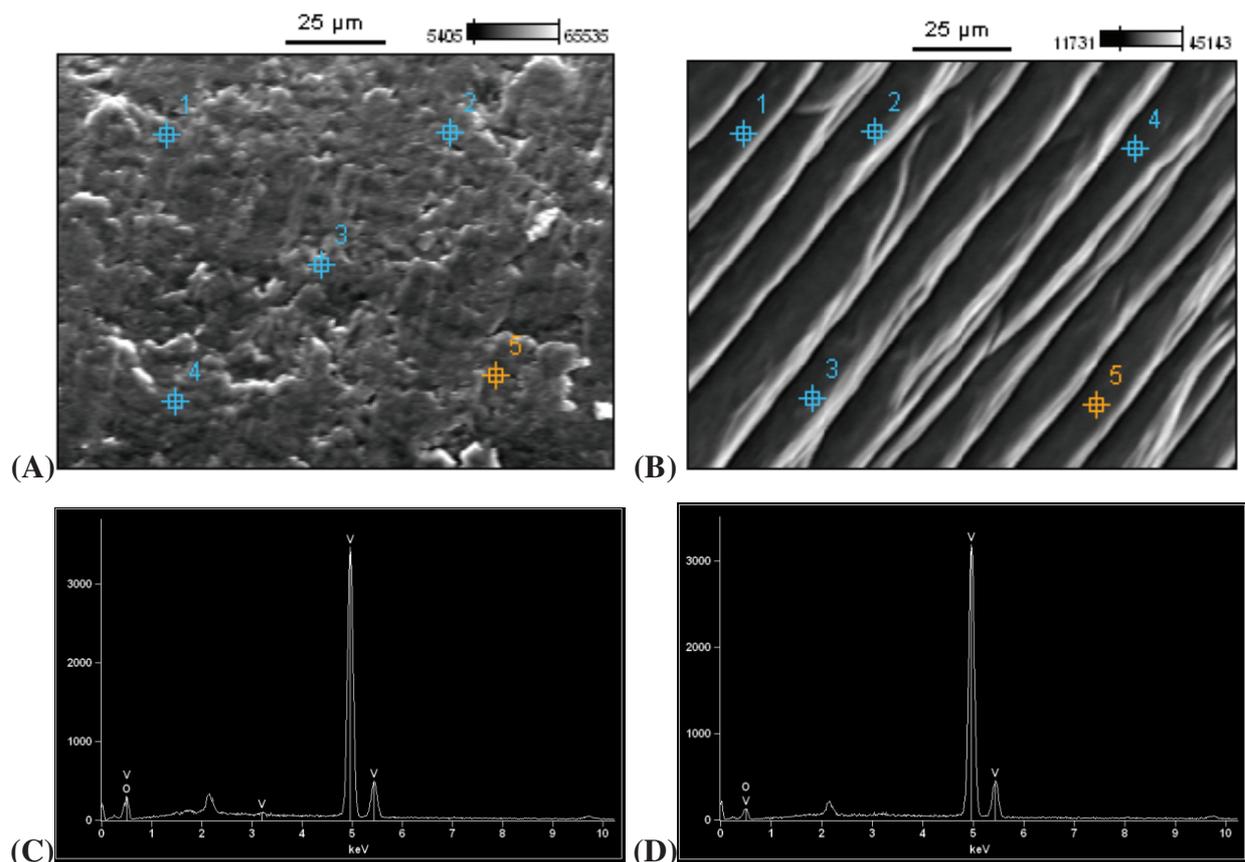


Figura 11: Imagens de MEV e análise por EDS do VXG-VS50: (A) da superfície (aumento de 2000x), (B) das lamelas (aumento de 2000x), e sua correspondente análise elemental: (C) superfície e (D) entre as lamelas.

Também foram feitas as imagens de MEV e análise química por EDS para uma determinada área dos VXGs (Fig. 12 e 13). Em todos os casos pode-se observar uma superfície rugosa com aglomerados fibrosos interconectados, formando uma superfície não homogênea, que são características deste material [67, 68]. Os resultados se mostram relativamente uniformes para as regiões selecionadas. Os resultados indicam a presença de vanádio, oxigênio, sódio e nitrogênio; sendo o sódio proveniente do precursor NaVO_3 e o nitrogênio proveniente do precursor NH_4VO_3 . Isto indica que não ocorreu em uma pequena fração dos precursores a efetiva troca iônica, possivelmente pela perda da eficiência das resinas utilizadas. Nos resultados de EDS (Tabela 1) é possível observar que nos VXGs formados pela percolação na resina DOWEX 100W-X4 foi a que apresentou uma maior porcentagem de elementos provenientes dos precursores. Fato que pode ser explicado pela maior granulometria desta resina comparada com a resina DOWEX 50W-X4, que tem menor granulometria e assim maior superfície de contato melhorando sua eficiência na troca iônica.

Tabela 1: Dados experimentais das análises elementares dos VXGs.

VXG	%V	%O	%Na	%N
S50	67,5	32,2	0,3	-
S100	58,3	41,2	0,5	-
A50	57,3	42,5	-	0.2
A100	58,2	41,1	-	0,7

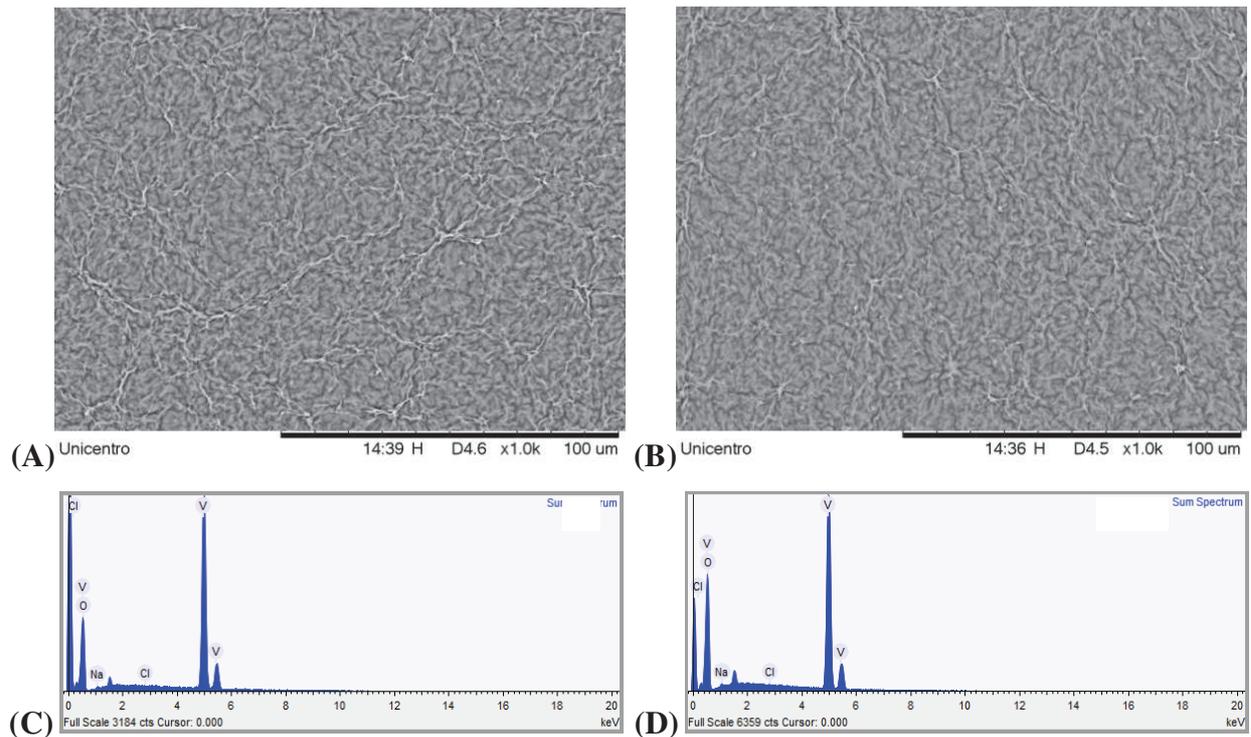


Figura 12: Imagens de MEV e análise por EDS dos VXGs: (A) VS50 (aumento 1000x), (B) VS100 (aumento 1000x), e sua respectiva análise elemental: (C) VS50 e (D) VS100.

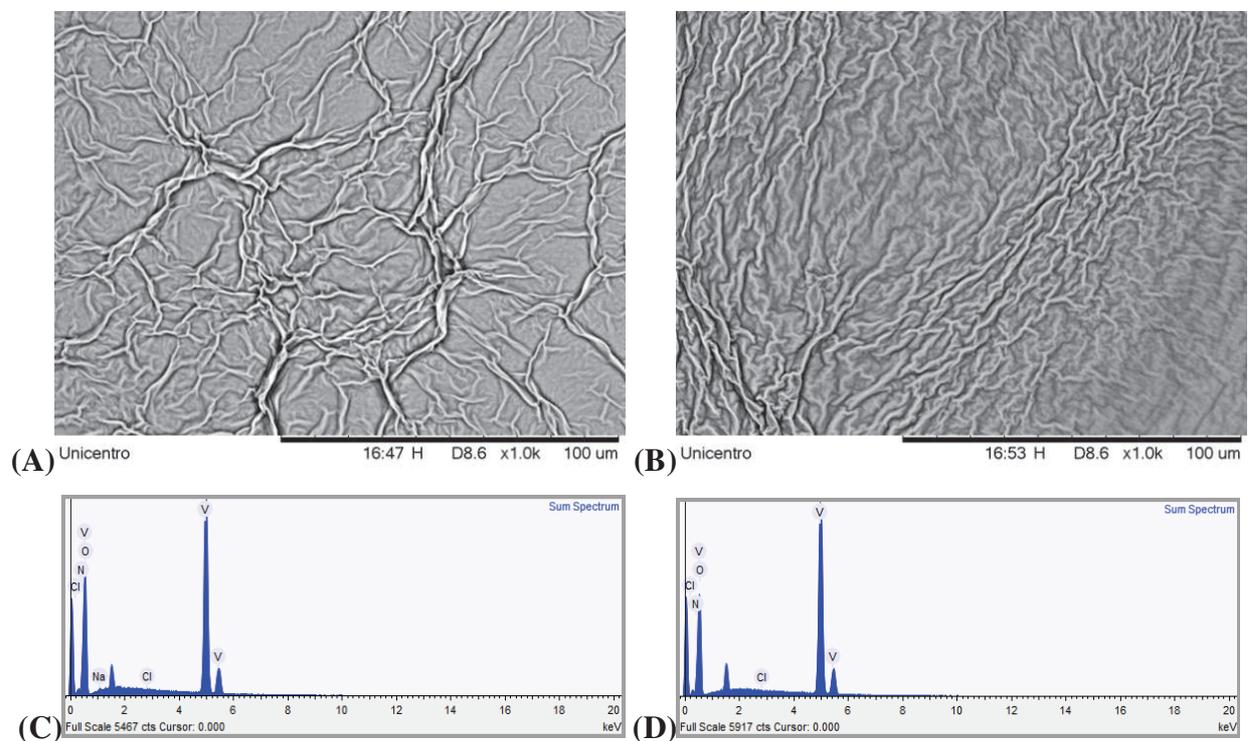


Figura 13: Imagens de MEV e análise por EDS dos VXGs: (A) VA50 (aumento 1000x), (B) VA100 (aumento 1000x), e sua respectiva análise elemental: (C) VA50 e (D) VA100.

III.1.3 - Análise térmica simultânea (TGA/DTA)

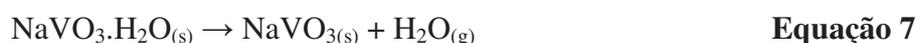
A análise termogravimétrica nos permite determinar a quantidade e o tipo de água presente, bem como analisar a estabilidade térmica dos materiais e suas respectivas transições de fase. A avaliação do comportamento térmico dos VXGs e seus precursores foram realizados utilizando as técnicas TGA/DTA simultâneas. Primeiramente, foi avaliado o comportamento térmico dos precursores metavanadato de sódio (NaVO_3) e de amônio (NH_4VO_3), com propósitos de comparação e para entender o comportamento térmico dos VXGs. Nas Fig. 14 e 15 temos o comportamento térmico em atmosfera oxidante dos precursores dos VXGs.

A curva térmica para o $\text{NaVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fig. 14), indica dois eventos endotérmicos estreitos, que estão descritos na Tabela 2. O primeiro evento começa na temperatura ambiente e vai até 130°C , e está relacionada com a saída de moléculas de água da hidratação deste sal. Processo que corresponde a uma perda de massa de aproximadamente 12,4%, relacionado à saída de 1,0 molécula de água (equação 7). O número de moléculas de água foi calculado conforme equação 6:

$$\frac{m_{\text{anidro}}}{MM} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{x}$$
$$x = \frac{MM \times m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{anidro}}} \div 18 \text{ g/mol}$$

Equação 6

onde m_{anidro} é a massa do material anidro, $m_{\text{H}_2\text{O}}$ é a massa de água perdida durante o processo, e pode ser calculada pela diferença entre a massa inicial e a massa do material anidro, MM é a massa molar do material que esta sendo analisado e x é o valor em g/mol de água perdida no processo de aquecimento, e para que o valor de x fosse encontrado em quantidade de moléculas de água perdida este valor foi dividido pela massa molecular da água (18 g/mol).



O segundo evento endotérmico ocorre entre 600 a 700°C , onde não há variação de massa, está relacionado com a fusão do vanádio.

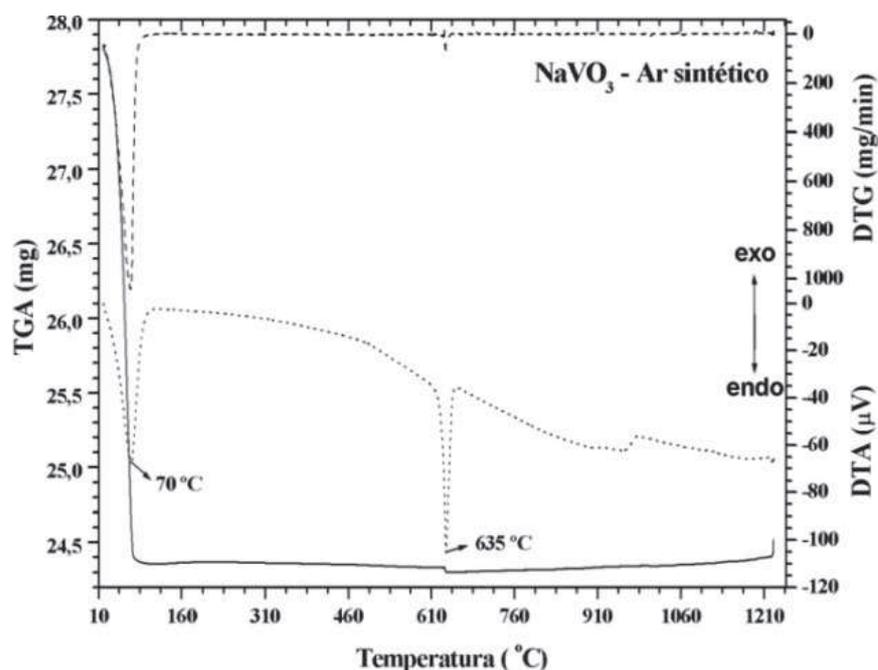


Figura 14: Curvas simultâneas TGA/DTA do precursor $\text{NaVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, faixa de temperatura de 25 a 1200°C , rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. em atmosfera de ar comprimido ($150\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$).

