



Universidade de São Paulo  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Obtenção, Caracterização e Estudos das Propriedades de Compósitos  
Formados por Xerogéis de Pentóxido de  
Vanádio e Óxido de Tungstênio”**

**Aline Turini Bolsoni**

Dissertação apresentada à Faculdade de  
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da  
Universidade de São Paulo, como parte das exigências  
para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área:  
**Química.**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2007

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

*Agradeço, primeiramente, a Deus por me abençoar e  
Iluminar durante esta caminhada.*

*Ao meu pai Sílvio, a minha mãe Antônia,  
e aos meus irmãos, Alessandra e Alisson  
Obrigada pelo amor, apoio, dedicação, segurança,  
confiança e incentivo necessários para a superação  
de todos os obstáculos da vida.*

*Ao Fábio,  
que esteve sempre ao meu lado, me dando  
alegria, com amor, incentivo e paciência.*

*Ao Prof. Dr. Herenilton Paulino Oliveira pela orientação,  
oportunidade, confiança e amizade dedicadas  
durante estes anos de trabalho.*

## *Agradecimentos*

Ao Departamento de Química da FFCLRP – USP por ter permitido a execução deste trabalho. E aos seus docentes pela contribuição em minha formação acadêmica.

Aos Profs. Drs. Maria Elizabete D. Zaniquelli e Grégoire Jean-François Demets pelas importantes sugestões e contribuições feitas em meu exame de qualificação.

Aos funcionários da FFCLRP – USP, em especial ao Luciano, Rodrigo, Lourivaldo e Carlos, pela atenção, amizade e auxílio na realização das medidas de MEV, DRX, TGA e EPR.

A Profa. Dra. Marilda das Dores Assis, que gentilmente permitiu a utilização do cromatógrafo a gás e a Tatiana que auxiliou na realização de estudos de catálise.

A todos os companheiros que participaram do nosso grupo de pesquisa, em especial, Dora, Elídia, Glauciane, Fábio, João Paulo, Luiz Fernando (Pilão), Mariza e Thiago, pela amizade, companheirismo, discussões, ajuda e momentos de descontração.

Aos amigos, colegas e familiares, Aline, Patrícia, Simone, Juliana, Tatiana, Vanessa, Nilson, Dusolina, Santinho, Solidéia, entre vários outros e a todos que, de qualquer maneira, contribuíram para a realização deste trabalho.

A realização deste trabalho tornou-se possível graças ao apoio financeiro concedido pela CAPES.

## *Abreviaturas*

ATD – Análise térmica diferencial

ATG – Análise termogravimétrica

CTAB – Brometo de cetiltrimetilamônio

DRXP – Difração de raios-X pelo método do pó

ECS – Eletrodo de calomelano saturado

EDX – Espectrometria por dispersão de energia de raios-X

KClO<sub>4</sub> – Perclorato de potássio

IV-TF – Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier

LiClO<sub>4</sub> – Perclorato de lítio

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MTES - Metiltrietóxisilano

NaClO<sub>4</sub> – Perclorato de sódio

PANI – Polianilina

PhIO – Iodosilbenzeno

RPE – Ressonância paramagnética eletrônica

Uv-Vis – Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Pentóxido de vanádio

VC – Voltametria cíclica

WO<sub>3</sub> – Óxido de tungstênio

# Índice Analítico

Índice Analítico .....	VI
Índice de Figuras.....	VIII
Resumo.....	X
Abstract.....	XI
<b>I. Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>I.1 O Vanádio .....</b>	<b>2</b>
I.1.a. Xerogel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ .....	5
<b>I.2. O Tungstênio .....</b>	<b>6</b>
I.2.a. Xerogel de $WO_3 \cdot nH_2O$ .....	8
<b>I.3. Método Sol-Gel .....</b>	<b>12</b>
<b>I.4. Intercalação .....</b>	<b>15</b>
<b>I.5. Catálise.....</b>	<b>17</b>
I.5.a. Catalisadores suportados .....	19
<b>II. OBJETIVOS.....</b>	<b>24</b>
<b>III. Parte Experimental.....</b>	<b>26</b>
<b>III.1. Reagentes .....</b>	<b>27</b>
III.1.a. Principais reagentes utilizados .....	27
<b>III.2. Métodos Experimentais .....</b>	<b>28</b>
III.2.a. Síntese do composto $WO_3/V_2O_5$ .....	28
III.2.b. Intercalação da anilina na matriz de $WO_3/V_2O_5$ .....	29
III.2.c. Intercalação de agente tensoativo na matriz de $WO_3/V_2O_5$ .....	29
III.2.d. Síntese do composto $WO_3/V_2O_5/SiO_2$ empregando MTES .....	30
III.2.e. Estudo da atividade catalítica do 10W/MTES na oxidação de estireno.....	30
<b>III.3. Métodos de Caracterização .....</b>	<b>31</b>
III.3.a. Difração de Raios-X (DRX) .....	31
III.3.b. Espectrofotometria na Região do Infravermelho (IV-TF).....	32
III.3.c. Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) .....	33
III.3.d. Análise Termogravimétrica acoplada a Análise Térmica Diferencial (ATG/ATD) .....	33
III.3.e. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) .....	33
III.3.f. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	33
III.3.h. Voltametria Cíclica (VC) .....	34
III.3.i. Cromatografo a Gás .....	35
<b>IV. Resultados e Discussões.....</b>	<b>36</b>
<b>IV.1. O xerogel de pentóxido de vanádio (<math>V_2O_5 \cdot nH_2O</math>) .....</b>	<b>37</b>
<b>IV.3. Composto <math>V_2O_5 /WO_3</math>.....</b>	<b>52</b>
IV.3.a. Difração de Raios-X (DRX) .....	53
IV.3.b. Espectrofotometria na Região do Infravermelho (IV-TF).....	54
IV.3.c. Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) .....	56
IV.3.d. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) .....	58



<i>IV.3.e. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	59
<i>IV.3.g. Voltametria Cíclica (VC)</i> .....	63
<i>IV.3.i. Análise Termogravimétrica (TGA) acoplada a análise térmica diferencial (ATG).</i> .....	68
<b><i>IV.4. Tratamento Térmico do composto <math>V_2O_5/WO_3</math></i></b> .....	<b>71</b>
<i>IV.4.a. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	79
<i>IV.4.b. Análise termogravimétrica acoplada a Análise Diferencial (TGA-ATD)</i> .....	80
<i>IV.4.c. Difração de Raios-X</i> .....	81
<i>IV.4.d. Espectrofotometria na região do infravermelho (IV-TF)</i> .....	83
<i>IV.4.e. Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível.</i> .....	85
<i>IV.4.f. Voltametria Cíclica (VC)</i> .....	86
<i>IV.4.g. Atividade Catalítica</i> .....	88
<i>IV.5.a. Difração de Raios-X</i> .....	91
<i>IV.5.c. Voltametria Cíclica (VC)</i> .....	94
<i>IV.6.a. Difração de Raios-X</i> .....	96
<i>IV.6.b. Espectrofotometria na região do infravermelho (IV-TF)</i> .....	99
<i>IV.6.c. Voltametria cíclica (VC)</i> .....	101
<b><i>V. Conclusões e Perspectivas</i></b> .....	<b>104</b>
<b><i>VI. Bibliografia</i></b> .....	<b>107</b>

# Índice de Figuras

<b>Figura 1:</b> Minerais formados por vanádio.....	3
<b>Figura 2:</b> Minerais formados por tungstênio.....	7
<b>Figura 3:</b> Formação do gel $WO_3.nH_2O$ a partir do $H_2WO_4$ em solução aquosa (a) expansão da coordenação e (b) condensação.....	11
<b>Figura 4:</b> Reações de condensação dos íons tungstato em solução aquosa.....	12
<b>Figura 5:</b> Visão geral do processo sol-gel.....	14
<b>Figura 6:</b> Formação de dos compostos híbridos através da reação de intercalação.....	16
<b>Figura 7:</b> Ilustração do processo de sinterização de partículas metálicas.....	19
<b>Figura 8:</b> Formação de cristais sobre a superfície do suporte.....	22
<b>Figura 9:</b> Figura esquemática dos modelos estruturais do $V_2O_5$ : a) modelo de camada simples e b) modelo de camada dupla.....	37
<b>Figura 10:</b> Difratoograma do xerogel (a) do $V_2O_5.nH_2O$ e (b) do xerogel de $V_2O_5$ após tratamento térmico a $600^\circ C$ .....	39
<b>Figura 11:</b> Análise termogravimétrica do xerogel de pentóxido de vanádio.....	40
<b>Figura 12:</b> Espectro de IV-TF obtido com (a) xerogel $V_2O_5$ e (b) óxido calcinado a $600^\circ C$ .....	41
<b>Figura 13:</b> Voltamogramas cíclicos do xerogel de pentóxido de vanádio.....	43
<b>Figura 14:</b> Estrutura do $WO_3$ monoclinico em um arranjo $[W-O_6]$ octaédrico.....	44
<b>Figura 15:</b> Estrutura do $WO_3$ hexagonal em um arranjo $[W-O_6]$ octaédrico.....	45
<b>Figura 16:</b> Difratoograma do (a) xerogel de $WO_3.H_2O$ a $25^\circ C$ e (b) $WO_3$ a $600^\circ C$ .....	47
<b>Figura 17:</b> Análise termogravimétrica do óxido de tungstênio.....	49
<b>Figura 18:</b> IV-TF de (a) xerogel de $WO_3.H_2O$ a $25^\circ C$ e (b) $WO_3$ a $600^\circ C$ .....	50
<b>Figura 19:</b> Voltamogramas cíclicos do $WO_3$ puro.....	51
<b>Figura 20:</b> Difratoograma dos compósitos 5W, 10W e 20W a $25^\circ C$ .....	54
<b>Figura 21:</b> IV-TF de (a) 5W, (b) 10W e (c) 20W a $25^\circ C$ .....	55
<b>Figura 22:</b> IV-TF do $V_2O_5$ e do $WO_3$ puro.....	55
<b>Figura 23:</b> Espectros eletrônicos dos compósitos (a) 5W, (b) 10W e (c) 20W.....	57
<b>Figura 24:</b> Espectro de RPE para (a) 5W, (b) 10W e (c) 20W a $25^\circ C$ .....	58
<b>Figura 25:</b> Microscopia eletrônica de varredura para $V_2O_5.nH_2O$ .....	59
<b>Figura 26:</b> MEV do compósito 5W.....	60
<b>Figura 27:</b> MEV do compósito 10W.....	60
<b>Figura 28:</b> MEV do compósito 20W.....	60
<b>Figura 29:</b> Mapeamento por EDX do compósito 5W.....	62
<b>Figura 30:</b> Mapeamento por EDX do compósito 10W.....	62
<b>Figura 31(a):</b> Mapeamento por EDX do compósito 20W.....	62
<b>Figura 31(b):</b> Mapeamento por EDX de um cristal do compósito 20W.....	62

<b>Figura 32:</b> Voltamogramas cíclicos dos compósitos (a) 5W, (b) 10W e (c) 20W.....	64
<b>Figura 33:</b> Voltamogramas cíclicos (a) do compósito 5W com 50 ciclos e (b) Gráfico da variação de carga com o número de ciclos.....	65
<b>Figura 34a:</b> Voltamogramas cíclicos dos compósitos (a) 5W, (b) 10W e (c) 20W utilizando LiClO <sub>4</sub> como eletrólito.....	67
<b>Figura 34b:</b> Voltamograma cíclico dos compósitos (a) 5W, (b) 10W e (c) 20W utilizando NaClO <sub>4</sub> como eletrólito.....	67
<b>Figura 34c:</b> Voltamograma cíclico dos compósitos (a) 5W, (b) 10W e (c) 20W utilizando KClO <sub>4</sub> como eletrólito.....	67
<b>Figura 35:</b> Gráfico de TGA dos compósitos (a) 5W, (b) 10W e (c) 20W.....	70
<b>Figura 36:</b> Gráfico de ATD dos compósitos (a) 5W, (b) 10W e (c) 20W.....	70
<b>Figura 37:</b> Análise térmica, DRX e IV-TF do compósito 5W.....	73
<b>Figura 38:</b> Análise térmica, DRX e IV-TF do compósito 10W.....	73
<b>Figura 39:</b> Análise térmica, DRX e IV-TF do compósito 20W.....	73
<b>Figura 40:</b> Microscopias do compósito 10W/MTES (a) aumento de 10000x e (b) aumento de 30000x.....	80
<b>Figura 41:</b> Análise termogravimétrica do compósito 10W/MTES.....	81
<b>Figura 42:</b> Difratoograma (a) do compósito 10W e (b) do compósito 10W/MTES.....	83
<b>Figura 43:</b> Espectros de IV-TF (a) do compósito 10W e (b) do compósito 10W/MTES.....	84
<b>Figura 44:</b> Espectro na região do UV-Vis (a) do compósito 10W e (b) do compósito 10W/MTES.....	86
<b>Figura 45:</b> Voltamogramas cíclicos de (a) do compósito 10W e (b) do compósito 10W/MTES.....	87
<b>Figura 46:</b> Difratoograma do compósito 10W/PANI.....	92
<b>Figura 47:</b> Esquema da reação de intercalação e polimerização da anilina entre as lamelas da matriz inorgânica.....	92
<b>Figura 48:</b> Espectros de IV-TF do (a) compósito 10W e (b) do compósito 10W/PANI.....	93
<b>Figura 49:</b> Voltamogramas cíclicos de (a) do compósito 10W e (b) do compósito 10W/PANI.....	95
<b>Figura 50:</b> Difratoograma de raios-X dos compósitos (a) 10W/CTAB1; (b) 10W/CTAB2.....	97
<b>Figura 51:</b> Estrutura proposta do compósito V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CTA <sup>+</sup> .....	98
<b>Figura 52:</b> Difratoograma dos compósitos (a) 10W/CTAB3; (b) 10W/CTAB4.....	99
<b>Figura 53:</b> Espectros de IV-TF dos compósitos (a) 10W/CTAB1, (b) 10W/CTAB2, (c) 10W/CTAB3 e (d) 10W/CTAB4.....	100
<b>Figura 54:</b> Voltamogramas cíclicos dos compósitos (a) 10W/CTAB1, (b) 10W/CTAB2, (c) 10W/CTAB3 e (d) 10W/CTAB4.....	102

## *Resumo*

O xerogel de pentóxido de vanádio possui estrutura bi-dimensional que viabiliza a intercalação de diferentes espécies como íons, compostos orgânicos e espécies poliméricas. E, quando associado a outros óxidos de metais transição, tais como,  $\text{WO}_3$  e  $\text{MoO}_3$  apresenta uma importância em reações de catálise, pois estes óxidos atuam como promotores em reações como, por exemplo, a redução catalítica seletiva do  $\text{NO}_x$  a  $\text{NH}_3$  e a oxidação de hidrocarbonetos. Além disso, estes óxidos melhoram as propriedades eletroquímicas e eletrocromáticas, favorecendo assim sua utilização em células fotoquímicas, células para conversão de energia solar e cátodos de baterias de lítio. Dentre estes óxidos, o óxido de tungstênio hidratado foi escolhido não somente por favorecer a dissociação ácida das moléculas, mas também por apresentar uma estrutura lamelar que favorece reações de intercalação sem afetar significativamente sua estrutura original. Neste contexto, o xerogel de óxido misto  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$  foi sintetizado e suas propriedades eletroquímicas bem como sua capacidade de intercalação foi investigada.

Em relação ao comportamento eletroquímico, a melhor resposta foi obtida para o óxido misto com menor concentração de  $\text{WO}_3$ , ao passo que para os óxidos com alta quantidade de óxido de tungstênio, a intercalação dos íons  $\text{Li}^+$  não foi eficiente. Estudos de voltametria cíclica revelaram que a resposta eletroquímica do óxido misto é similar à encontrada para o xerogel de pentóxido de vanádio. Em adição, outros resultados revelaram a dependência da resposta eletroquímica com a natureza do eletrólito suporte. Também foi verificado que é possível intercalar anilina e agentes tensoativos (Brometo de Cetiltrimetilamônio - CTAB), mantendo o caráter bi-dimensional.

Neste trabalho, o compósito  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  foi preparado pelo método sol-gel. A metodologia usada possibilitou a preparação de microesferas de sílica cobertas por xerogel de  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ , conservando não somente a estrutura, mas também as propriedades eletroquímicas. A atividade catalítica avaliou a oxidação do estireno em fase líquida.

## *Abstract*

Vanadium pentoxide xerogel has a bi-dimensional structure which is suitable for intercalation of a variety of ions, organic compounds, and even polymeric species. In addition, when associated with other metal oxides such as  $\text{WO}_3$  and  $\text{MoO}_3$ , it presents an important role in catalysis, since the resulting oxides act as promoters in catalytic reduction of the  $\text{NO}_x$  to  $\text{NH}_3$  and hydrocarbons oxidation. Besides, these oxides improve electrochemical and electrochromic properties, leading to their use in photochemical cells, cathodes and in solar energy cells. Among several metal oxides, hydrated tungsten oxide was chosen not only because of favor the acid dissociation of molecules but also because of its lamellar structure that allows intercalation reactions without affect significantly the original structure. In this context,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$  xerogel mixed oxides were synthesized and electrochemical properties as well as intercalation capacity were investigated.

Concerning the electrochemical behavior, the best response was obtained for the mixed oxides with low concentration of  $\text{WO}_3$ , whereas for the oxides with high amount of tungsten oxide, the lithium ions intercalation was not efficient. Cyclic voltammetric studies revealed that the electrochemical response of mixed oxide is similar to that found for the vanadium pentoxide xerogel. In addition, our results reveal the dependence of the electrochemical response on the nature of the supporting electrolyte. It was also verified that it is possible to intercalate aniline and surfactant molecules (N-cetyl-N,N,N,-trimethyl-ammonium bromide - CTAB), maintaining the bi-dimensional character.

In this work,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  composite was prepared by sol-gel method. The methodology used enables the preparation of silica microspheres covered by  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$  xerogel mixed oxides, retaining not only its structure but also the electrochemical properties. The catalytic activity evaluated in the oxidation of the styrene in liquidphase.

# *I. Introdução*

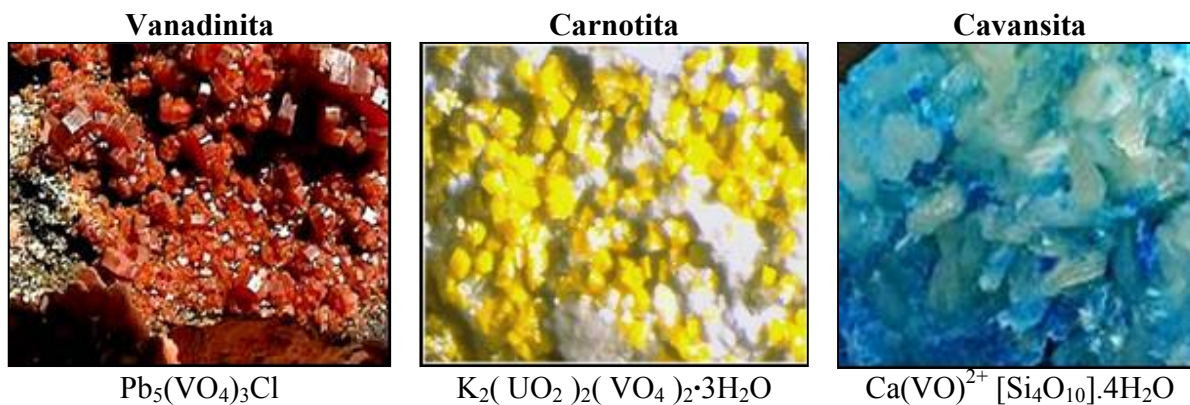
---

---

## ***1.1 O Vanádio***

Foi o mineralogista espanhol Andrés Manuel Del Rio quem descobriu o vanádio, no México, em 1801, em um mineral de chumbo. Primeiro denominou-o "pancromo", devido à semelhança de suas cores com as do cromo, depois de "eritrônio" devido à coloração de seus sais se tornarem vermelhos quando aquecidos. Entretanto, o químico francês Hippolyte Victor Collet-Descotils questionou a descoberta alegando que o elemento encontrado tratava-se realmente do cromo impuro, provocando a retratação de Andrés Manuel Del Rio [1]. Em 1830, o sueco Nils Gabriel Sefström redescobriu o elemento em um óxido que encontrou enquanto trabalhava numa mina de ferro e deu-lhe o nome pelo qual é conhecido atualmente. O nome vanádio faz referência à deusa da beleza na mitologia Escandinava "Vanadis" devido à bela variação de coloração de seus compostos. Mais tarde, em 1831, Friedrich Woehler concluiu que este elemento se tratava do mesmo já descoberto em 1801 [1-2].

Apesar de ser um elemento abundante na natureza, não é encontrado na forma elementar, porém está presente em aproximadamente 152 minerais diferentes, entre os quais se destacam a vanadinita,  $Pb_5(VO_4)_3Cl$ , a carnotita,  $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$  e a cavansita  $Ca(VO)^{2+} [Si_4O_{10}] \cdot 4H_2O$  ilustradas na figura 1 [3]. Além destes minerais, o vanádio também é encontrado na bauxita, assim como em minas de carvão, em óleos crus ou petróleo, além de rochas vulcânicas e argilas. Contudo, as maiores fontes de vanádio são os minérios magnetita e titaníferos encontrados na Austrália, China, Rússia e África do Sul [2].



**Figura 1:** Minerais formados por vanádio [3].

A produção mundial anual de vanádio em 2000 foi de aproximadamente 42.000 toneladas (Fontes: DNPM-DIRIN e Mineral Commodity Summaries – 2000). Aproximadamente 80% da produção são utilizados como aditivo na fabricação de aço resistente a impactos e vibrações [2]. Mais especificamente, é um elemento essencial na indústria aeroespacial devido a sua baixa densidade, força e resistência para operar a altas temperaturas (por exemplo, a liga de titânio-alumínio-vanádio é utilizada na fabricação de turbinas). Além disso, também é empregado na produção de aços inoxidáveis, que são utilizados como matéria-prima na produção de materiais cirúrgicos e ferramentas. Outros usos do vanádio incluem cerâmica e eletrônica, além de seus sais serem utilizados como pigmento na indústria têxtil, cerâmica e de couro [2].

Um aspecto interessante no emprego industrial do vanádio é que, aproximadamente, 5% da produção mundial é destinada à produção de catalisadores que são utilizados em processos industriais na síntese de “*commodities*” como ácido sulfúrico, por exemplo. Na área acadêmica, é facilmente constatado o interesse de vários grupos principalmente na sua aplicação para o armazenamento de energia e na busca de catalisadores eficientes em reações específicas como desidrogenação oxidativa de hidrocarbonetos (DO) [5].



Como o vanádio apresenta atividade e seletividade catalítica elevada em reações de grande importância industrial, ele é muito empregado na área de catálise. A Tabela I resume alguns processos catalíticos industriais que utilizam óxidos de vanádio, dentre os quais podemos citar processos importantes como: a fabricação do anidrido ftálico, de anidrido maleico e ácido sulfúrico [2].

As propriedades catalíticas apresentadas pelo óxido de vanádio resultam de diversos fatores que estão associados principalmente à sua distribuição eletrônica, pois possui os orbitais *d* parcialmente preenchidos, os quais são responsáveis por uma grande variedade de propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas [6].

**Tabela I:** Processos catalíticos industriais utilizando óxidos de vanádio [2].

<b>Processo Industrial</b>	<b>Catalisador</b>
Oxidação de benzeno para anidrido maleico	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Oxidação do naftaleno pra anidrido ftálico	Óxidos V, Mo
Oxidação do o-xileno para anidrido ftálico	Óxidos V, Ti
Oxidação de SO <sub>2</sub> na produção do acido sulfúrico	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Dehidrogenação oxidativa de alcanos	SiO <sub>2</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

Ao consultar o *site* de busca (julho de 2007) como “Web of Science” e digitar a palavra “vanadium”, obtêm-se uma lista de quase 29.700 artigos, dentre os quais cerca de 600 estão relacionados à sua utilização em reações de intercalação e aproximadamente 1800 estão relacionados à sua utilização como catalisador. E, ao consultar o mesmo *site*, porém, relacionado a patentes como “Derwent Innovations Index”, observa-se cerca de 38.000 materiais com registro de patente.

### ***1.1.a. Xerogel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$***

O xerogel de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ) possui estrutura lamelar que viabiliza a intercalação de diferentes espécies (aminas, polímeros, íons de metais alcalinos, porfirinas, etc) sem alterar a sua estrutura original após a reação de intercalação [7]. A combinação apropriada de dois ou mais componentes em um único material tem implicações no desenvolvimento de materiais multifuncionais que apresentam uma gama de propriedades, como por exemplo, propriedades ópticas, eletrônicas, catalíticas, condutoras, eletrocromáticas, etc [8].

A maioria dos estudos das aplicações do xerogel óxido de vanádio (V) está no seu uso como fonte de energia química e como catalisador, pois apresenta estrutura lamelar na qual cátions e substâncias orgânicas, por exemplo, podem ser intercalados e desintercalados. Uma das vantagens do xerogel é a possibilidade da substituição de moléculas de água por solventes orgânicos hidrofílicos. Estudos do comportamento catódico dos compostos de intercalação na forma de pó, filme e nanocompósitos como fonte de energia elétrica utilizando como ânodo o lítio merece atenção especial [9].

A possibilidade de aplicação de filmes finos de óxidos de metais de transição em visores eletro-ópticos e janelas inteligentes têm sido um dos fundamentos da crescente investigação na área dos materiais eletrocromáticos [10]. Eletrocromismo é uma propriedade que alguns materiais apresentam, que possibilita a mudança nas suas propriedades ópticas e na sua coloração quando há aplicação de um campo elétrico. A mudança de cor associada ao eletrocromismo está relacionada a uma reação eletroquímica de eletro-intercalação, na qual o processo global envolve a incorporação de íons, provenientes do eletrólito, em sítios vazios da rede hospedeira e a acomodação simultânea de elétrons no material. Há, então,

uma mudança na condutividade, causando a sua transição do estado isolante ao estado condutor [10].

Compostos intercalados baseados em xerogel óxido de vanádio (V) são pesquisados como materiais eletrocromicos devido à mudança na sua coloração durante a intercalação-desintercalação de espécies convidadas, tais como átomos, moléculas e íons. Durante o ciclo redox a coloração muda de laranja para verde e de verde para azul. Em potencial positivo o filme é alaranjado ( $V^{5+}$ ) com a diminuição do potencial este passa a apresentar cor verde ( $V^{5+}$  e  $V^{4+}$ ) e em potencial negativo o filme apresenta cor azul ( $V^{4+}$ ) [11].

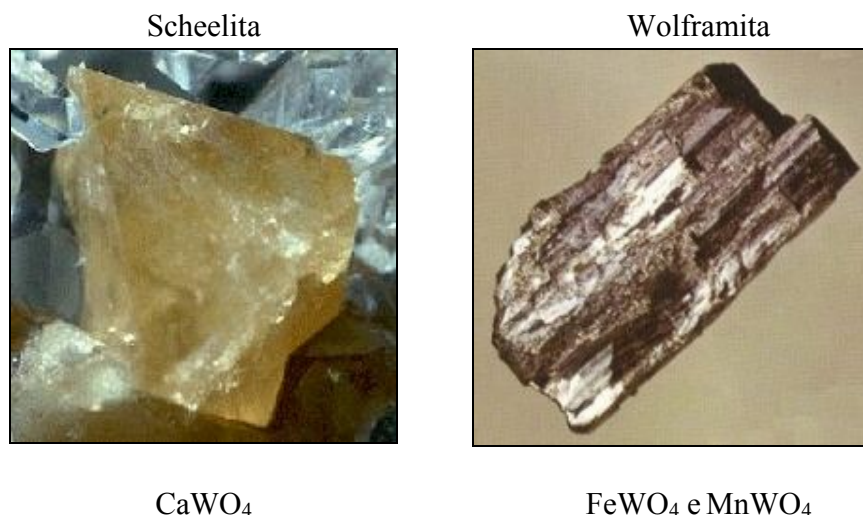
## ***1.2. O Tungstênio***

Em 1781 Scheele e Bergman isolaram um novo óxido, conhecido nesta época como Scheelite ( $CaWO_4$ ), que passou a se chamar “Tungsten” (do suéco tung sten = rocha pesada), mas este óxido já era usado no reino do imperador chinês Kang-Hsi (1662-1722) como corante para porcelana (vermelho claro), sendo atualmente a mais rara e mais cara das porcelanas existentes [1].

Dois anos depois os irmãos espanhóis J. J. e F. d’Elhugar mostraram que o mesmo óxido faz parte do mineral Wolframita ( $FeWO_4$  e  $MnWO_4$ ), sendo do nome Wolfram que se originou o símbolo W para este elemento. Este nome ainda é utilizado na literatura alemã e é reconhecido pela IUPAC, mas a melhor alternativa é usar o nome Tungstênio, pois este é o termo utilizado internacionalmente [1].

Apesar de ser um elemento abundante na natureza, ele não é encontrado na forma elementar, porém existem na natureza cerca de 15 diferentes tipos de minerais portadores de tungstênio. Os de maior importância econômica se resumem a Scheelita ( $CaWO_4$ ),

Wolframita ( $\text{FeWO}_4$  e  $\text{MnWO}_4$ ), Stolzita ( $\text{PbWO}_4$ ) e Powelita ( $\text{Ca}(\text{MoW})\text{O}_4$ ) [12], os quais são encontrados principalmente na China (que retém aproximadamente 75% da reserva mundial), Estados Unidos, Rússia, Coreia, Áustria e Portugal. Alguns destes minerais estão ilustrados na figura 2.