Tabela 2: Comportamento térmico do precursor $\text{NaVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com perda de massa em função da faixa de temperatura e respectivas atribuições.

Amostra	Faixa de temperatura ($^\circ\text{C}$)	Perda (%)	Atribuição
$\text{NaVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25 – 130	12,4	Água
	600 – 700	-	Fusão
		12,4	

Entretanto, a curva TG para o NH_4VO_3 mostra quatro eventos (Fig. 15), sendo três eventos endotérmicos estreitos e um evento exotérmico intenso, que estão descritos na Tabela 3. O primeiro evento entre 25 e 212°C está relacionado à saída de 1,0 molécula de água mais fracamente ligada, ou seja, molécula de água de hidratação deste sal, com uma perda de 13,3% da massa inicial (equação 8). O segundo evento entre 212 e 265°C está relacionado com a saída de 0,7 molécula de água fortemente ligada (equação 9). Esta diferença no comportamento térmico dos precursores deve-se ao fato que a água no NH_4VO_3 está mais fortemente ligada, devido a ligações de hidrogênio com o íon NH_4^+ , o que conduz em dois processos de perda de água no NH_4VO_3 .



Equação 8



Equação 9

O terceiro evento, exotérmico, que ocorre entre 265 e 350 °C, refere-se à reorganização que leva a cristalização do material, com a formação de óxidos V_2O_5 e/ou VO_2 e uma sucessão de fases $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$, tais como o V_3O_7 , V_4O_9 e V_6O_{13} podem ser formadas, de acordo com a equação 10. O quarto evento endotérmico que ocorre entre 600 e 700° C está relacionado com a fusão do óxido de vanádio formado [69].



Equação 10

Tabela 3: Comportamento térmico do precursor $\text{NH}_4 \cdot \text{VO}_3$, com perda de massa em função da faixa de temperatura e respectivas atribuições.

Amostra	Faixa de temperatura (° C)	Perda (%)	Atribuição
NH_4VO_3	25 – 212	13,3	Água
	212 - 263	7,1	Água
	380 - 550	-	Cristalização
	600 – 700	-	Fusão
		23,8	

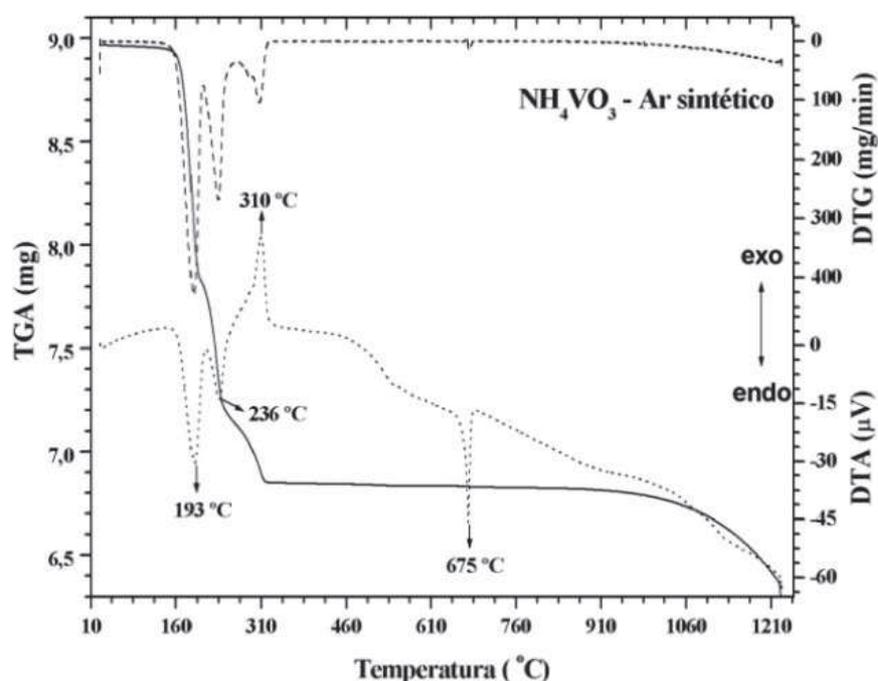


Figura 15: Curvas simultâneas TGA/DTA do precursor NH_4VO_3 , faixa de temperatura de 25 a 1200° C, rampa de aquecimento de 10 °C/min. em atmosfera de ar comprimido ($150 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$).

As análises termogravimétricas para os VXGs foram realizadas com a intenção de avaliar o comportamento térmico e a composição, no que se refere à quantidade de moléculas de água presente, devido ao fato que a perda de massa em função da temperatura dos VXGs está relacionada basicamente com a saída de moléculas de água fracamente ligadas, no espaço entre as fibras, com as fortemente ligadas às lamelas, e por fim, às estruturais. Esses processos ocorrem em três eventos endotérmicos [70, 71, 72].

Em todos os casos, ver Fig. 16, o primeiro evento endotérmico largo que começa à temperatura ambiente e vai até aproximadamente 200° C que está associado à saída de moléculas de água fracamente ligadas, provavelmente presas no emaranhado de fibras, correspondendo à reação abaixo, onde n, m e x são números inteiros que corresponde às moléculas de água calculadas pela equação 6 e os resultados estão atribuídos na Tabela 4.



O outro evento ocorre entre 200 e 330° C, estão associados à saída de moléculas de água fortemente ligadas entre as lamelas, água que está relacionada à distância interlamelar do xerogel, correspondendo à reação abaixo. O xerogel que apresentou maior perda nesta faixa de temperatura foi o VA50 e, conseqüentemente, apresentará uma maior distância interlamelar, fato que deve ser confirmado DRX.



Tabela 4: Número de moléculas de água perdida durante os processos de aquecimento dos VXGs, valores calculado a partir da Equação 6.

VXG	n	x	m
VS50	2,4	1,9	0,5
VS100	1,6	1,3	0,3
VA50	2,2	1,5	0,7
VA100	1,8	1,4	0,4

Observa-se ainda um evento exotérmico entre 330 e 400° C e um endotérmico entre 600 e 700° C. O primeiro evento está relacionado a uma reorganização que leva a formação de uma fase cristalina, experimentos realizados acima dessa temperatura indicam a presença de V₂O₅ ortorrômbico. O segundo refere-se à temperatura de fusão do V₂O₅ [71, 72]. As faixas de

temperatura, as perdas em porcentagem das massas e as atribuições de cada evento estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Comportamento térmico dos VXGs (VS50, VS100, VA50 e VA100), com perda de massa em função da faixa de temperatura e respectivas atribuições.

VXG	Faixa de temperatura (° C)	Temperatura de pico (° C)	Perda (%)	Atribuição
VS50	25 – 200	60	15,5	Água
	200 - 330	300	3,9	Água
	330 - 420	358	-	Cristalização
	600 – 700	676	-	Fusão
			20,3	
VS100	25 – 200	55	12,2	Água
	200 - 330	330	2,4	Água
	330 - 420	482	-	Cristalização
	600 – 700	660	-	Fusão
			14,2	
VA50	25 - 200	50	13,1	Água
	200 - 330	340	4,3	Água
	330 - 420	574	-	Cristalização
	600 – 700	651	-	Fusão
			17,4	
VA100	25 - 200	55	12,0	Água
	200 - 330	335	3,1	Água
	330 - 420	485	-	Cristalização
	600 – 700	660	-	Fusão
			16,2	

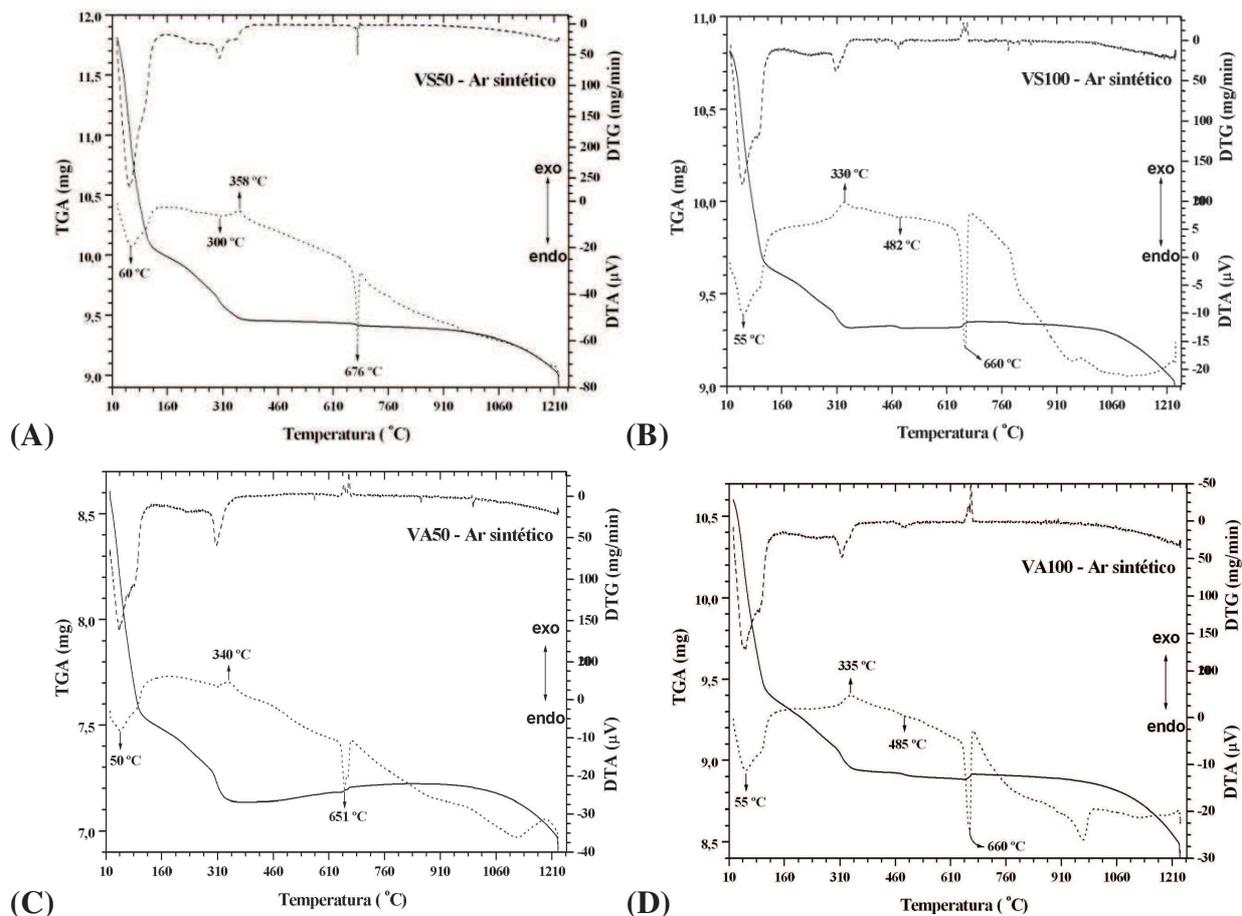


Figura 16: Curvas TGA/DTA dos VXGs; (A) VS50, (B) VS100, (C) VA50 e (D) VA100, faixa de temperatura de 25 a 1200° C, rampa de aquecimento de 10 °C/min. em atmosfera de ar comprimido (150 ml.min⁻¹).

III.1.4 - Difração de Raios X (DRX)

Os VXGs, cuja estrutura lamelar é bem conhecida, apresentam distância interlamelar da ordem de aproximadamente 12 Å, porém esta distância pode ser alterada em função do número de moléculas de água existente no espaço interlamelar [73, 74, 75, 76]. Os padrões de difração de raios X dos VXGs são típicos de estrutura lamelar bidimensional, devido ao empilhamento perpendicular das lamelas sobre um substrato [73, 74]. Desta forma somente o pico 001 foi utilizado para calcular a distância interlamelar, utilizando a equação da Lei de Bragg (Equação 4) e os resultados obtidos estão apontados na Tabela 6.

Os resultados obtidos de DRX indicam que o VA50 apresenta maior distância interlamelar, conseqüentemente, maior número de moléculas de água intercalada no espaço interlamelar, que foi confirmado pelos resultados de análise térmica apresentada na sessão 1.3. As diferenças observadas entre os difratogramas dos VXGs estão, principalmente, no pico

intenso e estreito próximo a 50° em 2θ , para os VXGs formados a partir do NaVO_3 , o que não foi observado de forma tão intensa nos difratogramas dos VXGs formados a partir do NH_4VO_3 , pico este que necessita ser melhor atribuído. Também é possível observar uma maior fluorescência nos difratogramas dos VXGs formados a partir do NH_4VO_3 .

Na Tabela 6 estão assinalados os demais picos de difração referentes aos outros planos de reflexão. Todos os difratogramas apresentam os mesmos planos, porém com pequenos deslocamentos na posição em 2θ , todos com ausência do pico atribuído ao plano 002. [73, 75].

Tabela 6: Picos de difração de raios X atribuídos aos planos 001 a 005 VXGs.

Picos	$d \text{ \AA} (2\theta)$			
	VS50	VS100	VA50	VA100
001	11,9 (8,52)	11,8 (8,59)	12,7 (8,02)	11,6 (8,73)
003	(27,0)	(27,2)	(26,7)	(27,3)
004	(36,0)	(35,7)	(35,3)	(36,4)
005	(45,5)	(45,2)	(44,4)	(46,0)

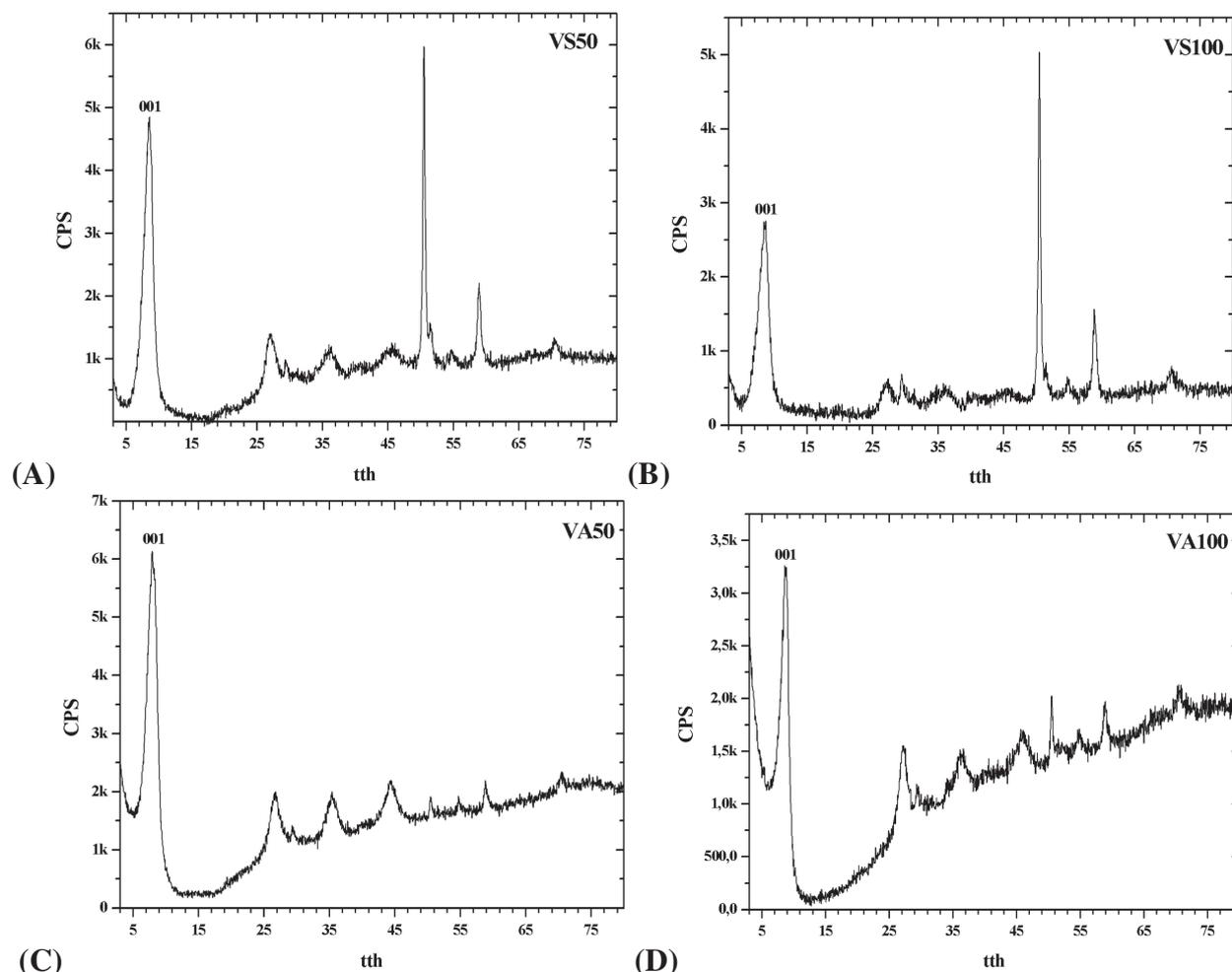


Figura 17: Padrão de DRX para os VXGs, A) VS50, B) VS100, C) VA50 e D) VA100.

III.1.5 - Voltametria Cíclica (VC)

No estudo eletroquímico, os filmes de VXG sobre o eletrodo de platina foram feitos com controle da espessura do filme, uma vez que a espessura do filme influencia na qualidade do perfil dos VCs, podendo ocorrer deslocamento e alargamento dos picos correspondente ao processo redox de transferência de elétrons do par $V(V) \rightarrow V(IV)$ [82]. Assim, em todas as medidas foram adicionado 1 μL da suspensão do VXG para formar os filmes e os estudos eletroquímico foram realizados em meio orgânico com varreduras sucessivas na velocidade de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. O processo redox no VXG ocorre devido inserção (redução) e saída (oxidação) dos íons na matriz de VXG [81, 82, 83] demonstrado pela seguinte equação 14:



Onde M é o íon presente na solução eletrolítica.

Conforme descrito na literatura, o comportamento eletroquímico do VXG depende da idade do gel utilizado na sua preparação [81]. Em função disso é importante mencionar que os géis utilizados tinham sido preparados há quatro meses.

Na Fig. 18 estão os resultados dos VCs para os filmes de VXG. Os voltamogramas apresentam picos catódicos atribuídos ao processo de redução do vanádio $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$, e picos anódicos atribuídos ao processo de oxidação do vanádio $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$. Observa-se uma diminuição da intensidade dos picos catódicos e anódicos nos voltamogramas, bem como um pequeno deslocamento da sua posição. Esta diminuição está associada com a inserção/deinserção em sítios estruturais do xerogel, que induzem a uma lenta reorganização estrutural do VXG [68, 80, 81, 82],

No VC referente ao gel VS50, Fig. 18(A), observa-se dois picos catódicos pouco definidos por volta de -0,23 e -0,55 V, e um pico anódico por volta de 0,14 V e a diminuição da intensidade dos picos catódicos e anódicos com ciclos sucessivos. Entretanto, no VC referente ao gel VS100, Fig. 18(B), observa-se dois picos catódicos definidos por volta de -0,36 e -0,59 V, e um pico anódico por volta de 0,02 V e a diminuição da intensidade dos picos catódicos e anódicos são menos intensas comparadas as do gel VS50.

No VC referente ao gel VA50, Fig. 18(C), observa-se dois picos catódicos, sendo um primeiro pico pouco definido por volta de -0,38 e outro pico mais definido em -0,62 V, e dois picos anódicos, um pico definido por volta de 0,04 V e outro pico pouco definido por volta de 0,29 V e a diminuição da intensidade dos picos catódicos e anódicos em função das ciclagens

sucessivas. Entretanto, no voltamograma cíclico referente ao gel VA100, Fig. 18 (D), observa-se dois picos catódicos pouco definidos por volta de 0,03 e -0,53 V, e dois picos anódicos definidos por volta de -0,17 e -0,03 V e a diminuição da intensidade dos picos catódicos e anódicos.

Para determinar qual dos géis apresentaria uma maior diferença de potencial para a transferência de carga no processo de oxi-redução, foi realizado o cálculo da diferença entre os potenciais (ΔE) no processo redox. Para isso utilizou-se o equação 15, onde este aumenta com a irreversibilidade do sistema eletroquímico. Os resultados estão apresentados na Tabela 7 [84].

$$\Delta E = E_{pa} - E_{pc} \quad \text{Equação 15}$$

onde E_{pa} é o potencial de pico anódico e E_{pc} o potencial de pico catódico.

Os resultados da Tabela 7 indicam que o xerogel VS50 foi o que apresentou maior diferença entre os potenciais, sendo assim este xerogel apresenta uma maior resistência para a transferência de carga no processo de oxi-redução.

Tabela 7: Valores de potencial de pico catódico (E_{pc}) e potencial de pico anódico (E_{pa}).

Amostra	VS50	VS100	VA50	VA100
E_{pc1} (V)	-0,23	-0,36	-0,38	0,03
E_{pa2} (V)	-	-	0,29	-0,03
ΔE_1 (V)	-	-	0,67	0,06
E_{pc2} (V)	-0,55	-0,59	-0,62	-0,53
E_{pa1} (V)	0,14	0,02	0,04	-0,17
ΔE_2 (V)	0,69	0,61	0,66	0,36

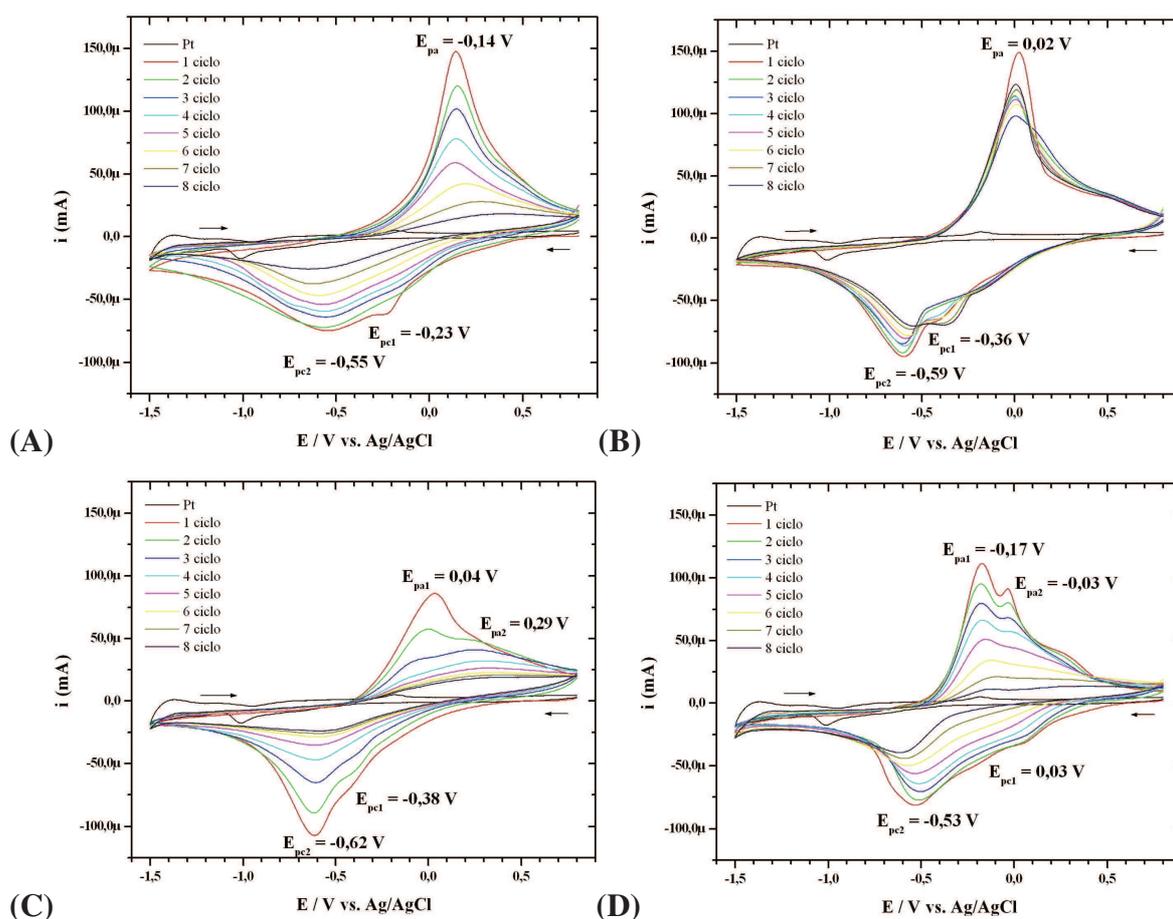


Figura 18: VC para os VXGs em solução eletrolítica de LiClO_4 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em acetonitrila, ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$): (A) VS50, (B) VS100, (C) VA50 e (D) VA100.

Nos estudo eletroquímico dos filmes de VXGs sobre os eletrodos de carbono impresso, os filmes foram condicionados previamente através de 6 ciclos sucessivos a 50 mV.s^{-1} . Após o condicionamento os estudos foram realizados em meio orgânico com varreduras sucessivas. Na Fig. 19 estão mostrados os resultados das VCs para os filmes de VXG. Em todos os casos observam-se dois picos catódicos e anódicos, como observado nos voltamogramas cíclicos para os eletrodos de platina, porém com deslocamento para potenciais mais positivos. Os picos catódicos são atribuídos ao processo de redução do vanádio e os picos anódicos são atribuídos ao processo de oxidação do vanádio [80, 81, 82]. Esses picos catódicos e anódicos ocorrem em potenciais maiores, ou seja, maiores correntes em relação aos VCs obtidos em eletrodos de platina, devido à maior sensibilidade deste eletrodo. Também é possível observar que após alguns ciclos ocorre diminuição no potencial de onda dos voltamogramas, porém em menor intensidade comparado com os VCs obtidos com o eletrodo de platina.

Na Tabela 8 estão indicados os valores de potenciais dos picos catódicos e anódicos, bem como a diferença entre os potenciais (ΔE) no processo redox. Os resultados (Tabela 8) indicam

que o filme feito com o gel VA50 apresenta um maior valor de ΔE para a transferência de carga ($\Delta E_1 = 0,25$ V), diferentemente dos resultados obtidos com o eletrodo de platina.

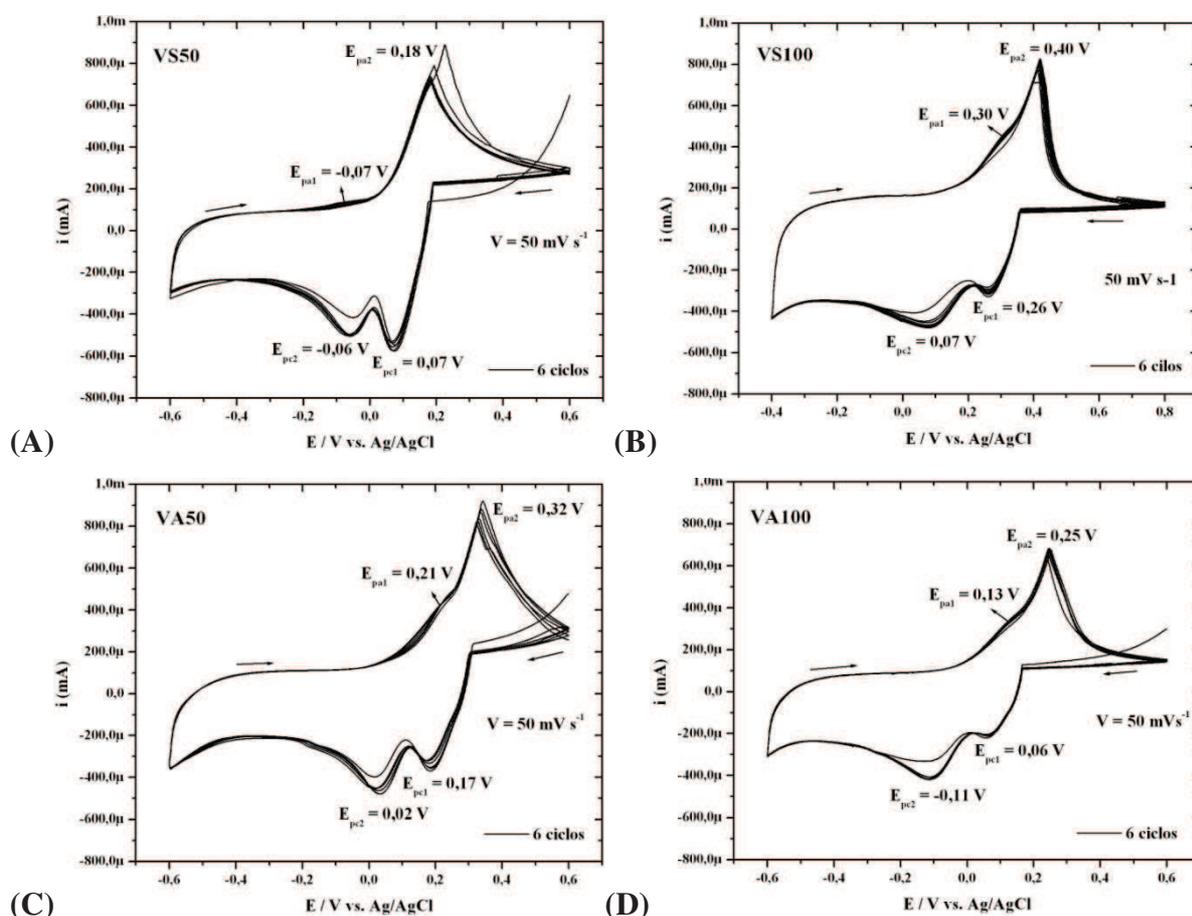


Figura 19: Voltamograma cíclico dos VXGs em solução eletrolítica de LiClO_4 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em acetonitrila ($V = 50 \text{ mV s}^{-1}$): (A) VS50, (B) VS100, (C) VA50 e (D) VA100.