**Figura 2:** Minerais formados por tungstênio [4].

O primeiro uso comercial do tungstênio que apresentou maior importância ocorreu em 1868, quando Mushet empregou este metal para “endurecer” o aço através da produção do aço tungstênio-manganês. A partir dos primeiros anos do século XX, ocorreu um notável desenvolvimento da sua aplicação industrial, devido à produção de filamentos de lâmpada e ao seu uso em ligas de tungstênio com carbono (carbonetos de tungstênio). Em 1926, foi patenteada na Alemanha uma liga com carboneto de tungstênio contendo até 10% de ferro, cobalto ou níquel. Uma segunda patente elevou a adição do metal para 10-20% e especificando apenas cobalto. Desta forma iniciou-se a era do metal duro que ainda hoje é basicamente igual às composições originais [13].

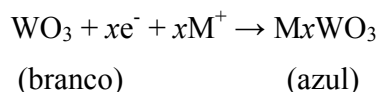
Da coloração entre o branco e o cinza à temperatura ambiente, o tungstênio é o metal de ponto de fusão mais alto e que apresenta uma grande resistência a forças de

deformação acima dos 1.650° C com um baixo valor de coeficiente de dilatação. Mediante tratamentos mecânicos a altas temperaturas, torna-se maleável e pode ser reduzido a fios metálicos muito finos, quando impuro, ele é quebradiço e apresenta dificuldade de ser trabalhado [13].

Para este elemento os altos estados de oxidação são mais comuns e mais estáveis contra redução, com isto possui alta variedade de estereoquímica [1], pois os estados de oxidação do tungstênio variam de +5 a +2 e sua química é dominada pela formação de clusters e espécies de múltiplas ligações.

### ***1.2.a. Xerogel de $WO_3 \cdot nH_2O$***

O óxido de tungstênio é um material eletrocromico extensamente estudado, pois ele varia de cor reversivelmente do branco para o azul em reações redox eletroquímicas como a reação apresentada a seguir.



Esta propriedade pode ser usada na fabricação de *displays* e janelas inteligentes, além disso, este óxido apresenta uma estrutura lamelar com espaçamento entre as lamelas igual a 0,69 nm quando está na forma de óxido de tungstênio di-hidratado ( $WO_3 \cdot 2H_2O$ ). Após aquecimento até a temperatura de 100°C, ele passa a ser mono-hidratado ( $WO_3 \cdot H_2O$ ), apresentando um espaçamento interlamelar igual a 0,54 nm [14].

A sua estrutura lamelar favorece reações de intercalação tendo como força motriz reações de troca-iônica, ácido-base, redox, possibilitando assim intercalação de várias espécies catiônicas como os íons  $Li^+$ , ou de espécies de cadeias mais longas, como por

exemplo, a anilina e alquilaminas, sem que ocorra modificação da sua estrutura original [14-15].

Por ser um óxido semicondutor com excelente estabilidade eletroquímica e comportamento eletrocromático o óxido de tungstênio é extensamente utilizada em células fotoquímicas, célula para conversão de energia solar, cátodos de baterias de lítio, entre outros [16], além de atuar como promotor catalítico quando associado a outros óxidos de metais de transição em várias reações como, por exemplo, a redução seletiva do  $\text{NO}_x$  [17].

Os filmes de  $\text{WO}_3$  amorfos podem ser preparados por vários métodos, incluindo evaporação a vácuo, oxidação anódica, *sputtering*, sol-gel, deposição de vapor químico entre outros [14]. O método sol-gel é muito utilizado por apresentar baixo custo e por possibilitar algum controle sobre a microestrutura e a homogeneidade das camadas [18], pois os métodos que utilizam soluções apresentam algumas vantagens em relação aos outros métodos, dentre estas vantagens está a possibilidade de recobrir grandes áreas com os óxidos, como as requeridas para a produção de janelas inteligentes [14].

A primeira síntese utilizando o método sol-gel para  $\text{WO}_3$  foi reportada há 20 anos atrás [19], nesta síntese o óxido de tungstênio coloidal foi obtido via condensação do ácido túngstico em solução aquosa. Este processo é fácil e de baixo custo, mas as espécies coloidais não são muito estáveis, ocorrendo à precipitação de  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  após um certo tempo.

O método sol-gel possibilita a preparação do ácido túngstico e posterior formação do óxido de tungstênio utilizando diferentes precursores, dentre estes métodos, o mais comum é a obtenção deste ácido a partir da acidificação de uma solução de tungstato de sódio por ácido clorídrico [14], além disto, é possível obtê-lo também pela formação de

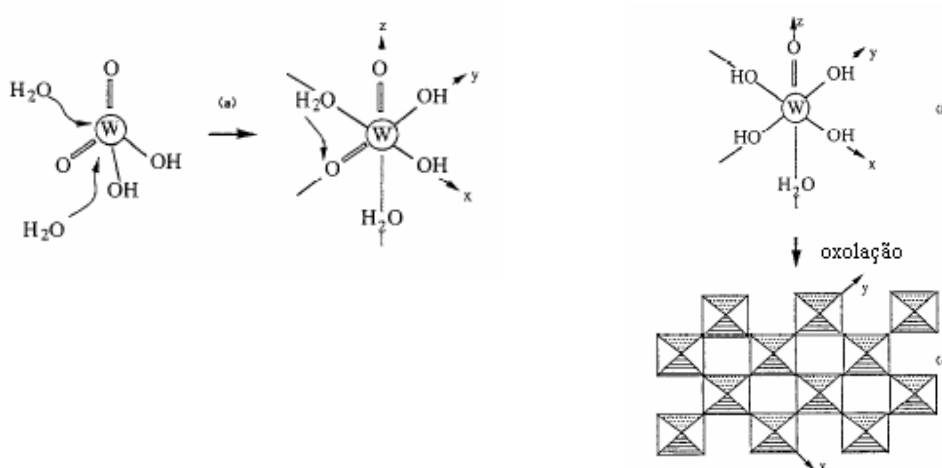
precursores moleculares estáveis a partir da reação do oxiclreto de tungstênio ( $\text{WOCl}_4$ ) com álcoois como o isopropanol [20], a partir da acidificação do tungstênio em pó com água oxigenada 30% [18] e pela acidificação do tungstato de sódio ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) utilizando uma resina de troca iônica na forma ácida, obtendo-se assim uma solução amarela clara de ácido túngstico ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) que se polimeriza por um processo auto-catalítico formando assim o  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [14].

Tanto a estrutura quanto o estado de hidratação do  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  lamelar dependem do procedimento experimental empregado na sua obtenção, desta forma, as suas propriedades electrocrômicas e electroquímicas podem ser otimizadas de acordo com a aplicação desejada.

Outro óxido de tungstênio hidratado foi descoberto por M. Figlarz [21] e apresenta a seguinte fórmula  $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ . Este óxido foi obtido a partir do tratamento térmico do  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a  $120^\circ\text{C}$  e é formado por um arranjo hexagonal das ligações do  $\text{WO}_6$  octaédrico no plano (001). A desidratação térmica deste óxido até a temperatura de  $250^\circ\text{C}$  leva a uma transformação topotática das fases hidratadas do  $\text{WO}_3$  hexagonal, ocorrendo assim um empilhamento dos planos do  $\text{WO}_6$  octaédrico, surgindo assim fases hexagonais ao longo do eixo  $c$ . Esta forma hexagonal metaestável se transforma irreversivelmente em  $\text{WO}_3$  monoclinico quando aquecido a  $400^\circ\text{C}$  [19].

Todos os  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  hidratados são constituídos por lamelas organizadas através das ligações W-O que formam uma espécie  $[\text{W}-\text{O}_6]$  octaédrica com moléculas de água entre estas fases. A formação destas estruturas lamelares a partir de precursores aquosos pode ser explicada da seguinte forma: os óxidos hidratados são precipitados pela acidificação dos tungstatos ( $[\text{WO}_4]^{2-}$ ), em um valor de pH próximo do que os precursores neutros ( $[\text{H}_2\text{WO}_4]^0$ ) são formados. A expansão da coordenação leva a formação de  $\text{W}^{\text{VI}}$

hexacoordenados através da adição nucleofílica de duas moléculas de água (figura 3a). Uma molécula de água é ligada ao longo do eixo z oposto a ligação W=O, enquanto que quatro grupos OH estão no plano equatorial xy (figura 3b). A oxolação nas direções x e y leva a formação do gel lamelar  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  amorfo ou das fases cristalinas do  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . (figura 3c) [19].



**Figura 3:** Formação do gel  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  a partir do  $\text{H}_2\text{WO}_4$  em solução aquosa (a) expansão da coordenação e (b) condensação. [19]

A química dos cátions de alta valência como  $\text{W}^{\text{VI}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$  e  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  em solução aquosa é dominada pela formação de polioxometalatos que normalmente apresentam estruturas moleculares compactas e altamente simétricas. Desta forma, em altos valores de pH, o  $\text{W}^{\text{VI}}$  fornece oxiânions tetraédricos ( $[\text{WO}_4]^{2-}$ ), sendo que a protonação destas espécies leva a formação de espécies hidroxó.

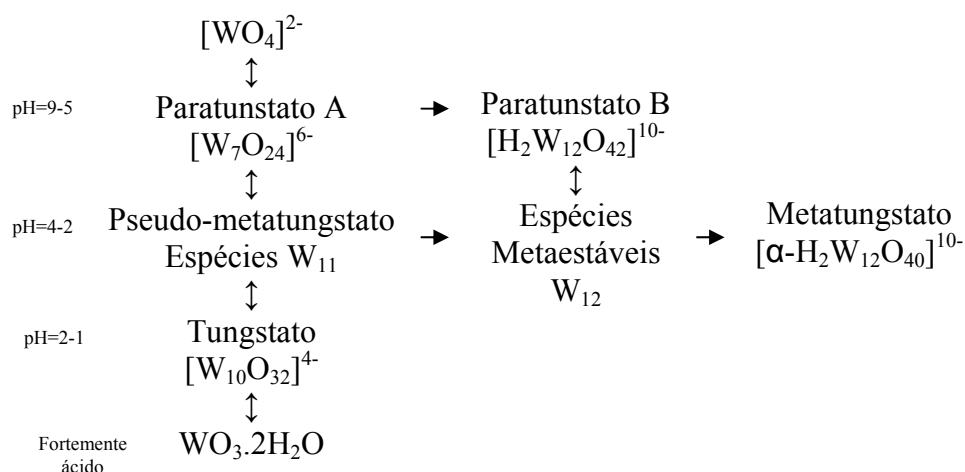
Como não há moléculas de água na esfera de coordenação deste complexo, não é possível ocorrer oxolação, sendo assim, a oxolação acontece através da reação de condensação [1]. Os poliânions carregados negativamente são formados durante a primeira



etapa de condensação. Sendo assim, um grande número de espécies de poliânions pode ser formado a partir da acidificação das espécies ( $[\text{WO}_4]^{2-}$ ) como apresentado na figura 4.

Na medida que as repulsões eletrostáticas diminuem entre os cátions  $\text{W}^{6+}$  altamente carregados, estes são alterados em direção ao oxigênio terminal da ligação  $\text{W}=\text{O}$  levando a uma forte distorção do  $\text{WO}_6$  octaédrico.

Observa-se a formação de vários polioxotungstatos, mas somente dois deles são termodinamicamente estáveis, o paratungstato B ( $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ ), formado em pH próximo de 6 e o  $\alpha$ -metatungstato ( $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ ), formado quando pH está próximo de 4 [1].



**Figura 4:** Reações de condensação dos íons tungstato em solução aquosa. [1]

### ***1.3. Método Sol-Gel***

Este é um método muito utilizado como rota de síntese que viabiliza a obtenção de materiais que apresentam composição e estrutura homogênea.

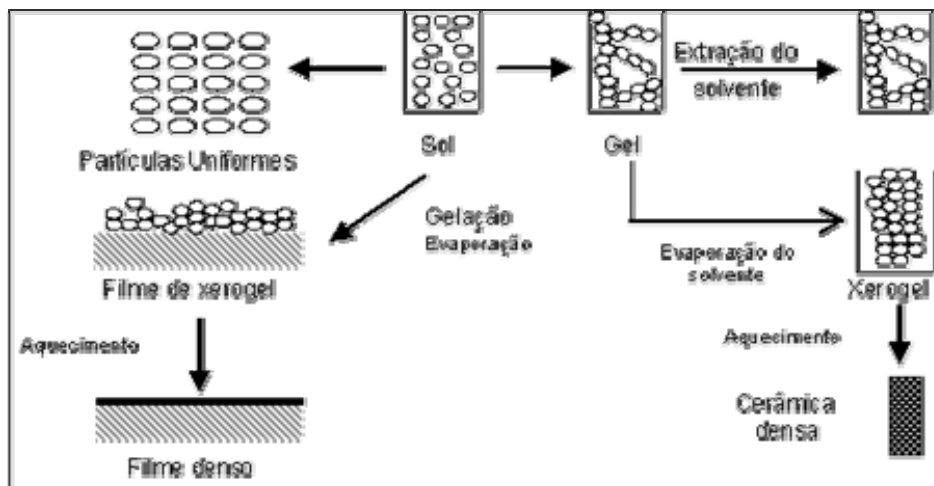
O processo sol-gel é uma rota química empregada na síntese de suspensão de partículas sólidas ou clusters em um líquido (sol) e subsequente formação de um material de duas fases de um esqueleto sólido preenchido por um solvente (gel úmido).

A preparação de materiais inorgânicos por esta técnica baseia-se em reações de polimerização inorgânica de precursores moleculares que geralmente são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos metálicos dissolvidos em solventes orgânicos. Este processo envolve basicamente três etapas bem definidas:

Primeiro um sol ou uma dispersão de partículas coloidais em um líquido é preparado.

Segundo, a gelação do sol resulta em um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal, preferencialmente obtido em meio alcalino) ou de longas cadeias poliméricas (gel polimérico, preferencialmente obtido em meio ácido) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios [22].

Terceiro, o solvente é removido para a formação de um sólido denso. O produto final pode ser preparado por rotas variadas e suas características podem ser controladas selecionando as condições experimentais de uma dada rota. Uma visão geral do processo sol-gel é apresentada na Figura 5.



**Figura 5:** Visão geral do processo sol-gel.

Uma característica importante do processo sol-gel é a possibilidade de controle de todas as etapas que ocorrem durante a passagem do precursor molecular até o produto final, possibilitando um melhor controle do processo global e a obtenção de materiais com as características e propriedades pré-planejadas. A síntese é realizada em baixas temperaturas, o que além de simplificar o processo, permite que compostos termicamente instáveis sejam incorporados na matriz sol-gel. Além do mais, o produto final é puro e homogêneo, e pode ser moldado em uma grande variedade de formas [23].

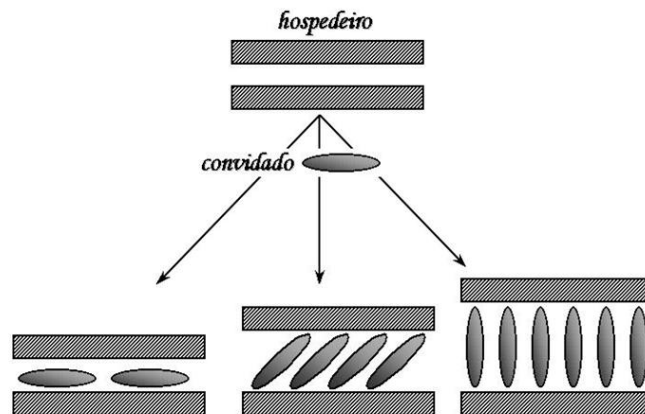
Os materiais obtidos pelo processo sol-gel têm se mostrado eficiente para a imobilização de enzimas nos espaços internos da matriz, preservando sua seletividade e atividade sendo usada para fins de detecção [24], além da intercalação de monômeros orgânicos como a anilina, pirrol ou tiofeno, seguido por sua polimerização oxidativa *in situ*, o que viabiliza a síntese de uma nova classe de materiais no qual uma variedade de polímeros orgânicos condutores são inseridos dentro dos óxidos lamelares de estrutura bidimensional [25].

## ***1.4. Intercalação***

A possibilidade de combinação das propriedades de compostos orgânicos e inorgânicos em um único material é um grande desafio que começou com o início da era industrial. Um dos mais antigos e famosos compostos híbridos orgânico–inorgânicos emergiu das indústrias de tintas, onde pigmentos inorgânicos eram suspensos em misturas orgânicas, porém, o conceito de materiais “híbridos orgânico-inorgânico” surgiu na última década, quando as pesquisas se orientaram para materiais intercalados mais sofisticados com maior valor agregado [26].

O mais importante e bem definido grupo dentre os compostos de inclusão são os chamados compostos de intercalação que são formados através de reações topotáticas do estado sólido. Este processo envolve a inserção reversível de espécies convidadas numa matriz sólida, a qual retém sua estrutura e composição ao longo do processo de intercalação e desintercalação [27].

A procura por compostos que apresentem estrutura e síntese adequada a reações de intercalação resultou na combinação de componentes em escalas de nm até sub- $\mu\text{m}$ , de maneira a obter um novo material que pode ter uma propriedade específica ou mesmo melhorar outra já presente em uma das fases. A intercalação, mostrada esquematicamente na figura 6, é um processo onde as espécies convidadas são inseridas em espaços vazios de tamanho nanométricos que existe entre as camadas da matriz hospedeira. Tanto a concepção quanto a síntese baseia-se em um processo modular pelo qual, a estrutura final é ordenada por uma auto-organização de subunidades pré-formadas [28].



**Figura 6:** Formação de dos compostos híbridos através da reação de intercalação [27].

Os materiais híbridos representam, em geral, uma interface natural entre os componentes orgânicos e inorgânicos, ou seja, cada um desses materiais com significantes contribuições e propriedades características resultam em vantagens e limitações distintas como, por exemplo, maior estabilidade mecânica e térmica, melhoria de propriedades eletroquímicas, luminescentes, ópticas, etc.

Estes materiais híbridos são extremamente versáteis na sua composição, processamento e propriedades ópticas e mecânicas. A natureza da interface entre os componentes tem sido usada para classificar estes materiais em: (a) a classe I corresponde a todos os sistemas onde não há ligações covalentes ou íons-covalentes entre os componentes orgânico e inorgânico, mas apenas interações como forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio ou forças eletrostáticas; (b) a classe II que corresponde aos materiais onde os componentes estão ligados através de ligações químicas fortes (covalentes ou íons-covalentes) [27].

Por outro lado, o maior desafio é ter controle da síntese de combinações híbridas que mantenha ou acentue as melhores propriedades de cada um dos componentes enquanto as propriedades indesejáveis são reduzidas ou mesmo eliminadas [28].

Como exemplos de materiais da classe I podemos citar a obtenção de estruturas orgânico-inorgânicas ordenadas utilizando a matriz hospedeira do gel de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ), além da matriz de óxido de tungstênio ( $WO_3$ ). Suas estruturas lamelares acima demonstradas favorecem a intercalação de espécies hospedeiras.

Podemos citar como exemplo de materiais híbridos da classe II, a obtenção de compostos híbridos obtidos a partir de alcóxido de silício organicamente modificado. Este tipo de material é obtido com a complexação de alcóxidos de metais de transição a partir de um agente complexante forte. [28] O processo sol-gel é adequado para a obtenção de tais materiais devido à possibilidade de introdução de moléculas orgânicas dentro da matriz inorgânica.

## ***1.5. Catálise***

No início do século XIX, notou-se que algumas reações químicas eram afetadas por quantidades mínimas de substâncias que não eram consumidas durante as reações. Notou-se, por exemplo, que traços de ácidos poderiam influenciar a hidrólise do amido e que baixas concentrações de íons metálicos poderiam acelerar a decomposição do peróxido de hidrogênio. J.J. Berzelius foi o primeiro a tentar explicar este fenômeno em 1836, escrevendo que: “poder catalítico significa que algumas substâncias seriam capazes de despertar afinidades entre reagentes de determinada reação química por sua mera presença”. Também foi Berzelius que fez a primeira utilização intencional da catálise na

fermentação do açúcar para produção de bebidas alcoólicas. Porém, somente após várias décadas os materiais inorgânicos sintéticos começaram a provocar um impacto significativo na indústria química [29]. Provavelmente, o maior acontecimento na área industrial foi o desenvolvimento de um material efetivo para a síntese de amônia a partir de hidrogênio e nitrogênio em 1911 (Método de Haber). Este fato, juntamente com a descoberta da oxidação seletiva da amônia para obtenção do NO e, conseqüentemente a produção de ácido nítrico abriram caminho para o desenvolvimento da indústria química inorgânica [29].

Desta forma, podemos definir um catalisador como uma substância que aumenta a velocidade de equilíbrio de uma reação química sem estar permanentemente envolvido na reação. Permanentemente é a palavra chave desta definição, pois há evidências de que ocorrem interações entre os catalisadores e reagentes antes que a reação aconteça. O produto desta interação é um intermediário reativo que possibilita a formação dos produtos [29].

Quando a interação substrato:catalisador ocorre homogeneamente em ambos (catalisadores e reagentes) na mesma fase são chamados de catalisadores homogêneos, e podem ser:

- na fase gasosa, como por exemplo, quando o óxido de nitrogênio catalisa a oxidação do ácido sulfúrico;
- na fase líquida, como quando ácidos ou bases catalisam a mutarrotação da glicose [30].

Por outro lado, são chamados catalisadores heterogêneos quando há um limite de fase que separa o reagente do catalisador. A catálise heterogênea é, então, um fenômeno

superficial que ocorre entre as moléculas de um determinado reagente e sítios catalíticos expostos. Várias combinações de fases podem ocorrer, como ilustrado a tabela II.

**Tabela II:** Combinação de fases para catálise heterogênea [30].

<b>Catalisador</b>	<b>Reagente</b>	<b>Exemplo</b>
Líquido	Gás	Polimerização de alcenos catalisada por ácido fosfórico
Sólido	Líquido	Decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por ouro
Sólido	Gás	Síntese da amônia catalisada por ferro

### ***1.5.a. Catalisadores suportados***

Considerando que o processo de catálise heterogênea ocorre na superfície do material cataliticamente ativo, os catalisadores mais eficientes são aqueles no qual grandes porcentagens de espécies ativas estão expostas ao meio reacional [31].

Uma maneira de aumentar a superfície ativa de um catalisador metálico é utilizá-lo na forma de pó, ou seja, como partículas muito pequenas. Contudo, o calor promove a sinterização formando assim partículas cada vez maiores, resultando em um material com menor área superficial ativa e, conseqüentemente, tornando o catalisador metálico menos eficiente. Este processo de sinterização é mais efetivo quando partículas vizinhas estão em contato umas com as outras, como mostrado na figura 7.



**Figura 7:** Ilustração do processo de sinterização de partículas metálicas [31].



Uma maneira mais efetiva de diminuir este processo é fixar a espécie cataliticamente ativa na superfície de um suporte inerte e estável a altas temperaturas. Os catalisadores de óxidos metálicos suportados são preparados quando o componente ativo do catalisador é depositado sobre um outro óxido metálico que atuará como suporte [17]. O catalisador de platina (na forma de pó), por exemplo, sofre sinterização em temperaturas menores que 100°C, mas quando o metal é colocado em um suporte, como Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o processo de sinterização não é observado em temperaturas menores que 500° C.

A presença destas matrizes promove então, o aumento da área superficial, mantendo separados os sítios ativos, além de proporcionar uma maior resistência mecânica ao catalisador [17].

Os materiais mais utilizados como suportes são os óxidos inorgânicos como a sílica (SiO<sub>2</sub>), o óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e a alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Há várias espécies conhecidas como alumina. Estas espécies diferem umas das outras na composição química e na estrutura cristalina. Os triidróxidos, Al(OH)<sub>3</sub>, são obtidos a partir de solução de sais de alumínio e hidróxidos e apresentam duas formas cristalinas distintas, Gibbsita e Bayerita. A perda de moléculas de água originam a boemita AlO(OH) e após completa desidratação obtém-se a  $\alpha$  alumina [30]. A  $\gamma$ -alumina, obtida antes da desidratação total, é a espécie mais utilizada como suporte, pode ser obtida a partir do aquecimento da boemita, apresenta uma área superficial que varia entre 150 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e 300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e o volume do poro varia entre 0,5 e 1,0 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. A boemita também pode passar por processo de sinterização com certa facilidade, sendo utilizada na forma de grânulos [30].

A sílica é produzida pela reação de um metassilicato alcalino (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) com um ácido. Os grupos silanóis formados se condensam, formando um material composto por

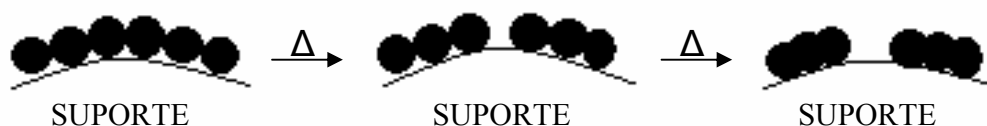
partículas de  $\text{SiO}_4$  com simetria tetraédrica. Após a evaporação da água até a temperatura de  $120^\circ\text{C}$  obtém-se um gel que apresenta área superficial variável entre  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [32]. A sílica coloidal, com partículas medindo entre  $10\text{nm}$  e  $500\text{nm}$ , pode ser obtida a partir da hidrólise de um tetraetóxisilano em meio aquoso. Neste caso, a morfologia das partículas depende das propriedades químicas do alcóxido utilizado, além das condições do meio reacional. Quando a síntese é realizada em baixas temperaturas e alta concentração de amônia obtém-se partículas grandes e irregulares, mas quando a concentração do alcóxido é baixa ocorre à produção de partículas esféricas menores.

Finalmente, o  $\text{TiO}_2$  é geralmente preparado a partir da hidrólise de sais de titânio. Pode ser obtido em duas formas cristalinas distintas, rutila e anatase, a qual depende da temperatura de preparação. Este óxido difere da sílica e da alumina por ser um semicondutor, fato que possibilita seu uso em reações fotocatalíticas heterogêneas. Além disso, as espécies  $\text{Ti}^{4+}$  presentes na superfície são facilmente reduzidas a  $\text{Ti}^{3+}$  na presença de agentes redutores, causando mudanças no caráter do suporte [33].

Uma vez que as partículas foram ancoradas no suporte, este pode influenciar a atividade do catalisador. As alterações observadas são provocadas pela interação metal-suporte e podem ser fracas ou não, dependendo da força na qual as partículas do metal estão ancoradas na matriz. Alguns autores apontam que a utilização de óxidos de metais de transição como suporte, como por exemplo,  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$ , promovem um melhor desempenho catalítico do óxido de vanádio, em relação aos suportados em sílica ou alumina. Bond e colaboradores [34] atribuem esta melhora à alta dispersão do vanádio, na forma de monocamada de  $\text{VO}_x$  sobre a superfície do  $\text{TiO}_2$ . Por outro lado, de acordo com o estudo realizado por Wachs [33] e colaboradores o melhor desempenho catalítico é

atribuído a uma interação forte e específica entre o vanádio e o suporte. Para estes autores, a semelhança entre a eletronegatividade do titânio e do vanádio faz com que as ligações Ti—O e V—O tenham polaridades similares, permitindo então, que a monocamada de óxido de vanádio atue como uma extensão do retículo cristalino do TiO<sub>2</sub>.

No caso da alumina, o óxido de vanádio dissolve-se formando uma solução sólida, ou seja, uma mistura homogênea dos óxidos, enquanto na sílica a energia de interação é tão baixa que pode ocorrer um deslocamento sobre a superfície do suporte, formando microcristais de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, e conseqüentemente, resultando em má dispersão. Este efeito é mostrado na figura 8 [30].



**Figura 8:** Formação de cristais sobre a superfície do suporte [30].

Neste contexto, há inúmeras características físicas que são importantes para que haja um bom desempenho do catalisador suportado, dentre elas pode-se citar: resistência mecânica, densidade, tamanho, volume e distribuição dos poros, além de tamanho e forma de partículas. Catalisadores suportados altamente porosos apresentam baixas densidades, e baixa resistência mecânica, podendo quebrar-se, formando partículas menores. Por outro lado, quando há um aumento de resistência, há uma diminuição do tamanho dos poros, portanto, as características de um catalisador devem ser escolhidas de maneira a otimizar o seu desempenho [30].

Durante a realização deste trabalho, foram sintetizados e estudados alguns materiais compostos por vanádio e tungstênio empregando método sol-gel. Foi estudada a influência

da variação de alguns parâmetros como: a quantidade de gel de  $V_2O_5$  e  $WO_3$ , a temperatura de aquecimento e a adição de diferentes componentes, nas propriedades finais dos compósitos obtidos.

Os materiais obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas com o intuito de se obter informações sobre a estrutura, morfologia e composição final. Além disso, também foram realizados experimentos visando obter informações sobre suas propriedades eletroquímicas e catalíticas.

A fim de facilitar a leitura e a análise dos resultados obtidos, esta dissertação foi dividida em capítulos. Os capítulos não terão uma introdução formal, contudo, quando pertinente, aspectos teóricos serão discutidos dentro da parte de “Resultados e Discussão”, para manter a linha de raciocínio.

## *II. OBJETIVOS*

---

---

O objetivo deste trabalho foi à combinação apropriada de componentes inorgânicos em um único material com implicações no desenvolvimento de materiais multifuncionais que possuem uma gama de propriedades (ópticas, eletrônicas, catalíticas, condutoras, eletrocromáticas, etc).