Tabela 8: Valores de potencial de pico catódico (E_{pc}) e potencial de pico anódico (E_{pa}).

Amostra	VS50	VS100	VA50	VA100
E_{pc1} (V)	0,07	0,26	0,17	0,06
E_{pa2} (V)	0,18	0,40	0,32	0,25
ΔE_1 (V)	0,11	0,14	0,25	0,19
E_{pc2} (V)	-0,06	0,07	0,02	0,11
E_{pa1} (V)	0,07	0,30	0,21	0,13
ΔE_2 (V)	0,01	0,23	0,19	0,24

III.1.6 - Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos VXGs estão mostrados na Fig. 20. A estrutura do V_2O_5 mencionada no Capítulo I sessão 1.4, ajudará na visualização da conformação destes grupos, cujos modos vibracionais característicos originam as bandas descritas nesta análise de espectroscopia Raman.

Todos os espectros Raman exibem bandas intensas (Fig. 20), que são características de V_2O_5 cristalino [77], uma vez que os espectros foram obtidos do gel seco à temperatura ambiente. Todos os espectros exibem as mesmas bandas, porém, com intensidades e comprimento de onda diferentes. A primeira banda em 1000 cm^{-1} caracteriza a frequência do modo vibracional de estiramento (V=O) que corresponde ao oxigênio terminal não compartilhado. A outra banda no intervalo de 800 a 850 cm^{-1} corresponde aos modos de vibração das ligações O-V-O. A banda em 700 cm^{-1} é atribuída ao oxigênio duplamente coordenado (V-O-V), oxigênio comum às duas pirâmides de VO_5 . A banda em torno de 500 cm^{-1} é atribuída ao oxigênio triplamente coordenado (V_3 -O), oxigênios compartilhados em comum a três pirâmides de VO_5 [77, 87, 79].

As duas bandas localizadas próximas a 405 e 270 cm^{-1} são atribuídas à vibração da ligação V=O. A banda localizada próxima a 330 cm^{-1} é atribuída as vibrações dos oxigênios que são compartilhados entre três átomos de vanádio [78, 79].

Todos os VXGs apresentaram as mesmas bandas nos espectros Raman. A única diferença observada foi em relação à intensidade das bandas, sendo os VXGs sintetizados a partir do precursor $NaVO_3$ o mais intenso, amostras VS50 e VS100. Na Tabela 9 estão apontadas as bandas das vibrações dos espectros de Raman dos VXGs.

Tabela 9: Bandas de vibrações dos espectros Raman para os VXGs.

Amostra	VS50	VS100	VA50	VA100	Atribuição
1ª banda	1005	1005	1005	1005	V=O
2ª banda	840	810	810	820	O-V-O
3ª banda	700	700	695	690	V-O-V
4ª banda	505	505	505	505	V_3 -O
5ª banda	410	410	410	405	V=O
6ª banda	330	320	320	325	V=O
7ª banda	265	265	270	267	V_3 -O

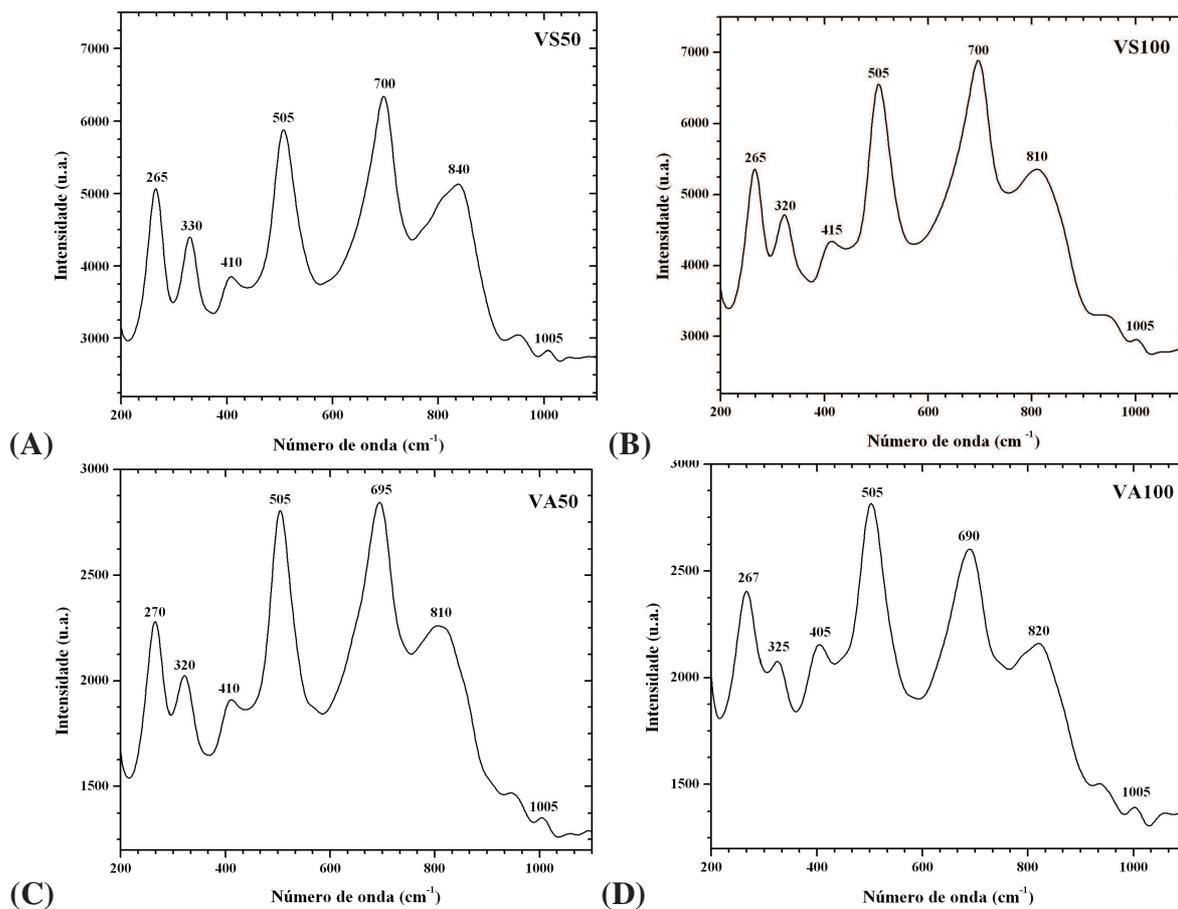


Figura 20: Espectros Raman dos VXGs. (A) VS50, (B) VS100, (C) VA50 e (D) VA100.

Também foi realizado espectros Raman após a VC. A Fig. 21 mostra os espectros Raman após a VC. Essas medidas foram realizadas com o objetivo de verificar se ocorre alguma mudança nos modos vibracionais dos VXGs após o processo de oxi-redução. Todos os espectros Raman exibiram mudanças significativas. É possível observar as mesmas bandas dos espectros Raman antes da VC, com ausência de algumas bandas, e também se observa um deslocamento no comprimento de onda e bandas mais intensas. Novas bandas foram detectadas, que ainda não foram atribuídas. Essa diferença entre os resultados dos espectros Raman é devido à reorganização que ocorre no VXG durante o processo de intercalação/deinserção de íons lítio da solução eletrolítica [77, 78, 79].

Na Tabela 10 estão apresentadas as bandas detectadas na espectroscopia Raman com suas respectivas atribuições.

Tabela 10: Bandas de vibrações dos espectros de Raman dos VXGs após a voltametria cíclica.

Amostra	VS50	VS100	VA50	VA100	Atribuição
1 ^a banda	980	985	980	990	V=O
2 ^a banda	815	815	815	815	O-V-O
3 ^a banda	-	725	-	-	V-O-V
4 ^a banda	565	540	-	-	V ₃ -O
5 ^a banda	430	435	-	430	V=O
6 ^a banda	325	330	320	315	V=O
7 ^a banda	272	275	273	-	V ₃ -O

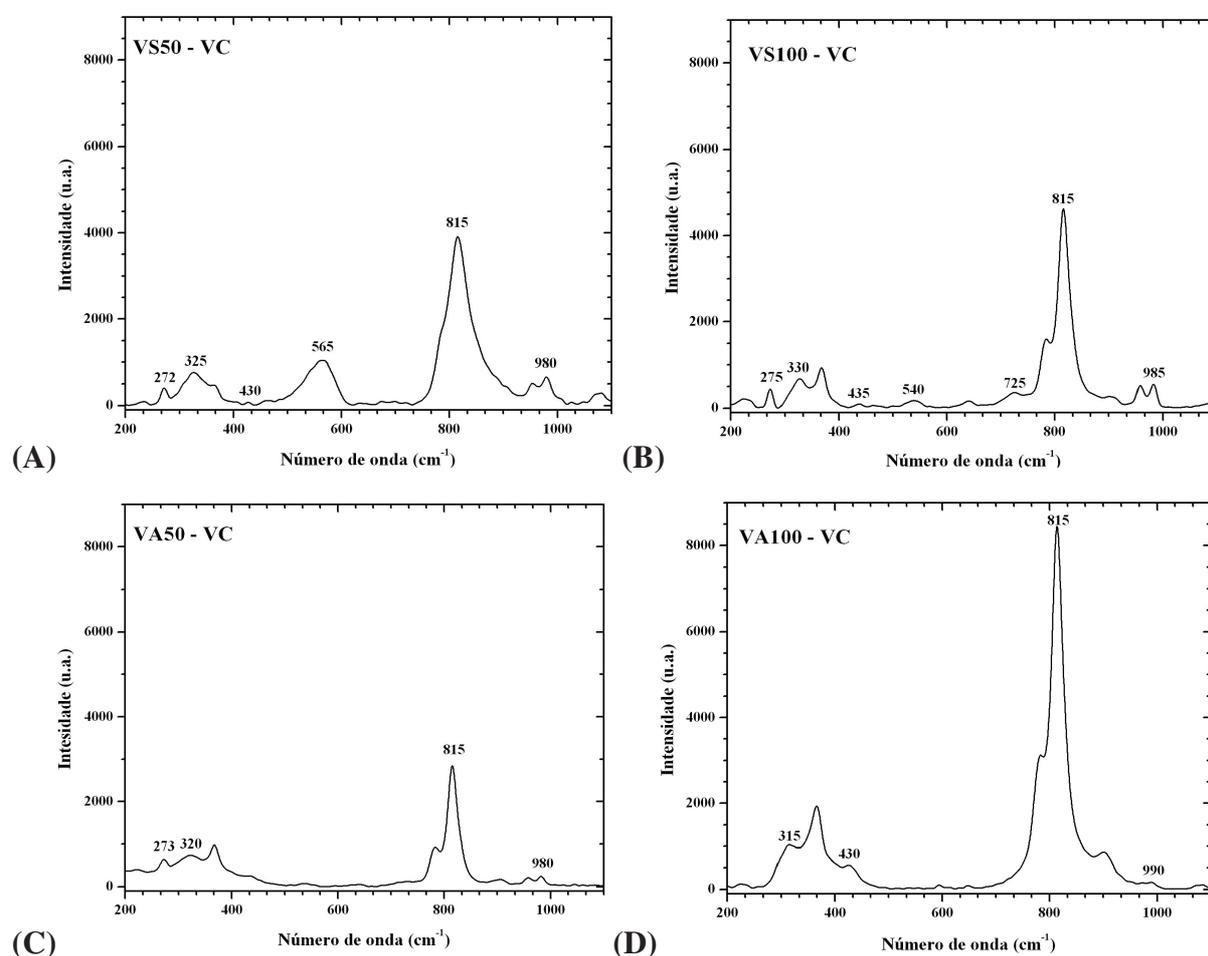


Figura 21: Espectros Raman dos VXGs após a voltametria cíclica. (A) VS50, (B) VS100, (C) VA50 e (D) VA100.

III. 2 – CONCLUSÕES

A síntese do gel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ é relativamente simples e rápida. A polimerização do ácido polivanádico na formação do gel depende do precursor e resina utilizada, refletindo no comportamento estrutural e eletroquímico.

As composições químicas dos géis são basicamente a mesma, contendo apenas vanádio e oxigênio, diferenciando basicamente na quantidade de água intercalada no espaço interlamelar destes géis. Pelos resultados de análise térmica, que apresentam os mesmos eventos de perda de massa, foi possível verificar que os géis formados pela percolação dos sais de vanádio pela resina DOWEX 50 W-X4 são os que apresentam maior número de moléculas de água na sua composição. Com relação ao precursor, os géis formados pelo NH_4VO_3 foram os que apresentaram o maior número de moléculas de água em sua composição.

Os géis apresentam estrutura lamelar e a distância basal média relacionada com o número de moléculas de água intercaladas no espaço interlamelar. A distância interlamelar também depende do precursor e da resina utilizada, como exemplo, o gel VA50 apresentou a maior distância interlamelar.

Os comportamentos eletroquímicos dos géis também apresentam diferença. Os voltamogramas tem picos catódicos e anódicos referentes à redução e oxidação do vanádio. Os géis formados pelo precursor $NaVO_3$ apresentam dois picos catódicos e um pico anódico, já os géis formados pelo precursor NH_4VO_3 apresentam dois picos catódicos e dois picos anódicos. Os géis que apresentam maior resistência para a transferência de carga no processo de oxi-redução foram os géis formados pela percolação do sal de vanádio pela resina DOWEX 50 W-X4, ou seja, géis com maior número de moléculas de água em sua estrutura. Assim podemos concluir que o comportamento eletroquímico dos géis em solvente orgânico, também está relacionado com o número de moléculas de água intercalada no espaço interlamelar.

Os espectros Raman apresentam as mesmas bandas de vibração, porém com algum deslocamento no número de onda, e também os espectros Raman referentes aos VXG formados pelos $NaVO_3$ apresentou maior intensidade. Os espectros Raman dos géis após a VC apresentaram mudanças significativas comparado com os espectros antes da VC, mudanças relacionadas com a reorganização estrutural devido a inserção de íons lítio, reflete em um evidente aumento da intensidade dos picos. Os espectros que apresentaram bandas mais intensas foram aqueles que apresentaram menor resistência eletroquímica, então o número de moléculas de água no espaço interlamelar também influencia nos modos vibracionais dos géis.