Desta forma, uma parte deste trabalho é a preparação do sistema bi-componente contendo  $V_2O_5/WO_3$ , visando a formação de um compósito que apresente uma combinação das melhores características de cada um dos materiais que o compõe, além dos estudos eletroquímicos e de caracterização destes compósitos de  $V_2O_5/WO_3$ , com diferentes concentrações de tungstênio, com o intuito de observar as alterações nas propriedades lamelares do xerogel a partir da interação entre os óxidos de vanádio e tungstênio.

Posteriormente, estudar o comportamento deste compósito mediante reações de intercalação com espécies ativas, além de observar se comportamento em reações de catálise utilizando este óxido como catalisador.

De forma específica, os principais objetivos deste trabalho foram:

- Síntese, caracterização e estudos eletroquímicos do compósito  $V_2O_5/WO_3$  obtido pelo método sol-gel;
- Intercalar brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e Anilina no gel de  $V_2O_5/WO_3$ ;
- Síntese e caracterização do composto xerogel  $V_2O_5/WO_3/SiO_2$  pelo método sol-gel utilizando MTES;
- Avaliar as propriedades catalíticas do compósito na reação de oxidação do estireno.

### *III. Parte Experimental*

---

---

### **III.1. Reagentes**

Todos os reagentes utilizados possuem grau de pureza analítica e foram usados sem tratamento prévio. Na preparação das soluções, utilizou-se água deionizada e nos ensaios eletroquímicos água purificada pelo sistema de purificação Millipore, modelo Milli-Q Gradient.

#### ***III.1.a. Principais reagentes utilizados***

**Tabela III:** Reagentes utilizados.

<b>Reagentes (PA)</b>	<b>Fórmula Molecular</b>	<b>Marca</b>
Acetonitrila	CH <sub>3</sub> CN	Mallinkrodt
Ácido clorídrico	HCl	Merck
Anilina	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Assay
Brometo de Cetiltrimetilamônio	CTAB	Acros Organics
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Merck
Hidróxido de Sódio	NaOH	Mallinkrodt
Metavanadato de sódio	NaVO <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O	Alfa-inorganics
Metiltrióxissilano	C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si	Acros
Perclorato de lítio	LiClO <sub>4</sub>	Acros
Perclorato de sódio	NaClO <sub>4</sub>	Fluka
Perclorato de potássio	KClO <sub>4</sub>	Acros Organics
Resina Troca Iônica		Amberlite IR 120P
Tetraetilortossilicato	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Merck
Tungstato de sódio	NaWO <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O	Merck



## III.2. Métodos Experimentais

### *III.2.a. Síntese do compósito $WO_3/V_2O_5$*

Com base no procedimento de síntese descritos na literatura [35], o compósito xerogel de  $V_2O_5/WO_3$  foi preparado misturando-se uma solução de metavanadato de sódio 0,1M com tungstato de sódio 0,1M, nas quantidades apresentadas na tabela 4, a qual foi percolada numa coluna de resina de troca iônica (Dowex-50x) na forma ácida, para a obtenção do ácido polivanádico e do ácido túngstico que apresentam coloração amarela. Este ácido recém preparado polimeriza-se em pH próximo de 2 por um processo auto-catalítico, que forma após uma semana de repouso à temperatura ambiente, uma suspensão de coloração vermelha escura do gel  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  e  $WO_3 \cdot nH_2O$ .

As porcentagens em mol de cada elemento nas amostras preparadas foram calculadas a partir do volume de cada sal adicionado na mistura, como apresentado na tabela abaixo.

**Tabela IV:** Variações das concentrações de vanádio e tungstênio nas amostras 5W, 10W e 20W.

<b><math>WO_3</math> (% em mol)</b>	<b><math>V_2O_5</math> (% em mol)</b>	<b>Nome da amostra</b>
5,0	95,0	5W
10,0	90,0	10W
20,0	80,0	20W

O xerogel do  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  com  $WO_3 \cdot nH_2O$  é obtido por evaporação do gel em condições ambientes.

O tratamento térmico destas amostras foi feito a partir de pequenas alíquotas dos compósitos 5W, 10W e 20W, que foram depositadas em placas de vidro e secas à

temperatura ambiente para formação do  $V_2O_5/WO_3$  xerogel. Em seguida, já em forma de filme, foram submetidas a aquecimento na mufla com variação da temperatura de 200°C, 400°C e 600°C para cada compósito, com aquecimento de 10°C por minuto. Depois de retiradas, foram colocadas imediatamente em um dessecador, onde permaneceram até atingirem a temperatura ambiente.

### ***III.2.b. Intercalação da anilina na matriz de $WO_3/V_2O_5$***

A síntese foi realizada por reação direta de 15mL do gel  $V_2O_5/WO_3$  com 2,0mL de uma solução aquosa 0,2M de anilina, com agitação constante por 24 horas a temperatura ambiente. Após este período observou-se a formação de uma suspensão de coloração verde escura. Este material foi chamado de 10W/PANI.

### ***III.2.c. Intercalação de agente tensoativo na matriz de $WO_3/V_2O_5$***

Foi utilizado como agente tensoativo o Brometo de Cetiltrimetilamônio ( $CTA^+Br^-$ ) para a obtenção do composto intercalado  $WO_3/V_2O_5/CTA^+$ .

A síntese foi realizada por reação direta de 10mL do gel  $V_2O_5/WO_3$  com diferentes quantidades de  $CTA^+Br^-$  em solução. As concentrações do agente tensoativo foram calculadas usando o valor da concentração micelar crítica (CMC) do CTAB como referência. Segundo Rogalski *et. al.* [36], o valor desta constante está em torno de  $9,0 \cdot 10^{-4}M$  quando a reação ocorre a 30°C.

Sendo assim, todas as reações de intercalação foram efetuadas sob constante agitação por 24 horas, mas com variação da concentração do agente tensoativo e da

temperatura, sendo duas reações com concentração de CTAB acima da CMC e duas com concentração abaixo desta. Estas informações encontram-se detalhadas na Tabela V.

**Tabela V:** Variação das condições de síntese dos compostos intercalados com CTAB.

Amostra	Volume CTAB (mL)	Concentração (M)	Temperatura (°C)
10W/CTAB1	1,0	0,2	25
10W/CTAB2	2,0	0,2	25
10W/CTAB3	1,0	$8,0 \cdot 10^{-4}$	30
10W/CTAB4	2,0	$8,0 \cdot 10^{-4}$	30

É importante salientar que, independente das variações de concentração do agente tensoativo durante o processo de síntese, o produto final obtido para todos os casos, foi uma suspensão de coloração marrom. Este material foi chamado de 10W/CTAB.

### ***III.2.d. Síntese do compósito $WO_3/V_2O_5/SiO_2$ empregando MTES***

Uma solução pré-hidrolisada foi preparada após uma hora de agitação de: 1,10mL de metiltrietóxisilano (MTES); 0,7mL de etanol; 0,1mL de água deionizada, e 5 $\mu$ L de solução de NaOH 0,1M. Após este período foram adicionados: 3,60mL de etanol; 0,3mL de água deionizada e 0,15mL de solução de NaOH  $1 \times 10^{-2}$ M e agitados por mais 24 horas. Finalmente, 4,3mL de gel de  $V_2O_5/WO_3$  foram adicionados à solução hidrolisada. Esta mistura foi, então, agitada por mais 24 horas a temperatura ambiente.

Após este período, a solução foi depositada em placas de vidro e secas a temperatura ambiente para a formação do xerogel.

### ***III.2.e. Estudo da atividade catalítica do 10W/MTES na oxidação de estireno***

As reações de oxidação foram realizadas a 60°C sob agitação magnética em meio de acetonitrila (ACN). Foram utilizados frascos de 3mL com tampa rosqueada de topo aberto, contendo septo de silicone-teflon.

O tempo de reação foi de 8 h, após o qual o catalisador era retirado da solução e os produtos foram analisados por cromatografia gasosa, utilizando o método da adição de padrão interno, onde se relacionam as áreas dos picos dos produtos com a do padrão interno de massa conhecida. O padrão interno utilizado neste caso foi o bromobenzeno.

No frasco de 3mL com tampa rosqueada foram misturados aproximadamente 3mg do catalisador sólido, com estireno ( $5,0 \cdot 10^{-4}$  mol) e o oxidante (PhIO  $3,0 \cdot 10^{-5}$  mol) em acetonitrila (1,5mL). A razão molar do catalisador:oxidante:substrato foi de 1:1000:20000. A mistura foi aquecida a 60°C com constante agitação.

### **III.3. Métodos de Caracterização**

#### ***III.3.a. Difração de Raios-X (DRX)***

Para a realização de medidas de raios-X pelo método do pó foi utilizado um aparelho SIEMENS D5005 que utiliza cátodo de cobre e monocromador de grafite para selecionar a região de emissão  $K\alpha_1$  do cobre ( $\lambda = 1,5418\text{Å}$ ). O potencial na fonte foi de 40 kV e a corrente de 40mA. Os padrões de raios-X foram obtidos na faixa compreendida entre 2° e 50° ( $2\theta$ ) e em um passo de 0,2° a cada segundo.

Utilizou-se a equação de Bragg para determinar os espaçamentos interplanares a partir dos picos de difração. A lamelaridade do material pode ser obtida pela comparação dos valores das distâncias interplanares ( $d_{hkl}$ ) obtidas para cada um dos picos basais, sendo que esta distância pode ser calculada pela equação de Bragg:

$$n\lambda = 2 d_{hkl}\sin\theta$$

onde  $n$  é a ordem de reflexão do pico,  $d_{hkl}$  o espaçamento interlamelar para o pico  $hkl$  e  $\theta$  o ângulo de Bragg, determinado pelo pico de difração. A repetição do valor  $d$ , para  $n = 1, 2, 3 \dots n$ , demonstra a lamelaridade do material.

A relação de Scherrer possibilita obter uma dimensão média dos cristalitos a partir da variação da largura do pico a meia altura com o ângulo de difração.

$$L = (K \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos\theta).$$

Nesta equação,  $L$  é a dimensão média do cristalito,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X utilizados na análise,  $\beta$  é a diferença entre a largura à meia altura do pico da amostra,  $\theta$  é o ângulo de difração do composto em radianos e  $K$  é uma constante aproximadamente igual à unidade e está relacionada com o formato do cristalito. Segundo H. P. Oliveira [37], para compostos com estrutura lamelar, o valor da constante  $K$  é 1,84.

Na preparação das amostras para a realização desta análise, os compósitos na forma de gel foram depositados em placas de vidro e secas a temperatura ambiente formando assim o xerogel, o qual foi analisado por difração de raios-X.

### ***III.3.b. Espectrofotometria na Região do Infravermelho (IV-TF)***

Para as análises de IV-FT foi utilizado um espectrofotômetro infravermelho por transformada de Fourier, modelo Bomem MB-100, alinhado com raios laser a ar. As pastilhas foram preparadas a partir de misturas de 2% das amostras na forma xerogel em 100mg de KBr. Os espectros foram obtidos com 20 varreduras acumulativas entre  $4000\text{cm}^{-1}$  e  $400\text{cm}^{-1}$ .

### ***III.3.c. Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)***

Os espectros na região do ultravioleta-visível foram efetuados utilizando um espectrofotômetro Varian Carry 50. Para a realização destas análises, adicionou-se 30µL de amostra, que foi diluída em 10mL de água deionizada em uma cela de quartzo de 1cm.

### ***III.3.d. Análise Termogravimétrica acoplada a Análise Térmica Diferencial (ATG/ATD)***

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TA Instruments SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA, (Departamento de Química – FFCLRP - USP), utilizando um cadinho de alumina, ar sintético como gás de purga a uma vazão de 100ml/min e velocidade de aquecimento de 10°/min a partir da temperatura ambiente até 600°C, utilizando-se aproximadamente 10mg do material a ser analisado.

### ***III.3.e. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)***

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica foram obtidos à temperatura ambiente, usando um computador interfaceado a um espectrômetro Varian E-4 operando a 9,5GHz (banda X). O valor de g foi obtido usando o difenil-picril-hidrazina (DPPH) como padrão. As medidas foram realizadas em colaboração no Laboratório de Ressonância Magnética Eletrônica do Departamento de Física e Matemática da FFCLRP/USP.

### ***III.3.f. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)***

A morfologia de algumas amostras foi analisada por um microscópio ZEISS DSM - 960 (Departamento de Química – FFCLRP - USP). O xerogel dos compósitos analisados

por esta técnica foram depositados sobre uma placa de vidro, secos a temperatura ambiente e posteriormente fixados no porta-amostra com resina de nitrocelulose. Uma cobertura fina de ouro ( $\approx 20\text{\AA}$ ) foi aplicada sobre as amostras utilizando um Sputter Coater – Balzers SCD 050. Esta camada é responsável por conferir condutividade elétrica suficiente para a geração de boas imagens.

### ***III.3.g. Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDX).***

As análises de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X foram realizadas em um aparelho da marca IXRF Systems, do modelo SphinX 130 (Departamento de Química – FFCLRP-USP).

### ***III.3.h. Voltametria Cíclica (VC)***

Os estudos das propriedades eletroquímicas foram feitos utilizando um potenciostato/galvanostato ECO CHEMIE Autolab/PGSTAT 20 interfaceado a um computador.

Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional Methrom de três eletrodos: trabalho (eletrodo de carbono), referência (eletrodo de calomelano saturado) e auxiliar (eletrodo de fio de platina). O eletrólito suporte empregado foi solução de perclorato de lítio 0,1M em acetonitrila e todas as varreduras foram realizadas com variação do potencial de 1,0 a -1,0 para a redução e de -1,0 a 1,0 para a oxidação, a uma velocidade de 20mV/s. Os filmes de todas as amostras foram formados mediante evaporação de uma quantidade de aproximadamente 2 $\mu$ L da suspensão do material depositada na superfície do eletrodo de carbono e seco a temperatura ambiente.

### ***III.3.i. Cromatografo a Gás***

As análises por cromatografia gasosa foram realizadas utilizando um Cromatográfico a gás Hewlett Packard 6890 Series CG System, acoplado a um detector de ionização de chama, usando uma coluna capilar (HP-INNOWAX, polietileno glicol) com 30m de comprimento e 0,25mm de diâmetro e espessura do filme 0,25mm e nitrogênio como gás de arraste. As medidas foram realizadas em colaboração com o Profa. Dra. Marilda das Dores Assis no Laboratório de Bioinorgânica do Departamento de Química da FFCLRP/USP.



## *IV. Resultados e Discussões*

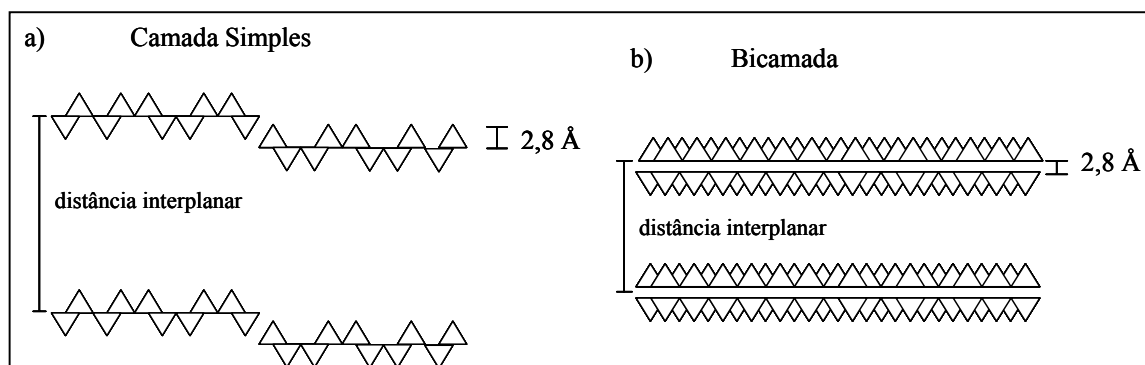
---

---

## IV.1. O xerogel de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5 \cdot nH_2O$ )

O xerogel de pentóxido de vanádio apresenta uma estrutura complexa, pois o metal pode adotar uma grande variedade de geometria de coordenação e vários estados de oxidação. Suas características estruturais foi proposta primeiramente por Livage *et. al.* [7], que apresentou um modelo estrutural formado por de camadas individuais compostas por partículas simples de  $V_2O_5$  com um espaçamento de  $2,8\text{Å}$  entre as estas camadas (Figura 9a).

Um segundo modelo foi proposto por Oka *et. al.* [38] que difere do proposto por Livage, pois neste modelo às fitas do  $V_2O_5$  estão faceadas uma a outra à uma distância de  $2,8\text{Å}$  (Figura 9b). Este segundo modelo foi confirmado por estudos realizados por Giorgetti *et. al.* [39], pois, ao contrário do  $V_2O_5$  cristalino em que se observam camadas simples do óxido, a estrutura do xerogel apresenta-se realmente disposta em camadas bi-lamelares de  $V_2O_5$ , separadas por uma distância de  $2,9\text{Å}$ .



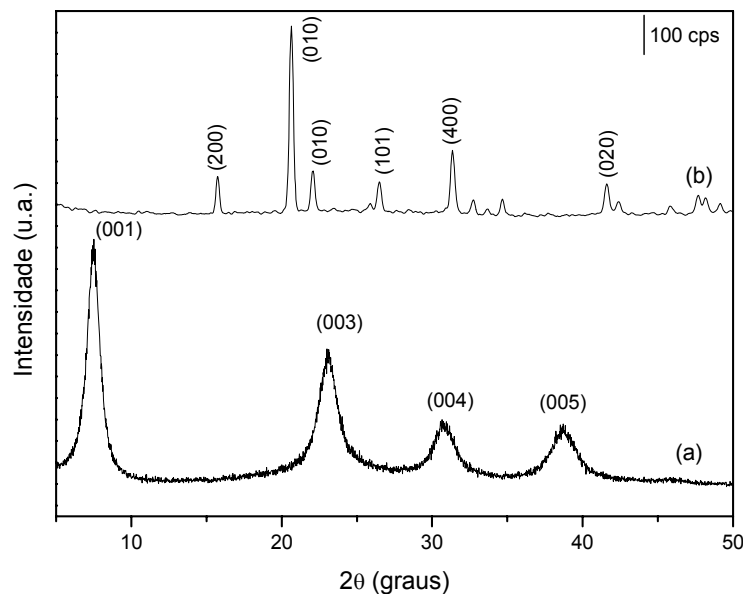
**Figura 9:** Figura esquemática dos modelos estruturais do  $V_2O_5$ : a) modelo de camada simples e b) modelo de camada dupla [38].

O xerogel de pentóxido de vanádio apresenta uma estrutura lamelar característica, representada pela repetição dos picos basais (001), como apresentada na Figura 10(a). Este

óxido apresenta um espaçamento interlamelar de aproximadamente 1,20nm que viabiliza reações de intercalação, sendo que o tamanho médio do seu cristalito calculado a partir do difratograma foi de 131Å.

Uma pequena quantidade de amostra do xerogel obtido foi colocada em um cadinho e calcinada a 600°C a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto por uma hora.

A Figura 10(b) apresenta o perfil do difratograma da amostra calcinada que consiste de uma série de picos coincidentes com os dados do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ortorrômbico (*Pmmn*) no JCPDS-ICDD, PDF Database, 1996. Um aspecto característico do xerogel de pentóxido de vanádio é que com o aquecimento, ocorre a liberação de moléculas de água intralamelar e interlamelar. Até uma temperatura de 150°C, há liberação das moléculas de água fracamente ligadas à estrutura do xerogel localizadas na região entre as lamelas. A partir de 150°C, observamos a liberação das moléculas de água coordenadas ao grupo vanadila e moléculas presentes no plano da lamela (processos de olação e oxolação) [7]. Durante estes eventos verifica-se o colapso da estrutura lamelar do xerogel de pentóxido de vanádio, diminuindo assim sua cristalinidade com relação a sua estrutura bi-dimensional. Entretanto, a partir de 350°C, há uma reorganização estrutural formando, então, o pentóxido de vanádio cristalino na sua forma ortorrômbica.

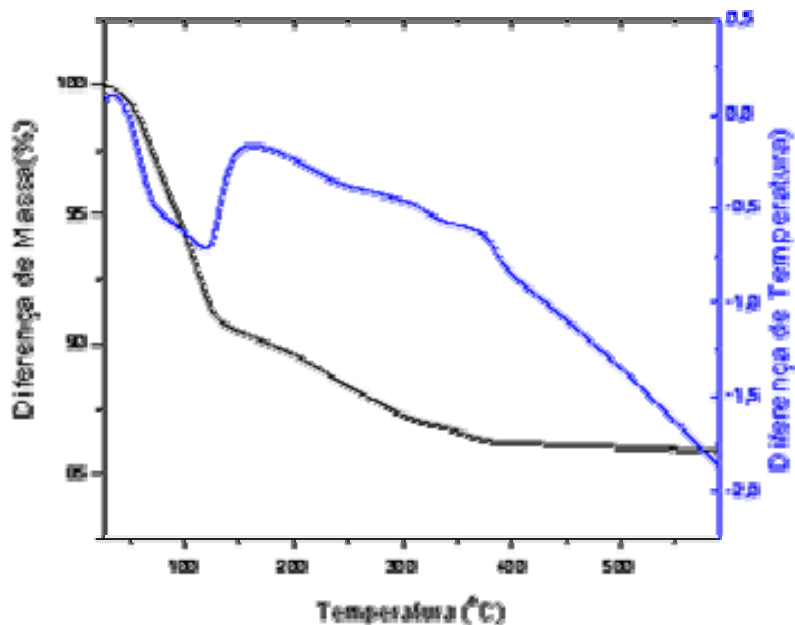


**Figura 10:** Difratoograma do xerogel (a) do  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  e (b) do xerogel de  $V_2O_5$  após tratamento térmico a  $600^\circ C$ .

A análise termogravimétrica acoplada a análise térmica diferencial (ATG/ATD), foi realizada com o intuito de avaliar a estabilidade térmica e a composição, no que se refere à quantidade de água presente no material. As curvas de decomposição térmicas e de sua derivada estão apresentadas na figura 11.

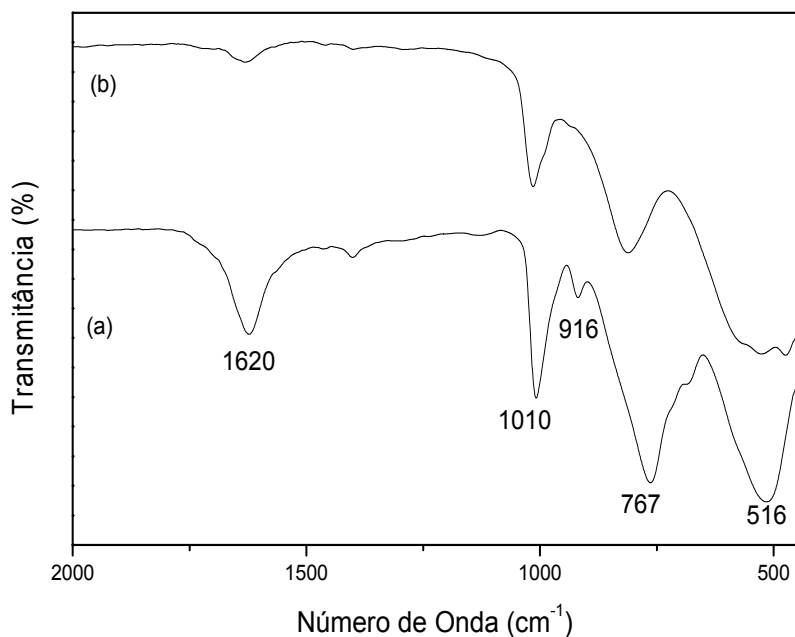
A curva de ATG obtida para o xerogel de pentóxido de vanádio apresenta dois estágios distintos de perda de massa, com uma queda de 14% em relação à massa inicial. O primeiro estágio (8%) é atribuído à perda de água intermolecular e estende-se até à temperatura de  $120^\circ C$ . O segundo estágio de perda de massa (3%) é observado até a temperatura em torno de  $270^\circ C$  e é atribuído à liberação das moléculas de água fortemente ligadas [7], água intramolecular e as moléculas de água coordenadas ao vanádio. Para temperatura acima de  $270^\circ C$  há também liberação de água fortemente ligada (1,5%) com a

formação de pentóxido de vanádio cristalino. A partir da curva de ATG pode-se afirmar que o xerogel de pentóxido de vanádio pode ser representado por  $V_2O_5 \cdot 2,1H_2O$ .



**Figura 11:** Análise termogravimétrica do xerogel de pentóxido de vanádio.

O espectro na região do infravermelho (IV-TF) do xerogel de  $V_2O_5$  e do óxido calcinado estão apresentados na figura 12. Comparando os dois espectros, nota-se pequenas mudanças das bandas principais do  $V_2O_5$ . Os picos de menor intensidade podem estar relacionados com as pontes de hidrogênio dos átomos de oxigênio do grupo vanadila e a banda em  $916\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao modo vibracional  $V-OH_2$  indicando a formação de ligações coordenadas com os átomos de vanádio do grupo vanadila no domínio interlamelar. As principais bandas de absorção do xerogel  $V_2O_5 \cdot 2,1H_2O$  na região do infravermelho estão apresentadas na tabela VI [40].



**Figura 12:** Espectro de IV-TF obtido com (a) xerogel  $V_2O_5$  e (b) óxido calcinado a  $600^\circ C$ .

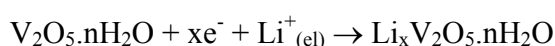
**Tabela VI:** Atribuições das bandas vibracionais no espectro IV-TF

Substância	Número de onda ( $cm^{-1}$ )	Atribuição
$V_2O_5 \cdot 2,1H_2O$	1620	$\delta$ (H-O-H)
	1010	$\nu$ (V=O)
	916	$\delta$ (V-O-H)
	767	$\delta$ (V-O-V)
	516	$\delta$ (V-O)

Na pesquisa de materiais catódicos de alta energia, os óxidos de metais de transição tornaram-se alguns dos mais promissores, devido a sua aplicação comercial em baterias de lítio. Esses compostos dispõem de muitos atributos favoráveis que incluem boa capacidade, alta energia específica e excelente ciclo de vida [41].

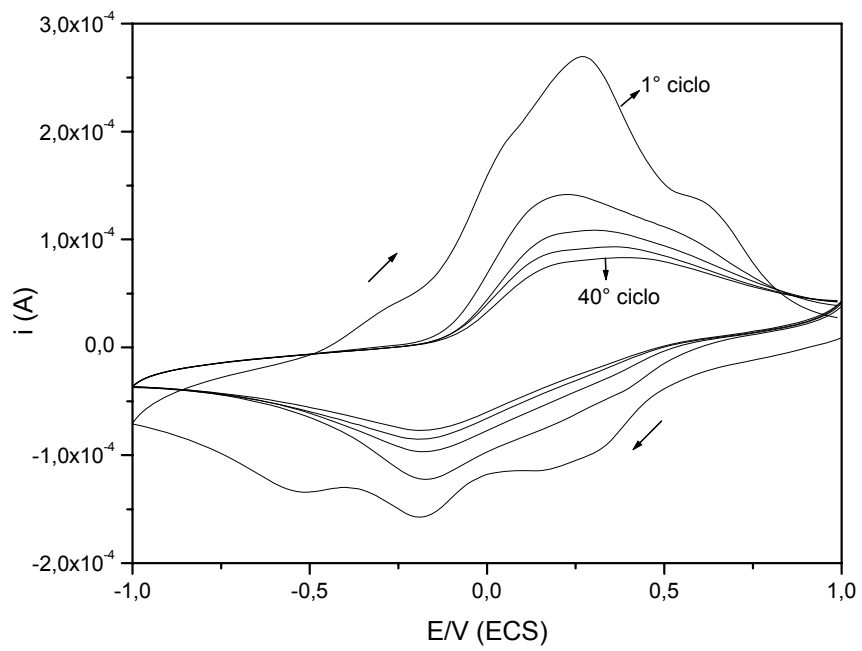
Entre os principais materiais que vem sendo estudados recentemente podemos citar alguns óxidos que contém lítio em sua fórmula, entre eles estão os óxidos de níquel ( $\text{LiNiO}_2$ ), cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ), manganês ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) e vanádio ( $\text{LiV}_2\text{O}_5$ ). O xerogel de pentóxido de vanádio é uma das matrizes inorgânicas mais investigadas devido à facilidade de síntese e de suas propriedades eletroquímicas, dispondo de uma alta capacidade específica e densidade de energia. Isso incentivou diversos grupos de pesquisa a desenvolverem e analisarem compósitos a base de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

O processo eletroquímico pode ser considerado como uma reação de intercalação de íons  $\text{Li}^+$ , proveniente do eletrólito durante o potencial catódico e da desintercalação durante o potencial anódico. Durante a varredura negativa de potencial, os centros  $\text{V}^{5+}$  são reduzidos a  $\text{V}^{4+}$  e os íons  $\text{Li}^+$ , presentes na solução eletrolítica, intercalam no xerogel  $\text{V}_2\text{O}_5$  para compensar a carga de elétrons injetados [40]. Durante a varredura positiva de potencial, os processos ocorrem no sentido inverso e esta reação pode ser apresentada da seguinte forma:



onde (el) refere-se aos íons  $\text{Li}^+$  proveniente do eletrólito. Neste processo temos um par redox  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$  localizado na matriz hospedeira e  $x$  é o grau de inserção de íons  $\text{Li}^+$  na matriz. Resumindo, o mecanismo redox envolve transferência eletrônica e a difusão de lítio para a compensação de carga.

No voltamograma cíclico do xerogel  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2,1\text{H}_2\text{O}$  apresentado na figura 13 observa-se dois picos anódicos e dois picos catódicos característicos. Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados em solução de acetonitrila contendo  $0,1\text{molL}^{-1}$   $\text{LiClO}_4$  variando o potencial  $-1,0$  a  $1,0$  V (ECS) a uma varredura de  $20\text{mVs}^{-1}$ .



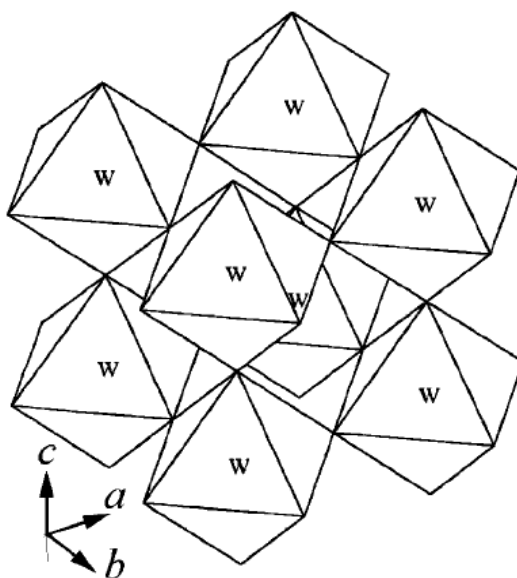
**Figura 13:** Voltamogramas cíclicos do xerogel de pentóxido de vanádio.



## IV.2. O xerogel de óxido de tungstênio ( $WO_3 \cdot nH_2O$ )

O óxido de tungstênio também apresenta uma estrutura complexa, pois além de apresentar um grande número de estados de oxidação, apresenta uma grande variedade de fases. Quando se reduz o óxido de tungstênio monoclinico ( $m-WO_3$ ), ocorre a formação de uma fase chamada Magneli que pertence às séries homologas  $W_nO_{3n-1}$  e  $W_nO_{3n-2}$ , esta fases apresentam os planos cristalográficos (102) e (103) respectivamente e consiste principalmente de camadas grossas de óxido de tungstênio associadas ao longo dos planos cristalográficos mencionados [42].

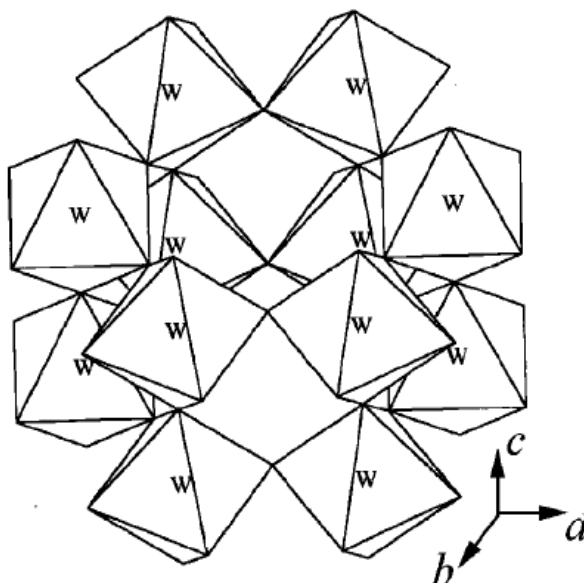
A estrutura cristalina deste óxido puro pertence ao tipo  $ReO_3$  pseudocúbico, que pode ser representado por uma espécie  $[W-O_6]$  octaédria. Esta espécie faz ligações entre as arestas formando um arranjo cúbico simétrico como apresentado na figura abaixo. Além disso, a estrutura é menos simétrica que a estrutura  $ReO_3$  devido às distorções das espécies  $[W-O_6]$  octaédrias.



**Figura 14:** Estrutura do  $WO_3$  monoclinico em um arranjo  $[W-O_6]$  octaédrico [42].

Uma nova forma hexagonal do óxido de tungstênio ( $h\text{-WO}_3$ ), foi sintetizada comparativamente por Gerand *et. al.* [43] por desidratação devido ao aquecimento do  $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$  hidratado. Assim, o óxido de tungstênio hexagonal foi intensamente investigado, especialmente como espécie hospedeira em reações de intercalação para obtenção de bronzes de tungstênio hexagonal  $\text{M}_x\text{WO}_3$ , além de ser um material promissor para utilização como eletrodos positivos em baterias de lítio recarregáveis.

A estrutura do  $h\text{-WO}_3$  é apresentada na figura 15. Como se pode notar nesta figura, as espécies  $[\text{W-O}_6]$  octaédricas formam canais hexagonais orientadas ao longo do eixo  $c$  [42].



**Figura 15:** Estrutura do  $\text{WO}_3$  hexagonal em um arranjo  $[\text{W-O}_6]$  octaédrico [42].

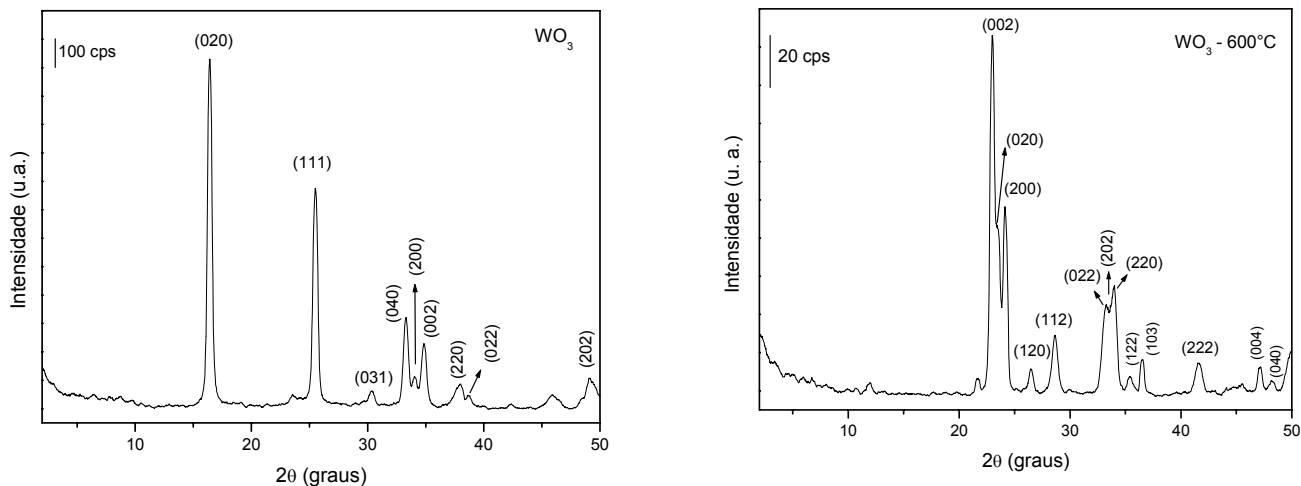
A figura 16(a) apresenta o difratograma do  $\text{WO}_3$  puro. Visto que o óxido de tungstênio hidratado é monoclinico a baixas temperaturas, é possível observar os picos de

reflexão (002), (020) e (200) característicos deste tipo de estrutura [16]. Este óxido quando está na forma di-hidratada apresenta um espaçamento interlamelar igual a 0,69nm ( $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), mas quando aquecido à temperaturas amenas este espaçamento diminui para 0,53nm, passando a óxido de tungstênio mono-hidratado ( $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) [14]. Pelo valor do espaçamento interlamelar obtido a partir deste difratograma, podemos dizer que este óxido sintetizado está na forma mono-hidratada.

Uma amostra do xerogel de  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  foi aquecida até 600°C a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto por uma hora. A figura 16(b) mostra o difratograma obtido da amostra calcinada e apresenta os picos de reflexão característicos do  $\text{WO}_3$ . A ausência de bandas largas entre 10° e 20° sugere a total cristalização do mesmo [44].

O óxido de tungstênio começa a cristalizar-se em torno de 300°C, quando ocorre a liberação das moléculas de água intralamelar e interlamelar. Duas transições de fase ocorrem em 360 e 510°C, formando uma fase ortorrômbica de  $\text{WO}_3$  entre 375 e 500°C e uma fase tetragonal em 525°C.

Como há misturas de fases no processo de transformação e estas transformações são processos graduais, podemos concluir que é possível obter o óxido de tungstênio ortorrômbico após o tratamento térmico em temperaturas acima de 500°C, além disso, um dos principais efeitos observados com o aumento da temperatura é a variação do tamanho da célula unitária. A transformação de fase tetragonal para ortorrômbica resulta em um aumento do tamanho da célula unitária no eixo c, em outras palavras ocorre à diminuição da simétrica no eixo c.



(a) (b)  
**Figura 16:** Difratoograma do (a) xerogel de  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$  e (b)  $\text{WO}_3$  a  $600^\circ\text{C}$ .

O xerogel de  $\text{WO}_3$  foi submetido à análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (ATG/ATD), de forma a avaliar sua estabilidade térmica e sua composição, principalmente no que se refere à quantidade de água presente no material. As curvas de decomposição térmica e de sua derivada, resultantes desta análise estão apresentadas na figura 17.

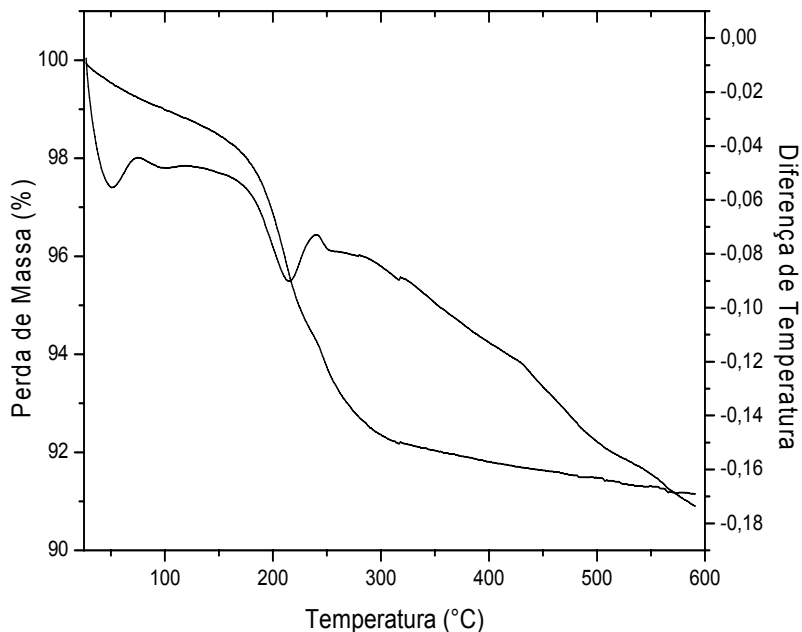
A curva de ATG obtida para o  $\text{WO}_3$  mostra dois estágios distintos de perda de massa. Em materiais amorfos como este, normalmente há uma perda de massa inicial de aproximadamente 2,0% até  $200^\circ\text{C}$  devido à remoção das moléculas de água adsorvidas e após esta temperatura ocorre uma diminuição de aproximadamente 4,0% entre 300 e  $350^\circ\text{C}$ , que também se deve a eliminação de moléculas de água, mas neste caso, esta eliminação é resultado da condensação dos grupos W-OH adjacentes, como apresentados no esquema abaixo [45].



O terceiro estágio de perda de massa (1,0%) é observado até a temperatura em torno de 590°C e é atribuído à liberação das moléculas de água fortemente ligadas, água intramolecular e as moléculas de água coordenadas ao tungstênio. Segundo Gerand *et. al.* a desidratação do WO<sub>3</sub> ocorre completamente durante um aquecimento contínuo acima de 400°C [43]. A partir desta porcentagem de perda de massa foi possível calcular o valor do n da fórmula WO<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O e neste caso, este n tem o valor de 1,04, portanto, podemos dizer que a fórmula do óxido de tungstênio hidratado é WO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O, sendo que este resultado está em concordância com o valor obtido pela análise de difração de raios-X.

A maior parte das moléculas de água adsorvida estão fracamente ligadas à superfície e são eliminadas a baixas temperaturas. Uma possível explicação para a presença das águas adsorvidas acima de 200°C é que elas estão “presas” na estrutura do óxido. Essa hipótese é amparada pela presença da banda em 2353cm<sup>-1</sup> no espectro de infravermelho, esta banda é devido à absorção fraca do CO<sub>2</sub> e persiste com o aquecimento até 600°C [21].

A curva de ATD do WO<sub>3</sub> apresenta três picos endotérmicos em 50°C, 100°C e 215°C provenientes da evaporação das moléculas de água e apresenta também um pico exotérmico em 239°C. Como a desidratação do WO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O não é reversível, podemos dizer que o aquecimento resultou em alguma reorganização estrutural deste óxido [42].



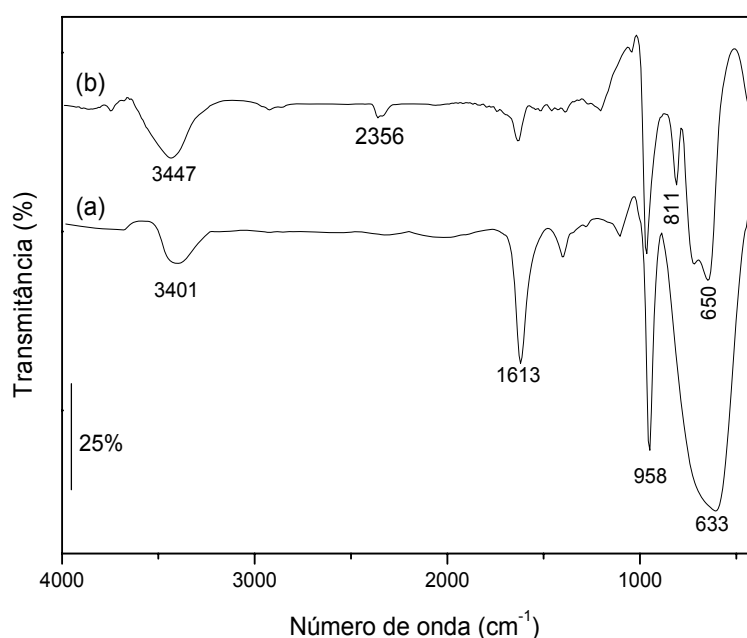
**Figura 17:** Análise termogravimétrica do óxido de tungstênio.

A composição do filme de  $WO_3$  também foi confirmada por espectrofotometria na região do infravermelho (IV-TF) e seu espectro está apresentado na figura 18. Como os filmes de  $WO_3$  são característicos pela alta quantidade de água, é possível observar algumas bandas de absorção que podem ser atribuídas a estas moléculas, dentre elas está uma banda larga entre  $3000$  e  $3600\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento vibracional da ligação O-H e em  $1600\text{cm}^{-1}$  aparece uma banda devido às vibrações angulares das moléculas água.

Com uma análise mais detalhada na região entre  $500$  e  $1000\text{cm}^{-1}$ , nota-se uma banda fina em aproximadamente  $960\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento simétrico da ligação W=O, sendo que esta banda é comum para todos os tipos de óxidos de tungstênio hidratados [46]. Há também a presença de uma banda entre  $600$ - $700\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída ao modo vibracional da ligação W-O-W [14].

O espectro do óxido aquecido até 600°C (figura 18b) apresenta dois picos bem definidos em 724cm<sup>-1</sup> e 802cm<sup>-1</sup> que correspondem ao WO<sub>3</sub> cristalino [47], que são características exclusivas da estrutura triclínica e podem ser atribuídos ao modo vibracional W-O das unidades octaédricas do WO<sub>6</sub> [46].

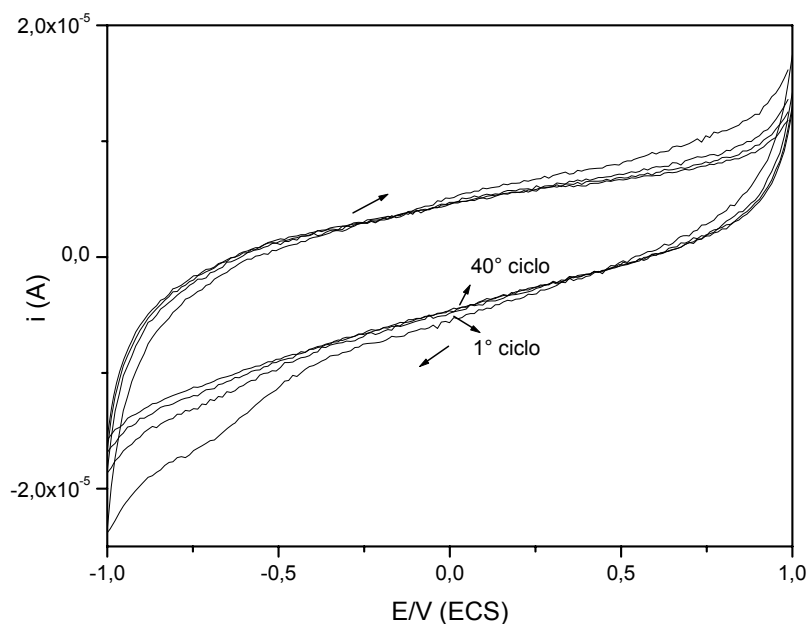
A região entre 3800 e 3000cm<sup>-1</sup> apresenta as bandas referentes à ligação W-OH presente na superfície e as bandas de adsorção da água [47], enquanto que em 1630cm<sup>-1</sup> há uma única banda que representa a absorção de água na superfície, esta absorção deve-se a ligação de um hidrogênio da água que está fracamente presa entre as lamelas do óxido. Monitorando essa banda é possível determinar o processo de desidratação com o aumento da temperatura [48]. Estes resultados estão em concordância com os difratogramas, isto é, quando a amostra é aquecida ocorre à liberação de moléculas de água presentes no domínio interlamelar, resultando em um decréscimo do espaçamento interlamelar.



**Figura 18:** IV-TF de (a) xerogel de WO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O a 25°C e (b) WO<sub>3</sub> a 600°C.

Os filmes finos ópticamente transparentes amorfos ou cristalinos podem ser depositados como soluções coloidais do ácido tungstíco. Eles podem ser usados para estudos eletroquímicos e óticos, pois apresentam propriedades electrocromicas fortemente dependentes do estado de hidratação. Um tempo de resposta rápido e tempo de vida curto são observados quando a quantidade de água aumenta.

Espera-se um voltamograma cíclico com ondas catódicas e anódicas bem definidas para  $\text{WO}_3$ , mostrando que ocorre a inserção reversível dos íons  $\text{Li}^+$  nos sítios cristalográficos definidos durante o ciclo de coloração e descoloração [19], mas o voltamograma cíclico obtido a partir do xerogel de  $\text{WO}_3$  mostrado na figura 19 apresenta uma curva contínua, sem picos de oxidação e redução definidos, típica de um composto amorfo, mostrando assim que não ocorreu a inserção reversível dos íons  $\text{Li}^+$  durante o ciclo.



**Figura 19:** Voltamogramas cíclicos do  $\text{WO}_3$  puro.



### **IV.3. Compósito $V_2O_5/WO_3$**

Os óxidos de metais de transição são extensamente estudados devido a suas propriedades ópticas, eletrônicas, catalíticas, condutoras e eletrocromáticas, além de várias aplicações, como por exemplo, *displays*, visores eletro-ópticos e janelas inteligentes [49].

Como o pentóxido de vanádio apresenta algumas destas propriedades e é possível favorecer algumas delas quando o associamos a outros óxidos de metais transição, tais como,  $WO_3$  e o  $MoO_3$ , este fato tem recebido considerável atenção devido as suas aplicações como catalisadores em reações como, por exemplo, a redução catalítica seletiva do  $NO_x$  a  $NH_3$  e a oxidação de hidrocarbonetos [17], como também por melhorarem as propriedades eletroquímicas e eletrocromáticas dos compósitos, favorecendo assim sua utilização em células fotoquímicas, células para conversão de energia solar e cátodos de baterias de lítio [16].

Como o óxido de tungstênio mono-hidratado ( $WO_3 \cdot H_2O$ ) possui cátions altamente carregados que favorecem a dissociação ácida das moléculas, além de apresentar estrutura lamelar que permite trocas iônicas entre as suas camadas [19], possibilitando desta forma a intercalação de várias espécies sem que ocorra modificação da sua estrutura original, de forma semelhante ao pentóxido de vanádio.

Desta forma, visando à obtenção do sistema  $V_2O_5/WO_3$  em particular, realizamos alguns estudos em busca de um compósito que possibilitasse seu uso como catalisador quando suportado em outro óxido, como por exemplo, óxido de silício ou óxido de titânio [50], mas também que pudesse ser usado como materiais eletrocromáticos, *displays* e baterias de lítio [8]. Muitas destas aplicações devem-se ao fato que estes materiais apresentam distribuição homogênea dos óxidos metálicos por toda a amostra.

Sendo assim, os resultados obtidos a partir destes compósitos por diferentes técnicas de caracterização estão apresentados a seguir.

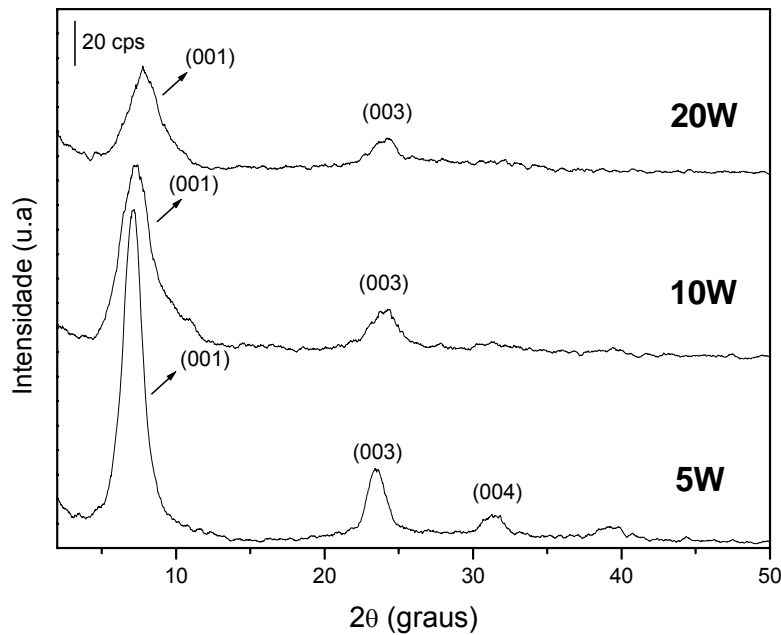
### ***IV.3.a. Difração de Raios-X (DRX)***

Os compósitos 5W, 10W e 20W foram obtidos com diferentes razões molares de vanádio e tungstênio e seus difratogramas estão apresentados na figura 20. Os difratogramas exibem reflexões similares ao do  $V_2O_5$  puro, mantendo a estrutura lamelar característica do mesmo com orientação preferencial ao longo da direção  $001$  [9]. Estes compósitos apresentam variação do espaçamento basal  $\Delta d$  com o aumento da concentração do óxido de tungstênio. Além disto, foi possível calcular o tamanho médio do cristalito a partir destes difratogramas, utilizando a equação de Scherrer ( $L = K\lambda / \beta \cos\theta$ ), Estes valores também estão apresentado ma tabela VII.

Com base nestes dados e comparando os valores do espaçamento basal destes compósitos com o do xerogel do pentóxido de vanádio ( $\Delta d = 1,2$  nm) [8], podemos dizer que com o aumento do tungstênio ocorre uma diminuição do caráter lamelar do vanádio, desfavorecendo assim reações de intercalação com estes óxidos, além de uma diminuição da cristalinidade do pentóxido de vanádio com o aumento da concentração do óxido de tungstênio.

**Tabela VII:** Valores do espaçamento basal e do tamanho do cristalito.

<b>Compósito</b>	<b><math>\Delta d</math> (nm)</b>	<b>L (Å)</b>
5W	1,28	102,54
10W	1,21	71,88
20W	1,14	60,21



**Figura 20:** Difratoograma dos compósitos 5W, 10W e 20W a 25°C.

#### ***IV.3.b. Espectrofotometria na Região do Infravermelho (IV-TF)***

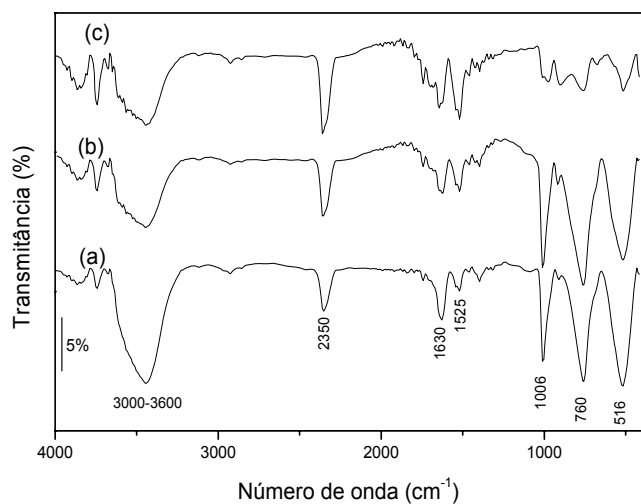
Os espectros obtidos dos compósitos 5W, 10W e 20W na região do infravermelho estão mostrados na figura 21. Nestes espectros observa-se a presença das bandas típicas do xerogel de pentóxido de vanádio em  $1009\text{cm}^{-1}$  e  $755\text{cm}^{-1}$  que correspondem ao  $\nu(\text{V}=\text{O})$  e  $\nu(\text{VOV})$ , respectivamente, característicos do estiramento vibracional dos grupos vanadila. [40].

O aparecimento de picos entre  $950\text{-}1040\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído tanto à ligação  $\text{V}=\text{O}$  quanto a ligação  $\text{W}=\text{O}$ , [51], ou seja, a presença desta banda sugere a coexistência entre espécies de vanádio isoladas com as espécies de tungstênio [44], enquanto que a banda entre  $600\text{-}700\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída ao modo vibracional  $\text{W-O-W}$  [49].

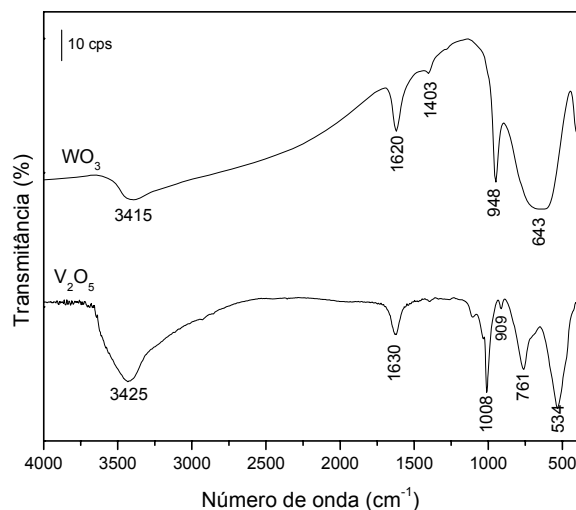
Como tanto o pentóxido de vanádio quanto o óxido de tungstênio são caracterizados pela presença de água interlamelares [52], é evidente a presença de uma banda larga entre 3600 e 3000 $\text{cm}^{-1}$ , relacionada ao estiramento simétrico e anti-simétrico da ligação O-H das moléculas de água e a banda entre 1630-1600 $\text{cm}^{-1}$  está associada às vibrações angulares das moléculas de água absorvidas e água de coordenação.

A banda presente em 2352 $\text{cm}^{-1}$  é característica da presença de moléculas de  $\text{CO}_2$  provenientes do ar fracamente adsorvidas no óxido durante a análise, enquanto que a banda fraca localizada em 1525 $\text{cm}^{-1}$  indica que alguns grupos W-OH possuem natureza ácida [45]. Os números de onda e suas respectivas atribuições estão apresentados melhor forma na tabela VIII.

Como critério de ilustração e para facilitar a comparação entre os espectros dos compósitos 5W, 10W e 20W, os espectros dos óxidos puros estão apresentados na figura 22.



**Figura 21:** IV-TF de (a) 5W, (b)10W e (c) 20W a 25°C.



**Figura 22:** IV-TF do  $\text{V}_2\text{O}_5$  e do  $\text{WO}_3$  puro.

**Tabela VIII:** Atribuições das bandas vibracionais no espectro IV-TF

Substância	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
	3000-3600	$\nu(\text{H-O})$
	2350	$\nu(\text{C=O})$
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O</b>	1630	$\delta(\text{H-O-H})$
e	1006	$\nu(\text{V=O})$
<b>WO<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O</b>	960-1200	$\nu(\text{W=O})$
	760	$\delta(\text{V-O-V})$
	600-700	$\delta(\text{W-O-W})$
	516	$\delta(\text{V-O})$

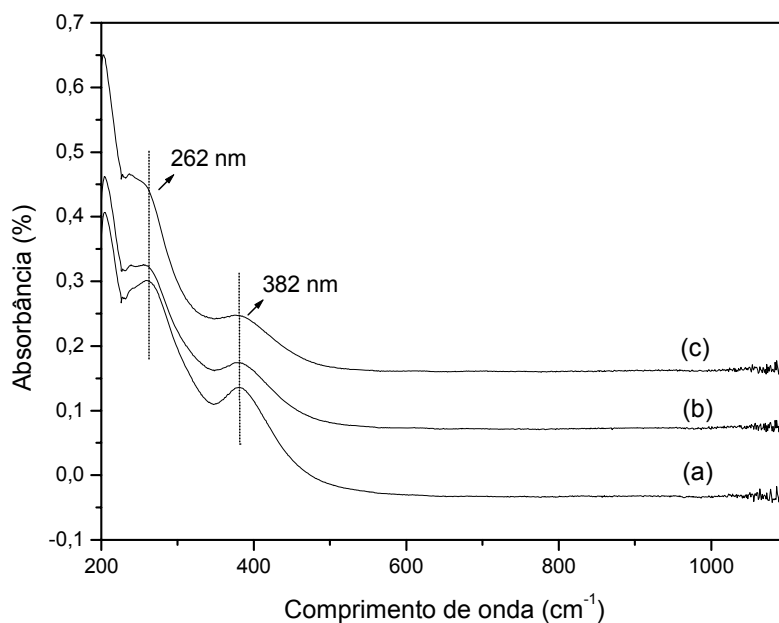
### ***IV.3.c. Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)***

Os espectros eletrônicos de UV-Vis dos compósitos obtidos através da reação de pentóxido de vanádio com óxido de tungstênio estão apresentados na figura 23. Os espectros eletrônicos destes compósitos apresentam duas bandas intensas de absorção na região do ultravioleta em 262nm e 382nm, que podem ser atribuídos às bandas de transferência de carga do vanádio (V) [53]. Estas bandas de absorção podem ser associadas com as transições envolvendo os íons vanádio  $b_1(\pi) \rightarrow b_2(xy)$  e  $a_2(\pi) \rightarrow b_2(xy)$  e aos quatro átomos de oxigênio equatoriais respectivamente [54].