Com esses resultados podemos concluir que o comportamento estrutural e eletroquímico dos géis depende do precursor, bem como da resina trocadora iônica utilizada na formação destes géis. O número de moléculas de água intercalada no espaço interlamelar está diretamente relacionado com o comportamento estrutural e eletroquímico dos géis de $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

Assim sendo, o gel (VA100) formado pelo precursor NH_4VO_3 e percolado pela resina DOWEX 100 W-X4 é o mais atraente entre os géis, como por exemplo, aplicações eletroquímicas em meio orgânico. Uma vez que apresentou menor ΔE na voltametria cíclica, menor distância interlamelar na difração de raios X e conseqüentemente menor número de moléculas de água em sua estrutura.

Capítulo IV
Materials Mistos

CAPÍTULO IV

MATERIAIS MISTOS ARGILAS ESMECTITAS/VXG

IV. 1 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Elementar (MEV/EDS)

Foi realizada a interação do gel $V_2O_5.nH_2O$ com as argilas esmectitas, conforme mencionado no capítulo II sessão 2.3. Os materiais mistos formam-se espontaneamente ao reunir os materiais, eles apresentam aspectos floculosos, são insolúveis em água e estáveis, sugerindo que a ligação entre esses dois reagentes seja forte.

Os materiais de partida, argilas esmectitas puras (Argel e Volclay) e VXG VS50, e os materiais mistos na forma de pó, obtidos pela secagem à temperatura ambiente, foram caracterizados por MEV e EDS para melhor compreensão das estruturas e obter as proporções estequiométricas aproximadas dos elementos que os constituem. Os resultados de microscopia eletrônica e análise elementar, para o VS50, foram discutidos no capítulo III, seção 1.2.

Na Fig. 22 estão apresentadas as micrografias eletrônicas e as análises elementares das argilas esmectitas Argel e Volclay. Pode-se observar através das micrografias que as argilas apresentam estruturas típicas de minerais do grupo das esmectitas, que são pequenos cristais esmectitos com perfil irregular e com forma pouca definida [85, 86]. As análises elementares dos elementos das argilas são reprodutivas. Os resultados foram uniformes para diferentes regiões das amostras demarcadas pela sonda do EDS. Os elementos majoritários foram o Si e o O como esperados, devido à estrutura das argilas. Também foram detectados outros elementos que estão representados na Tabela 11. É importante observar que a argila Argel apresenta mais íon Na^+ que a Volclay, e como este íon hidrata-se mais que os outros íons intercalados no espaço interlamelar, esta argila provavelmente apresentará uma maior quantidade de água no espaço entre as lamelas [87].

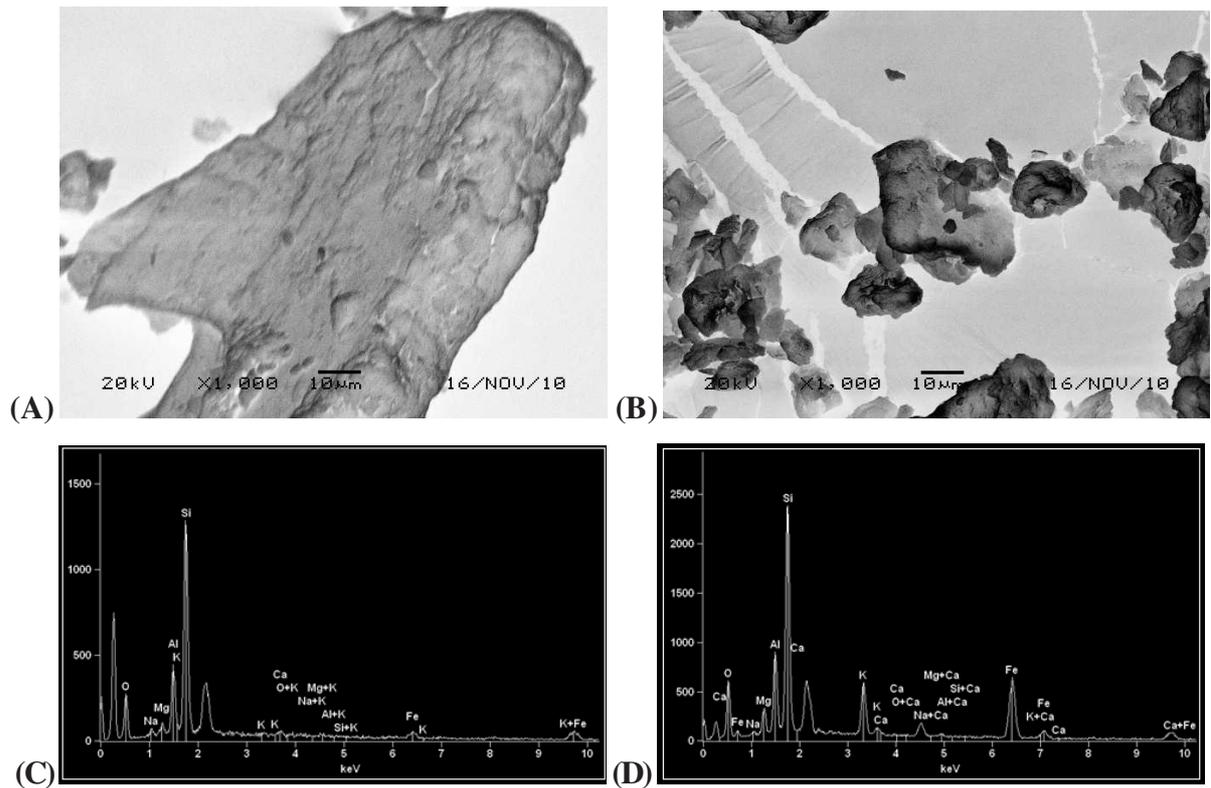


Figura 22: Imagens de MEV e análise elemental: (A) Argel (aumentado 1000x), (B) Volclay (aumentado 1000x), análise elemental (C) Argel e (D) Volclay.

Tabela 11: Dados experimentais da análise elemental das argilas puras Argel e Volclay.

Elemento	Argel	Volclay
Si	39,92%	23,70%
Al	10,11%	8,19%
O	39,94%	31,80%
Fe	4,91%	24,66%
Na	2,08%	0,89%
Ca	1,13%	0,44%
MG	1,48%	2,77%
K	0,43%	7,58%

Com o objetivo de verificar a interação do gel $V_2O_5.nH_2O$ com as argilas esmectitas, obteve-se as micrografia eletrônicas e análises elementares dos materiais mistos, Fig. 23. É possível observar nas micrografias, que ocorreu uma mudança significativa na superfície dos materiais mistos, comparando-se essas micrografias com as respectivas argilas puras. No caso do material misto Ar-V, o material apresentou estrutura em forma de placas sobrepostas. Já o material misto Vo-V, apresentou estrutura em forma de fitas alongadas.

Os resultados das análises elementares dos materiais mistos foram uniformes para diferentes regiões das amostras demarcadas pela sonda do EDS (Figura 23 G e H). As análises indicam a presença de V, Si, O, Fe e Al. O elemento majoritário nos materiais mistos é o V, com 57,06% para o Ar-V e 67,01% para o Vo-V, e como os resultados também indicam a presença dos elementos Si, Fe e Al que são provenientes das argilas, isso confirma uma interação superficial do gel $V_2O_5.nH_2O$ com as argilas esmectitas, mas não confirma a intercalação do gel no espaço interlamelar da argila. Para isso foi realizado a difratometria de raios X. A média da intensidade relativa dos picos em varias regiões das amostras, dos materiais mistos, sondadas pelo detector analítico está indicada na Tabela 12, os resultados mostraram certa uniformidade em diferentes regiões, isso indica uma distribuição homogênea de V_2O_5 nas argilas.

Tabela 12: Dados experimentais da análise elementar dos materiais mistos Ar-V e Vo-V.

Elemento	Ar-V	Vo-V
V	57,06%	67,01%
Si	11,15%	4,15%
O	25,35%	26,62%
Fe	3,39%	1,07%
Al	3,06%	1,15%

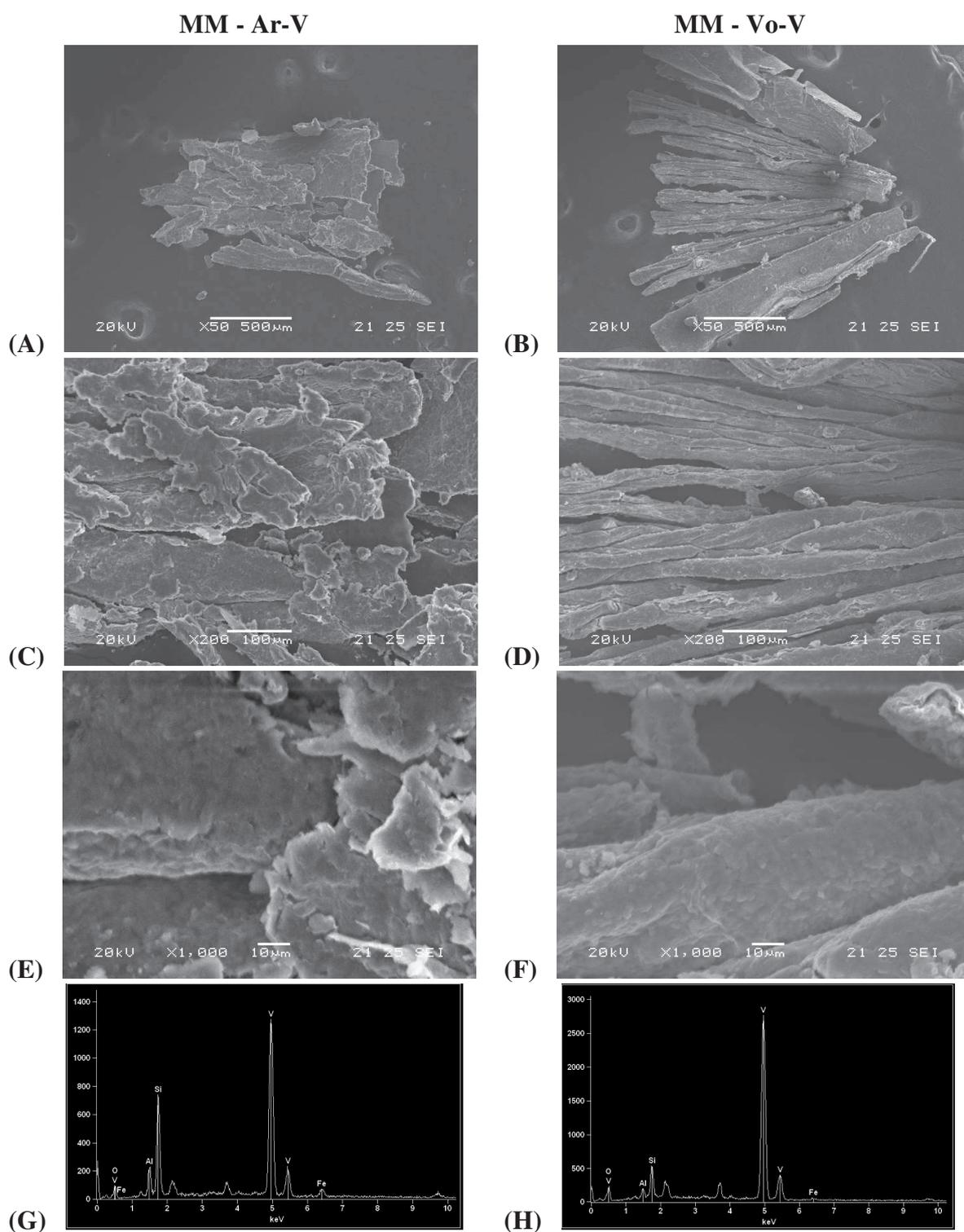


Figura 23: Imagens de MEV e análise elementar por EDS para os materiais mistos: A) Ar-V (50X), B) Vo-V (50X), C) Ar-V (200x), D) Vo-V (200x), E) Ar-V (1000x), F) Vo-V (1000x), G) Análise elementar Ar-V e H) Análise elementar Vo-V.

IV.1.2 - Análise Térmica Simultânea (TGA/DTA)

As curvas simultâneas de TGA/DTA das argilas esmectitas, em atmosfera oxidante, apresentaram características semelhantes, Fig. 24. Ambas apresentaram três eventos endotérmicos. Dois eventos entre 30 e 250° C relacionados à saída de moléculas de água superficial fracamente ligada e outro evento entre 250 e 800° C está relacionado à saída de moléculas de água do espaço interlamelar fortemente ligadas e acima de 800° C ocorre à ruptura da estrutura da argila [87].

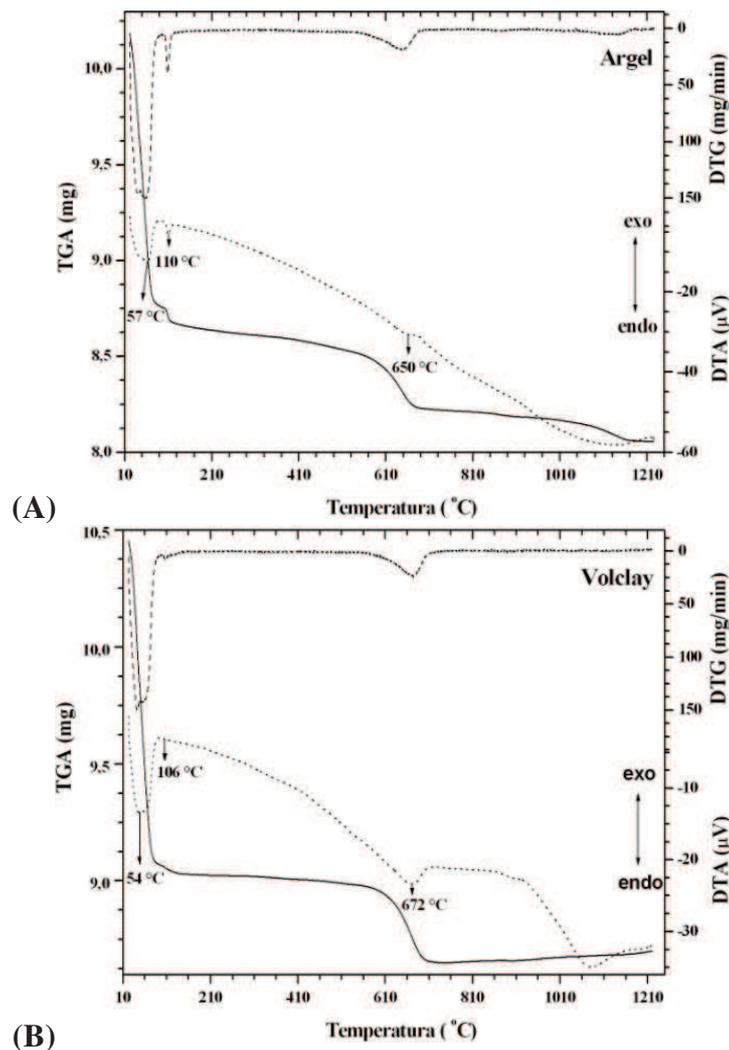


Figura 24: Curvas TGA/DTA para as argilas Argel e Volclay, faixa de temperatura de 25 a 1200 °C, rampa de aquecimento 10 °C/min., em atmosfera de ar comprimido (150 ml.min⁻¹).