Há muita discussão a respeito da transição observada em 385nm. Ballhausen e Gray [55] sugerem que o aparecimento dessa banda é devido à transição d-d, enquanto que Selbin *et. al.* [56] afirma que esta transição corresponde a transferência de carga entre o oxigênio e o íon vanádio (IV). No trabalho de Gharbi *et. al.* [57] os resultados

experimentais indicam que esta banda é devido à transferência de carga entre o oxigênio e o vanádio (V). Neste caso, podemos dizer que a intensidade da banda em 385nm varia com a concentração de vanádio (V), da mesma forma que a transição em 262nm.

O óxido de tungstênio apresenta um máximo de absorção em 777nm, devido às transições d-d do  $W^{5+}$  no  $WO_3$  [59]. Esta banda de absorção não apareceu quando irradiamos as amostras 5W, 10W e 20W com radiação ultravioleta visível, desta forma podemos dizer que a presença do óxido de tungstênio nestas amostras não afetou as bandas de absorção, já que as bandas observadas apresentaram valores na região de transição transferência de carga do vanádio.

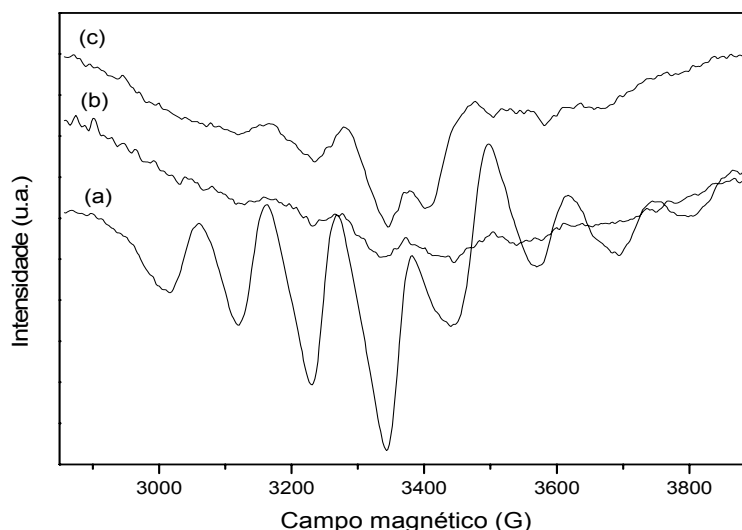


**Figura 23:** Espectros eletrônicos dos compostos (a) 5W, (b) 10W e (c) 20W.

### ***IV.3.d. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)***

Os compósitos foram submetidos a estudo de RPE com o intuito de obter informações a respeito do estado de oxidação do vanádio, pois a presença de íons  $V^{IV}$  paramagnética pode ser facilmente detectada. Os espectros obtidos encontram-se na figura 24.

Segundo estudos publicados na literatura [60], os espectros de RPE do pentóxido de vanádio são compostos pela sobreposição de dois espectros: um espectro hiperfino resolvido, característico de íons  $V^{IV}$  em simetria axial definida e um sinal largo que se desenvolve progressivamente à medida que a concentração de íons  $V^{IV}$  aumenta. Os espectros de RPE obtidos com os compósitos 5W, 10W e 20W são similares ao do pentóxido de vanádio, constituídos principalmente por linhas devido ao acoplamento hiperfino de um elétron desemparelhado no orbital 3d [61].

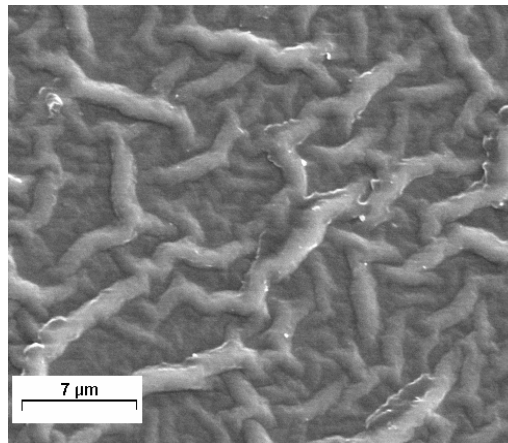


**Figura 24:** Espectro de RPE para (a) 5W, (b) 10W e (c) 20W a 25°C.

### ***IV.3.e. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)***

A morfologia dos filmes obtidos dos compósitos 5W, 10W e 20W foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura e comparadas com a microscopia do xerogel de  $V_2O_5 \cdot 2,1H_2O$ . As imagens encontram-se nas figuras 25, 26, 27 e 28.

O pentóxido de vanádio consiste em várias camadas poliméricas com ligações cruzadas, dispostas em superfícies planas regularmente espaçadas e separadas por moléculas de água [62]. Cada rede polimérica da sua estrutura possui aproximadamente 1000Å de comprimento 100Å de largura e 10Å de espessura [60]. As cadeias poliméricas não exibem preferência em relação à orientação na camada, e a distância entre as camadas é definida e depende da quantidade de água presente [60].

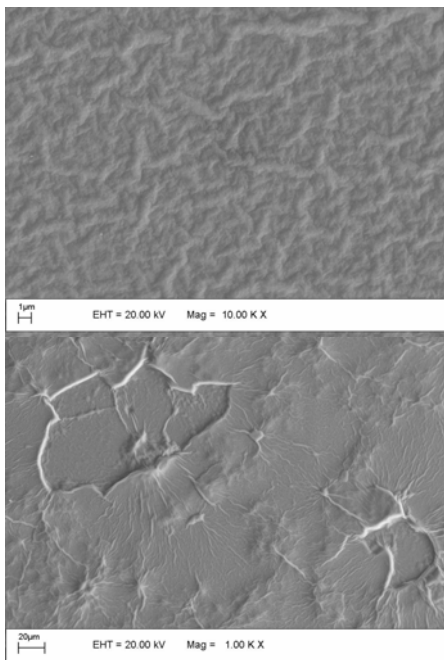


**Figura 25:** Microscopia eletrônica de varredura para  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ .

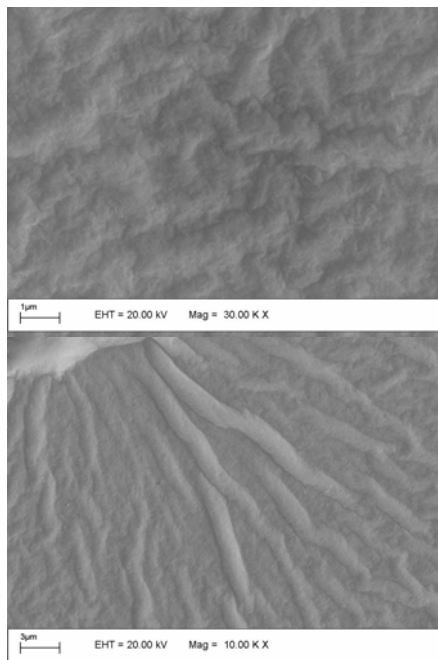
As imagens obtidas por microscopia dos compósitos que contém o óxido de vanádio e óxido de tungstênio apresentam partículas orientadas ao acaso com uma estrutura porosa ao longo da amostra. Comparando estas imagens com a do vanádio puro, notamos que a amostra 5W apresenta características similares, mas que com o aumento da concentração de



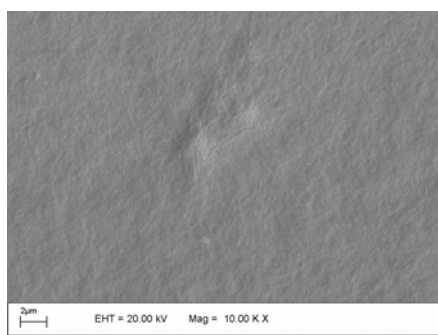
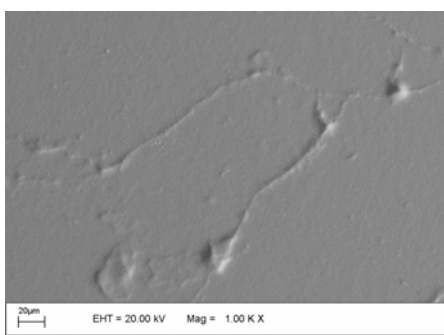
tungstênio pode estar ocorrendo uma maior organização das camadas poliméricas dispostas de forma mais homogênea.



**Figura 26:** MEV do composto 5W.



**Figura 27:** MEV do composto 10W.



**Figura 28:** MEV do composto 20W.

#### ***IV.3.f. Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDX).***

Para um estudo mais detalhado da superfície destas amostras analisadas por microscopia eletrônica de varredura, utilizou-se a técnica de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDX). Os valores em porcentagem de metal presente nas amostras estão apresentados na tabela IX. Nas amostras 5W e 10W os valores obtidos estão em concordância com as concentrações molares calculadas durante a preparação da amostra,

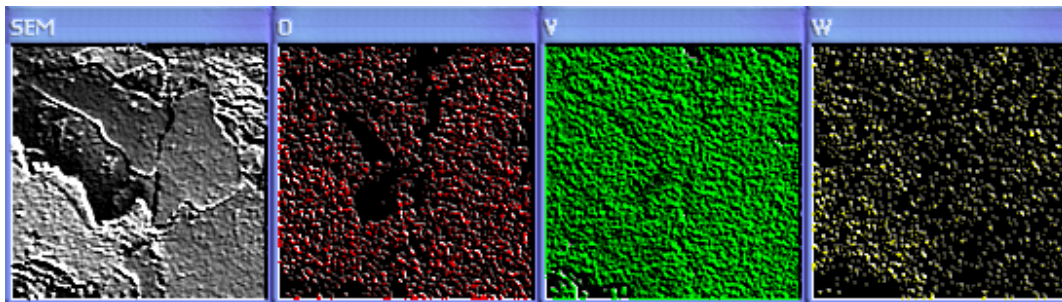
mas na amostra 20W estas porcentagens estão em desacordo com a quantidade adicionada de cada óxido durante a preparação.

**Tabela IX:** Porcentagem aproximada de Vanádio e Tungstênio.

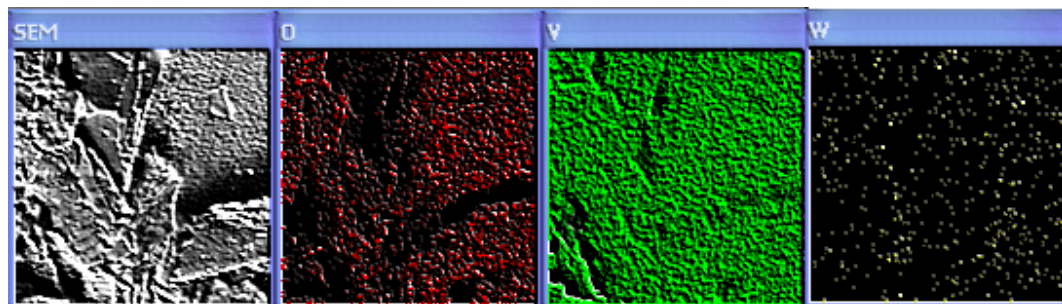
<b>Amostra</b>	<b>% Vanádio</b>	<b>% Tungstênio</b>
<b>5W</b>	94,0	6,0
<b>10W</b>	93,0	7,0
<b>20W</b>	60,0	40,0

Juntamente com a espectroscopia por dispersão de energia de raios-X, realizou-se um mapeamento dos elementos presentes nestas amostras com o intuito de observar a variação da concentração de cada elemento, além da sua distribuição na amostra, pelas diferentes cores atribuídas a cada elemento. Estes mapas estão apresentados nas figuras 29, 30 e 31 e referem-se aos compósitos 5W, 10W e 20W respectivamente, sendo que a cor vermelha indica a presença de oxigênio, a cor verde representa o vanádio e a cor amarela deve-se a presença de tungstênio na amostra.

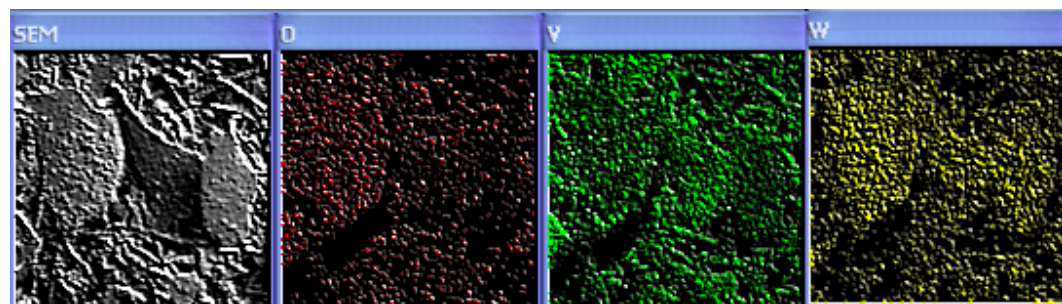
É possível observar pela análise destes mapas que o vanádio e o tungstênio estão uniformemente distribuídos por todo o material, sem separação visível de fases das partículas do óxido, resultado este que está em concordância com as observações feitas das imagens de microscopia eletrônica de varredura. Observando o mapeamento apresentado na figura 31(b) feito de um cristal da amostra 20W, nota-se que não há uma distribuição homogênea dos metais nos cristais presentes na superfície e sim uma maior concentração de tungstênio neste cristal, isto se deve provavelmente a formação de agregados devido a maior concentração de tungstênio na mesma.



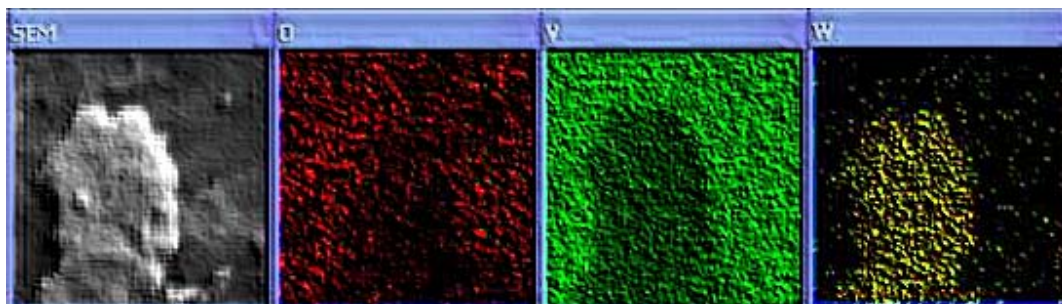
**Figura 29:** Mapeamento por EDX da amostra 5W.



**Figura 30:** Mapeamento por EDX da amostra 10W.



**Figura 31(a):** Mapeamento por EDX da amostra 20W.



**Figura 31(b):** Mapeamento por EDX de um cristal da amostra 20W.

### ***IV.3.g. Voltametria Cíclica (VC)***

As propriedades eletroquímicas dos compósitos 5W, 10W e 20W foram avaliadas por técnica de voltametria cíclica. Os voltamogramas foram feitos utilizando uma solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub> em acetonitrila como eletrólito suporte, a uma velocidade de 20mV/s.

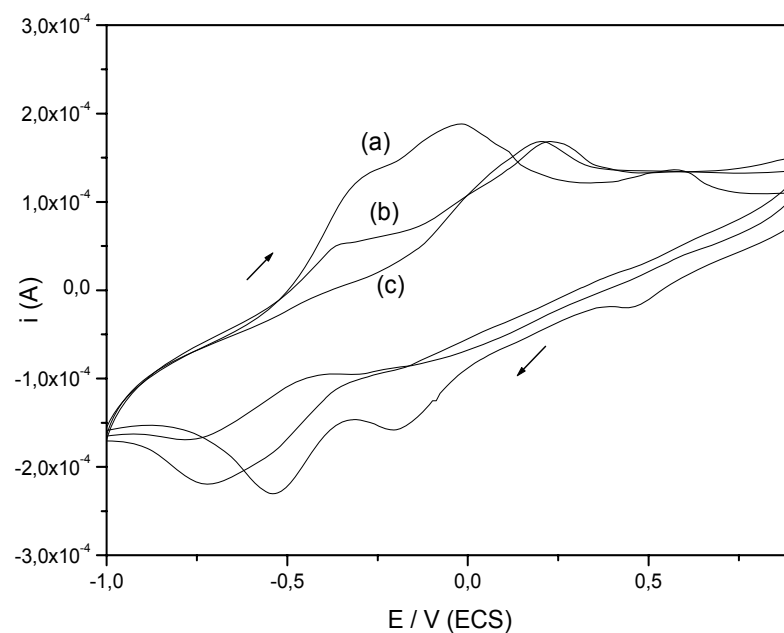
A figura 32(a) apresenta o voltamograma obtido com o compósito 5W e seu perfil é similar ao do xerogel de pentóxido de vanádio. Este voltamograma exibe dois picos de redução catódica entre os potenciais -0,25 e -0,50V que podem ser atribuídos à intercalação dos íons Li<sup>+</sup> e dois picos anódicos entre 0,5 e -0,25V que correspondem a desintercalação dos íons Li<sup>+</sup> [40]. O processo eletroquímico observado pode ser considerado como uma reação de intercalação de íons Li<sup>+</sup> provenientes do eletrólito. Esta é uma reação redox que pode ser resumida na seguinte equação.



Neste processo temos o par redox V<sup>V</sup>/V<sup>IV</sup> localizado na estrutura hospedeira e x é o grau de inserção de lítio na matriz. Em outras palavras, o mecanismo envolve transferência eletrônica e difusão de íons para a compensação de carga [40].

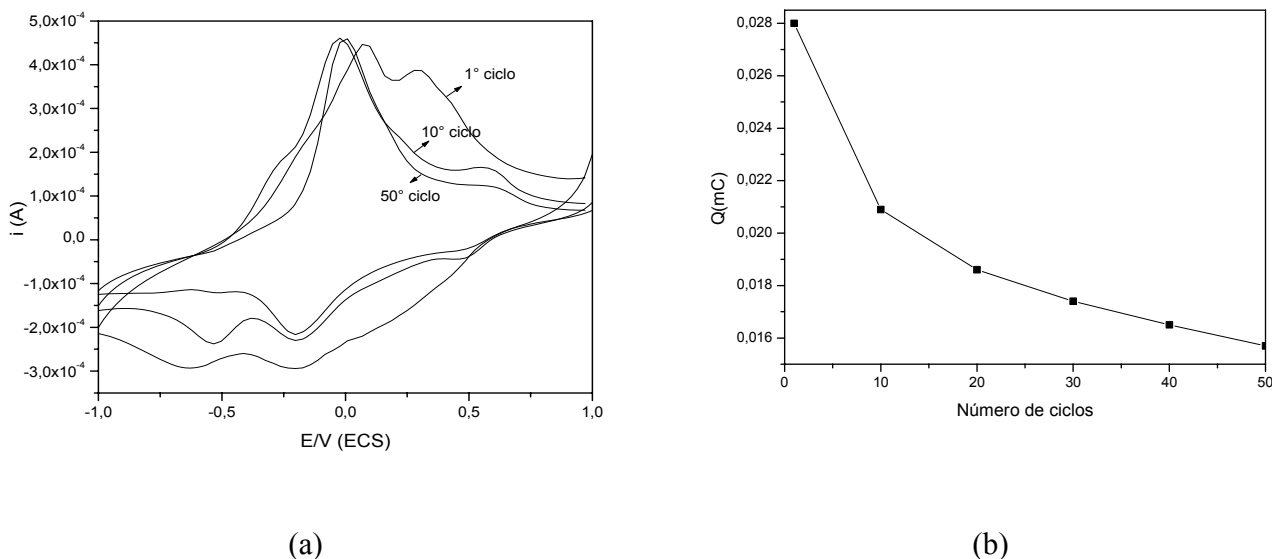
Nestes voltamogramas não se observam picos relacionados ao processo eletroquímico típico do WO<sub>3</sub>, de inserção e desinserção dos íons Li<sup>+</sup> pois este óxido não apresenta picos redox entre os potenciais -1,0 a +1,0 V (ECS) em solução [63].

No voltamograma dos compósitos 10W e 20W (figura 32(b) e 32(c)) os picos redox são menos intensos e apresentam-se deslocados, quando comparados com os picos da figura 33(a). Isto é uma evidência de que a reversibilidade do processo de inserção/desinserção dos íons Li<sup>+</sup> foi dificultada com o aumento da concentração de tungstênio no compósito.



**Figura 32:** Voltamogramas cíclicos dos compósitos (a) 5W, (b) 10W e (c) 20W.

Ao checar a estabilidade eletroquímica do compósito 5W (figura 33a), observa-se uma diminuição da definição dos picos nos 10 primeiros ciclos, provavelmente devido à produção de fases cristalinas  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ou  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  que dificultam a liberação dos íons  $\text{Li}^+$  da solução eletrolítica [64], após este período, os voltamogramas tornam-se constantes até completar 50 ciclos, quando possivelmente ocorre uma tensão mecânica na amostra e sua estrutura não se altera mais, desta forma, podemos dizer que este compósito apresentou uma boa estabilidade eletroquímica, mas com uma diminuição constante da carga total (figura 33b). Os compósitos 10W e 20W também foram testados quanto à estabilidade eletroquímica, mas não apresentaram bons resultados.



**Figura 33:** Voltamogramas cíclicos (a) do composto 5W com 50 ciclos e (b) Gráfico da variação de carga com o número de ciclos.

#### ***IV.3.h. Voltametria Cíclica (VC) com variação do eletrólito suporte***

Com o intuito de avaliar o comportamento eletroquímico deste composto em diferentes meios, realizamos análises utilizando técnica de voltametria cíclica com variação dos eletrólitos suportes. Estas soluções foram preparadas com sais de perclorato contendo diferentes cátions, dentre eles:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  em acetonitrila.

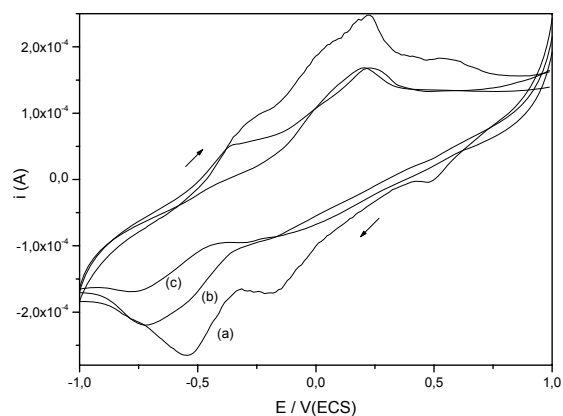
Observando as figuras 34 (a), (b) e (c) verifica-se que a presença de íons  $\text{Li}^+$  na reação redox de inserção/desinserção proporcionou picos anódicos e catódicos mais definidos quando comparados com os voltamogramas utilizando os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  indicando que a transferência de carga seguido da inserção/desinserção podem estar ocorrendo mais rapidamente.

Do mesmo modo, foi possível observar que a carga total, na presença de íons  $\text{Li}^+$  foi, em média, de  $4,42 \cdot 10^{-3}$  C, ao passo que na presença dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  foi de  $1,04 \cdot 10^{-3}$

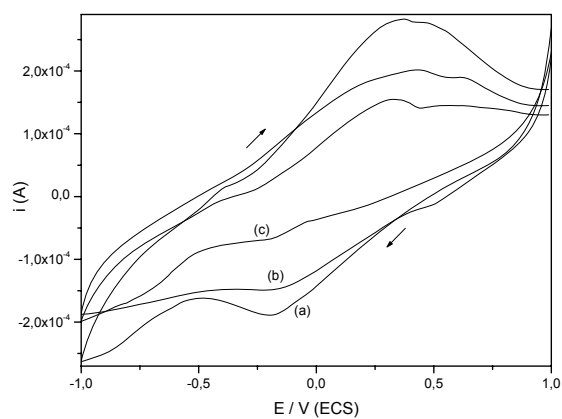
C e  $8,82 \cdot 10^{-4}$  C respectivamente. Essa queda da carga total demonstra que a influência do tamanho dos cátions pode estar diretamente ligada com a mobilidade dos mesmos entre as camadas da matriz. Nos estudos de Zanta *et. al.* [65], na utilização de sistemas Ti/RuO<sub>2</sub> e Ti/IrO<sub>2</sub>, a diminuição da corrente foi associada com a mobilidade iônica ao longo da superfície do eletrodo. Esses diferentes resultados foram devido às inserções, de diferentes tamanhos de cátions entre as lamelas da matriz, que diminui de acordo com a seqüência a seguir:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ .

Isto se deve ao fato que quando o tamanho do cátion presente no eletrólito diminui, passa a ter em solução uma maior a relação carga/raio, desta forma, o voltamograma torna-se mais reversível. Este resultado revela a dependência da resposta eletroquímica com a natureza do eletrólito suporte para diferentes espécies catiônicas, pois só deve ocorrer à troca destas espécies com o intuito de conservar a neutralidade da carga do compósito [66]

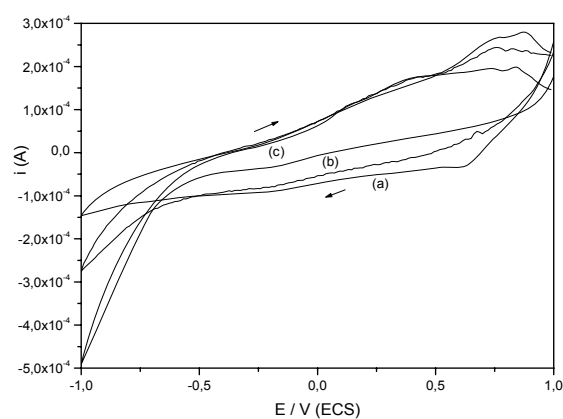
Da mesma forma, em nossos estudos foi observado que com o aumento do tamanho do cátion há uma diminuição da capacidade de intercalação, ou seja, uma maior dificuldade dos íons penetrarem entre as camadas mais internas da matriz. Por isso, é válido enfatizar que a diminuição da carga total e o processo eletroquímico total do compósito dependem da variação do tamanho dos cátions presentes no eletrólito suporte. Esses resultados podem ser interpretados como consequência da inserção das espécies catiônicas e pelo acesso dos sítios ativos, isto é, quanto maior o tamanho dos íons maior a dificuldade de alcançar as áreas mais internas do compósito. Como resultado, o  $\text{K}^+$  somente alcança as regiões mais externas (interface), enquanto para o  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$  são capazes de alcançar com mais facilidade as camadas mais internas do compósito/solução.



**Figura 34a:** Voltamogramas cíclicos dos compósitos (a) 5W, (b) 10W e (c) 20W utilizando  $\text{LiClO}_4$  como eletrólito.



**Figura 34b:** Voltamograma cíclico dos compósitos (a) 5W, (b) 10W e (c) 20W utilizando  $\text{NaClO}_4$  como eletrólito.



**Figura 34c:** Voltamograma cíclico dos compósitos (a) 5W, (b) 10W e (c) 20W utilizando  $\text{KClO}_4$  como eletrólito.



### ***IV.3.i. Análise Termogravimétrica (TGA) acoplada a análise térmica diferencial (ATG).***

O xerogel dos compósitos 5W, 10W e 20W foram submetidos à análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (ATG/ATD) para avaliar sua estabilidade térmica e sua composição. As curvas de decomposição térmica e de sua derivada resultantes desta análise estão apresentadas nas figuras 35 e 36 respectivamente.

A curva de ATG do compósito 5W evidencia a perda de água que ocorre em três intervalos. O primeiro intervalo de perda de massa é atribuído à perda das moléculas de água intermoleculares fracamente ligadas e estende-se até a temperatura de aproximadamente 120°C. O segundo estágio de perda de massa é observado até a temperatura de 290°C e é atribuído à liberação das moléculas de água fortemente ligadas, água intramolecular e as moléculas de água coordenadas ao vanádio. A curva também mostra que há uma perda de massa contínua até a temperatura de 590°C que corresponde à saída de moléculas de água fortemente ligadas.

Na curva do compósito 10W a perda de massa também ocorre em três etapas, sendo que a primeira etapa ocorre até a temperatura de 120°C e deve-se à remoção das moléculas de água fracamente ligadas, enquanto que o segundo estágio de perda de massa ocorre até 290°C seguido de uma redução de massa contínua até 590°C, muito similares a observada na amostra 5W.

Em conjunto, a curva do compósito com 20W apresenta redução de massa mais evidente até a temperatura de 140°C referente à perda das moléculas de água fracamente ligada, após isto, ocorre uma perda de massa contínua de aproximadamente 0,5% referentes às moléculas de água fortemente ligadas até 590°C, temperatura esta que ocorre a

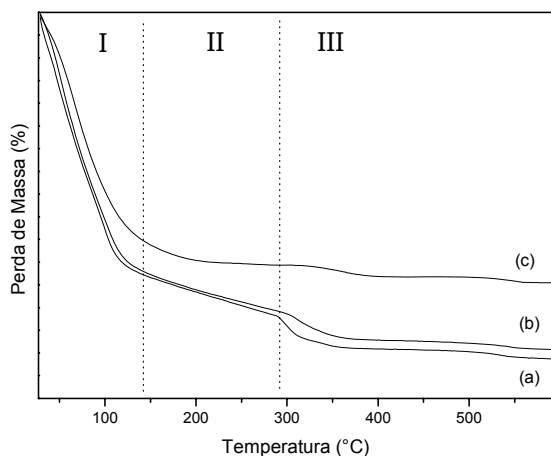
desidratação completa do compósito. Os valores em porcentagem das massas perdidas nos diferentes intervalos de temperatura estão apresentados na tabela abaixo.

As curvas ATD dos compósitos estão apresentadas na figura 36. A curva (a) referente ao compósito 5W apresenta dois picos endotérmicos em 56°C e 102°C originados principalmente da evaporação da água (desorção), seguido de um pico exotérmico em 338°C devido à oxidação de resíduos orgânicos. Na curva (b) referente ao compósito 10W, estes picos endotérmicos aparecem em 60°C e 106°C, enquanto que o pico exotérmico aparece também em 338°C, mas com menor intensidade. Em contrapartida, a curva (c) referente ao compósito 20W apresenta apenas um pico endotérmico em 85°C e não apresenta o pico exotérmico [50].

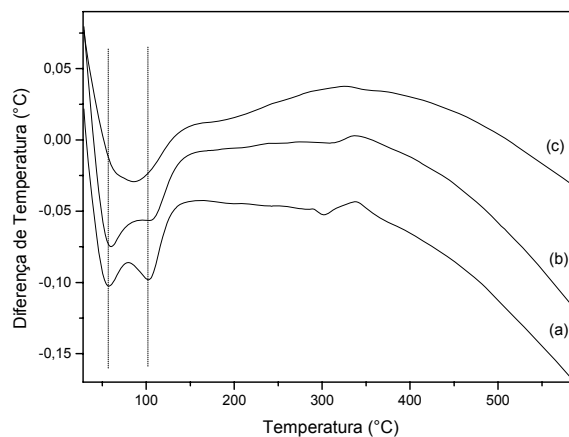
Os picos exotérmicos que aparecem em temperaturas próximas de 300°C podem estar relacionados ao início do processo de recristalização do  $V_2O_5$  com uma remoção adicional das moléculas de água hidroxiladas [9].

**Tabela X:** Porcentagem de massa perdida para as amostras 5W, 10W e 20W até a temperatura de 590°C.

<b>Amostra</b>	<b>Massa perdida (%) até 140 °C</b>	<b>Massa perdida (%) até 300°C</b>	<b>Massa perdida (%) até 590°C</b>
5W	11	2,5	2
10W	11	2,5	1
20W	10	-	0,5



**Figura 35:** Gráfico de TGA dos compostos (a) 5W, (b) 10We (c) 20W.



**Figura 36:** Gráfico de ATD dos compostos (a) 5W, (b) 10We (c) 20W.

De um modo geral, a partir dos resultados obtidos pelas técnicas de DRX, IV-TF e ATG, podemos dizer que provavelmente o xerogel de pentóxido de vanádio mantém sua estrutura lamelar após a adição de óxido de tungstênio. Entretanto, a diminuição da intensidade do pico de difração (001) do xerogel de  $V_2O_5/WO_3$  e a variação na localização das bandas observadas nos espectros de IV-TF podem estar relacionadas com interações fracas entre o  $V_2O_5$  e o  $WO_3$  durante a formação do composto.

Os resultados obtidos por UV-Vis também revelaram que não houve grandes variações na estrutura após a mistura. Além disso, os espectros de RPE mostraram que a mistura de pentóxido de vanádio com óxido de tungstênio não provocou um aumento na concentração de íons  $V^{IV}$ . Observa-se também que a partir destes resultados que as propriedades características do pentóxido de vanádio diminuem com o aumento da concentração molar do tungstênio na amostra, como era esperado, mas em contrapartida, não se observa um aumento gradual das características do óxido de tungstênio.

#### **IV.4. Tratamento Térmico do compósito $V_2O_5/WO_3$**

Observando os gráficos da análise termogravimétrica dos compósitos 5W, 10W e 20W e analisando os intervalos onde ocorreu maior perda de massa, selecionamos alguns valores de temperatura para investigar a cristalinidade do material com variação de temperatura através das técnicas de difração de raios-X e espectrofotometria na região do infravermelho.

Os difratogramas e os espectros na região do infravermelho dos compósitos 5W, 10W e 20W após o tratamento térmico estão apresentados nas figuras 37, 38 e 39 respectivamente.

Para as amostras 5W200 e 10W200, o pico de reflexão  $001$  apresentou uma alta intensidade, sugerindo um aumento da rede cristalina do compósito com o aumento da temperatura até  $200^\circ\text{C}$ , mas ao atingir a temperatura de  $400^\circ\text{C}$  a intensidade deste pico diminuiu consideravelmente, sugerindo uma diminuição do espaçamento interlamelar, oriundo da liberação das moléculas de água interlamelares que foi evidenciada também através da análise termogravimétrica. Isso talvez se deva ao fato que após a liberação das moléculas de água coordenadas até  $200^\circ\text{C}$ , a estrutura lamelar do xerogel sofra um colapso, diminuindo assim sua cristalinidade com relação a sua estrutura bi-dimensional. Entretanto, a partir de  $350^\circ\text{C}$ , há uma reorganização estrutural formando, então, o pentóxido de vanádio cristalino na sua forma ortorrômbica.

Este processo de cristalização é observado nos difratogramas dos compósitos tratados a  $600^\circ\text{C}$ , eles apresentam um deslocamento do pico basal  $001$  e os picos de reflexão característicos da fase cristalina do  $V_2O_5$  [67], mas também não apresentam os picos característicos do  $WO_3$  cristalino [68] o que indica a baixa influência do óxido

tungstênio na cristalinidade do pentóxido de vanádio com o aumento da temperatura e a retirada da água, além disso, o deslocamento do pico basal  $001$  indica um decréscimo gradual do espaçamento interlamelar devido à retirada das moléculas de água presentes entre as lamelas.

A diminuição do espaçamento basal é oriunda da liberação de moléculas de água do domínio interlamelar que foi evidenciada também através da análise termogravimétrica. Para as amostras tratadas a  $600^{\circ}\text{C}$ , ocorre a perda total das moléculas de água, tanto do domínio intralamelar quanto do interlamelar.

Nos espectros de IV-TF, aparecem alguns picos definidos em  $1008\text{ cm}^{-1}$ ,  $750\text{ cm}^{-1}$  e  $507\text{ cm}^{-1}$  que podem ser atribuídos ao estiramento vibracional dos grupos vanadila, [40] além dos picos característicos das moléculas de água, como a banda larga entre  $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento simétrico e anti-simétrico da ligação O-H e no intervalo entre  $1630\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  que representam às vibrações angulares das moléculas de água absorvidas e água de coordenação [51]. Estas bandas apresentam uma redução significativa da sua intensidade com o aumento da temperatura, confirmando a saída das moléculas de água interlamelares, além de um deslocamento considerável das bandas referentes aos modos vibracionais das ligações V-O-V e V=O com o aumento da temperatura.

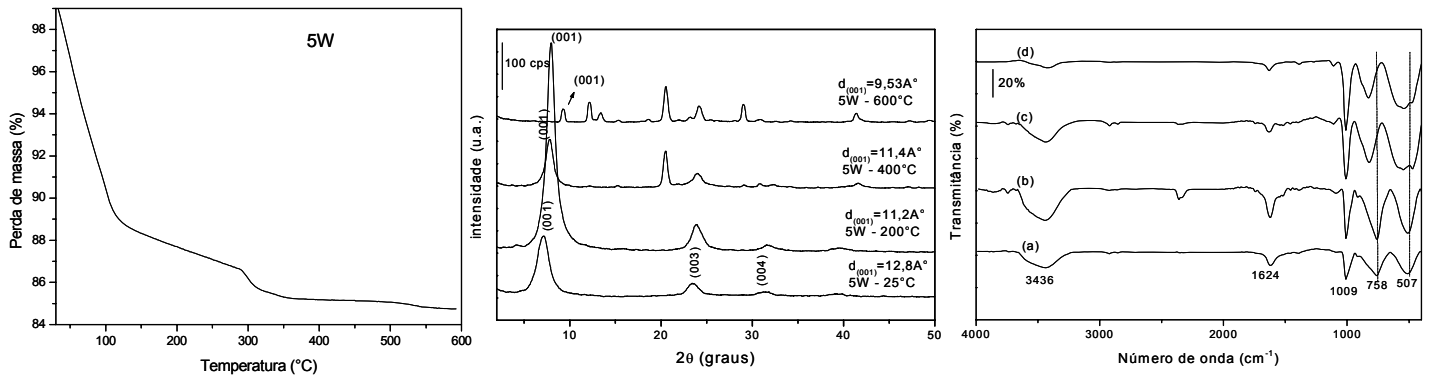


Figura 37: Análise térmica, DRX e IV-TF do compósito 5W.

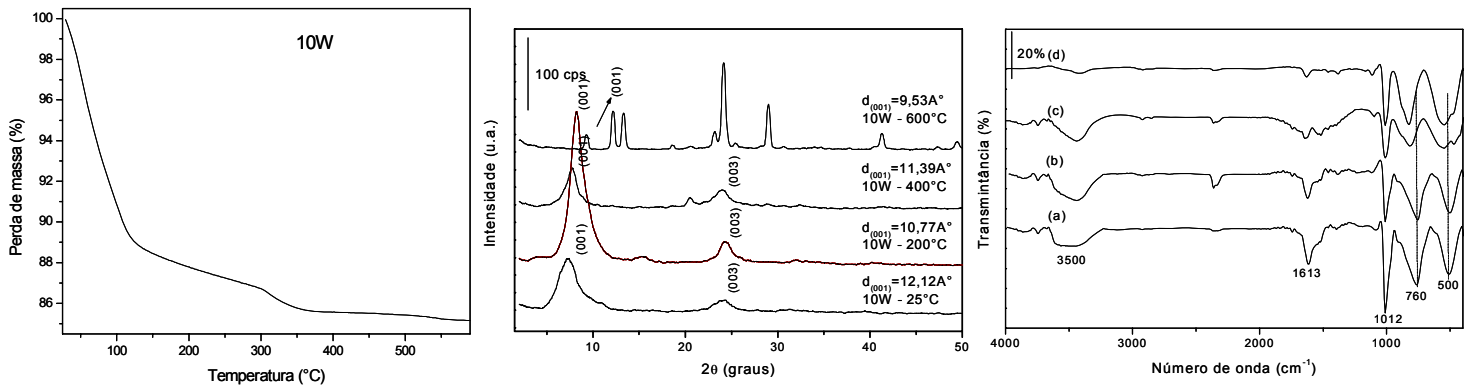


Figura 38: Análise térmica, DRX e IV-TF do compósito 10W.

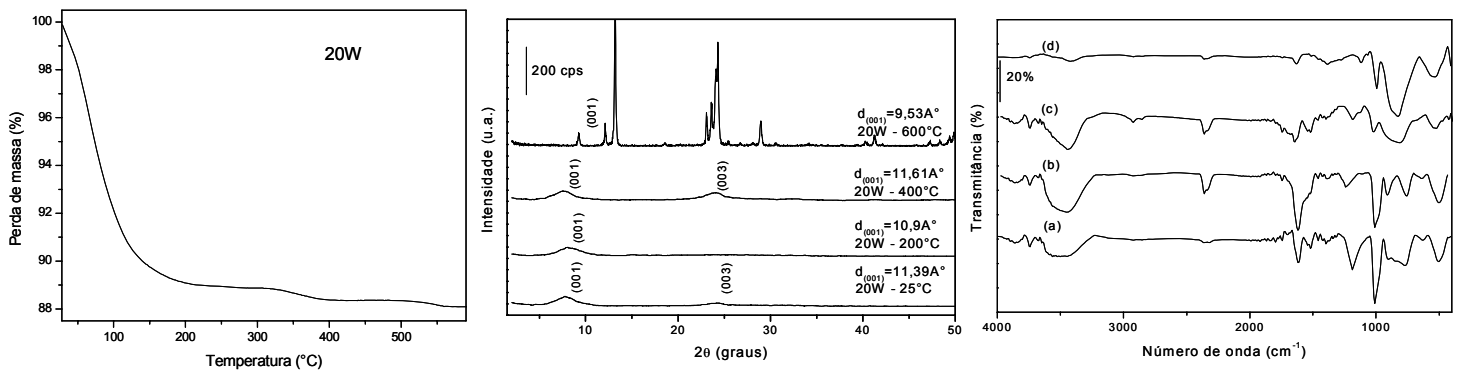


Figura 39: Análise térmica, DRX e IV-TF do compósito 20W.

O xerogel de pentóxido de vanádio é extensamente estudado por apresentar uma estrutura lamelar que permite reações de intercalação de íons e moléculas e muitas de suas aplicações dependem do material iônico inserido. Como por exemplo, Maingot *et. al.* [69] sintetizaram a partir do gel de pentóxido de vanádio o compósito  $\text{Fe}_{0,11}\text{V}_2\text{O}_5$ .

Este compósito apresenta uma simetria ortorrômbica similar à do  $\text{V}_2\text{O}_5$  puro, mas com comportamento eletroquímico diferente, pois apresenta uma maior capacidade de armazenamento de carga, bem como um maior número de ciclos de carga e descarga. A estrutura deste compósito pode ser descrita como uma estrutura lamelar de  $\text{V}_2\text{O}_5$  com os átomos de ferro localizados no centro do quadrado planar formado por quatro átomos de oxigênio, sendo que dois átomos de oxigênio extras estabilizam o ferro trivalente octaédrico.

Neste compósito cada ferro é conectado ao ferro vizinho por meio de um átomo de oxigênio extra, isto resulta na presença de cadeias  $(\text{Fe-O})_n$  perpendiculares as camadas do  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Esta característica estrutural resulta em camadas de  $\text{V}_2\text{O}_5$  ligadas aos grupos Fe-O na direção *c*, aumentando o caráter tridimensional desta fase e levando a uma alta estabilidade da matriz hospedeira durante o ciclo eletroquímico.

Por análises de difração de raios-X, Grégoire *et. al.* [70] mostrou que também é possível realizar a intercalação de íons  $\text{Cr}^{3+}$  entre as lamelas do  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Este compósito foi preparado pela mistura do gel de pentóxido de vanádio com uma solução de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  e perclorada em coluna com resina de troca iônica para a formação do  $\text{Cr}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Em concordância com os estudos de Maingot *et. al.*, os resultados obtidos com o compósito  $\text{Cr}_{0,11}\text{V}_2\text{O}_5$  confirmam que a estrutura do  $\text{V}_2\text{O}_5$  é preservada, tendo os íons  $\text{Cr}^{3+}$  localizados no centro do quadrado planar, formado por quatro oxigênios.

A presença deste íon entre as camadas de  $V_2O_5$  previne que ocorra deformação da estrutura durante a inserção eletroquímica dos íons  $Li^+$ , pois os íons  $Cr^{3+}$  atuam como agentes estabilizantes do retículo hospedeiro promovendo uma acomodação dos íons  $Li^+$  impedindo que ocorra a formação de uma nova fase. [71] Como a presença dos íons  $Cr^{3+}$  e dos átomos de oxigênio adicionais induzem a uma melhora das propriedades eletroquímicas, esta é uma possível explicação da melhor estabilidade da composição estrutural observada durante o ensaio eletroquímico. Em contrapartida, Baddour-Hadjean *et. al.* [72] reportou um comportamento semelhante a este para outro óxido misto composto de vanádio e alumínio, mas com performances mais baixas em termos de estabilidade eletroquímica.

De forma semelhante, Lee e Cao [48] apresentaram em estudos recentes que é possível melhorar a capacidade de intercalação do lítio através da dopagem do  $V_2O_5$  com espécies eletroquimicamente ativas como o  $TiO_2$ , usando o método sol-gel para a preparação deste óxido misto. Entretanto, há discussões na literatura sobre o impacto desta dopagem com óxido de titânio, como por exemplo, Minett e Owen [73] reportaram que o sistema vanádio/titânio apresenta uma reversibilidade cíclica melhor que o  $V_2O_5$  puro, mas o valor da capacidade elétrica ainda é baixo.

Em outro estudo, Davies *et. al.* [74] estabeleceram que a melhora na estabilidade cíclica do sistema  $V_2O_5/TiO_2$  pode ser causada pela redução preferencial do  $Ti^{4+}$  para  $Ti^{3+}$ , podendo assim evitar uma reorganização da microestrutura do material.

Embora esteja claro que a literatura concorde que a estabilidade cíclica de sistemas mistos V/M é melhor, ainda há diferentes conclusões sobre as propriedades de intercalação de íons  $Li^+$  no  $V_2O_5$  com a adição de outro óxido de metal de transição.



Explorando a estrutura lamelar do  $V_2O_5$  Lavcevic' *et. al.* [75] reportou que a mistura de um óxido que apresente boa capacidade de intercalação de lítio como o  $CeO_2$  no pentóxido de vanádio xerogel, aumenta de forma considerável sua performance eletroquímica. Neste contexto, como o  $WO_3$  apresenta estrutura lamelar que favorece reações de intercalação de forma semelhante ao  $V_2O_5$ , sintetizamos este óxido misto de vanádio/tungstênio, visando uma melhora das propriedades eletroquímicas e eletrocromáticas quando comparado as propriedades dos óxidos individuais. A partir dos resultados obtidos com este compósito, foi possível observar que apenas na mistura que contém menor concentração de óxido de tungstênio ocorre melhor performance eletroquímica, sugerindo assim que a presença do  $WO_3$  em altas concentrações não favorece o seu uso em reações de intercalação de lítio.

#### **IV.4. Compósito xerogel $V_2O_5/WO_3$ disperso $SiO_2$**

Partículas coloidais monodispersas que apresentam forma, tamanho e composição uniformes têm grande aplicação na área industrial incluindo pigmentos, fármacos, cromatografia, cerâmica, catálise, entre outros [76]. Além disso, a demanda por nanopartículas de sílica com alto grau de pureza tem sido alta devido ao aumento na produção industrial de alta tecnologia (na área de computação e biotecnologia) [76].

Kolbe foi o primeiro pesquisador a observar a formação de partículas esféricas de sílicas monodispersas a partir de reações de hidrólise e condensação do TEOS em uma mistura de álcool, água e amônia. Posteriormente, Stöber e Fink [77] iniciaram uma série de estudos sobre a influência da variação de alguns parâmetros da reação como: utilização de diferentes alcóxidos de silício, quantidade de água e solvente. Eles observaram que o solvente utilizado influenciava o tamanho das partículas formadas, pois a adição de metanol proporcionou a obtenção de partículas menores que as obtidas com butanol. Além disso, na ausência de amônia as partículas de sílica apresentavam formas irregulares ao invés de esféricas. Desde então, vários pesquisadores passaram a estudar este sistema, denominado método de Stöber, com o intuito de obter partículas esféricas cada vez mais uniformes no que diz respeito ao tamanho e forma, como alto grau de dispersão, além de elucidar o mecanismo físico e/ou químico da formação e crescimento das partículas [78]. Alguns estudos apontam que ocorre simplesmente uma adição de monômeros [79], enquanto outros pesquisadores defendem o modelo de agregação controlada [80].

O modelo de adição de monômeros, propõe que a formação e o crescimento das partículas é governado pela equação cinética que descreve a equação química. Neste caso, a nucleação é resultado de uma reação entre dois reagentes, ou seja, entre dois monômeros

hidrolisados. Posteriormente, ocorre a etapa de crescimento da partícula devido à adição de outros monômeros. A dispersão e o tamanho final da partícula são determinados por um balanço entre a adição de monômeros e a nucleação. Neste caso o aumento do tamanho da partícula é determinado pela velocidade de hidrólise dos monômeros.

O segundo modelo, proposto por Zukoski e colaboradores propõe que os eventos de nucleação e crescimento são resultado de um mecanismo de agregação controlada de subpartículas de dimensões nanométricas produzidas lentamente durante o decorrer da reação e não por colisão com partículas maiores. Neste caso a etapa determinante é a de condensação e não de hidrólise [78]. Contudo, apesar de inúmeros estudos, ainda não há um consenso sobre o mecanismo de formação, crescimento e dispersão destas partículas.

Na última década, alguns pesquisadores obtiveram partículas esféricas de sílica em meio ácido, utilizando diferentes ácidos como o ácido acético, tartárico e nítrico [81]. Posteriormente, Karmakar e colaboradores prepararam microesferas de sílica mediante a hidrólise de TEOS na presença de diversos ácidos (fortes e fracos) usando uma variação de pH entre 1,35 e 2,25. Os resultados indicaram que o processo de formação destas esferas independe da origem do contra-íon [82].

Nos últimos anos, alguns pesquisadores têm adaptado o método de Stöber para produzir partículas esféricas de sílica organicamente modificadas. Uma variedade de organo-sílicas tem sido obtida através da hidrólise de alcóxidos organicamente modificados (MTES, por exemplo) ou da misturas destes com tetraalcóxisilanos (TEOS), as quais podem ser utilizadas em estudos de cerâmicas, colóides e polímeros [83].

Nestes estudos, as partículas esféricas são obtidas através da adição do precursor diretamente em água, na ausência de solvente. A agitação da mistura forma uma emulsão na qual a fase orgânica é dispersa em gotículas formando uma interface com a água, as

quais tendem a desaparecer após certo tempo (alguns segundos). A agitação facilita a ocorrência das reações de hidrólise e condensação que formam as esferas de sílica organomodificadas.

Neste contexto, durante a execução deste trabalho, os compósitos preparados com MTES apresentaram uma estrutura diferente, exibindo a formação de partículas esféricas de sílica. Devido a este fato, a discussão será iniciada a partir das imagens obtidas empregando a técnica de MEV.

#### ***IV.4.a. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)***

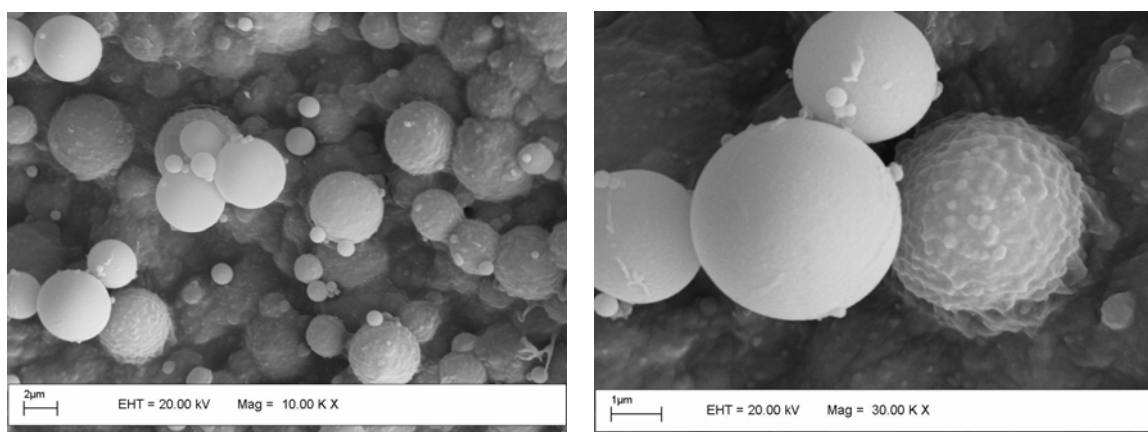
A microscopia eletrônica de varredura do compósito 10W/MTES está representada na figura 41. A imagem obtida com a matriz de sílica pura (não mostrada) apresenta a formação de partículas esféricas de sílica de dimensões variáveis, ou seja, é possível observar pequenas esferas, medindo cerca de  $2\mu\text{m}$ , além de partículas bem maiores com aproximadamente  $30\mu\text{m}$ .

A imagem ilustrada na figura 40 (a) mostra microesferas similares às obtidas com a sílica pura, porém com pequenos fragmentos sobre sua superfície. Com o aumento da magnitude para 30.000 vezes (figura 40 (b)) nota-se que estas esferas estão recobertas, ou envolvidas pelo xerogel de pentóxido de vanádio e óxido de tungstênio. Ao se observar esta figura é possível notar que, na parte interna do compósito, as esferas de sílica estão totalmente envolvidas pelo xerogel de  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ , porém não podemos afirmar se há ligações químicas entre os dois óxidos inorgânicos, formando assim, duas fases distintas.

As medidas de EDX foram realizadas tanto para as partículas individuais e quanto para a amostra total e as porcentagens de vanádio, tungstênio e silício presentes nestas amostras estão apresentadas na tabela abaixo.

**Tabela XI:** Porcentagem de vanádio em relação ao silício.

Amostra	% Vanádio	% Tungstênio	% Silício
Esfera	1,8	0,13	98,2
total	41,0	3,0	59,0



(a)

(b)

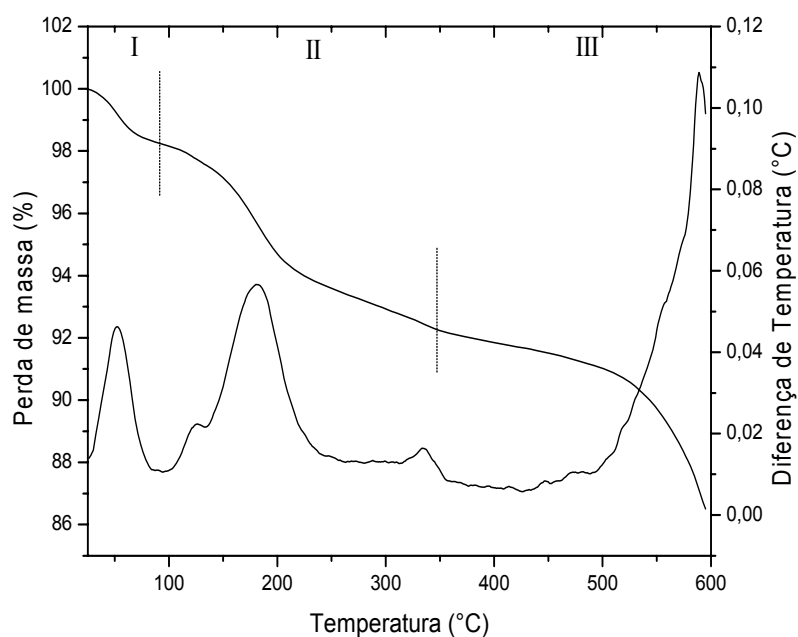
**Figura 40:** Microscopias do compósito 10W/MTES (a) aumento de 10000x e (b) aumento de 30000x.

#### ***IV.4.b. Análise termogravimétrica acoplada a Análise Diferencial (TGA-ATD)***

As curvas de ATG-ATD do compósito obtido com MTES estão apresentadas na figura 41. Nota-se a perda de massa em três temperaturas distintas: a primeira perda ocorre até a 100°C e está relacionada com a remoção de moléculas de água fracamente ligadas, além de moléculas de álcool, resultando em uma redução de aproximadamente 3% do peso total do material. Esta perda é evidenciada pela presença de picos endotérmicos próximos a

60°C, além de um pico próximo a 100°C referente ao processo endotérmico de perda de água de hidratação, que está em concordância com os estudos realizados por Dutoit *et al* [84].

A segunda etapa de perda de massa e os picos exotérmicos observados em 250°C podem ser atribuídos à remoção dos grupos O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, correspondente a 4% da massa total e a terceira etapa é uma perda de massa contínua de aproximadamente 12% da massa total até a temperatura de 600°C, atribuída à remoção dos grupamentos -CH<sub>3</sub>, ou ainda à polimerização dos grupos silanóis residuais no gel [85].



**Figura 41:** Análise termogravimétrica do composto 10W/MTES.

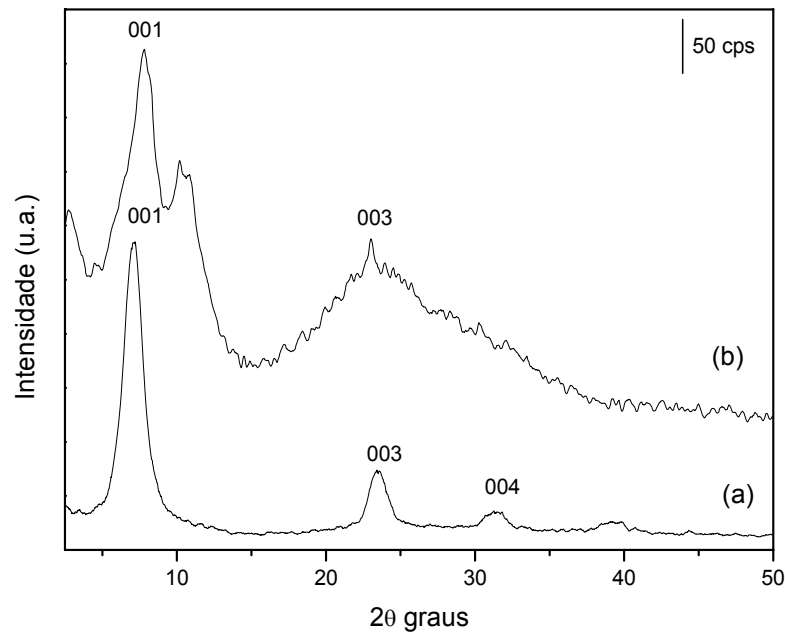
#### ***IV.4.c. Difração de Raios-X***

O composto 10W/MTES foi caracterizado por difração de raios-X e o difratograma obtido está apresentado na figura 42. Este difratograma apresenta picos de reflexão

definidos e os parâmetros observados estão em concordância com a estrutura lamelar do xerogel devido à presença do pico de reflexão  $001$ . O primeiro pico localizado em  $2\theta = 7,8^\circ$  é característico do xerogel de  $V_2O_5/WO_3 \cdot nH_2O$ , enquanto que o segundo pico de reflexão localizado em  $2\theta = 10,5^\circ$  e é característico da sílica obtida com precursor MTES [86].