O comportamento térmico dos materiais mistos, não deve ser interpretado em termos de uma mistura de V₂O₅ e argila esmectita, mas sim como um novo material com características mistas. As curvas térmicas, Fig. 25, apresentam dois eventos endotérmicos que começam à temperatura ambiente e vai até 220° C, correspondente à saída de moléculas de água fracamente

e fortemente ligadas, respectivamente. Observa-se ainda um evento exotérmico entre 360 e 420° C e um endotérmico entre 590 e 640° C, que estão relacionados a uma reorganização que leva a formação de uma fase cristalina e à temperatura de fusão do V_2O_5 , respectivamente [71, 72], eventos que ocorrem em temperaturas menores quando comparado com V_2O_5 . Além disso, observa-se que a ruptura da estrutura da argila no MM ocorre em temperatura menor (acima de 700° C).

Na Tabela 13 estão apresentados o comportamento térmico das argilas puras e de seus respectivos MM, com a perda de massa em porcentagem calculada pela Equação 6 e com suas atribuições. Os resultados confirmam que a argila Argel apresenta uma maior quantidade de água no espaço interlamelar comparada com a argila Volclay, devido à presença do íon Na^+ em maior quantidade. Já em relação aos compósitos o que apresentou uma maior quantidade de água no espaço interlamelar foi o Vo-V.

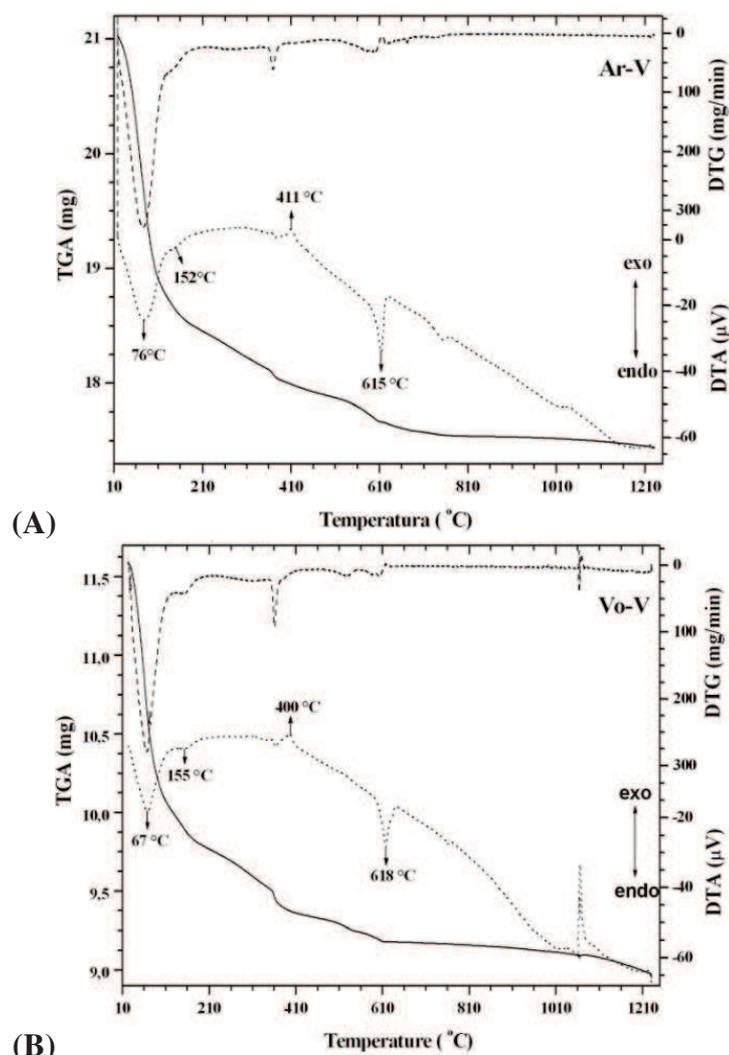


Figura 25: Curvas TGA/DTA para os MM, Ar-V e Vo-V, faixa de temperatura de 25 a 1200° C, rampa de aquecimento de 10° C/min, em atmosfera de ar comprimido (150 ml.min⁻¹).

Tabela 13: Comportamento térmico das argilas puras e dos materiais mistos (Ar-V e Vo-V), com perda de massa em função da faixa de temperatura e respectivas atribuições.

Amostra	Faixa de temperatura (° C)	Perda (%)	Atribuição
Argel	25 – 250	15,3	Água
	250 - 800	4,1	Água
	800 – 1200	1,5	Ruptura
		<u>20,9</u>	
Ar-V	25 – 220	12,3	Água
	360 - 420	2,2	Cristalização
	590 - 640	1,6	Fusão
	700 – 1200	1,0	Ruptura
	<u>17,1</u>		
Volclay	25 – 250	13,7	Água
	250 - 800	3,5	Água
	800 – 1200	0,7	Ruptura
		<u>17,9</u>	
Vo-V	25 – 220	15,7	Água
	360 - 420	3,5	Cristalização
	590 - 640	1,5	Fusão
	700 – 1200	1,0	Ruptura
	<u>21,7</u>		

IV.I.3 – Difração de Raios X (DRX)

Os padrões de difração de raios X para as argilas puras (Figura 26) apresentam padrões típicos de estrutura lamelar bidimensional. Desta forma somente o pico 001 foi considerado para calcular a distância interlamelar, utilizando a lei de Bragg (Equação 4). Os difratogramas apresentaram picos que indicam a presença do argilomineral do grupo da esmectita (E) caracterizado pela presença do pico característico d_{001} entre 12 e 15 Å (aproximadamente entre em 2θ 7,00 e 8,00°). Os difratogramas também apresentam a presença de quartzo (Q) confirmado pelo pico em 4,5 e 3,3 Å (em 2θ de 22,7 e 30,8°, respectivamente) e de caulinita confirmado pelo pico em 7,6 Å (em 2θ de 13,3°) [89, 90]. Na Tabela 13 estão apresentados os valores das distâncias interlamelares calculados pela Equação 4. É possível observar que a argila Volclay apresenta a maior distância interlamelar.

Os difratogramas dos MM apresentados na Fig. 27 apresentam resultados que podem ser atribuídos a intercalação do V_2O_5 no espaço interlamelar das argilas esmectitas. Primeiramente, porque manteve-se o padrão de difração de raios X das argilas, indicando a presença do mineral

quartzo (Q). Segundo, porque os difratogramas revelaram um deslocamento na posição do pico 001 no plano 2θ para menores ângulos e conseqüentemente um aumento na distância interlamelar, indicando uma possível substituição das camadas de água por camadas de V_2O_5 . Os resultados indicam que argila Volclay e o compósito Vo-V são os que apresentaram maior distância interlamelar, e o compósito sintetizado com a argila Argel o que apresentou um maior deslocamento na distância interlamelar. Os resultados calculados a partir da equação da Lei de Bragg (Equação 4) estão apresentados na Tabela 14.

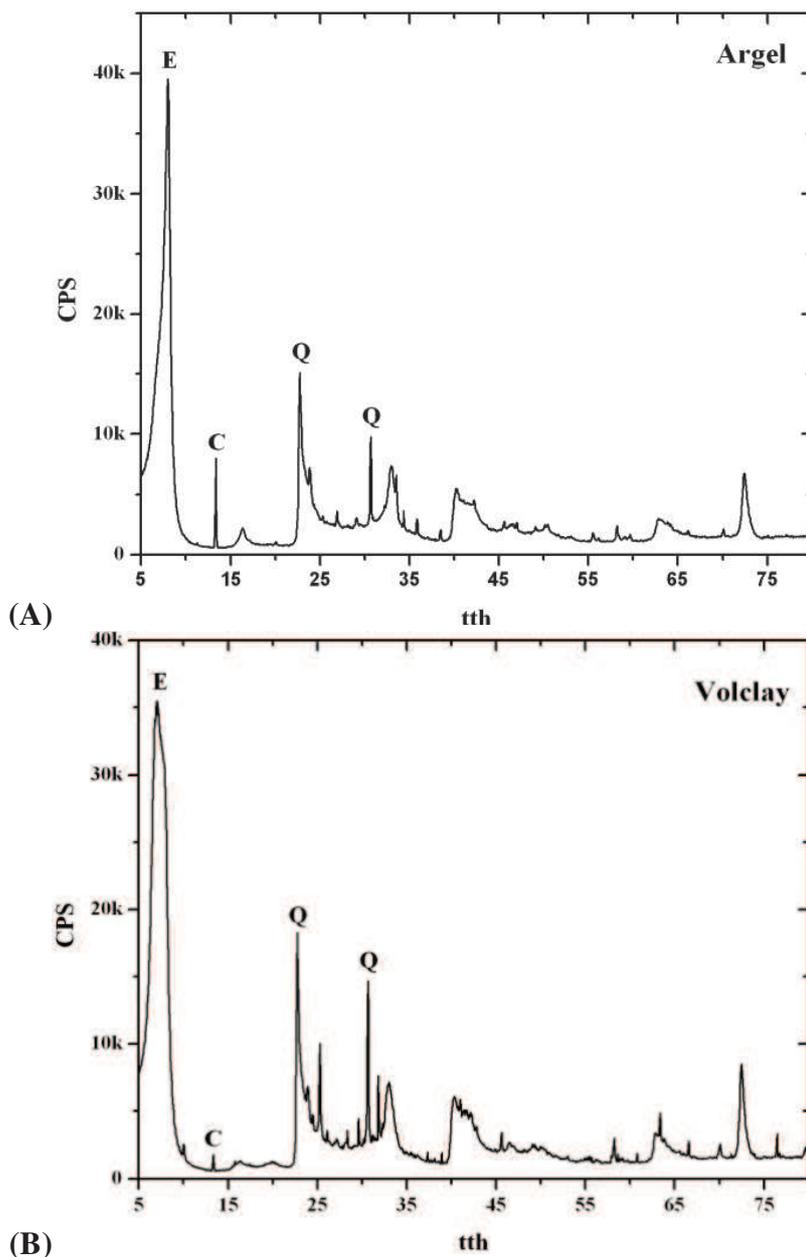


Figura 26: Padrão de difração de Raios X (DRX) para as argilas puras. (A) Argel e (B) Volclay.

Tabela 14: Valores de 2θ e distância interlamelar, calculadas utilizando a Lei de Bragg para as argilas esmectitas e para seus respectivos compósitos.

Amostra	2θ (°)	d_{001} (Å)	Δd_{001} (Å)
Argel	8,03	12,7	0,7
Ar-V	7,57	13,4	
Volclay	7,10	14,3	0,5
Vo-V	6,87	14,8	

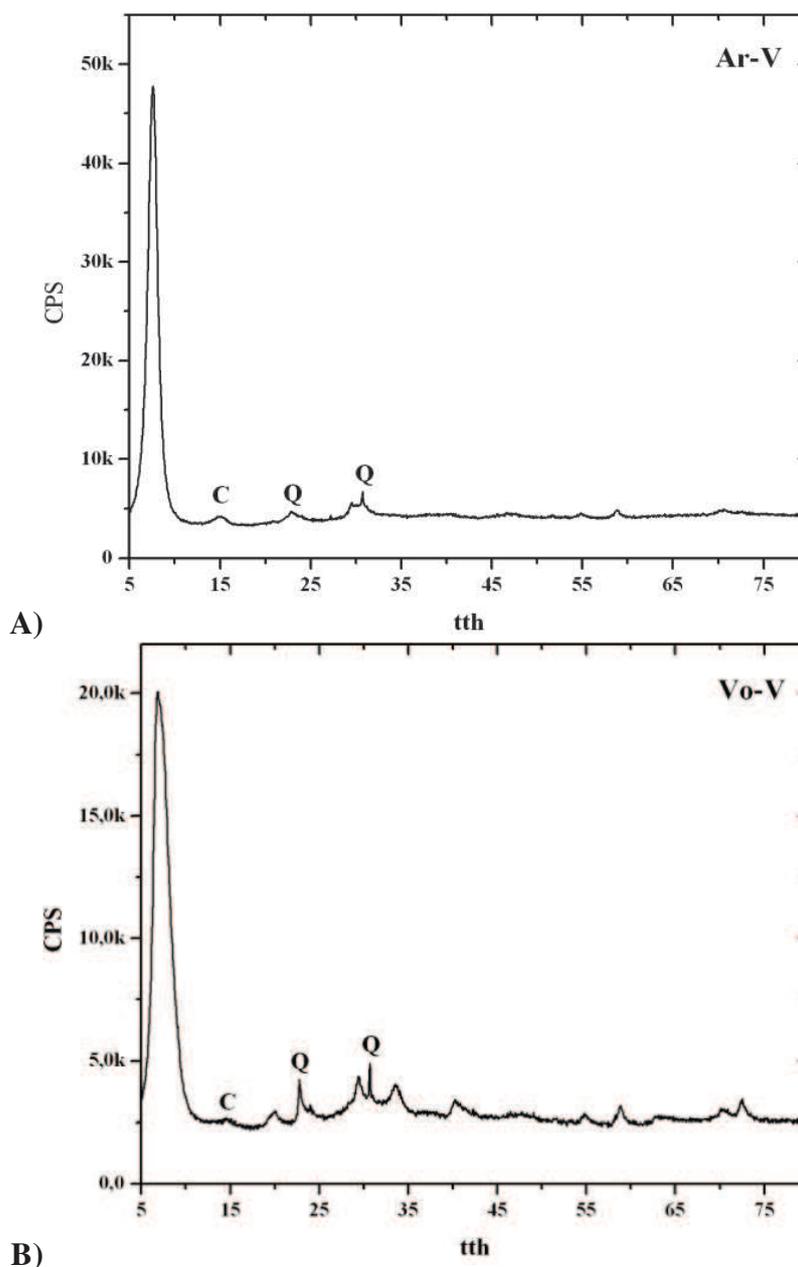


Figura 27: Padrão de difração de Raios X para os compósitos. (A) Ar-V e (B) Vo-V.

IV.1.4 – Voltametria Cíclica (VC)

Para realizar os estudos eletroquímicos dos MM os filmes sobre o eletrodo de platina também foram feitos com controle em relação à espessura do filme. Em todos os casos, foi adicionado 1 μL das suspensões dos materiais mistos sobre o eletrodo de platina para preparar os filmes. Os estudos eletroquímicos também foram realizados em meio orgânico fazendo varreduras sucessivas na velocidade de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. O gel utilizado na preparação dos compósitos tinha a idade de quatro meses desde a sua preparação.

Os VCs obtidos para os MM (Fig. 28) mantêm aspecto semelhante ao do VXG, mostrando a predominância do VXG no comportamento eletroquímico dos compósitos. Também é possível observar uma diminuição no potencial de onda dos VCs após alguns ciclos, diminuição associada à inserção/saída de íons lítio em sítios estruturais dos MM. Os VCs apresentaram processos catódicos e anódicos, referentes ao processo de redução e oxidação do vanádio, respectivamente [80, 82]. O que difere nos VCs dos MM com o VC do VXG-VS50, é em relação à transferência de carga, processo que ocorre com maior dificuldade nos compósitos, possivelmente devido ao fato do V_2O_5 ocupar o espaço interlamelar das argilas, reduzindo o espaço de inserção dos íons lítio da solução eletrolítica. Comparando os VCs dos dois materiais mistos, o que apresentou maior resistência para a transferência de carga no processo de oxirredução, ou seja, maior ΔE foi o material misto Ar-V, resultados apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: Valores de potencial de pico catódico (E_{pc}) e potencial de pico anódico (E_{pa}).