Pelos valores de  $2\theta$  obtidos no difratograma é possível calcular a variação do espaçamento interlamelar e observamos que ocorreu uma variação deste espaçamento de 1,21nm para 1,13nm. Provavelmente, esta diminuição do valor de  $\Delta d$  seja uma consequência da liberação de moléculas de água que ocorre durante a transição da fase de gel para xerogel que proporciona uma diminuição do volume, favorecendo assim a deformação da estrutura lamelar do xerogel de  $V_2O_5/WO_3$ .

O aparecimento de picos pouco definidos nos difratogramas pode ser um resultado do mecanismo da catálise básica, isto é, a reação envolve a substituição nucleofílica que pode conduzir a formação de uma rede polimérica densa com alta porosidade, além disso, a sílica obtida é altamente ramificada e a interconexão das partículas é pequena [86]. Outro fator que pode estar influenciando na diminuição da cristalinidade é a contração do material durante o processo de secagem, favorecendo a deformação da estrutura lamelar do xerogel do  $V_2O_5/WO_3$ .



**Figura 42:** Difratograma (a) do compósito 10W e (b) do compósito 10W/MTES.

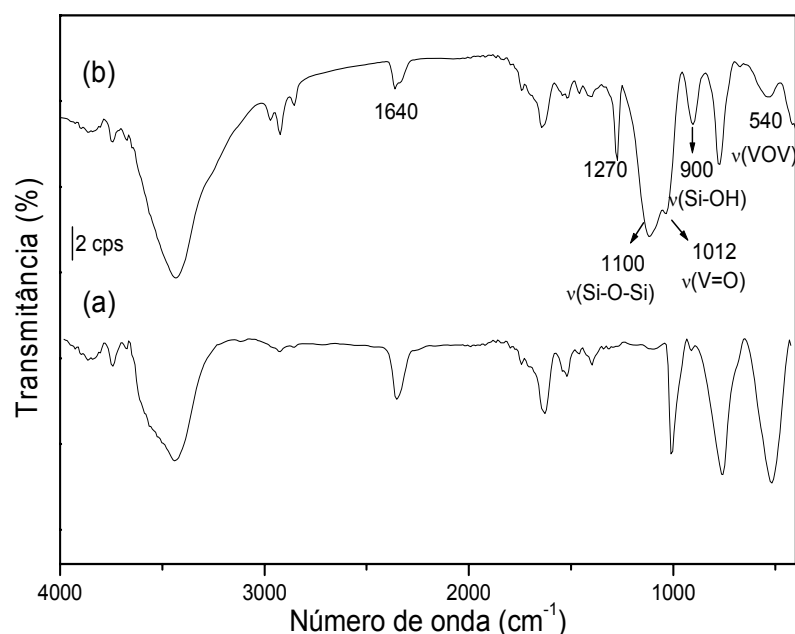
#### ***IV.4.d. Espectrofotometria na região do infravermelho (IV-TF)***

O espectro na região do infravermelho do compósito 10W/MTES está apresentado na figura 43. A presença de uma banda em  $1034\text{cm}^{-1}$  pode estar relacionada com o estiramento da ligação V-O do grupo vanadila (V=O) e as bandas em  $772\text{cm}^{-1}$  e  $536\text{cm}^{-1}$  estão relacionados com os modos vibracionais das ligações V-O-V no plano e fora dele [40], enquanto que a presença da banda em  $900\text{cm}^{-1}$  possivelmente deve-se os modos vibracionais das ligações O-Si-H e Si-H, enquanto que a presença de uma banda larga localizada entre  $1020$  e  $1100\text{cm}^{-1}$ , pode ser atribuída ao estiramento assimétrico das ligações de sílica (Si-O-Si e Si-O-C) [87]. Além disto, estas bandas também podem estar relacionadas aos modos vibracionais dos grupos vanadila (V=O) e dos grupos W=O. Neste



contexto, é possível a coexistência tanto de espécies de vanádio quanto de tungstênio isoladas, evidenciada pela presença de uma banda na região entre  $980\text{cm}^{-1}$  e  $1020\text{cm}^{-1}$  e a banda em  $1270\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída a ligação do  $\text{CH}_3$ . [87]

De um modo geral estes resultados indicam que o xerogel de  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$  foi disperso em sílica, preservando a estrutura lamelar original. Vale salientar que a variação na localização das bandas pode estar relacionada com interações fracas entre o  $\text{V}_2\text{O}_5$  e o  $\text{SiO}_2$  durante a formação do compósito. Além disso, pode estar ocorrendo também uma contração durante o processo de polimerização do xerogel de  $\text{V}_2\text{O}_5$  na estrutura da sílica, ocasionando distorções nas ligações  $\text{V-O-V}$ . Os átomos de vanádio dos grupos  $\text{V=O}$  também podem ser afetados pela interação intermolecular com os grupos hidroxila da matriz de sílica.



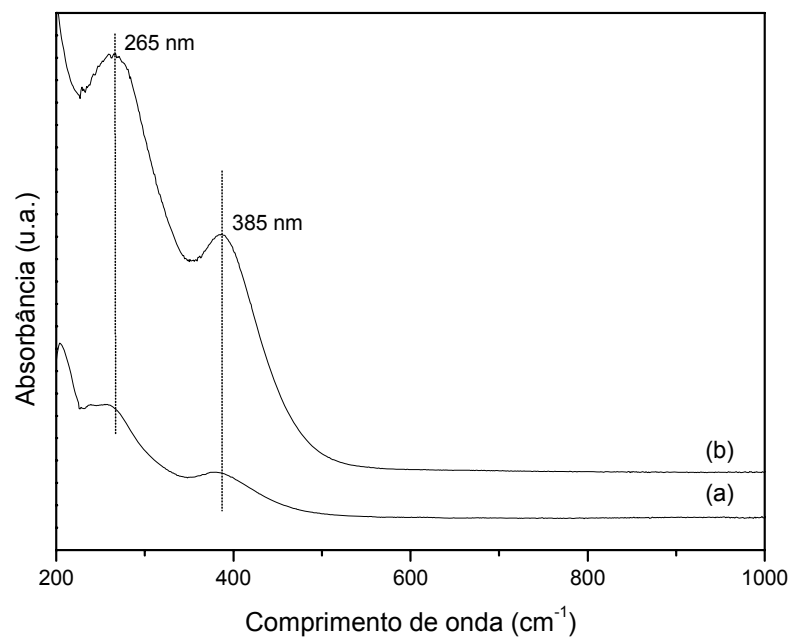
**Figura 43:** Espectros de IV-TF (a) do compósito 10W e (b) do compósito 10W/MTES.

#### ***IV.4.e. Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível.***

O espectro eletrônico do composto 10W/MTES encontra-se na figura 44. Considerando a configuração eletrônica  $3d^0$  do vanádio no estado oxidado ( $V^V$ ), o espectro na região do ultravioleta apresenta transições eletrônicas em 265nm e 385nm, as quais são caracterizadas pela transferência de carga de um elétron do orbital  $\pi$  do oxigênio para o nível  $d$  do vanádio. A transição  $b_1(\pi) \rightarrow b_2(xy)$  envolvendo o oxigênio equatorial e a transição  $b_1(\pi) \rightarrow b_2(xy)$  entre o átomo de oxigênio axial e o átomo de vanádio do grupo vanadila, respectivamente, são típicos do vanádio com coordenação tetraédrica [54] e estas bandas largas podem estar ocorrendo devido a distorções octaédricas através das interações com a matriz de sílica.

De modo geral, as características dos compostos obtidos são similares, mas não idênticas às observadas no xerogel de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ).

A partir dos resultados apresentados de DRX pode-se afirmar que a estrutura lamelar do composto  $V_2O_5/WO_3$  é preservada após a dispersão na matriz polimérica de sílica. Os resultados obtidos por IV-TF e UV-Vis também revelaram que não houve variação na estrutura após a imobilização do óxido na matriz de sílica.



**Figura 44:** Espectro na região do UV-Vis (a) do compósito 10W e (b) do compósito 10W/MTES.

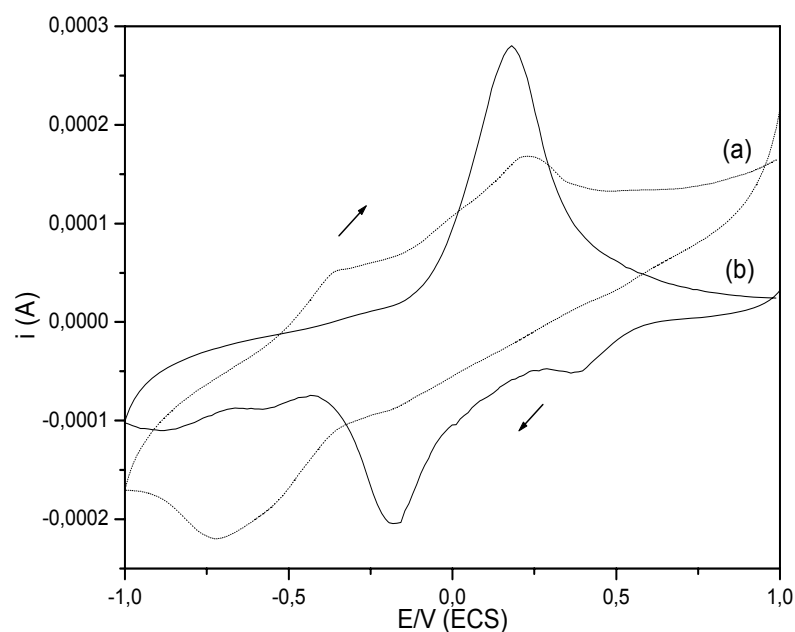
#### ***IV.4.f. Voltametria Cíclica (VC)***

O comportamento eletroquímico do compósito foi avaliado por voltametria cíclica e é mostrado na figura 45. O voltamograma deste compósito apresenta picos no processo de oxidação em 0,38 e -0,17V (ECS) e no processo de redução em -0,35 e 0,18V (ECS), atribuídos ao par redox de  $V^V/V^{IV}$  com concomitante inserção dos íons  $Li^+$  a fim de manter a eletroneutralidade interlamelar. Podemos dizer que a presença de picos mais definidos em comparação com os picos do xerogel  $V_2O_5/WO_3$ , deve-se ao fato de que o MTES está facilitando o processo redox.

Durante o processo de inserção/desinserção de íons  $Li^+$ , a matriz hospedeira torna-se mais estável, este fato é responsável pelo bom desempenho do material em termos de

capacidade de carga e ciclo de vida em comparação com o  $V_2O_5/WO_3$  [88], além de apresentar um aumento da carga total de  $4,42 \cdot 10^3$  C para  $1,37 \cdot 10^2$  C.

Recentemente foi demonstrado que o compósito xerogel  $V_2O_5-SiO_2$  obtido por polimerização simultânea dos componentes inorgânicos (Si-O e V-O), sob catálise ácida apresenta resposta eletroquímica satisfatória, ou seja, foi observada uma melhora nas propriedades eletroquímicas, principalmente em relação a eletroinserção de lítio na matriz de óxido de vanádio com pequena diminuição da carga total durante vários ciclos redox [89].



**Figura 45:** Voltamogramas cíclicos de (a) do compósito 10W e (b) do compósito 10W/MTES.

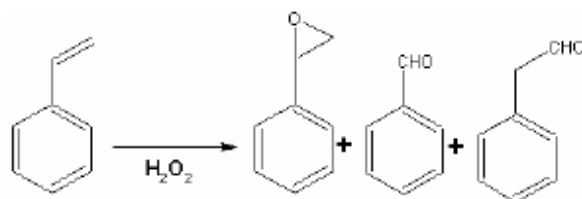
#### ***IV.4.g. Atividade Catalítica***

Diversos compostos orgânicos têm sido utilizados como substratos nas oxidações catalisadas por vanádio, tanto em meio homogêneo quanto em meio heterogêneo. Utilizando-se substratos de diferentes estruturas pode-se, através da análise dos produtos, obter informações sobre a reatividade e seletividade do catalisador.

O processo de oxidação de substratos orgânicos é muito complexo, além de apresentar certa dificuldade para controlar ou interromper a reação na etapa desejada. Por essas razões, a oxidação catalítica seletiva é um campo ativo para a pesquisa, devido principalmente a formulação de novos catalisadores, a redução de números de etapas do processo, a eliminação de efluentes e ao desenvolvimento de novos processos [90].

A atividade catalítica do 10W/MTES foi investigada utilizando-se o iodossilbenzeno (PhIO) como doador de oxigênio. Este é um oxidante que possui dois elétrons e é freqüentemente utilizado em sistemas metaloporfirínicos, além de ser incapaz de oxidar alcenos na presença do catalisador [90].

As olefinas apresentam um interesse particular como substratos para estudos de oxidação, pois os epóxidos podem ser convertidos em poliéteres e dióis. Cada uma dessas classes de compostos possui aplicações nas indústrias de química fina e farmacêutica. Eles também são amplamente utilizados como matéria-prima para a produção de compostos comercialmente importantes como pesticidas, resinas, tintas, lubrificantes e detergentes [91]. Em relação à oxidação do estireno, três tipos de produtos são formados: fenilacetaldeído, óxido de estireno e benzaldeído, (reação 1) sendo que, este último pode ser obtido tanto por processo catalítico como por processo radicalar.



**Reação 1.** Oxidação do estireno utilizando como oxidante peróxido de hidrogênio formando óxido de estireno, fenilacetaldeído e benzaldeído.

Os rendimentos obtidos para esta reação estão mostrados na tabela XII e, neste caso observou-se um rendimento alto do óxido de estireno (82%) quando o oxidante utilizado foi o PhIO, enquanto que para o óxido calcinado o rendimento apresentado foi muito baixo (14%)

**Tabela XII:** Resultados obtidos (% de óxido de estireno) em função das condições reacionais.

Amostra	Oxidante	Óxido de Estireno (%)	Benzaldeído (%)	Fenilacetaldeído (%)
Sem calcinar	PhIO	82	9	5
Calcinado	PhIO	14	25	2

A partir destes resultados pode-se afirmar que o compósito 10W/MTES não calcinado apresenta bons resultados catalíticos quando a reação é realizada a 60° C na presença de PhIO. Além disso, a calcinação do compósito não proporcionou um maior rendimento, como observado em material similar [92]. Este fato pode estar relacionado com a diminuição acentuada da área superficial após a calcinação.

#### **IV.5. Composto intercalado $V_2O_5/WO_3$ /Anilina.**

Compósitos formados por óxidos de metais de transição e polímeros eletroquimicamente condutores podem ser usados em catodos de baterias de lítio, *displays*, janelas eletrocromáticas, entre outros. Desta forma, a intercalação de polímeros condutores como a anilina, tende a melhorar a condutividade elétrica da matriz inorgânica, sem alterar a sua estrutura lamelar [93], pois um dos principais motivos para o desenvolvimento desses sistemas é a otimização das propriedades de armazenamento de energia [94].

Uma das vantagens em se usar polímeros condutores eletrônicos (PCEs) como a anilina, é a possibilidade de maximizar o transporte de  $Li^+$ , pois eles oferecem um caminho condutor alternativo, facilitando assim o acesso dos elétrons aos íons vanádio e tungstênio, unindo partículas eletricamente isoladas. Além disso, os PCEs também participam do processo redox contribuindo diretamente para o aumento da capacidade de carga no caso de uma bateria, por exemplo.

Sendo assim, este contato entre o óxido inorgânico e o polímero manifesta-se nas propriedades eletroquímicas do filme, além disto, estas interações podem promover o efeito cooperativo que acentua a capacidade de armazenamento de carga do filme quando comparado aos componentes individuais, favorecendo assim o uso deste sistema em microbaterias de lítio e *displays* [95].

Com o intuito de melhorar as propriedades da matriz inorgânica estudada até o momento como, por exemplo, favorecer suas propriedades eletroquímicas, algumas reações de intercalação foram realizadas. Para isto, escolhemos como polímero condutor a anilina, pois este PCE tem sido extensamente estudado e como agente tensoativo o brometo de

cetiltrimetilamônio. Os resultados obtidos a partir destas reações estão apresentados a seguir.

#### ***IV.5.a. Difração de Raios-X***

O difratograma do compósito 10W/PANI, mostrado na figura 46, exibe os principais picos em  $6,53^\circ$ ,  $12,67^\circ$ ,  $19,25^\circ$  e  $25,50^\circ$  que correspondem aos seguintes valores de  $d$  iguais a  $1,35_{(001)}\text{nm}$ ,  $0,70_{(002)}\text{nm}$ ,  $0,46_{(003)}\text{nm}$  e  $0,35_{(004)}\text{nm}$  respectivamente. Comparando este difratograma com o difratograma da matriz inorgânica inicial observa-se um aumento da distância interlamelar de  $d = 1,21\text{nm}$  para  $d = 1,35\text{nm}$ . Este difratograma também apresenta um aumento da intensidade dos principais picos, provavelmente devido a um aumento da cristalinidade do compósito obtido.

Esta variação pode ser uma evidência da substituição das moléculas de água interlamelar pela espécie polimérica no interior da matriz, pois como a anilina apresenta um tamanho médio de  $0,28\text{nm}$ , este valor sugere que uma pequena fração do polímero intercalou na matriz inorgânica e que a direção das cadeias poliméricas é paralela ao plano  $001$ , ocorrendo assim um contato entre a espécie polimérica e a matriz de  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ . [93]

Com esta variação nos valores do espaçamento interlamelar, é possível sugerir o seguinte arranjo polimérico no domínio da matriz inorgânica, representado pela figura 47, onde ocorre uma primeira etapa de intercalação da anilina entre as lamelas do  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$  com posterior polimerização da mesma [96].



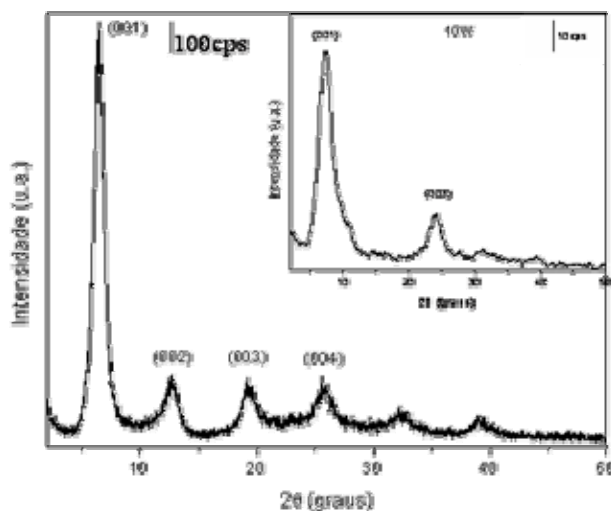


Figura 46: Difratoograma do compósito 10W/PANI.

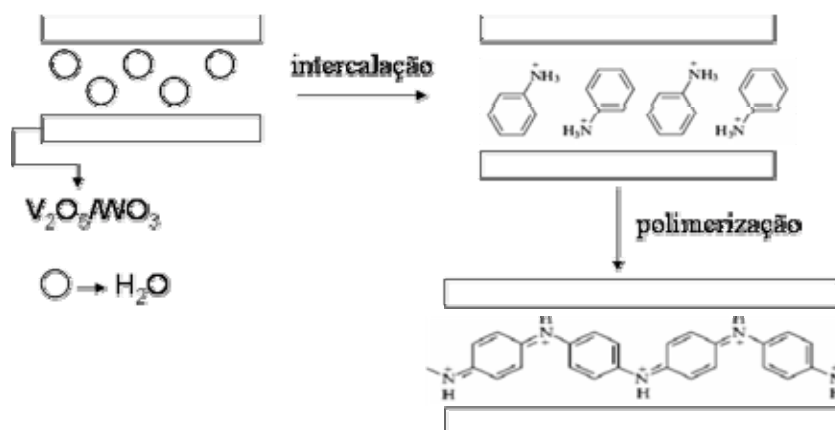


Figura 47: Esquema da reação de intercalação e polimerização da anilina entre as lamelas da matriz inorgânica [96].

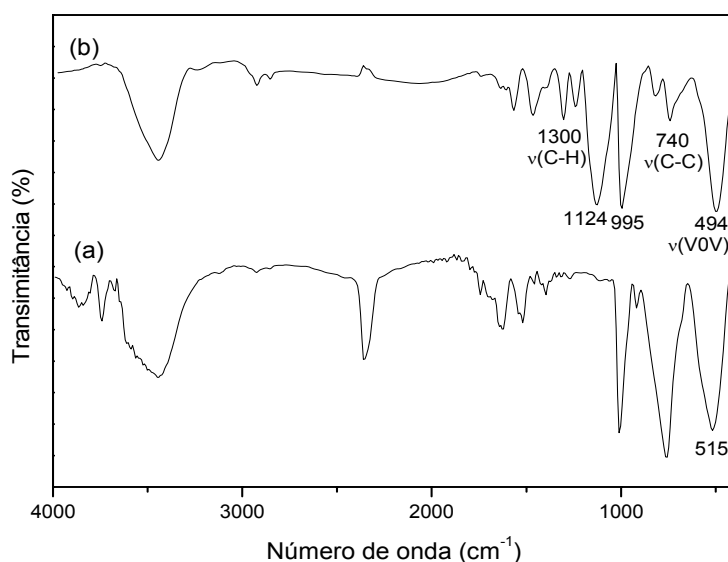
#### IV.5.b. Espectrofotometria na região do infravermelho (IV-TF)

O espectro na região do infravermelho do compósito obtido após a reação com a anilina está mostrado na figura 48 e apresenta algumas bandas de absorção que são características da fase orgânica, tais como:  $3438\text{cm}^{-1}$  referente à deformação axial N-H, uma banda fraca em  $1304\text{cm}^{-1}$  referente à  $\nu(\text{C-H})$ , uma banda em aproximadamente  $740\text{cm}^{-1}$

<sup>1</sup> característica das ligações C-C do anel aromático e as bandas em 1460 e 1566 $\text{cm}^{-1}$  que são referentes aos anéis quinônicos e benzênicos, respectivamente [95]. Estas bandas indicam que o polímero está no seu estado intermediário de oxidação, a esmeraldina.

Além disso, o espectro apresenta absorções referentes ao xerogel de vanádio e tungstênio, mas de forma menos intensa, como a banda em 755 $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao  $\nu(\text{VOV})$ , e o aparecimento do pico em 995 $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuído à ligação  $\text{W}=\text{O}$ . Estas bandas são uma evidência de que a estrutura da matriz inorgânica foi mantida após a reação de intercalação.

Comparando a banda referente ao modo vibracional da ligação (V-O-V) tanto na matriz inorgânica quanto no composto 10W/PANI, observamos que ocorreu um pequeno deslocamento da mesma após a reação de intercalação, passando de 515 $\text{cm}^{-1}$  pra 494 $\text{cm}^{-1}$ . A variação do número de onda desta banda é mais uma evidência de que ocorreu a reação de intercalação entre a espécie polimérica e a matriz inorgânica.



**Figura 48:** Espectros de IV-TF do (a) composto 10W e (b) do composto 10W/PANI.

### ***IV.5.c. Voltametria Cíclica (VC)***

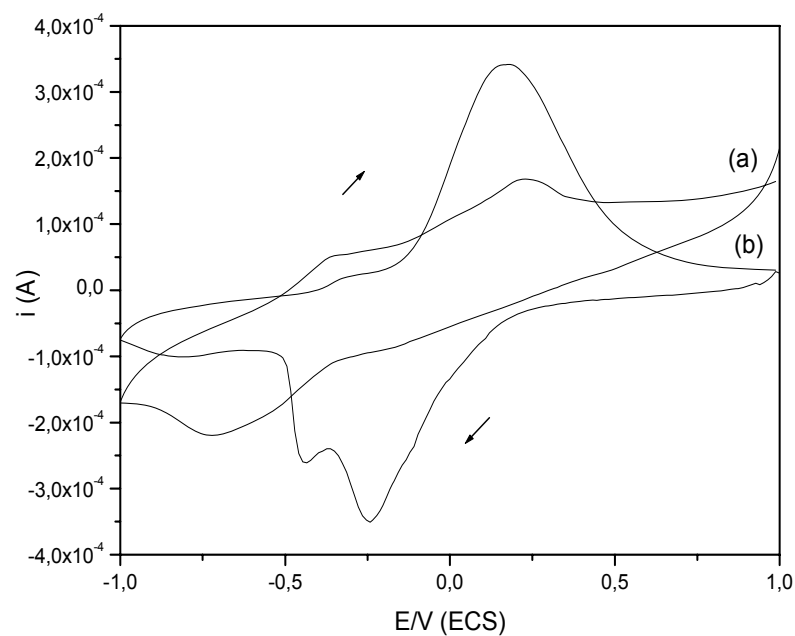
O voltamograma cíclico do compósito 10W/PANI está representado pela figura 49. Este voltamograma apresenta um aumento dos picos redox quando comparado com o voltamograma do xerogel de  $V_2O_5/WO_3$  puro. Estes picos aparecem no processo de oxidação em -0,24 e -0,43V (ECS) e no processo de redução observamos picos em +0,17 e -0,36V (ECS), que estão relacionados com a inserção/desinserção dos íons  $Li^+$  na matriz inorgânica [96].

O primeiro pico de redução refere-se ao xerogel de  $V_2O_5/WO_3$ , enquanto que o segundo pico de redução deve-se a dispersão do polímero entre as lamelas do óxido. No processo de oxidação, o primeiro pico provavelmente é referente ao xerogel enquanto que o segundo pico é resultado do efeito de cooperação entre o polímero e a matriz inorgânica. [97].

Durante a varredura negativa de potencial, os centros  $V^{5+}$  são reduzidos a  $V^{4+}$  e os íons  $Li^+$ , presentes na solução eletrolítica, intercalam na matriz  $V_2O_5/WO_3$  xerogel para compensar a carga dos elétrons injetados. Durante a varredura positiva de potencial, os processos ocorrem no sentido inverso, no entanto, percebe-se que o pico voltamétrico associado ao PCE não aparece de forma intensa, este resultado pode ser atribuído a uma menor capacidade de carga do polímero em relação ao óxido, ou a uma intercalação/desintercalação de íons em sítios ativos do óxido e do polímero orgânico na mesma região de potencial [98].

Isto é mais uma evidência da presença do polímero entre as lamelas da matriz inorgânica, pois esta variação deve-se ao aumento da capacidade de difusão dos íons  $Li^+$  entre as lamelas do compósito. Este aumento pode estar relacionado com o aumento da

carga total do compósito de  $4,42 \cdot 10^{-3}$  C para  $9,58 \cdot 10^{-3}$  C, sugerindo assim a intercalação da anilina na matriz inorgânica.



**Figura 49:** Voltamogramas cíclicos de (a) do compósito 10W e (b) do compósito 10W/PANI.

## **IV.6. Composto intercalado $V_2O_5/WO_3/CTA^+$**

### ***IV.6.a. Difração de Raios-X***

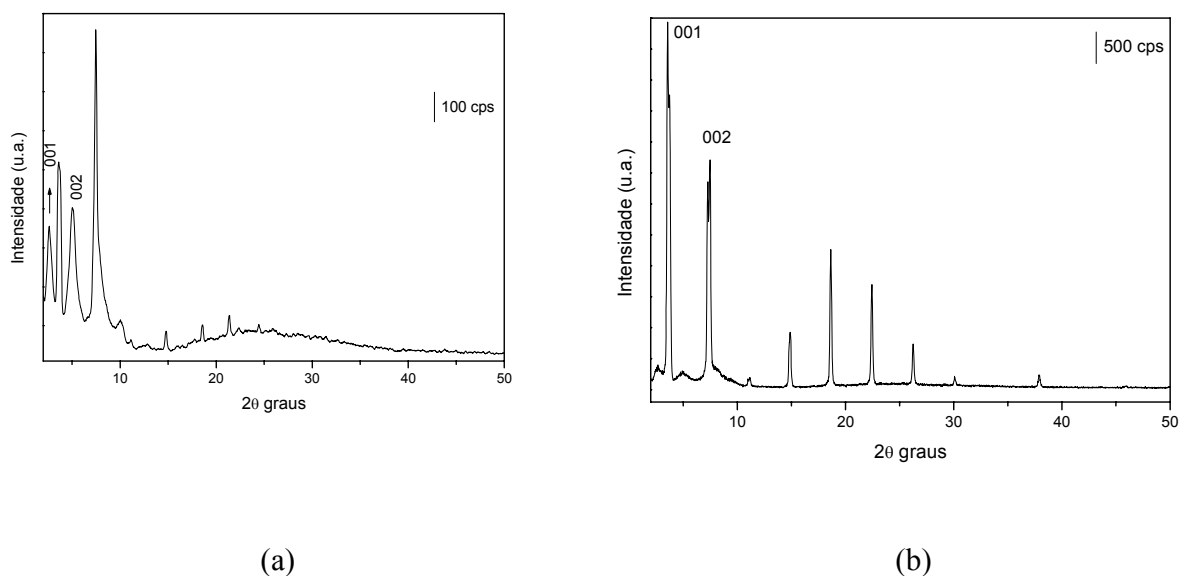
Como estes compósitos foram preparados com diferentes concentrações do agente tensoativo e visando facilitar o entendimento das análises realizadas, os difratogramas foram dividido em dois esquemas: a figura 50 apresenta os difratogramas obtidos para os compósitos 10W/CTAB1 e 10W/CTAB2, enquanto que a figura 52 apresenta os difratogramas obtidos dos compósitos 10W/CTAB3 e 10W/CTAB4.