Amostra	Ar-V	Vo-V
E_{pc} (V)	-0,54	-0,56
E_{pa} (V)	-0,0,2	-0,07
ΔE_1 (V)	0,52	0,49

Nos estudos eletroquímicos dos filmes dos materiais mistos sobre os eletrodos de carbono impresso, os filmes também foram feitos com controle rigoroso em relação à espessura, e os filmes foram condicionados previamente com 6 ciclos sucessivos a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Após o condicionamento os estudos foram realizados em meio orgânico com varreduras sucessivas. Na Fig. 29 estão os resultados dos VCs para os filmes dos materiais mistos. Em todos os casos observam-se dois picos catódicos e anódicos, picos atribuídos ao processo de redução e oxidação do vanádio. Porém esses picos apresentaram um deslocamento para potenciais mais positivos. Também é possível observar que após alguns ciclos ocorre diminuição no potencial de onda do

voltamograma, porém com menor intensidade comparada com os VCs obtidos com o eletrodo de platina.

Na Tabela 16 estão indicados os valores de potenciais dos picos catódicos e anódicos, bem como a diferença entre os potenciais (ΔE) no processo redox.

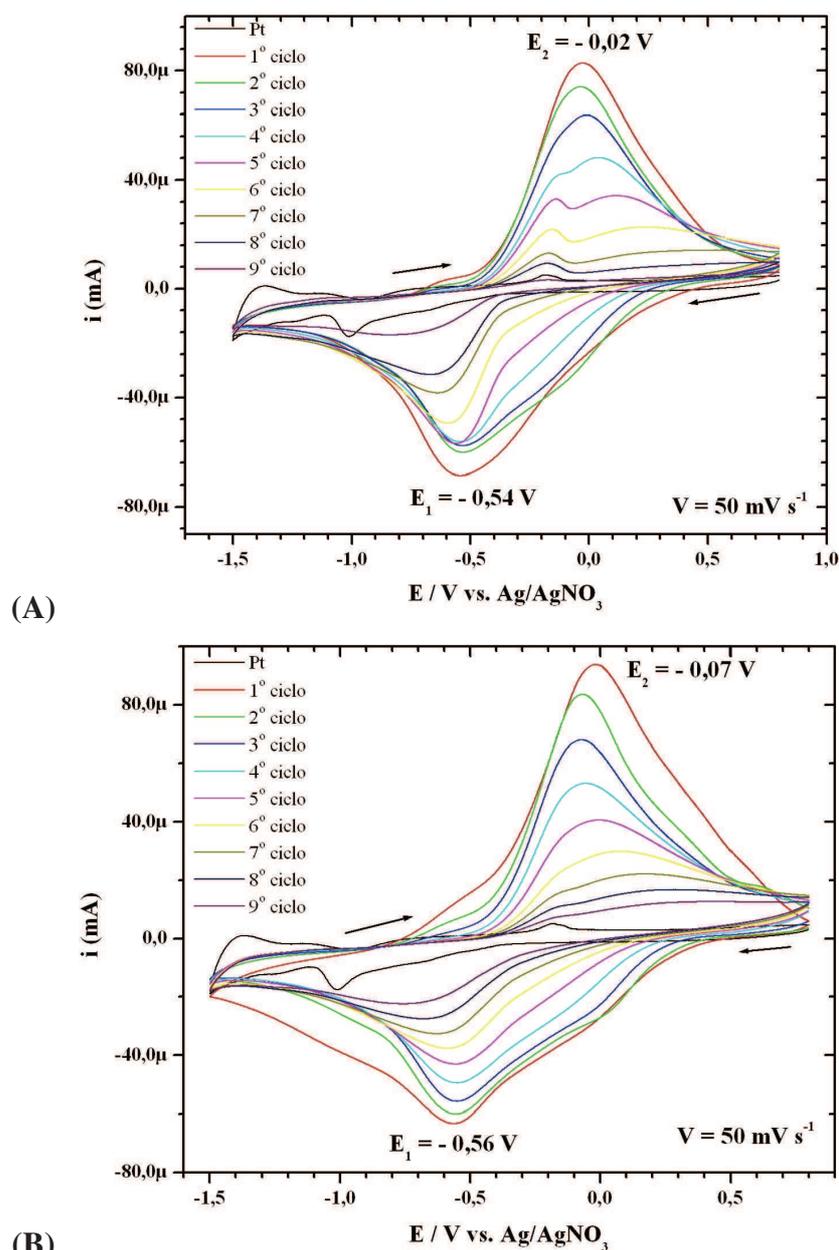


Figura 28: VC dos materiais mistos em solução eletrolítica de LiClO_4 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em acetonitrila ($V = 50 \text{ mV s}^{-1}$). (A) Ar-V e (B) Vo-V.

Tabela 16: Valores de potencial de pico catódico (E_{pc}) e potencial de pico anódico (E_{pa}).

Amostra	Ar-V	Vo-V
E_{pc1} (V)	0,06	0,08
E_{pa2} (V)	0,23	0,26
ΔE_1 (V)	0,17	0,18
E_{pc2} (V)	0,10	0,10
E_{pa1} (V)	0,13	0,13
ΔE_2 (V)	0,03	0,03

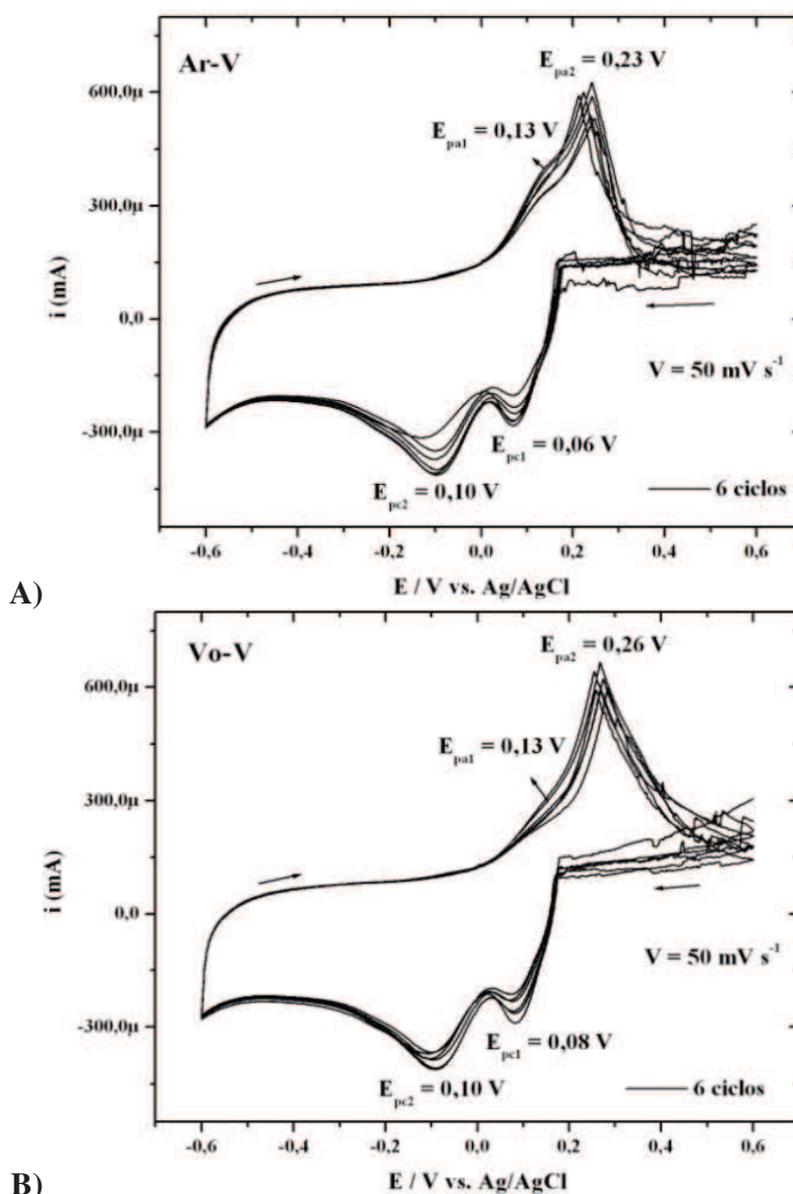


Figura 29: VC dos materiais mistos em solução eletrolítica de LiClO_4 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em acetonitrila ($V = 50 \text{ mV s}^{-1}$). (A) Ar-V e (B) Vo-V.

IV. 2 – CONCLUSÕES

A interação do gel de $V_2O_5.nH_2O$ com argilas esmectitas forma espontaneamente um material floculoso e estável em solução aquosa. Este material apresenta estrutura e composição química diferente comparada com os materiais de partida. A composição dos materiais mistos depende da composição química da argila esmectita, ou seja, depende do íon presente entre as lamelas desta argila.

O comportamento térmico dos materiais mistos apresenta eventos relacionados à saída de água e eventos relacionados ao processo de mudança de fase e fusão do vanádio, indicando a interação do gel $V_2O_5.nH_2O$ com as argilas esmectitas. Esta interação foi, principalmente, evidenciada pelos resultados obtidos nos difratogramas de raios X, que apresentaram aumento na distância interlamelar, indicando uma substituição de moléculas de água por lamelas de V_2O_5 . Os difratogramas também mostram picos característicos de materiais lamelares, caracterizado pelo pico 001, e picos característicos das argilas esmectitas. O material misto que apresentou uma maior distância interlamelar foi o Vo-V, material que apresenta maior quantidade de vanádio em sua composição, conseqüentemente maior perda de moléculas de água na curva de TG.

Eletroquimicamente, os materiais mistos constituem um material atraente, pois mantém aspectos semelhantes ao do gel $V_2O_5.nH_2O$. Que devido a sua baixa solubilidade em água, o uso destes materiais como interfaces moleculares se tornam ainda mais atraentes por não necessitar de recobrimento com polímeros para estudos eletroquímicos em meio aquoso, por exemplo. O material misto que apresentou menor resistência ao processo redox foi aquele com maior espaço interlamelar, o que facilita a incorporação de íons lítio. Assim podemos concluir que o comportamento eletroquímico dos materiais mistos formados pela intercalação do gel $V_2O_5.nH_2O$ com argilas esmectitas depende da sua composição.

Capítulo V

Considerações Finais e Referências

CAPÍTULO IV

IV.1 - Considerações Finais

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho, aspectos interessantes dos materiais estudados foram revelados, à medida que os estudos de caracterização eram realizados. De fato, géis de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ formados pela mesma via sintética utilizando diferentes precursores apresentam diferenças estruturais e no comportamento eletroquímico. Esta diferença estrutural será melhor caracterizada utilizando outras técnicas de caracterização, por exemplo, EPR, RMN, Absorção de Raios X (XAFS), Espalhamento de luz, etc..

Ao mesmo tempo, os resultados dos materiais mistos argila/ V_2O_5 demonstram que estes materiais são promissores. Estes despontam como um atraente modificador de eletrodos, combinando a boa condutividade do gel de pentóxido de vanádio com as propriedades de intercalação das argilas, permitindo inclusive o estudo em meio aquoso. Estes materiais também serão melhor caracterizados e aplicados como possível catalisador em reações de oxidação de metanol e outros compostos orgânicos.

Desta forma, os materiais estudados na elaboração deste trabalho proporcionarão novos trabalhos de preparação, caracterização e aplicação de gel de pentóxido de vanádio e de materiais mistos formados com este gel.

IV.II - Referências

1. VAN VLACK, L. H.; **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**. Rio de Janeiro: Campus, 2002.
2. AIROLDI, C.; DE FARIAS, R.F.; Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova** **27**, p. 84–88, 2004.
3. ZARBIM, A. J. G., Química de (nano)materiais. **Química Nova** **30**, p. 1469-1479, 2007.
4. CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Capítulo 17. 5ª Edição, Editora LTC, 2002.
5. ALONSO, B. and LIVAGE, J.; Synthesis of Vanadium Oxide Gels from Peroxovanadic Acid Solutions: A 51V NMR Study, **Journal of Solid State Chemistry** **148**, p. 16-19, 1999.
6. RODELLA, C.B.; NUNES, L.A.O.; SAEKI, M.J.; PADILHA, P.M.; FLORENTINO, A.O.; Caracterização textual e estrutural de V₂O₅/TiO₂ obtidos via sol-gel: comparação entre secagem convencional e supercrítica. **Química Nova** **25**, p. 209-213, 2002.
7. KITAKA, S.; YAMAGUCHI, T.; BELLISSENT-FUNEL, M. -C.; **Langmuir** **21**, p. 1389, 2005.
8. MATHEUS P. Paschoalino, Glauciene P. S. Marcone e Wilson F. Jardim; Os Nanomateriais e a Questão Ambiental. **Química Nova** **33**, p. 421-430, 2010.
9. BUSHAN, B., **Springer Handbook of Nanotechnology**, First Edition, New York, Springer Verlag, 2004.
10. REVISTA PESQUISA FAPESP . Disponível em <<http://revistapesquisa.fapesp.br/?art=3498&bd=1&pg=1>>, acessada em 10/04/2012.
11. CUI, J.; DA, D.; JIANG, W.; Structure characterization of vanadium oxide thin films prepared by magnetron sputtering methods. **Applied Surface Science** **133**, p. 225, 1998.
12. DEMETER, M.; NEUMANN, M.; REICHEL, W.; Mixed-valence vanadium oxides studied by XPS. **Surface Science** **454**, p. 41, 2000.
13. ADLER, D.; Mechanisms for Metal Nonmetal Transitions in Transition Metal Oxides and Sulfides. **Reviews of Modern Physics** **40**, p. 714, 1968.
14. MORIN, F. J.; Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature. **Physical Reviews Letters**. **3**, p. 34-36, 1959.
15. OKA, Y.; SATO, S.; YAO, T.; YAMAMOTO, N.; Crystal Structures and Transition Mechanism of VO₂. **Journal Solid State Chemistry** **141**, p. 594, 1998.