Baseando-se nos difratogramas da figura 50, foi possível calcular a distância interlamelar destes compósitos. O compósito 10W/CTAB1 apresenta uma distância interlamelar igual a 3,4nm, enquanto que para o compósito 10W/CTAB2 à distância interlamelar igual a 2,38nm.

Considerando que a orientação do íon alquilamônio geralmente é determinada pela densidade de carga das lamelas e pelo tamanho da cadeia do grupo alquila, as cadeias alquilas intercaladas tendem a permanecerem tão compactadas quanto possível para minimizar o espaçamento interlamelar e as forças de repulsão, sendo assim, as cadeias alquilas longas tendem a intercalarem verticalmente entre as camadas do óxido lamelar [99].

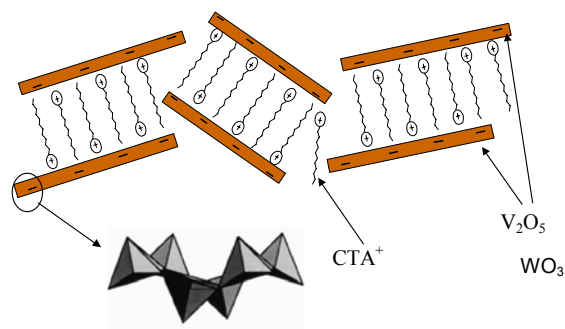
Desta forma, levando em consideração que o comprimento da molécula de  $CTA^+$  é de aproximadamente 2,77nm [100], e que o  $\Delta d$  da matriz inorgânica inicial era 1,21nm é possível afirmar que ocorreu a intercalação do agente tensoativo entre as lamelas do xerogel de  $V_2O_5/WO_3$ , nestas condições reacionais.

Analisando estes gráficos nota-se a manutenção da estrutura lamelar das amostras após a reação com o agente tensoativo, devido à presença de pico *001* característico do  $V_2O_5$ , mas com um aumento de sua cristalinidade, evidenciado pelo aumento da intensidade de alguns picos de difração.



**Figura 50:** Difratoograma de raios-X dos compostos (a) 10W/CTAB1; (b) 10W/CTAB2.

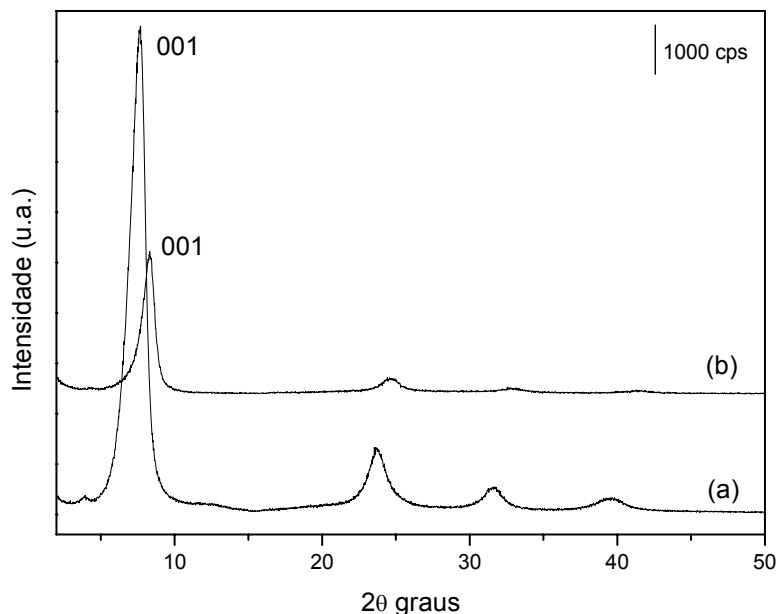
Um possível mecanismo para a formação deste composto envolve interações entre os componentes orgânicos e inorgânicos da amostra. A estrutura proposta pode ser formada a partir da liberação das moléculas de água presente entre as camadas do  $V_2O_5/WO_3$ , aumentando assim as interações eletrostáticas, de pontes de hidrogênio e de van der Waals entre as fases. A estrutura proposta para o composto obtido está representada na figura 51.



**Figura 51:** Estrutura proposta do composto  $V_2O_5/CTA^+$  [101]

Esta síntese baseia-se em um processo modular onde as unidades orgânicas e inorgânicas são reunidas por auto-organização. De acordo com Judeinstein *et al* [26] o composto  $V_2O_5/WO_3/CTA^+$  faz parte de uma classe de materiais híbridos, onde os componentes são unidos por interações fracas, conferindo uma coesão para toda estrutura. Além disso, o aumento da distância interlamelar pode estar relacionado com a orientação perpendicular das cadeias de  $CTA^+$  em relação à orientação das lamelas do óxido [102]. Outra evidência de formação do composto híbrido é que o material resultante apresenta um aumento considerável na sua cristalinidade. Este aumento está relacionado diretamente com o aumento da concentração do agente tensoativo.

Em contrapartida, o difratograma apresentado na figura 52(a) do composto 10W/CTAB3 apresenta uma distância interlamelar igual a 1,15nm, enquanto que o difratograma do composto 10W/CTAB4 mostrado na figura 52(b) apresenta uma distância interlamelar igual a 1,06nm. Desta forma, é possível afirmar que não ocorreu a intercalação do grupo alquila entre as lamelas da matriz inorgânica. Provavelmente este fato deva-se a baixa concentração do agente tensoativo no meio reacional.



**Figura 52:** Difratoograma dos compósitos (a) 10W/CTAB3; (b) 10W/CTAB4.

#### ***IV.6.b. Espectrofotometria na região do infravermelho (IV-TF)***

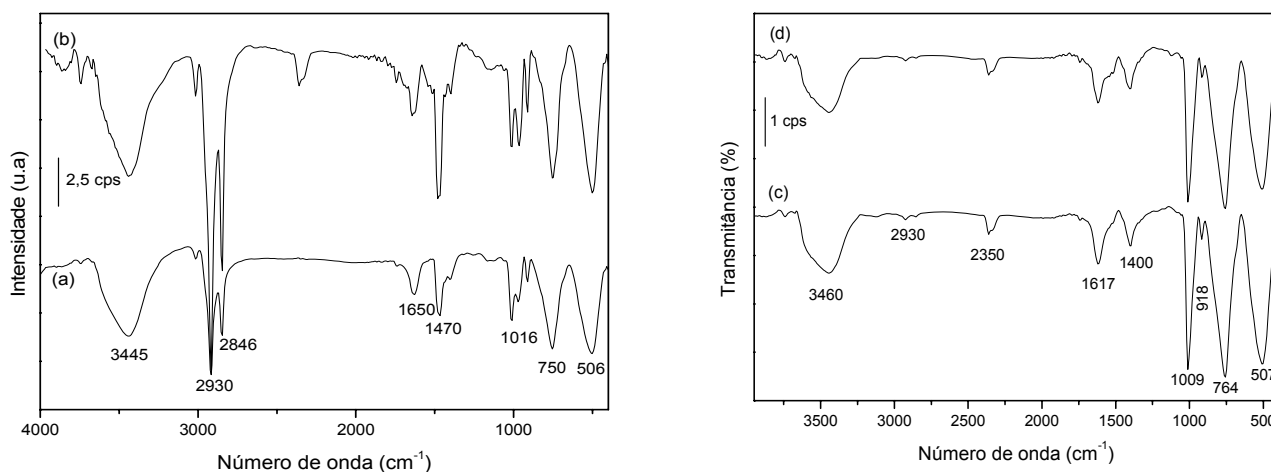
Os espectros na região do infravermelho obtidos dos produtos das reações do compósito 10W com  $\text{CTA}^+$  em diferentes concentrações estão mostrados na figura 53.

Os espectros apresentam bandas típicas da matriz de pentóxido de vanádio e óxido de tungstênio, além das bandas características do agente tensoativo. Os valores dos comprimentos de onda e as suas respectivas vibrações estão apresentados na tabela XIII. É possível verificar, com base nos espectros de IV-TF da figura 53(a), a presença da espécie convidada intercalada na matriz inorgânica devido a presença das bandas em  $1300$ ,  $1468$  e  $2930\text{cm}^{-1}$ . Nota-se que estas bandas estão presentes nos espectros da figura 53(b), mas com intensidade consideravelmente menor.



Comparando a banda referente ao modo vibracional da ligação (V-O-V) tanto na matriz inorgânica como no compósito 10W/CTAB, observamos que ocorreu um pequeno deslocamento desta banda após a reação de intercalação, passando de  $515\text{cm}^{-1}$  pra  $507\text{cm}^{-1}$ . A variação do número de onda desta banda é mais uma evidência de que ocorreu a reação de intercalação entre a espécie polimérica e a matriz inorgânica.

No entanto, nos espectros das amostras 10W/CTAB3 e 10W/CTAB4, as bandas de absorção são as mesmas dos compósitos 1 e 2 mas com menor intensidade, isto deve-se provavelmente a menor concentração do agentes tensoativo nestas amostras, sendo que estes resultados estão em concordância com o que foi observado nas análises de difração de raios-X, pois o deslocamento das bandas após a reação com o agente tensoativo pode ser uma evidência de que ocorreu uma reação de intercalação.



**Figura 53:** Espectros de IV-TF dos compósitos (a) 10W/CTAB1, (b) 10W/CTAB2, (c) 10W/CTAB3 e (d) 10W/CTAB4.

**Tabela XIII:** Atribuição das bandas vibracionais do espectro de IV-TF [102].

Composto	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1016	ν(VO)
	750	ν (VOV)
	507	δ(VOV)
WO <sub>3</sub>	1650	δ(HOH)
	3429	δ (WOH)
CTA <sup>+</sup>	2930	ν (CH)
	1468	ν (CN)
	1300	ν (CH <sub>2</sub> )

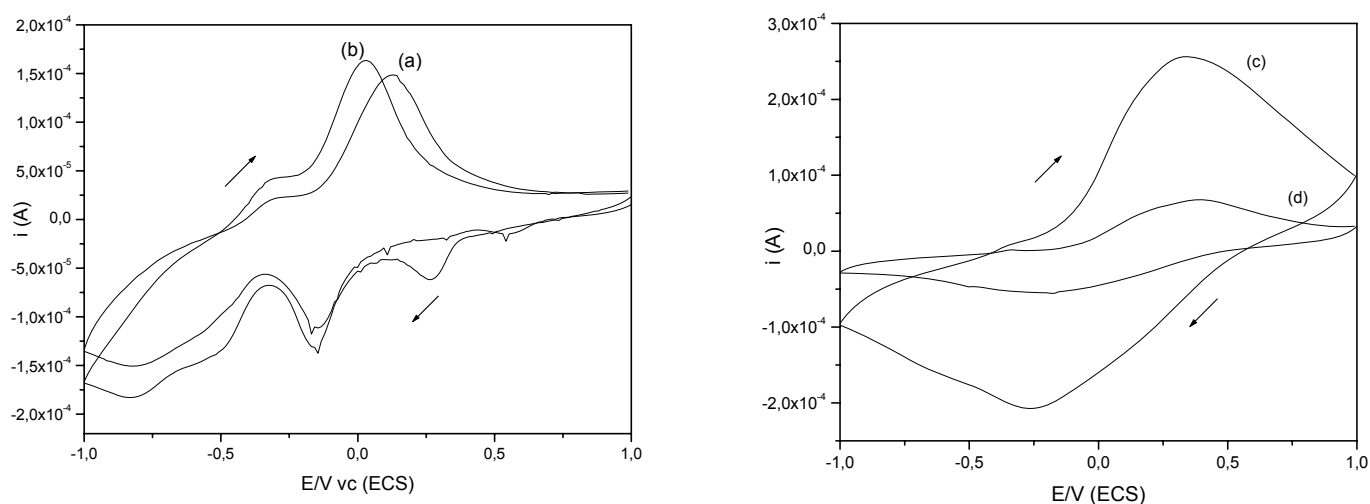
#### ***IV.6.c. Voltametria cíclica (VC)***

Com a finalidade de obter informações sobre o comportamento eletroquímico do material, este foi submetido a experimentos de voltametria cíclica, que estão apresentados na figura 54.

O composto intercalado foi depositado na superfície do eletrodo de trabalho através de gotejamento e seco em temperatura ambiente. Após a secagem, este foi lavado com água deionizada para garantir que o excesso do agente tensoativo não se solubilize no eletrólito suporte, interferindo, assim na resposta eletroquímica.

Após o processo eletroquímico, observaram-se picos no processo de oxidação em 0,26 e -0,15V (ECS) e no processo de redução em -0,29 e 0,13V (ECS), além de uma diminuição da intensidade dos picos redox, porém não houve alteração no perfil dos voltamogramas obtidos com o aumento da concentração do agente tensoativo. A diminuição dos picos redox com o aumento da concentração do CTA<sup>+</sup> pode ser atribuída à

diminuição da capacidade de difusão dos íons lítio entre as lamelas do óxido. As propriedades electrocrômicas da matriz de pentóxido de vanádio também foram observadas no composto intercalado, ou seja, a mudança de coloração do filme durante o ciclo de oxidação-redução. Em potencial igual a +1 V o filme é alaranjado (temos  $V^V$ ), com a diminuição da potencial, este passa a apresentar cor verde (+ 0,1 V) e em potencial negativo (-0,6 V), o filme apresenta cor azul (presença de  $V^{IV}$ ).



**Figura 54:** Voltamogramas cíclicos dos compósitos (a) 10W/CTAB1, (b) 10W/CTAB2, (c) 10W/CTAB3 e (d) 10W/CTAB4.

Nos voltamogramas apresentados na figura 54 (c) e (d), os picos redox não estão tão definidos nesta variação de potencial, quanto os apresentados nos voltamogramas dos compósitos 10W/CTAB1 e 2. Possivelmente esta diminuição da quantidade de picos redox neste potencial deve-se a baixa concentração do agente tensoativo como discutido anteriormente nas outras técnicas.

Desta forma, é possível afirmar com base nos resultados apresentados acima que ocorre a intercalação do agente tensoativo (brometo de cetiltrimetilamônio) entre as lamelas da matriz inorgânica somente quando a concentração do mesmo está acima da concentração micelar crítica.

## *V. Conclusões e Perspectivas*

---

---

A partir dos estudos realizados neste período pode-se afirmar que materiais multicomponentes foram obtidos por uma rota sintética simples empregando processo sol-gel em meio aquoso através de uma coluna de troca iônica com resina ácida. Este método mostrou-se eficiente na obtenção do xerogel de pentóxido de vanádio e óxido de tungstênio sem prejuízo da estrutura lamelar, além de se obter um material com um comportamento eletroquímico similar ao  $V_2O_5$ , principalmente em relação a eletroinserção de íons  $Li^+$  na matriz de óxido misto com baixas concentrações de tungstênio, pois quando comparado com outros cátions a resposta eletroquímica do lítio apresentou melhores resultados.

A caracterização dos compósitos  $V_2O_5/WO_3$  através de várias técnicas mostrou que a estrutura lamelar do xerogel de pentóxido de vanádio mantém sua integridade, bem como suas propriedades eletroquímicas, mas ocorre uma redução significativa destas propriedades com o aumento da concentração molar de tungstênio no compósito. Isto foi confirmado pelas técnicas usadas na caracterização dos mesmos.

As reações de intercalação de anilina e agente tensoativo no xerogel de  $V_2O_5/WO_3$  proporcionou um aumento tanto do espaçamento interlamelar como da cristalinidade do material. Além disso, este método também se mostrou eficiente na realização da imobilização do xerogel  $V_2O_5/WO_3$  na matriz de sílica utilizando MTES como precursor, sem prejuízo da estrutura lamelar.

Contudo, o emprego deste precursor de sílica proporcionou a formação de um compósito com duas fases distintas. Houve a formação de partículas esféricas de sílica que estão envolvidas pelo xerogel de  $V_2O_5/WO_3$ . Neste caso, a formação das ligações Si-O-V ou Si-O-W são pouco prováveis.

Pode-se concluir que, o método de síntese empregado é simples e eficiente na obtenção de materiais multicomponentes com potencial aplicação como dispositivos eletroquímicos, catalisadores e baterias.

Estudos futuros podem ser realizados, empregando o método descrito neste trabalho mediante a utilização de outros óxidos metálicos como suporte. Ou seja, a utilização de precursores alcóxidos de titânio ou zircônio, por exemplo, poderiam possibilitar a obtenção de materiais similares aos descritos neste trabalho, porém com propriedades eletroquímicas superiores.

Há, ainda, a possibilidade de obtenção de materiais multicomponentes que apresentam partículas esféricas uniformes, mediante variações no processo de síntese, como controle do valor de pH do conteúdo reacional e quantidade de água utilizada.

## *VI. Bibliografia*

---

---



- [1] *Chemistry of the elements*, N. Greenwood, A. Earnshaw, Boston:Oxford, 2<sup>a</sup> ed., **1997**.
- [2] B. Weckhuysen, D. Keller; *Catal. Today*, **2003**, 78, 25.
- [3] *Inorganic Chemistry Concepts, Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, M. Pope, vol. 8, Springer: Berlin, **1983**.
- [4] *Rocks and minerals*, F. Pough, Boston: Houghton Mifflin Company, 4<sup>a</sup> ed., **1988**.
- [5] P. Concepción, P. Botella, J. López Nieto; *Appl. Catal. A Gen.*, **2004**, 278( 1), 45.
- [6] H. Wang, X. Yi, J. Lai, Y. Li ; *Chin. Phys. Lett.*, **2005**, 22(7), 1746.
- [7] J. Livage; *Chem. Mater.*, **1991**, 3, 578.
- [8] M. Curran, T. Gredis, A. Stiegman; *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 1120.
- [9] G. Zakharova, V. Volkov; *Russ. Chem. Rev.*, **2003**, 72(4), 311.
- [10] R. Baddour, J. Pereira-Ramos, R. Messina, J. Perichon; *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, 314, 81.
- [11] G. Xu, P. Jin, M. Tazawa, K. Yoshimura ; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2004, 83(1), 29.
- [12] *Advanced Inorganic Chemistry*, F. Cotton, Albert, New York : Interscience Publishers, **1966**.
- [13] Balanço Mineral Brasileiro, DNPM/DIRIN, **2001**.
- [14] A. Chemseddine, D. Babonneau e J. Livage; *J. Non-Crystalline Solids*, **1987**, 91, 271.
- [15] P. Judeinsten, R. Morineau, J. Livage, *Solid State Ionic*, **1992**, 51, 329.
- [16] R. Sivakumar, A.M.E. Raj, B. Subramanian, M. Jayachandran, D.C. Trivedi, C.Sanjeeviraja, *Materials Research Bulletin*, **2004**, 39, 1479.
- [17] I. Wachs; *Catalysis Today*; **2005**, 100, 79.

- [18] P. Biswas, N. Pramanik, M. Mahapatra, D. Ganguli, J. Livage, *Materials Letters*, **2003**, 57, 4429.
- [19] J. Livage, G. Guzman; *Solid State Ionics*, **1996**, 84, 205.
- [20] A. Chemseddine, M. Henry, J. Livage, *Re. Chim Minér*, **1984**, 21, 487.
- [21] B. Gérard, G. Nowogrocki, M. Figlarz, *Solid State Ionics*, **1981**, 38, 312.
- [22] U. Keltt, J. Fricke ; *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**, 225, 188.
- [23] R. Corriu ; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1109.
- [24] D. Avnir, S. Braun, O. Lev, M. Ottolenghi ; *Chem.Mater.*, **1994**, 6, 1605.
- [25] W. Guey, H. Yih, H. Sheng; *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 2061.
- [26] P. Judeinstein, C. Sanchez; *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 511.
- [27] *Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity*, J. Huheey; Harper International Edition, 3<sup>rd</sup> ed., **1983**.
- [28] *Materials Chemistry – An Emerging Discipline*, Iterrante, Casper & Ellis, 1992.
- [29] *Insights into Especiality Inorganic Chemicals*, Royal Society Chemistry: Cambridge, **1995**
- [30] *Heterogenous Catalysis: Principles and Applications*, G.C. Bond, Oxford:New York, **1987**.
- [31] *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*, Marcel Dekker: New York, **1996**.
- [32] *Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry*, Iler, R.K., John Wiley & Sons: NewYork, **1979**.
- [33] I. Wachs, N. Briand, J-M., Jenhg, L., Burcham, X., Gao; *Catal. Today*, **2000**, 57, 323.
- [34] G. Bond; *Appl. Catal. A*, **1997**, 157, 91.
- [35] J. Livage; *Solid State Ionics*, **1996**, 86-88, 935.

- [36] A. Modaressi, H. Sifaoui, B. Grzesiak, R. Solimando, U. Domanska, M. Rogalski; *Colloids and Surfaces A*, **2007**, 296, 104.
- [37] Herenilton Paulino Oliveira, “*Compostos de intercalação de pentóxido de vanádio hidratado com metaloporfirinas e íons lantanídeos*”. Tese de doutorado apresentado no Instituto de Química/USP em 1994.
- [38] Y. Oka, T. Yao, N. Yamamoto, *Mat. Res. Bull.*, **1992**, 27, 669.
- [39] M. Giorgetti, S. Passerini, W. Smyrl; *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1514.
- [40] C. Sanchez, J. Livage, G. Lucazeau; *J. Raman Spect.*, **1982**, 12 (1), 68.
- [41] H. Varela, F. Huguenin, M. Malta, R. Torresi; *Química Nova*, **2002**, 25(2), 287.
- [42] Y. Solonin; O. Khyzhun; E. Graivoronskaya; *Crystal Growth e Design*, **2001**, 1(6), 473.
- [43] B. Gerand; G. Nowogrocki; J. Guenot; M. Figlarz; *J. Solid State Chem.* **1979**, 29, 429.
- [44] B. Trasferetti, F. Rouxinol, R. Gelamo, M. Moraes; *J. Phys. Chem.*, **2004**, 108, 12333.
- [45] S. Kanan, Z. Lu, J. Cox, G. Bernhard, C. Tripp; *Langmuir*, **2002**, 18, 1707.
- [46] G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **2004**, 83, 115.
- [47] A. Souza-Filho, V. Freire, J. Sasaki, J. Filho, J. Juliao, U. Gomes, *J. Raman Spectrosc.*, **2000**, 31, 451.
- [48] K. Lee, G. Cao, *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, 109, 11885.
- [49] N. Ozero, C. Lampert; *Thin Solid Films*, **1999**, 349, 205.
- [50] S. Djerad, L. Tifouti, M. Crocoll, W. Weisweiler; *J. Molecular Catalysis A*, **2004**, 208, 257.
- [51] L. Abello, E. Husson, Y. Repelin, G. Lucazeau; *J. Solid State Chem.*, **1985**, 56, 379.

- [52] *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds I*, K. Nakamoto,; 2<sup>a</sup> ed.; **1970**.
- [53] M. Morey, A. Davidson, H. Eckert, G. Stucky; *Chem. Mater*, **1996**, 8, 485.
- [54] G. Busca, G. Centi, L. Marchetti, F. Trifiro; *Langmuir*; **1986**, 2, 568.
- [55] C. Ballhausen, H. Gray; *Inorg. Chem.*, **1962**, 1(1), 111.
- [56] J. Selbin; *Chem. Rev.*, **1965**, 65(2), 153.
- [57] N. Gharbi, C. Sanchez, J. Livage, J. Lemerle, L. Nejem, J. Lefebvre ; *Inorg. Chem*, **1982**, 21 2758.
- [59] Y. He, Z. Wu, L. Fu, C. Li, Y. Miao, L. Cao, H. Fan, B. Zou; *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4039.
- [60] J. Livage; *Coord. Chem. Rev.*, **1998** 178–180, 999.
- [61] M. Paganini, L. Dall'Acqua, E. Giamello, L. Lietti, P. Forzatti, G. Busca; *Jornal of Catalysis*, **1997**, 166, 195.
- [62] L. Kyoungcho; C. Guozhong; *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, 109, 11880.
- [63] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez; *Prog. Solid St.Chem.* **1988**, 18, 259.
- [64] M. Gimenes; L. Profeti; T. Lassali; C. Graeff; H. Oliveira; *Langmuir*, **2001**, 17, 1975.
- [65] C. Zanta, A. Andrade, J. Boodts, *Electrochimica Acta*, **1999**, 44, 3333.
- [66] L. Silva, J. Tronto, H. Oliveira, J. Valim; *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **2003**, 46, 187.
- [67] G. Barbosa, C. Graeff, H. Oliveira, *Eclética Química*, **2005**, 30(2), 7.
- [68] M. Najbar, F. Mizukami, P. Kornelak, A. Weselucha-Birczyńska, B. Borz, ecka-Prokop, E. Bielańska, A. Białas, J. Bana's D. Su, *Catalysis Today*, **2004**, 90, 93.
- [69] S. Maingot, R. Bassour, J. Pereira-Ramos, N. Baffier, P. Willmann; *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140, L158.

- [70] G. Grégoire, N. Baffier, A. Kahn-Harari, J. Badot; *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8(9), 2103.
- [71] P. Soudan, J. Pereira-Ramos, J. Farcy, G. Grégoire, N. Baffier; *Solid State Ionics*, **2000**, 135, 291.
- [72] R. Baddour, J. Farcy, J. Pereira-Ramos, N. Baffier; *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 2083.
- [73] M. Minett, J. Owen; *J. Power Sources*, **1990**, 32, 81.
- [74] A. Davies, R. Hobson, M. Hudson, W. Macklin, R. Neat; *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 49.
- [75] M. Lavcevic', P. Dubcek, Z. Orel, A. Turkovic'; *J. Chem. Inf. Model.*, **2005**, 45, 1553.
- [76] J. Zhang, P. Zhan, Z. Wang, W. Zhang, N. Ming; *Mater. Res. Soc.*, **2003**, 18(3), 649.
- [77] W. Stöber, A. Fink; *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, 26, 62.
- [78] A. Van Helden, J. Jansen, A. V rij; *J. Colloid Interf. Sci.*, **1981**, 81, 354.
- [79] T. Matsoukas, E. Gulari; *J. Colloid Interf. Sci.*, **1991**, 145, 557.
- [80] G. Bogush, V. Zukoski; *J. Colloid Interf. Sci.*, **1991**, 142, 19.
- [81] H. Izutsu, F. Mizukami, P. Nair, Y. Kiyozumi, K. Maeda; *J. Mater. Chem.*, **1997**, 767.
- [82] B. Karmakar, G. De, D. Ganguli ; *J. Non-Cryst. Solids*, **2000**, 272, 119.
- [83] A. Arkhireeva, J. Hay; *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 3122.
- [84] D. Dutoit; M. Schneider; P. Fabrizioli; A. Baiker; *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 734
- [85] Z. Zhang ; Y. Tanigmi ; R. Terai ; H. Wakabayashi ; *J. Non-Cryst. Solids.*, **1995**, 198, 212.
- [86] Wada M., Kamiya K., Nasu H., *Phys. Chem. Glasses*, **1992**, 33(2), 56.
- [87] G. Barbosa ; H. Oliveira ; *J. Non-Crystalline Solids*, **2006**, 352, 3009.
- [88] G. Barbosa; T. Lassali; H. Oliveira; *Solid State Ionics*, **2004**, 169,15.
- [89] G. Barbosa; C. Brunello; C. Graeff; H. Oliveira; *J. Solid State Chem.*, **2003**, 177, 960.
- [90] V. Hulea, E. Dumitriu, *Appl. Catal. A Gen.* ; **2004**, 277, 99.

- [91] D. Mandelli, M. Vliet, U. Arnold, R. Sheldon, U. Schuchardt, *J. Molec. Catal. A Chem.* ; **2001**, 168, 165.
- [92] M. Figueiredo, A. Faria, M. Das Dores Assis, H. Oliveira, *J. Non-Cryst. Solids*; **2005**, 351, 3624.
- [93] J. Zhao, G. Wang, X. Li, C. Li; *J. Applied Polymer Science*, **2006**, 2069-2574.
- [94] F. Huguenin, R. Torresi; *Química Nova*, **2004**, 27, 393.
- [95] P. Capkova; M. Trchová; V. Zima; H. Schenk; *J. Solid State Chem.*, **2000**, 150, 356.
- [96] G. Zakharoca; V. Volkov; *Russian Chemical Reviews*, **2003**, 72(4), 311.
- [97] W. Chun-Guey, H. Jiunn-Yih, H. Shui-Sheng; *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 2061-2066.
- [98] F. Huguenin, R. Torresi; *Química Nova*, **2004**, 27, 393.
- [99] N. Soga e M. Senna; *Solid State Ionics*, **993**, 63, 471.
- [100] J. Purans; A. Kuzmin; P. Parent; C. Laffon; *Electrochimica Acta*, **2001**, 46, 1973.
- [101] L.F. Da Silva; Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, **2002**.
- [102] M. Gimenes; L. Profeti; T. Lassali; C. Graeff; H. Oliveira; *Langmuir*, **2001**, 17, 1975.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)