-
16. LEROUX, C.; NIHOUL, G.; VAN TENDELOO, G.; Young's modulus of VO₂ thin films as a function of temperature including insulator-to-metal transition regime. **Physical Review B** **57**, p. 5111, 1998.
 17. SUH, J. Y.; LOPEZ, R.; FELDMAN, L. C.; HAGLUND Jr.; R. F.; Semiconductor to metal phase transition in the nucleation and growth of VO₂ nanoparticles and thin films. **Journal of Applied Physics** **96**, p. 1209-1213, 2004.
 18. MANNING, T. D.; PARKIN, I. P.; Atmospheric pressure chemical vapour deposition of tungsten doped vanadium(IV) oxide from VOCl₃, water and WCl₆. **Journal of Materials Chemistry** **14**, p. 2554, 2004.
 19. GUINETON, F.; SAUQUES, L.; VALMALETTE, J. C.; CROS, F.; GAVARRI, J. R.; Role of surface defects and microstructure in infrared optical properties of thermochromic VO₂ materials. **Journal Physical Chemistry Solids** **66**, p. 63, 2005.
 20. CAZZANELLI, E.; MARIOTTO, G.; PASSERINI, S.; SMYRL, W. H.; GORENSTEIN, A.; Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films deposited by reactive RF sputtering. **Solar Energy Materials & Solar Cells** **56**, p. 249, 1999.
 21. RUIZ-HITZKY, E.; Conducting Polymers Intercalated in Layered Solids. **Advanced Materials**, vol. 5, p. 334-340, 1993.
 22. LIVAGE, J.; Actuator Materials: Towards Smart Artificial Muscle. **NATURE MATERIALS** **2**, 297, 2003.
 23. LAVAYEN, V. V.; O'DWYER, C.; CARDENAS, G.; GONZALEZ, G.; SOTOMAYOR TORRES, C. M.; Towards thiol functionalization of vanadium pentoxide nanotubes using gold nanoparticles. **Materials Research Bulletin** **42**, 674-685, 2007.
 24. TAKAHASHI, K.; WANG, Y.; CAO, G.; Growth and electrochromic properties of single-crystal V₂O₅ nanorod arrays. **Applied Physics Letters** **86**, 053102, 2005.
 25. CHAN, C. K.; PENG, H.; TWESTEN, R. D.; JARAUSH, K.; ZHANG, X. F.; CUI, Y.; Complete Reversible Li Insertion in Vanadium Pentoxide Nanoribbons. **Nano Letters** **7**, p. 490-495, 2007.
 26. LIVAGE, J.; Synthesis of Polyoxovanadates via "Chimie Douce"; **Coordination Chemistry Reviews** **178**, p. 999-1018, 1998.
 27. RAJENDRA KUMAR, R. T.; KARUNAGARAN, B.; VENKATACHALAM, S.; MANGALARAJ, D.; NARAYANADASS, S. K., KESAVAMOORTHY, R.; Influence of deposition temperature on the growth of vacuum evaporated V₂O₅ thin films. **Materials Letter** **57**, p. 3820, 2003.

-
28. DAVIDSON, P.; BOURGAUX, C.; SCHOTTETEN, L.; SERGOT, P.; WILLIANS, C.; LIVAGE, J.; A Structural Study of the Lyotropic Nematic Phase of Vanadium Pentoxide Gels. **Journal Physique II France** 5, p. 1577-1596, 1995.
 29. LIVAGE, J.; Vanadium pentoxide gels. **Chemistry Materials** 3 (4), p. 578-593, 1991.
 30. OZER, N.; Electrochemical properties of sol-gel deposited vanadium pentoxide films. **Thin Solid Films** 305, 80-87, 1997.
 31. LIVAGE, J.; Sol-Gel chemistry and electrochemical properties of vanadium oxide gels; **Solid State Ionics**, 86-88, 935, 1996.
 32. BILTZ, W.; **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft** 37, p. 1098, 1904.
 33. WEGELIN, G.; **Z. Chem. Znd. Kolloide**, 11, 25, 1912.
 34. LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C.; Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides. **Progress in Solid State Chemistry** 18, p. 259, 1988.
 35. IWANAGA, S.; MARCINIAK, M.; DARLING, R. B.; OHUCHI, F. S.; Thermopower and electrical conductivity of sodium-doped V₂O₅ thin films. **Journal of Applied Physics**. 101, p. 123709, 2007.
 36. CASTRIOTA, M.; EPERVRIER, N.; BARONE, T.; DE SANTO, G.; CAZZANELLI, E.; Raman Spectroscopy monitoring of the Sol-Gel synthesis, spin coating deposition and thermal treatments of Vanadium Pentoxide Films. **Ionics** 13 : 205-211, 2007.
 37. GHARBI, N.; SANCHEZ, C.; LIVAVGE, J.; LEMERLE, J. NEJEM, L.; LEFEBVRE, J.; **Inorganic Chemistry** 21, p. 2758, 1982.
 38. ANAISSI, F. J.; DEMETS, G. J. -F.; ALVAREZ, E. B.; POLITI, M. J.; TOMA, H. E.; Long-term aging of vanadium(V) oxide xerogel precursor solutions: Structural and electrochemical implications. **Electrochimica Acta**, 47, 441, 2001.
 39. PETKOV, V.; TRIKALITIS, P. N.; BOZIN, E. S.; BILLINGE, S. J. L.; VOGT, T.; KANATZIDIS, M. G.; Structure of V₂O₅.nH₂O Xerogel Solved by the Atomic Pair Distribution Function Technique; **Journal of the American Chemical Society**; vol. 124; 2002.
 40. CALLISTER JR., W. D.; **Fundamentals of Materials Science and Engineering**; 5 ed. **John Wiley & Sons**, New York, 2001.
 41. CALLISTER, W. D.; **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, cap. 17; 5ª Edição; Editora LTC, 2002.
 42. FLIN, R.; TROJAN, P.; **Engineering Materials and their applications**, Houghton Mifflin Company, Boston 1981.
 43. LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U.; Argilas Pirolizadas: Uma Introdução, **Química Nova** 22, 1999.
-

-
44. P.S. SANTOS; **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Volume 1. 2ª Edição. Editora Edgard Blücher Ltda, 1989.
45. FAHRENHOLTZ, W.G.; Ceramic and Glass Materials. Structure, Properties and Processing; Shackelford, J. F.; Doremus, R. H., Eds.; Springer New York, cap. 7, **2008**.
46. VELDE, B.; **Introduction to Clay Minerals**, Chapman & Hal: New York, 1992.
47. NETO-TEIXEIRA, E.; NETO-TEIXEIRA, A. A.; Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova** **32**, nº 3, 809-817, 2009.
48. SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C.; Esmeclitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, vol. 3.3; p. 01-11, 2008.
49. GRIM, R. E.; **Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses**; Elsevier, p. 143-155, Amsterdam, 1978.
50. CANEVAROLO JR., S. V.; **Técnicas de Caracterização de Polímeros**; Artliber Editora Ltda.; São Paulo, 2007.
51. BARBOSA, E. M. C.; Materiais Mistos Nanoestruturados Baseados em Argilas Bentonitas e Cobalto Coloidal, 2009, 70 p. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, PR.
52. LUZ, A. E.; OLIVEIRA, C. H.; Rochas Mineraias Industriais: Usos e Especificações, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAA0ykAD/argila-bentonita>>. Acessado em: 01/03/2012.
53. KERR, P. F. Montmorillonite or Smectite as Constituents of Fuller's Earth and Bentonite. Mineralogical Society of America. Disponível em: <http://www.minsocam.org/ammin/AM17/AM17_192.pdf>. Acesso em 02/03/2012.
54. GARRATT-REED, A. J.; BELL, D. C.; **Energetic Dispersive X-ray analysis in the Electron Microscope**. BIOS Scientific Publishers Limited, Newtec Place, Magdalen Road, Oxford, 2003.
55. IONASHIRO, M.; GIOLITO, M. **Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2005.
56. SKOOG, D. A.; LAERY, J. J.; **Principles of Instrumental Analysis**; 4ª ed., Saunders College Publishing, 1992.
57. WENDHAUSEN, P. A.; RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. **Análises Térmicas**. Florianópolis: Universidade de Santa Catarina, 1997.
-

-
58. SKOOG, D. A.; LAERY, J. J.; **Principles of Instrumental Analysis**; 4^a ed., Saunders College Publishing, 1992.
59. KLUG, H. P.; ALEXANDE, L. E.; X-ray diffracion procedures for polycrystalline and amorphous materials; **Journal of Applied Crystallography** 8, p. 573-574, 1975.
60. IMELIK, B.; VEDRINE, J. C.; **Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials**; Plenum Press, New York and London, 1993.
61. NIEMANTSVERDRIET, J. W.; **Spectroscopy in Catalysis: An Introduction**, 1^a Ed. Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1995.
62. IMELIK, B.; VEDRINE, J. C.; **Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials**; Plenum Press, New York and London, 1993.
63. RODELLA, C. B. ; FRANCO, R. W. A.; MAGON, C. J.; DONOSO, P.; SAEKI, M. J.; NUNES, L. A.; AEGERTER, M. A.; FLORENTINO, A. O.; V2O5/TiO2 catalysts xerogels: method of preparation and characterization. **Journal of Sol-Gel and Technology**, vol.25, p. 75-82, 2002.
64. NIEMANTSVERDRIET, J. W.; **Spectroscopy to Power Area and Porosity**; 2^a ed., Champion and Hall, London, 1995.
65. WANG, J.; **Analytical Electrochemistry**, Wiley-VHC, second edition, Weinheim, 2000.
66. BRETT, A. M.; BRETT, C.M.; **Electroquímica- Princípios, Métodos, e Aplicações**, Livraria Almedina, Coimbra, 1996.
67. GUERRA, A. M.; CIUFFI, K. J.; OLIVEIRA, E. P.; V2O5 Xerogel-poly (ethylene oxide) hybrid material: Synthesis, characterization, and electrochemical properties; **Journal of Solid State Chemistry** 179, p. 3814, 2006.
68. BARBOSA, G. N.; GRAEFF, C. F. O.; OLIVEIRA, H. P.; Thermal annealing effects on vanadium pentoxide xerogel films. **Eclética Química**, vol. 30, 2, 2005.
69. BING-GUO, L; JIN-HUI, P.; RUN-DONG, W; LI-BO, Z.; SHENG-HUI, G.; SHI-MING, Z.; Optimization of Preparing V2O5 by Calcination from Ammonium Metavanadate using Response Surface Methodology, **Transaction of Nonferrous Metals Society of China** 21, p. 673, 2011.
70. TIMM, R. A.; **Nanocompósitos Híbridos Metal-Orgânicos Baseados em Pentóxido de Vanádio**, 2008, 204 p., Tese (Doutorado em Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.
71. HONNA, K.; YOSHINAKA, M.; HIROTA, K.; YAMAGUCHI, O.; ASAI, J.; MAKIYAMA, Y.; Fabrication, microstructure and electrical conductivity of V₂O₅ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 31, p. 531-537, 1996.
-

-
72. ANAISSI, F.J.; **Interfaces Moleculares Baseadas em Nanocompósitos de VxG com Espécies Polimentadas**, 2000, 140 p. Tese (Doutorado em Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.
73. TIM, R. A.; FALLA, M. P. H.; HUILA, M. F. G.; PERES, H. E. M.; RAMIREZ-FERNANDEZ, F. J.; ARAKI, K.; TOMA, H. E.; Vanadium oxide-porphyrin nanocomposites as gás sensor interfaces for probing low water content in ethanol. **Sensor and Actuators B** **146**, p. 64-68, 2010.
74. LIVAGE, J.; Optical and Electrical properties of Vanadium Oxides Synthesized from Alkoxide. **Coordination Chemistry Reviews**, p. 391 – 403, 1999.
75. SATO, Y.; ASADA, T.; TOKUGAWA, H.; KOBAYAKAWA, K.; Observation of structure change due to discharge/charge process of V₂O₅ prepared by ozone oxidation, using in situ X-ray diffraction technique. **Journal of Power Sources** **68**, p. 674-679, 1997.
76. BADDOUR, R.; PEREIRA-RAMOS, J.P.; MESSINA, R.; PERICHON, J.; A thermodynamic, structural and kinetic study of the electrochemical lithium intercalation into the xerogel V₂O₅.1,6H₂O in a propylene carbonate solution. **Journal Electroanalytical Chemistry**, 314, p. 81-101, 1991.
77. LEE, S-H; CHEONG, H. M.; SEONG, M. J.; LIU, P.; TRACY, C. E.; MASCARENHAS, A.; PITTS, J. R.; DEB, S. K.; Raman Spectroscopic Studies of Amorphous Vanadium Oxide thin Films. **Solid State Ionics** **165**, p. 111, 2003.
78. BENMOUSSA, M.; IBNOUELGHAZI, E.; BENNOUNA, A.; AMEZIANE, E. L.; Structural, Electrical and Optical Properties of Sputtered Vanadium Pentoxide Thin Films, **Thin Solid Films** **265**, p. 22, 1995.
79. REPELIN, Y.; HUSSON, E.; ABELLO, L.; LUCAZEAU, G.; Structural study of gels of V₂O₅: normal coordinate analysis. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, vol. 41., n° 8., p. 993-1003, 1985.
80. ANAISSI, F. J.; DEMETS, G. J.-F.; TOMA, H. E.; Electrochemical conditioning of vanadium(V) pentoxide xerogel films. **Electrochemistry Communications** **1**, p. 332-335, 1999.
81. ANAISSI, F. J.; DEMETS, G. J.-F.; ALVARES, E. B.; POLITI, M. J.; TOMA, H. E.; Long-term aging of vanadium(V) oxide xerogel precursor solutions: structural and electrochemical implications. **Electrochimica Acta** **47**, p. 441-450, 2001.
82. WHALEN, K.; VILLEMURE, G.; Electrochemical behaviour of spin-coated films of vanadium pentoxide xerogel in **aqueous** electrolyte. Electron transfer between vanadium centres in the gel layers and intercalated tris (2,2'-bipyridyl) metal cations. **Journal of Electroanalytical Chemistry** **411**, p. 43 - 50, 1996.
-

-
83. BARBOSA, G. N.; LASSALI, T. A. F.; OLIVEIRA, H. P.; Electrochemical study of vanadia-silica xerogel film. **Solid state Ionic**, 169, 2004.
84. JULIEN, C.; IVANOV, I.; GORENSTEIN, A.; Vibrational modifications on lithium intercalation in V₂O₅ film. **Materials Science and Engineering B33**; p.168-172; 1995.
85. AMORIN, L. A.; GOMES, C. M.; LIRA, H. L.; FRANÇA, K. B.; FERREIRA, H. C.; Bentonites from Boa Vista, Brazil: physical, mineralogical and rheological properties. **Minerals Research**, São Carlos, v. 7, n. 4, p. 583-593, 2004.
86. ANAISSI, F. J.; DEMETS, G.J.-F.; TOMA, H. E.; DOVIDAUSKAS, S.; COELHO, A. C. V.; Characterization and properties of mixed bentonite vanadium(V) oxide xerogels. **Materials Research Bulletin 36**, p. 289-306, 2001.
87. SANTOS, P. S.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Volume 1. 2ª Edição. Editora Edgard Blücher Ltda, 1989.
88. ANAISSI, F. J.; DEMETS, G. J.-F.; TOMA, H. E.; COELHO, A. C. V.; Modified electrodes based on mixed bentonite vanadium(V) oxide xerogels. **Journal of Electroanalytical Chemistry 464**,p. 48-53, 1999.
89. MEUNIER, A.; **Clays**, Springer Verlag, 1st edition, 472 p., 2005.
90. ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, p. 34-37. ISSN 0366-6913.